



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

ANA MARIA GONÇALVES DUARTE

BENTONITAS MODIFICADAS COM NiO E ZnO APLICADAS NA
FOTODEGRADAÇÃO DE AZO-CORANTES

CAMPINA GRANDE-PB

2022

ANA MARIA GONÇALVES DUARTE

**BENTONITAS MODIFICADAS COM NiO E ZnO APLICADAS NA
FOTODEGRADAÇÃO DE AZO-CORANTES**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito

CAMPINA GRANDE-PB

2022

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.

M539b Mendonça, Ana Maria Gonçalves Duarte.
Bentonitas modificadas com NiO e ZnO aplicadas na fotodegradação de azo-corantes [manuscrito] / Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça. - 2022.
88 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação : Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito ,
Departamento de Química - CCT. "

1. Óxidos metálicos. 2. Fotocatálise. 3. Tratamento de água. 4. Corante. I. Título

21. ed. CDD 628.1

ANA MARIA GONÇALVES DUARTE

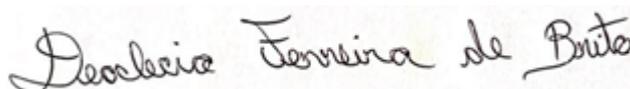
**BENTONITAS MODIFICADAS COM NiO E ZnO APLICADAS NA
FOTODEGRADAÇÃO DE AZO-CORANTES**

Trabalho de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

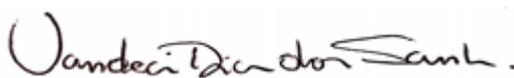
Área de concentração: Química Inorgânica.

Dissertação aprovada em: 14/12/2022

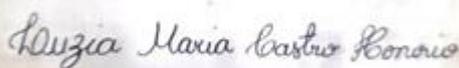
BANCA EXAMINADORA



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



Prof^a. Dr^a. Vandeci Dias dos Santos
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
Examinadora Interna



Prof^a. Dr^a. Luzia Maria Castro Honório
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Examinadora Externa

Dedico este trabalho aos donos do meu coração.
Aqueles que me ensinaram que o amor é o sentido
da vida: Meus filhos, Igor Emanuel e Iliana Letícia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar mais uma conquista, por ter abençoado todos os dias da minha vida, por iluminar o meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

Aos meus pais, Manoel Duarte e Doralice Duarte pelos ensinamentos de vida que me fizeram buscar a realização dos meus sonhos sempre com honestidade.

Aos meus filhos, Igor Emanuel e Iliana Letícia, pelo incentivo, apoio e compreensão, por aceitarem minha ausência pela necessidade de dedicação aos estudos.

Ao meu irmão Manoel Duarte Júnior, pelo incentivo, companheirismo e ajuda nos momentos em que as dificuldades surgiram. Meu agradecimento especial. Você é um dos grandes tesouros que a vida me deu.

Aos meus familiares pelo apoio nos momentos mais necessários.

Ao meu orientador Professor Deoclécio Ferreira de Brito, pela brilhante orientação, pela amizade e companheirismo na realização deste trabalho.

À professora Mary Cristina Alves, coordenadora da Pós-graduação em Química, por seu empenho e dedicação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ da UEPB, em especial, Deoclécio Ferreira, Simone Simões, Mary Cristina, Ricardo Olímpio, Juracy Lucena, que contribuíram de forma grandiosa, por meio das disciplinas e debates, para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus amigos que sempre estavam presentes me dando força, apoiando minhas escolhas e oferecendo suporte nos momentos em que o desânimo se fez presente e Lucilane, Danielly, Cristyane, Maciel e Camila. Agradeço pela amizade, conselhos e paciência.

Aos colegas de classe Carla Monteiro, José Lucena, Valdir Silva e Tiago dos Santos pelos momentos de amizade e apoio.

Ao secretário da Pós-Graduação em Química, David Jr., pela paciência, competência e generosidade.

“É no conhecimento que existe a chance de libertação. Uma pessoa que decide não conhecer, aceita sua condição de escravo, aceita sua condição de submissão; conhecer é a condição para me libertar de mim mesmo e das amarras sociais.”

RESUMO

A contaminação de corpos hídricos é um dos grandes problemas da atualidade devido ao volume de efluentes domésticos e industriais gerados. Neste contexto, merece destaque o setor das indústrias têxteis, cujos efluentes apresentam elevada quantidade de corantes constituídos por uma variedade de substâncias orgânicas danosas ao meio ambiente. Sendo assim, a utilização de tecnologias mais limpas, ecologicamente corretas e economicamente viáveis para o tratamento de águas contribuem para redução de impactos oriundos deste processo. A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente utilizada na degradação de poluentes presentes em corpos aquáticos por ser uma tecnologia que apresenta potencial para mineralizar integralmente os poluentes orgânicos a partir da utilização de catalisadores semicondutores de óxidos metálicos. Este estudo objetiva sintetizar híbridos inorgânicos/inorgânicos baseados em bentonitas com óxido de níquel (NiO) e óxido de zinco (ZnO) pelo método de coprecipitação e aplicar na fotodegradação de corantes aniônicos. Para a síntese dos híbridos foi utilizada uma bentonita sódica com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88 cmol (+) /kg a qual foi submetida a agitação constante na presença de solução dos sais precursores de níquel e zinco em aquecimento de 60°C, utilizando-se como agente precipitante o hidróxido de amônio, permanecendo sob estas condições durante 5h. Sequencialmente, os sólidos obtidos foram lavados, secos em estufa a 70°C e calcinados a 500°C por 3h para obtenção dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent com 20% de cada óxido nos híbridos. Os híbridos obtidos foram caracterizados por DRX, FRX e FTIR e aplicados na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol-RB, em que foi avaliado a influência do pH do meio, a concentração do fotocatalisador e o tempo de fotodegradação. Os resultados indicaram a eficiente formação dos híbridos, onde o FRX demonstrou que a bentonita bruta não apresenta ZnO e NiO, porém os híbridos sintetizados apresentaram 3,09% e 2,97% dos citados óxidos respectivamente, corroborando as demais caracterizações realizadas. Observou-se que os híbridos empregados possuem potencial de fotodegradação, alcançando-se uma eficiência de 99,2 % para o híbrido NiO-Bent e de 93,81 % para o híbrido ZnO-Bent em meio ácido. Assim, é possível inferir que os híbridos sintetizados e aplicados neste trabalho são promissores na fotodegradação de corantes.

Palavras-chave: bentonitas; óxidos metálicos; fotocatalise; corantes.

ABSTRACT

Currently, contamination of water bodies is a major problem, mainly because of the volume of domestic and industrial effluents. In particular, effluents of textile industries contain a high amount of dyes composed of several organic substances that are harmful to the environment. Thus, implementing cleaner, environmentally correct, and economically viable technologies for water treatment is important to reduce impacts related to this process. Heterogeneous photocatalysis has been extensively applied to the degradation of pollutants in water bodies because it is a technology with potential to completely mineralize organic pollutants using metal oxide semiconductor catalyzers. Therefore, this study aims to synthesize inorganic/organic hybrids based on bentonites modified with nickel oxide (NiO) and zinc oxide (ZnO) using the coprecipitation method and apply them to the photodegradation of anionic dyes. Thus far, XRD and XRF tests were conducted to identify the formation of the desired hybrids. FTIR, will also be conducted to evaluate the effective formation of the hybrids. For the synthesis of hybrids, a sodium bentonite with cation exchange capacity (CEC) of 88 cmol (+) /kg was used, which was constantly shaken with a solution with the precursor salts of nickel and zinc, heated up to 60 °C using ammonium hydroxide as a precipitating agent, and maintained in these conditions for 5 h. In sequence, the solids obtained were washed, dried in oven at 70 °C, calcined at 500 °C for 3 h to obtain the hybrids NiO-Bent and ZnO-Bent, and characterized. The XRD patterns of the hybrids NiO-Bent and ZnO-Bent demonstrated the occurrence of characteristic peaks of montmorillonite, NiO, and ZnO. The XRF results agreed with those of the XRD. Moreover, they indicated the absence of NiO and ZnO in the raw bentonite, whereas these oxides were both present at the hybrids obtained, indicating the formation of the desired hybrids using the method applied. In sequence, the synthesized hybrids will be applied in the photodegradation of dyes and different parameters will be varied and analyzed.

Keywords: clay; metal oxides; photocatalysis; dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 –	Representação da formação da camada tetraédrica (a) e octaédrica (b) e estrutura de uma argila esmectita.....	19
Figura 02 –	Poliedros catiônicos tetraedricamente coordenados (a); Poliedros catiônicos coordenados octaedricamente (b); Poliedros octaédricos e tetraédricos ligados (c).....	20
Figura 03 –	Partícula com íons que constituem a dupla camada iônica.....	21
Figura 04 –	Representação esquemática de um argilomineral.....	24
Figura 05 –	Representação da estrutura da montmorillonita.....	26
Figura 06 -	Estrutura cristalina cúbica de face centrada do Ni e do NiO	30
Figura 07 -	Estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco tipo wurtzita.....	33
Figura 08 -	Benzeno conjugado por ligações do tipo azo (a) e molécula de antraquinona (b).....	41
Figura 09 -	Estrutura do corante aniônico vermelho de remazol RB.....	46
Figura 10 -	Câmara de radiação utilizada para os ensaios de fotocatalise.....	47
Figura 11 -	Padrões de DRX para bentonita bruta (Bent) e para o híbrido NiO-Bent calcinado.....	50
Figura 12 -	Padrões de DRX para bentonita bruta (Bent) e para o híbrido ZnO-Bent calcinado.....	51
Figura 13 -	Espectros de FTIR para a bentonita bruta, NiO-Bent e ZnO-Bent.....	54
Figura 14 -	Efeito do pH na descoloração do corante vermelho de remazol RB (a) e espectros de UV-vis para descoloração do mesmo por NiO-Bent (b) e ZnO-Bent (c).....	56
Figura 15 -	Efeito da concentração do fotocatalisador (a); espectros de UV-vis na fotodegradação do corante VR por NiO-Bent (b) e ZnO-Bent (c).	59
Figura 16 -	Imagem da solução do corante antes e após o processo de fotodegradação com 1,0 g/L do híbrido ZnO-Bent em pH 3,0.....	60
Figura 17 -	Efeito do tempo na fotodegradação do corante vermelho de remazol RB pelos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent.....	61
Figura 18 -	Espectros de UV-Vis para os testes de fotólise, adsorção e fotodegradação do corante vermelho de remazol RB com os híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Principais grupos de argilominerais.....	23
Tabela 02 – Variação de 2θ e espaço basal (d) para bentonita pura e para o híbrido ZnO-Bent.....	52
Tabela 03 – Composição química em porcentagem da bentonita natural e dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent.....	53

LISTA DE QUADROS

Quadro 01 - Classificações usuais das argilas naturais segundo diversos critérios técnicos.....	22
Quadro 02 - Óxidos metálicos suportados por bentonita.....	28
Quadro 03 - Métodos de obtenção do óxido de níquel.....	31
Quadro 04 - Métodos de obtenção do óxido de zinco.....	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Objetivos.....	15
1.1.1	Objetivo Geral.....	15
1.1.2	Objetivos Específicos.....	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	Argilas: Definição e características.....	18
2.2	Argilominerais.....	23
2.3	Bentonita – Características e estrutura	25
2.4	Bentonitas modificadas com Óxidos Metálicos.....	27
2.5	Óxido de Níquel: Obtenção e suas aplicações.....	29
2.6	Óxido de Zinco.....	32
2.7	Método de Coprecipitação.....	35
2.8	Fotocatálise Heterogênea.....	36
2.9	Corantes sintéticos.....	39
2.10	Argilas aplicadas como suporte na fotodegradação de corantes.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1	Materiais.....	44
3.2	Metodologia.....	45
3.2.1	Preparação do NiO e do ZnO puro.....	45
3.2.2	Preparação dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent.....	45
3.2.3	Caracterização dos materiais.....	45
3.2.3.1	Difração de Raio-X.....	45
3.2.3.2	Análises por Fluorescência de raios-X (FRX).....	46
3.2.3.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	46
3.3	Testes Fotocatalíticos.....	46
3.3.1	Efeito das condições operacionais.....	47
3.3.1.1	Efeito do pH.....	48
3.3.1.2	Efeito da concentração do fotocatalisador.....	48
3.3.1.3	Efeito do tempo de fotodegradação.....	48
3.4	Efeito da fotólise e adsorção.....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1	Análises de Difração de raios-X (DRX).....	49
4.2	Análises por Fluorescência de raios-X (FRX).....	53
4.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	54
4.4	Testes Fotocatalíticos.....	55
4.4.1	Efeito das condições operacionais.....	55
4.4.1.1	Efeito do pH.....	55
4.4.1.2	Efeito da concentração do fotocatalisador.....	58
4.4.1.3	Efeito do tempo de fotodegradação.....	61
4.4.2	Efeitos da fotólise e adsorção.....	62

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	64
5.1	Considerações Finais.....	64
5.2	Sugestões para pesquisas futuras.....	65
	REFERÊNCIAS.....	66
	APÊNDICE A.....	85
	APÊNDICE B.....	87

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos hídricos é um dos grandes problemas na atual sociedade, principalmente devido à geração de efluentes de origem doméstica e industrial que respondem por grande parte da carga poluidora. Dentro deste contexto, merece destaque o setor de indústrias têxteis, responsáveis por grandes volumes de efluentes que, geralmente são descartados no meio ambiente sem tratamento prévio, causando preocupação à comunidade científica que precisa desenvolver procedimentos e processos para reparação dos danos ambientais (SILVA *et al.*, 2014).

Os efluentes têxteis possuem elevada quantidade de corantes e são constituídos por uma variedade de substâncias orgânicas danosas ao meio ambiente, além de espécies com efeitos tóxicos, dentre eles a classe dos corantes azos são mais perigosos devido ao longo tempo de degradação e por resistirem a tratamentos biológicos e, quando lançados nos corpos hídricos, afetam severamente o processo de fotossíntese, posto que, reduzem a incidência de luz solar (ARAÚJO *et al.*, 2016; SALAHUDDIN *et al.*, 2018; KAUSAR *et al.*, 2018).

Os corantes são compostos que apresentam em sua estrutura grupos cromóforos tais como nitro ($-\text{NO}_2$), nitroso ($-\text{NO}$) e azo ($-\text{N}=\text{N}-$) e possuem a característica de absorver luz visível seletivamente (SALAHUDDIN *et al.*, 2018). O corante vermelho de remazol RB (VR) tem como grupo cromóforo o azo ($-\text{N}=\text{N}-$), esse grupo de corantes corresponde a aproximadamente 30% da produção mundial de tintas, no entanto, o fato de que 10 a 50% de corante permanecem em solução após o processo de tingimento (BRITO *et al.*, 2018), requer que métodos alternativos, suficientemente capazes de sanar as deficiências existentes nos métodos de tratamento convencionais, sejam desenvolvidos.

Nesse sentido, a implementação de tecnologias mais limpas ecologicamente corretas e economicamente viáveis para o tratamento de águas contribuem para

redução de impactos causados ao meio ambiente, assegurando a qualidade dos recursos hídricos por meio da degradação ou imobilização destes compostos em efluentes (ARAÚJO *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2017).

Em busca de tratamentos para esses poluentes a utilização de alguns processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo bastante aplicados, dentre eles destaca-se a fotocatalise heterogênea, que vem sendo amplamente utilizada na degradação de poluentes presentes em corpos aquáticos (TIAN *et al.*, 2018) por ser uma tecnologia com potencial para mineralizar os poluentes orgânicos a partir da utilização de catalisadores semicondutores de óxidos metálicos, dentre eles, TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , Nb_2O_5 por luz solar ou artificial (ARAÚJO, 2016).

O uso de óxidos metálicos tem se destacado nos últimos anos, em particular, os óxidos de metais de transição que são alvo de intensa investigação teórica e experimental em virtude de suas propriedades físicas, alta versatilidade e variedade de aplicações (TRAN & NGUYEN, 2014). A argila bentonita é muito utilizada em estudos para impregnação de óxidos em virtude de sua estrutura em camadas propiciar uma forte interação com a estrutura dos óxidos, tornando-a um excelente suporte catalítico (JIANG *et al.*, 2018).

A Bentonita é uma argila que apresentam em sua constituição, no mínimo 50% de argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorillonita (BERGAYA *et al.*, 2013). Na sua forma bruta apresenta estrutura e propriedades específicas como: alta área superficial específica, porosidade, estabilidade térmica, capacidade de troca catiônica (CTC), entre outras que são essenciais ao uso como adsorventes e suporte catalíticos (HASSANE *et al.*, 2015).

É importante destacar sua grande versatilidade de modificação, podendo ser aplicada em diferentes processos de remoção e/ou degradação de poluentes, além da possibilidade de obtenção de materiais com diferentes propriedades e aplicabilidade (BERGAYA *et al.*, 2011), sendo muito utilizada para fins industriais. No entanto, pode ser empregada como suporte para catalisadores, dispositivos eletrônicos, processos de adsorção, cosméticos, entre outros (UMMARTYOTIN *et al.*, 2016). As diversas aplicações da bentonita são possíveis devido a diferentes tipos de tratamentos e/ou modificações a exemplo, da troca iônica, silanização, tratamento ácido, pilarização, deposição de óxidos metálicos, entre outras (BERGAYA *et al.*, 2011; LAGALY *et al.*, 2013), resultando em novos materiais, e

ampliando o seu campo de aplicação (WU *et al.*, 2009; BERGAYA *et al.*, 2011; LAGALY *et al.*, 2013).

Na literatura há estudos em que se usam bentonitas puras e modificadas empregadas na degradação de corantes sintéticos (PATIL *et al.*, 2016; MISHRA *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2018; BRITO, 2019; OLIVEIRA, 2021). Contudo, é imprescindível a realização de estudos minuciosos sobre quais propriedades, relacionadas às modificações, aos agentes modificadores, e as interações modificadores/estrutura da argila, influenciam e/ou conduzem a estrutura dos materiais para tal aplicação. Particularmente, pesquisas que apresentam bentonitas modificadas com NiO e ZnO aplicadas na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol são pouco relatadas na literatura.

Diante do exposto, o objetivo desse estudo é sintetizar e caracterizar híbridos inorgânicos/inorgânicos a base de bentonitas, tipo de argila abundante no estado da Paraíba, modificadas com NiO e ZnO para aplicação na fotodegradação do azo-corante vermelho de remazol RB, verificando parâmetros operacionais que influenciam o processo fotocatalítico.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar híbridos inorgânicos/inorgânicos baseados em bentonitas modificadas com NiO e ZnO e aplicar na degradação fotocatalítica do azo-corante aniônico vermelho de remazol-RB.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar híbridos fotocatalisadores a base de bentonitas, Óxido de Níquel e de Zinco;
- Analisar a eficácia do método de síntese coprecipitação e da calcinação na obtenção dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent;
- Determinar as características estruturais e microestruturais dos materiais por meio de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de raios x (FRX),

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Espectroscopia de UV-vis do estado sólido e Espectroscopia infravermelho (FTIR).

- Analisar a influência de diferentes híbridos obtidos na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol RB;
- Avaliar a influência de diferentes parâmetros operacionais (efeito do pH, concentração dos fotocatalisadores, e do tempo) na eficiência do processo de fotodegradação;

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As argilas são úteis à humanidade desde os primórdios da civilização, sendo utilizadas pelo homem a dez mil anos para produzir utensílios e adornos. Estão presentes em quase todos os tipos de solo podendo ser encontradas no estado puro, em depósitos de minérios (SOUZA SANTOS, 1998; SILVA, 2008).

Segundo Félix (2015), as argilas e minerais de argila são muito relevantes e amplamente utilizados em muitas facetas da nossa sociedade, a exemplo da agricultura, indústrias, metalúrgica, cosméticos, indústria petrolífera, farmacêutica (DUARTE- NETO *et al.*, 2014). Dentre as mais influentes incluem cerâmica, papel, tintas, plásticos, fluidos de perfuração, transportadores de produtos químicos, descoloração e catálise.

De acordo com Mattioli *et al.*, (2016), Silva (2011), o uso de argilas com finalidades terapêuticas teve seu papel de destaque desde os primórdios da civilização no tratamento de feridas, inibição de hemorragias, picadas de animais e em procedimentos estéticos. Há ainda, as máscaras faciais argilosas que são as preparações cosméticas mais antigas usadas para tratamentos de beleza.

As argilas também têm sido amplamente utilizadas objetivando a remoção de corantes sintéticos de corpos hídricos (KADU *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2015; FABRYANTY *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2017; BELBEL *et al.*, 2018) e amenização dos impactos ao meio ambiente (SALAHUDDIN *et al.*, 2018). No entanto, é precioso salientar que os corantes não são os únicos poluentes a serem destacados, a poluição por metais tóxicos, fármacos e fertilizantes também merecem atenção e podem causar sérios problemas, com implicações ambientais, ecológicas e econômicas (ALI & KHAN, 2018, ZHOU *et al.*, 2020, ALJAHDALI & ALHASSAN, 2020).

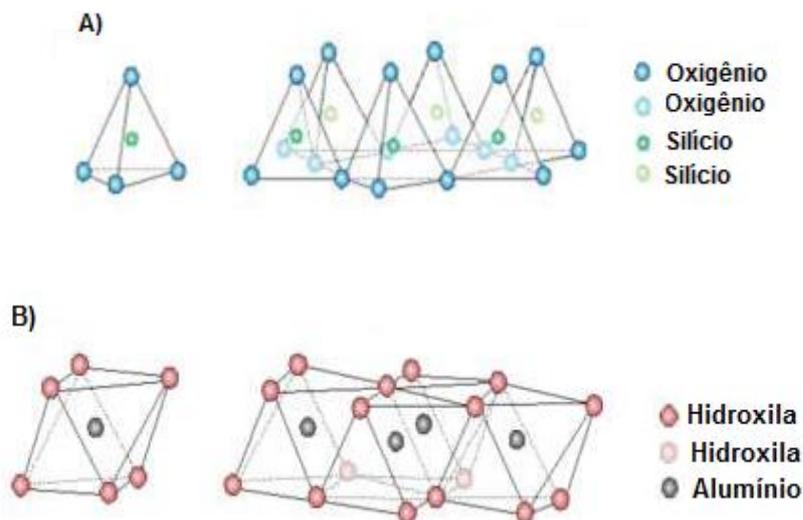
2.1 Argilas: Definições e características

A argila ou minerais argilosos são nomes atribuídos a qualquer sedimento constituído por partículas pequenas e com granulometria fina, demonstrando baixa densidade e dureza, e podendo apresentar comportamento plástico quando adicionada a uma determinada quantidade de água. São formadas a partir de rochas sedimentares, pela alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar, e resultam do intemperismo (modificações de carácter físico (degradação) e químico (decomposição) que as rochas sofrem), da ação hidrotérmica ou pelo depósito de sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (MELLO, 2013).

Segundo Rodrigues (2017), as argilas podem ser definidas como materiais terrosos, de origem natural, com granulação fina, constituídas quimicamente por silicatos hidratados de ferro, alumínio e magnésio com partículas cristalinas diminutas, de um número restrito de minerais denominados argilominerais, contendo ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos. Para Duarte *et al.* (2017), a argila é uma rocha composta essencialmente por minerais argilosos, podendo apresentar outros minerais, não argilosos, além de matéria orgânica e outras impurezas, que, quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, se torna plástica. Após secagem, torna-se consistente e rígida, e, após queima à temperatura superior a 1000°C, adquire grande dureza.

A estrutura da argila é constituída por tetraedros de silício e octaedros de alumínio, conforme ilustrado na Figura 1. As camadas estruturais da argila não são neutras, podem apresentar algumas substituições isomórficas, como por exemplo, o Al^{+3} por Mg^{+2} , produzindo uma carga negativa que é compensada por cátions metálicos entre as camadas (RUIZ-HITZKY *et al*, 2010).

Figura 1 - Representação da formação da camada tetraédrica (A) e octaédrica (B) e estrutura de uma argila esmectita

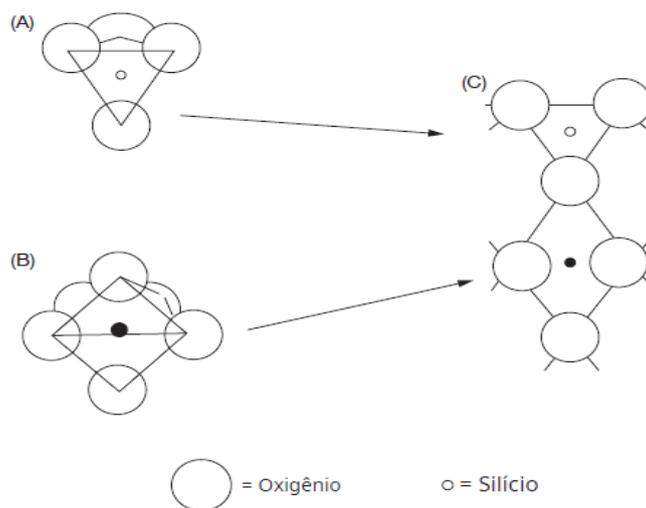


Fonte: Adaptado de Rodrigues (2017).

Segundo Rodrigues (2017), a orientação estrutural de uma argila apresenta folhas tetraédricas, onde há predominância do Silício (Si^{+4}), podendo ocorrer a presença do alumínio (Al^{+3}) e folhas octaédricas havendo predominância do alumínio (Al^{+3}) que pode ser substituído por Magnésio (Mg^{+2}) e/ou Ferro (Fe^{+2} ou Fe^{+3}). As folhas constituintes da argila são unidas por átomos de oxigênio (PRADO, 2011; HE, 2014). Dentre os principais minerais que constituem uma argila, destacam-se: quartzo, feldspato, illita, caulinita, mica, pirita, clorita e carbonato.

Os minerais argílicos são filossilatos hidratados com cada unidade estrutural compreendendo camadas empilhadas de uma ou duas lâminas de silicato tetraédricas conectadas a uma lâmina de hidróxido de alumínio octaédrica. Em cada unidade da camada tetraédrica, um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio ou grupos hidroxila em uma configuração tetraédrica (AWAD *et al.*, 2019), conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Poliedros catiônicos tetraedricamente coordenados (a); Poliedros catiônicos coordenados octaédricamente (b); Poliedros octaédricos e tetraédricos ligados (c)



Fonte: Huggett (2019).

A variabilidade de argilas se deve as condições geológicas de formação, podendo destacar duas classificações. A primeira considerando o processo de formação ou modo de ocorrência, definida como argilas primárias originadas pela decomposição físico-química. E, as argilas secundárias originárias da sedimentação de partículas transportadas pela chuva e pelo vento (BALDUINO, 2016).

Considerando a classificação das argilas no meio industrial e tecnológico é imprescindível que sejam evidenciadas as propriedades físico-químicas, tais como capacidade de troca de cátions, distribuição granulométrica, plasticidade, área superficial, propriedades catalíticas e comportamento plástico quando úmido (HUGGETT, 2019).

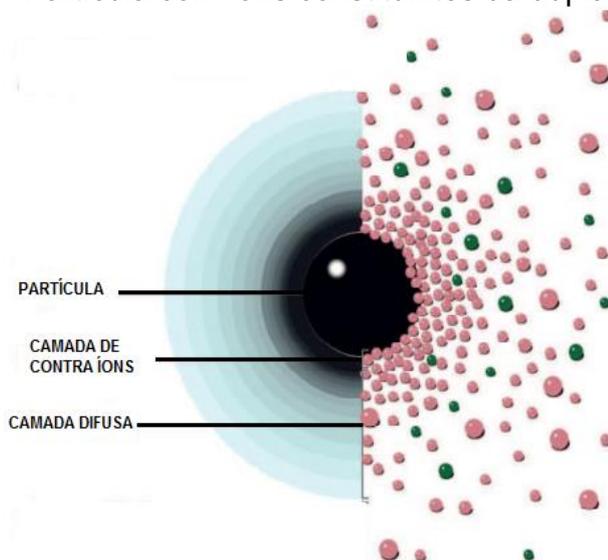
Segundo Miranda (2014), as argilas apresentam uma grande capacidade de trocar cátions, e esse fato se deve à existência de íons presos a superfície externa das partículas e em espaços interlamelares, os quais podem sofrer alterações através de reações químicas estequiométricas, havendo a troca por outros íons sem a ocorrência de modificações na estrutura cristalina. A capacidade de troca catiônica (CTC) é considerada uma propriedade importante dos argilominerais, visto que, os íons permutáveis oferecem uma influência direta nas propriedades físico-químicas e nas aplicações tecnológicas. Por outro lado, a granulometria é considerada uma das principais características dos argilominerais a qual governa muitas outras

propriedades (PRADO, 2011). Em consequência do reduzido tamanho das partículas de argilominerais, em contato com a água ocorre a formação de suspensões estáveis ou instáveis, as quais tem sua estabilidade relacionada a grandeza da carga elétrica negativa intrínseca dos cristais e a natureza dos cátions trocáveis (PRADO, 2011).

Segundo Andrade (2011), a plasticidade é uma propriedade das argilas que permite que seja deformada sem romper e ocorre quando em contato com a água a partir da aplicação de uma tensão externa e manutenção das estruturas, sendo controlada pelo conteúdo de água de adsorção, no entanto, alguns fatores podem afetar a sustentação dessa propriedade, dentre elas destacam-se: mineralogia, granulometria, forma dos cristais, carga elétrica dos cristais e o estado de defloculação da argila.

Quanto a carga superficial, Gupta (2012), afirma que é uma propriedade importante das argilas, pois, na suspensão argila-água, as partículas sólidas originam cargas na interface sólido-líquido, originados pela dissociação ou a adsorção de íons da solução, formando um potencial elétrico na região superficial das partículas, atraindo inúmeros íons de carga contrária existente na solução. Deste modo, ocorre a formação de uma dupla camada iônica possuindo sinais contrários, devido às dimensões finitas, os quais estão localizados na superfície da partícula ou difusa no solvente, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Partícula com íons constituintes da dupla camada iônica



Fonte: Miranda (2016).

Estudos realizados por Delavi (2011) indicam que a superfície de argilas e sua composição química estão relacionadas às suas propriedades em suspensões aquosas. Normalmente, as interações superficiais, ocorridas na superfície da argila abrangem reações de transferência de carga, deste modo, podem exibir carga líquida positiva, negativa ou neutra, pois, os minerais de argila possuem individualmente propriedades específicas determinantes do modo e da quantidade de carga que vai ser transferida (GUPTA, 2012).

Por se tratar de um material de granulometria muito fina e resultante da mistura de argilominerais e partículas finas de outros minerais, a precisão na identificação das argilas se torna difícil (PRADO, 2011). O Quadro 1 apresenta classificações usuais das argilas naturais segundo diversos critérios técnicos.

Quadro 1 - Classificações usuais das argilas naturais segundo critérios técnicos

Crítérios de Classificação	Exemplos de classificação usual
Aplicações	Argilas comuns ou para cerâmica vermelha, argilas plásticas para cerâmica branca, caulim, argila refratária, bentonita, argilas descorantes
Composição mineralógica	Argilas cauliniticas, esmectitas e argilas esmectitas, ilita e argilas iliticas, gibbsiticas, argilas calciticas, de composição mista
Plasticidade	Argila plástica, argila semiplastica, argila gorda, argila magra
Composição química	Argilas alcalinas, ferruginosas, carbonáticas, aluminosas
Temperatura de sinterização e refratariedade	Argilas fundentes e argilas refratárias
Origem geológica (alteração-transporte)	Argilas sedimentares, argilas de alteração, argilas residuais ou primárias, argilas transportadas ou secundárias, argila coluvial
Origem geológica (ambiente deposicional)	Argilas marinhas, de várzea, fluvial, lacustre, deltaica, de estuário, glacial
Idade geológica	Argilas quaternárias, terciárias, fanerozoicas
Contexto geomorfológico-geológico	Argilas de baixada, argila de várzea, argila de planície, argila de lato, argila formacional, argila de barranco, argila d morro
Granulometria	Argila, argila siltica, argila arenosa
Denominações locais	Taguá (taguá mole, taguá duro), tabatinga, torba
Denominações internacionais	Ball clay, underclay, Flint clay

Fonte: Adaptado de Prado (2011).

Fabryanty (2017) destaca ainda que a classificação das argilas como industriais ou tecnológicas compreendem: caulins; “ball clay” (argila plástica para cerâmica branca); argila refratária; bentonita; terra fuller e argilas comuns como as argilas para fins da construção civil (cerâmica vermelha, cimento).

2.2 Argilominerais

Os minerais constituintes dos solos argilosos são denominados de argilominerais e apresentam em sua constituição alumino-silicatos microcristalinos, com estruturas mineralógicas organizadas em camadas constituídas por folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina alternadas, podendo se organizar de várias maneiras, originando a maioria das estruturas dos argilominerais (MIRANDA, 2014; FONSECA *et al.*, 2016). Os principais grupos de argilominerais originários desse rearranjo estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais grupos de argilominerais

Grupo	Arranjo das camadas	Distância Basal (a)	CTC (meq/100g)
Caulinita	1:1	7,15	3 – 15
Esmectita	2:1	11 - 15	80 – 150
Ilita	2:1	10	10 - 40

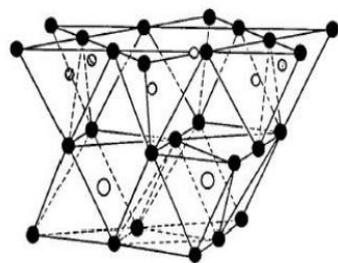
Fonte: Adaptado de Souza Santos (1998).

Segundo Balduino (2016), os argilominerais cristalinos podem se enquadrar em duas classes: os silicatos de estrutura lamelar, que compreendem as camadas 1:1 que se inserem o grupo da caulinita, serpentina; e camadas 2:1 que se inserem o grupo das esmectitas, vermiculitas e micas. E os silicatos de estrutura fibrosa com camada 2:1 em que se tem o grupo da paligorsquita (atapulgita) e sepiolita.

Segundo Gonçalves (2019), as diferentes estruturas dos argilominerais estão diretamente relacionadas à ligação existente entre as folhas cristalinas tetraédricas e octaédricas. As ligações químicas entre os átomos dentro da folha que formam a lamela são covalentes e consideradas forte, por outro lado, entre as lamelas adjacentes ocorrem às interações intermoleculares do tipo Van der Waals, definida como fraca, possibilitando a ocorrência da separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica (TIRELI, 2011), conforme ilustrado na Figura 4.

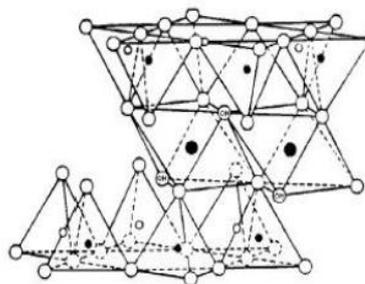
Figura 4 - Representação esquemática de um argilomineral

(Argilomineral 1:1)



(a)

(Argilomineral 2:1)



(b)

Fonte: Adaptado de Balduino (2016).

As folhas ou camadas das argilas podem se conectar de diferentes formas, o que ocasiona a origem de estruturas diferentes para os argilominerais. A classe de argilominerais estão divididas em 1:1 ou 2:1, essas quantidades estão relacionadas com as camadas tetraédricas e octaédricas da argila. As argilas classificadas em 1:1 possuem uma folha tetraédrica e uma octaédrica, e as 2:1 possuem duas folhas tetraédrica e uma octaédrica. As argilas 2:1 são chamadas de esmectitas e recebem maior atenção por apresentarem um maior espaçamento basal e maior capacidade de troca catiônica (PRADO, 2011). As propriedades e características dos argilominerais dependem de sua composição química, dos cátions compensadores de carga e sua estrutura cristalina.

As superfícies dos argilominerais são constituídas por sítios ativos, podendo ser descritos com base na sua localização (aresta vs superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade. Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por outros íons, principalmente Mg^{2+} ou Fe^{3+} (DUARTE-NETO, 2014).

Segundo Kirkpatrick *et al.* (2015), as esmectitas são filossilicatos 2:1, com fundamental importância nas aplicações industriais e tecnológicas, podendo apresentar espécies diferenciadas conforme a natureza da folha octaédrica, cátion octaédrico predominante e localização da carga.

Nas esmectitas dioctaédricas podem ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica (folha T) e Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ou Zn^{2+} em folha octaédrica (folha O), em ambas as substituições criam um excesso de carga negativa nas camadas as quais são equilibradas por cátions hidratados e trocáveis no espaço intercamadas, comumente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (UNALAN *et al.*, 2014).

Segundo Félix (2015), as esmectitas apresentam a capacidade de trocar cátions fixados na superfície e entre as camadas sem sofrer modificação na estrutura cristalina. Esta propriedade está relacionada a valência, a concentração, a dimensão e a hidratação da argila.

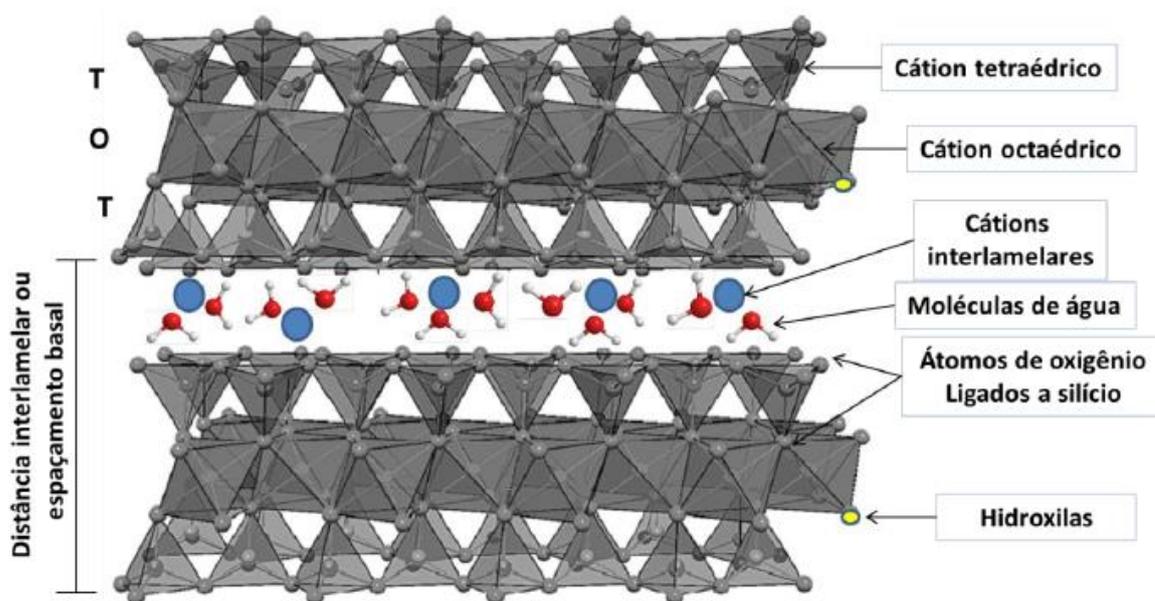
Para Bergaya *et al.* (2011), a argila bentonita é um produto com alto teor de esmectitas, argila bruta que contém pelo menos 50% de esmectita, especialmente o argilomineral montmorillonita que é do tipo 2:1 e é responsável pelas propriedades e características desse tipo de argila.

2.3 Bentonita – Características e estruturas

As bentonitas são argilas obtidas pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas em ambientes alcalinos com circulação restrita de água. São constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorillonita do grupo das esmectitas (MACHADO *et al.*, 2018). Este tipo de argila resulta da síntese hidrotérmica ou desvitrificação e subsequente alteração química das cinzas vulcânicas (AWAD *et al.*, 2019). A maioria das bentonitas naturais surgiram pela alteração de material ígneo, um fenômeno que levou a dois diferentes tipos de depósitos de bentonita, um de alteração de cinzas vulcânicas de grão fino e outro resultante de alteração hidrotermal de rochas vulcânicas ácidas (PORTA, 2011).

Entre as lamelas se encontram adsorvidos diferentes cátions que modificam a interação entre elas. O cátion predominante determina as propriedades finais da bentonita, sendo utilizado como critério de classificação (MACHADO *et al.*, 2018). A presença do cátion Na^+ na bentonita sódica aumenta o espaçamento basal das lamelas, o que favorece maior adsorção de água se comparado ao cátion Ca^{2+} presente na bentonita cálcica (NONES *et al.*, 2015; BARAST *et al.*, 2017). A representação da estrutura da montmorillonita está ilustrada na Figura 5.

Figura 5 - Representação da estrutura da montmorillonita



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

Segundo Brigatti *et al.* (2013), a bentonita apresenta características peculiares dentre as quais vale destacar a capacidade de expandir várias vezes o seu volume na presença de umidade, em especial, as bentonitas sódicas. Sua composição apresenta ainda outros tipos de argilominerais como caulinita, ilita, clorita, mica, matérias primas não plásticas a exemplo do quartzo, feldspato e calcita (ABDOU *et al.*, 2013; GONG *et al.*, 2016).

Segundo Neto (2014); Hassane *et al.* (2015), a variedade de aplicações industriais de bentonitas se deve a características como alta porosidade, cargas resultantes das substituições nas camadas, granulometria das partículas, flocos finos, elevada área superficial e grande capacidade de troca de cátions, estabilidade térmica, estabilidade mecânica, sítios ativos específicos e viabilidade econômica (BERGAYA & LAGALY, 2013; NGULUBE *et al.*, 2017; PANDEY, 2017), despertando o interesse científico e tecnológico para este tipo de material.

As bentonitas são materiais de grande interesse industrial, isto ocorre porque suas propriedades fazem delas materiais extremamente versáteis e flexíveis, passíveis de serem ajustadas a fim de se obter características desejáveis a aplicações específicas (UDDIN, 2017). O estudo e o interesse em modificações e tratamentos capazes de potencializar propriedades de interesse das bentonitas tem se intensificado nos últimos anos (BERGAOUI *et al.*, 2018).

2.4 Bentonitas modificadas com Óxidos Metálicos e suas aplicações

A busca por novos materiais tem conduzido ao desenvolvimento de estudos a partir da síntese e formação de híbridos de materiais orgânicos e/ou inorgânicos para suprir a escassez de materiais com propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, térmicas e outras similares ou superiores aos materiais convencionais originando materiais com novas aplicações.

Os óxidos metálicos têm despertado profundamente o interesse tecnológico e industrial. Algumas pesquisas (YE *et al.*, 2015) têm sido realizadas com o uso de óxidos metálicos em argilas e/ou aluminossilicatos para a formação de híbridos ou mesmo suportados como fase ativa sobre superfícies argilosas (YE *et al.*, 2015; MOTSHEKGA *et al.*, 2015; KUMAR *et al.*, 2015). Segundo Oliveira (2021) os procedimentos em que óxidos metálicos são impregnados em argilas tem como objetivo a formação de sólidos com propriedades distintas e características específicas. A impregnação está sujeita a determinadas variáveis, das quais pode-se citar: o método a ser utilizado, as propriedades das partículas, a natureza das substâncias ativas, dentre outras. De acordo com Motshekga *et al.*, (2015); Jiang *et al.* (2018), há duas etapas determinantes do processo, a impregnação e a secagem. Sequencialmente o material é submetido à calcinação gerando as formas ativas do metal.

A incorporação de óxido metálicos em bentonitas pode ocorrer por meio de alguns procedimentos, evidenciando-se os seguintes métodos: impregnação (NERIS *et al.*, 2015; AHMAD *et al.*, 2017; SILVA, 2016; JIANG *et al.*, 2016), redução da fase líquida (YU *et al.*, 2020), precipitação (SALAHUDDIN, 2015; SHARMA *et al.*, 2016; SZOSTAK; BANACH, 2019), coprecipitação (LONTIO *et al.*, 2016; BABU & ANTONY, 2019), hidrotérmico (FARIAS *et al.*, 2015; QUIRINO *et al.*, 2016) dentre outros.

Os argilominerais são muito utilizados nos processos de catálise por apresentar alta versatilidade, baixo custo, alta seletividade e por serem facilmente manipuláveis, podendo ainda ser utilizados como suportes para catalisadores mais ativos (MACHADO *et al.*, 2018). Algumas pesquisas tratam da formação de nanocompósitos e/ou híbridos de óxidos metálicos suportados em argilas, em processos em que as modificações são realizadas a partir da utilização do TiO₂ na

sua maioria (CAO *et al.*, 2020; ARAUJO, 2021), o óxido de zinco (ZnO) (BARRETO *et al.*, 2013; SOLTANI *et al.*, 2016; SZOSTAK; BANACH, 2019), óxido de cobre (CuO) (YANG *et al.*, 2014; FARIAS, 2016; SZOSTAK; BANACH, 2019) e óxido de níquel (NiO) (MOFRAD, 2019; NICOLA, 2020; OLIVEIRA, 2021).

Segundo Jiang *et al.* (2018), as argilas bentoníticas são muito utilizadas na impregnação de óxidos, em virtude de sua estrutura em camadas propiciar uma forte interação com a estrutura dos óxidos, tornando-as excelentes suportes catalíticos. O Quadro 2 apresenta aplicações de bentonitas como suporte para impregnação de óxidos metálicos.

Quadro 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 <i>et al.</i> ,(2020)
CuO, ZnO e CeO ₂ /bentonita	Hidro/Solvotémico	Biodiesel	Farias <i>et al.</i> , (2015)
Óxido de manganês/bentonita	Coprecipitação	Adsorção de arsênico	Hua (2018)
ZnO/bentonita	Assistido por micro-ondas	Atividade antibacteriana	Motshekga <i>et al.</i> , (2015)
ZnO/bentonita	Coprecipitação	Degradação fotocatalítica	Szostak <i>et al.</i> , (2019)
NiO/bentonita	Impregnação	Hidrogenação catalítica do nitrobenzeno	Jiang <i>et al.</i> (2016)
NiO/bentonita	Combustão em solução	Metanação de CO ₂	Jiang <i>et al.</i> , (2018)
NiO/bentonita	Impregnação	Hidrogenação de biodiesel	Zhu <i>et al.</i> , (2019)
NiO/bentonita	Impregnação	Reação de reforma a seco	Mofrad (2019)
NiO/bentonita	Coprecipitação	Degradação fotocatalítica	Oliveira (2021)

Fonte: Adaptado de Oliveira (2021).

Conforme dados catalogados no Quadro 2, é possível inferir que estudos envolvendo a modificação da bentonita com óxido de níquel e óxido de ZnO ainda

são escassos na literatura, especialmente em aplicações na fotodegradação de corante vermelho de remazol RB. Neste sentido, este estudo pretende contribuir para um maior aprofundamento acerca do tema abordado nesta pesquisa.

2.5 Óxido de Níquel: Obtenções e suas aplicações

O níquel é um metal de transição, com grande importância na economia mundial, sendo largamente utilizado em ligas metálicas, componentes eletrônicos, como catalisador para produção de biodiesel (KAMARONZAMAN *et al.*, 2020), em processos de isomerização (LIU; XIN; HAN, 2019) e outros processos envolvendo a catálise homogênea e heterogênea. Uma aplicação que tem merecido destaque é em argilas, como suporte catalítico, onde as partículas são inseridas na região interlamelar ou na superfície, onde as reações catalíticas irão acontecer (LI *et al.*, 2016; PARODIA, 2021).

Nas últimas décadas, o óxido de níquel (NiO) tem sido bastante utilizado em estudos devido à sua excelente resistência elétrica, magnética e propriedades catalíticas. É importante considerar que a obtenção do NiO pode ocorrer a partir de alguns métodos dos quais vale destacar: a rota sol-gel, a coprecipitação química, processo termoquímico, eletrodeposição, eletro spinning, redução de sais metálicos seguida de oxidação de espécies metálicas, entre outros (KRISHNAKANTH *et al.*, 2016; BASHIR *et al.*, 2019). É um material de fácil síntetização, com custo de preparação muito reduzido e baixa toxicidade (CHEN *et al.*, 2017; DUBEY *et al.*, 2018; GRACIEN *et al.*, 2019).

Segundo Júnior (2018), os óxidos de níquel mais comuns são o NiO (cor verde) e o Ni₂O₃ (cor preta), que possuem estrutura cristalina semelhante ao NaCl, com simetria do grupo espacial 2/m (Figura 6). São semicondutores transparentes, antiferromagnético e apresentam um gap de energia no ultravioleta próximo (3.6 – 4.0 eV) (ANANDAN & RAJENDRAN 2015; CHAUHAN & TIWARI, 2018; TIAN *et al.*, 2018). Na natureza, o óxido de níquel é encontrado na forma mineralógica bunsenita, um mineral raro, que possui teor de níquel superior a 78%, de cor verde-pistache escuro e solubilidade em hidróxido de amônio e cianeto de potássio (TIAN *et al.*, 2018).

Figura 6 - Estrutura cristalina cúbica de face centrada do Ni e do NiO



Fonte: Adaptado de Júnior (2018) & Cabral (2015).

É um material com grande versatilidade, podendo ser utilizado para finalidades distintas. Algumas das aplicações se referem a dispositivos eletrônicos de filme condutor transparente (LIU *et al.*, 2017; TASDEMIRCI, 2020), memória de acesso aleatório resistiva (AHN *et al.*, 2017; SON *et al.*, 2011), sensores químicos (MEZHER *et al.*, 2020), emissores de luz de ponto quântico (ZHANG *et al.*, 2020), materiais antiferromagnéticos (CAMPOS *et al.*, 2020), baterias (TOGASAKI *et al.*, 2020), janelas inteligentes, dentre outros.

Segundo Tasdemirci (2020), o uso do NiO como catalisador exibe alta atividade catalítica em algumas reações, como a combustão catalítica do metanol, contudo, expõe também baixa área superficial (TASDEMIRCI, 2020; GRACIEN *et al.*, 2019). Conseqüentemente, uma possível solução é a utilização de um suporte catalítico, a exemplo, a bentonita, cujo propósito é aumentar a área superficial específica, aprimorar a dispersão da fase ativa sobre o suporte, com a finalidade de maximizar a presença dos sítios ativos no meio reacional (WU *et al.*, 2011). Concernente à obtenção do óxido de níquel em sua forma pura, há alguns estudos onde se faz uso de diferentes métodos de obtenção, conforme descrito no Quadro 3.

Quadro 3 - Métodos de obtenção do óxido de níquel

Autor/Ano	Método	Aplicações
Melo <i>et al.</i> , (2006)	Precusores poliméricos	Materiais fotoluminescentes
Harraz <i>et al.</i> , (2010)	Sol-gel	Fotodegradação de EDTA
Caldas <i>et al.</i> , (2015)	Sol-gel	Produção de pilhas a combustível.
Krishnakanth <i>et al.</i> , (2016)	Coprecipitação	Estudo das propriedades estruturais e magnéticas
Oliveira <i>et al.</i> , (2016)	Hidrotermal	Oxidação do metanol
Abreu <i>et al.</i> , (2017)	Coprecipitação	Biodiesel
Sutar, Barkul e Patil (2019)	Precipitação	Redução catalítica do p- nitrofenol e do p-aminofenol
Bashir <i>et al.</i> , (2019)	Biossíntese	Fotodegradação de cianeto livre
Yang <i>et al.</i> , (2019)	Decomposição química	Produção de Hidrogênio
Khatri & Rana (2019)	Coprecipitação	Fotodegradação do azul de metileno
Khatri & Rana (2020)	Coprecipitação	Fotodegradação do azul de metileno e rosa bengala
Thambidurai <i>et al.</i> , (2020)	Coprecipitação	Atividade Bactericida
Oliveira (2021)	Coprecipitação	Fotodegradação de corantes aniônicos

Fonte: Adaptado de Oliveira (2021).

Oliveira (2021), sintetizou híbridos inorgânicos/inorgânicos baseados em bentonitas modificadas com óxido NiO, utilizando diferentes sais percussores de níquel, pelo método de coprecipitação e observou-se que através dos padrões de EDS e a análise de FRX a presença do NiO em ambos os híbridos, com maior incorporação no híbrido sintetizado com acetato de níquel, e, o UV-vis do estado sólido corroborou com o FRX e EDS expondo bandas características de transições eletrônicas presentes no níquel, evidenciando a presença de NiO nos híbridos.

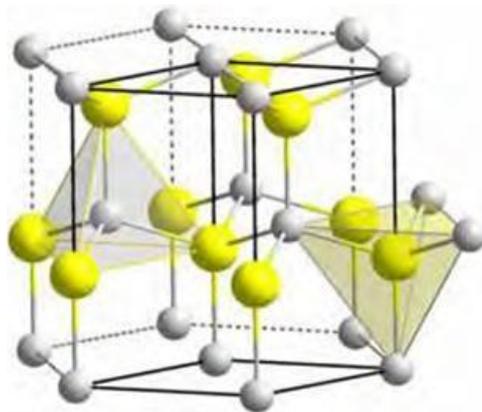
Khatri & Rana (2020) desenvolveram um estudo em que se utilizou o método de coprecipitação na síntese de nanopartículas de NiO dopadas com ferro. Foram avaliadas as propriedades estruturais e ópticas através de ensaios de FTIR, MEV-EDS e espectroscopia UV-Vis. A análise por DRX exibiu a natureza nanocristalina do material analisado, enquanto FTIR indicou a presença de bandas funcionais características. Através do ensaio de MEV-EDS observou-se uma morfologia irregular das partículas, enquanto a análise UV-Vis mostrou um desvio conforme o conteúdo de dopagem de ferro aumentava, exibindo uma redução nos valores de band-gap óptico. Conforme resultados obtidos nos estudos fotocatalíticos, foi verificado que as nanopartículas de NiO dopadas com ferro apresentaram fotocatalisadores com eficiência de degradação de 86%.

2.6 Óxido de Zinco: Obtenções e Aplicações

O óxido de zinco pode ser encontrado naturalmente no mineral zincita e pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas, como: dispositivos piezoelétricos, dielétricos, óptico-acústicos, fotoeletroquímicos e semicondutores. Possui caráter anfótero, podendo atuar tanto como ácido quanto como base de Lewis, podendo ser utilizado como possível catalisador nas reações de transesterificação, seja na forma pura, misturado a outros óxidos e/ou sais, ou ainda como suporte ou matriz de outras espécies (LEE *et al.*, 2013; OLUTOYE & HAMEED, 2013). Dentre as vantagens de sua utilização pode-se destacar sua boa estabilidade química, baixo custo e baixa toxicidade.

Sua estrutura cristalina mais estável à temperatura ambiente e pressão atmosférica é a do tipo wurtzita, que apresenta parâmetros de rede: $a = b = 0,3249$ nm e $c = 0,5206$ nm e é constituída por camadas nas quais ânions de oxigênio (O^{2-}) e cátions de zinco (Zn^{2+}) estão coordenados tetraedricamente em um arranjo hexagonal compacto (LEE *et al.*, 2015). Na forma estrutural wurtzita (Figura 7), o óxido de zinco apresenta estrutura relativamente aberta, tornando fácil a incorporação de dopantes em seu reticulado.

Figura 7 - Estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco tipo wurtzita



Fonte: Oliveira (2017).

A estrutura wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial $P6_{3mc}$, constituída por duas sub-redes hexagonais compactas de Zn e O, ligadas de maneira mútua. Esta estrutura é formada por íons de O^{2-} e Zn^{2+} e dá origem a um grande número de planos coordenados de forma tetraédrica e orientados em uma única direção de modo alternado. A coordenação tetraédrica permite que o ZnO exponha uma configuração assimétrica e central, constituindo um único óxido dentre todos a obter propriedades duais de piezoelectricidade e piroelectricidade (LINGMIN *et al.*, 2013).

Segundo Brites (2011) alguns estudos têm explorado a capacidade fotocatalítica do ZnO em virtude da sua performance na fotodegradação, sob radiação UV, de moléculas orgânicas em meio ácido e básico. O uso desse óxido como fotocatalisador na degradação de corante têxtil apresenta vantagens, visto que o óxido de Zinco (ZnO), além de ser consideravelmente abundante na natureza, não é tóxico, nem perigoso e apresenta baixo custo, possui alta atividade fotocatalítica (SONG *et al.*, 2014) e é eficiente na degradação de compostos tóxicos sob luz solar direta com energia de *band gap* de 3,2 eV.

Estudos com nanocompósitos e/ou híbridos de óxido de zinco em argilominerais têm sido mencionados na literatura (YE *et al.*, 2015) além de outros óxidos metálicos que vêm sendo usados na intercalação de argilas e/ou aluminossilicatos, na forma de pilares, de híbridos ou mesmo suportados como fase ativa sobre superfícies argilosas (YE *et al.*, 2015; MOTSHEKGA *et al.*, 2015; KUMAR *et al.*, 2015).

Alguns métodos estão sendo utilizados na síntese do ZnO, seja na forma pura, dopada com outros metais ou mistura de óxidos. Entre os métodos mais empregados destacam-se: a coprecipitação (SILVA *et al.*, 2014), sol-gel (BA-ABBAD *et al.*, 2015), hidrotermal assistido por micro-ondas (LI *et al.*, 2014; LINGMIN *et al.*, 2013) e o método Pechini ou precursores poliméricos (SERIER, 2011). No que se refere aos métodos de obtenção do ZnO, a literatura reporta alguns estudos apresentados na Quadro 4.

Quadro 4 - Métodos de obtenção do óxido de zinco

Autor/Ano	Método	Aplicações
Sobrinho (2013)	Precipitação	Descoloração do corante azul de metileno
Schiavon <i>et al</i> (2014)	Coprecipitação	Degradação
Zhang <i>et al.</i> , (2015)	Coprecipitação	Degradação
Ahmad <i>et al.</i> , (2015)	Combustão	Degradação do alaranjado de metila
Oliveira (2018)	Spray pirólise	Camada absorvedora
Nascimento (2018)	Precursores polimericos	Biodiesel
Szostak e Banach (2019)	Precipitação	Remoção de corantes
Candeia (2022)	Método de Pechini	Decomposição térmica

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Além dos estudos citados, há pesquisas que apontam a utilização do óxido de zinco em sensor de gás (LONTIO FOMEKONG *et al.*, 2016), na composição da camada absorvedora em célula solar (OLIVEIRA, 2018) e como catalisador em reações de transesterificação (NASCIMENTO, 2018). Neste contexto, é possível inferir que há escassez de estudos utilizando o óxido zinco suportado em bentonitas obtido pelo método de coprecipitação para uso fotocatalítico aplicados na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol RB.

2.7 Método de Coprecipitação

A coprecipitação é um método de síntese que tem se destacado pela facilidade de sintetizar partículas de vários tamanhos, promovendo alta flexibilidade. É um método relativamente simples, rápido e de baixo custo, que não requer o uso de equipamentos sofisticados, e que não gera efluentes e resíduos em grandes quantidades, minimizando impactos ambientais (RANGEL *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2020), tornando-se bastante vantajoso comparado a outros métodos.

Este método proporciona ao material, alta pureza através de uma rota ecológica, dispensando a utilização de solventes orgânicos perigoso e de tratamentos sob alta pressão, visto que seu procedimento fundamenta-se 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).

O processo de impregnação por coprecipitação está fundamentado na elaboração de um catalisador seguido da etapa de calcinação, um procedimento endotérmico, com capacidade de remoção de compostos voláteis de uma amostra, que ocorre a partir da oxidação da matéria orgânica, alteração da estrutura cristalina de determinadas substâncias, produção de óxidos, e decomposição térmica e remoção de impurezas indesejadas. Segundo Rangel *et al.* (2020), a obtenção do catalisador é realizada a partir da mistura mecânica da fase ativa (metal, óxido metálico, sais hidratados) com o suporte (MARINS *et al.*, 2020).

Vale ressaltar, que além de o método de obtenção e o material utilizado apresentarem viabilidade econômica e ambiental, o processo empregado na degradação do corante também deve exibir as mesmas vantagens. Assim, considerando as metodologias utilizadas no tratamento de efluentes têxteis, que demonstram as vantagens supracitadas destaca-se a fotocatalise heterogênea, por apresentar grande eficiência na degradação e mineralização de substratos recalcitrantes (LACERDA *et al.*, 2020).

Neste estudo, optou-se pela utilização do método de coprecipitação para preparação do NiO e ZnO em virtude desse procedimento possibilitar controlar o tamanho e a morfologia das partículas, a fase cristalina e a química da superfície dos produtos. O mecanismo de dopagem com elementos de metal de transição,

permite modificar as propriedades magnéticas, ópticas e, até certo ponto às estruturais (RANGEL *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2020).

Algumas pesquisas tratam da utilização de outras partículas de óxidos metálicos que apresentaram resultados promissores e que também foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, dentre eles, pode-se citar o óxido de ferro (YANG *et al.*, 2019; KHATRI E RANA, 2020), ferrita de níquel (VINOSHA *et al.*, 2017; ALMEIDA, 2020), óxido de zinco (RANGEL *et al.*, 2020; OLIVEIRA, 2021). Contudo, vale ressaltar que há poucos trabalhos em que bentonitas foram modificadas com NiO e ZnO, tendo como suporte um material de baixo custo e abundante no estado da Paraíba e aplicadas na fotodegradação do corante aqui proposto.

2.8 Fotocatálise Heterogênea

O princípio fundamental da fotocatálise está diretamente associado às características do catalisador e à estrutura cristalina do mesmo. A nanoestrutura cristalina oferece influência na eficácia do contato entre este e as moléculas a serem degradadas (LACEY & SCHIRMER, 2008).

A catálise heterogênea envolve diversos tipos de reações, oxidações totais ou parciais, transferência de hidrogênio, deposição de metais, desinfecção da água e remoção de poluentes gasosos, podendo acontecer nos seguintes meios: fase gasosa, fase orgânica líquida pura ou soluções aquosas. No entanto, para que a fotocatálise ocorra se faz necessário a presença de um catalisador que tenha características de um fotocatalisador, isto é, um semicondutor, para que aconteça uma rápida transferência de elétrons na superfície, resultando na reação de substâncias. Algumas variáveis afetam a fotoatividade do catalisador, dentre elas destacam-se: tamanho da partícula, área superficial específica, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (SOBRINHO, 2013).

Assim, a seleção do catalisador ideal para fins específicos depende de alguns fatores, dentre os quais pode-se citar: atividade; resistência ao envenenamento, estabilidade a temperaturas elevadas; estabilidade mecânica, resistência ao atrito e estabilidade química e física em diversas condições. Diversos

compostos podem ser empregados como fotocatalisadores, como o ZnO, CdS, ZnS, SiTiO₃ e FeO₃. Os ZnO e TiO₂ são mais atrativos em virtude do baixo custo, facilidade de recuperação, e por serem menos nocivos ao ambiente, sendo utilizados com sucesso para eliminação de poluentes não-biodegradáveis em ambientes aquáticos.

Segundo Qian *et al.* (2018), a fotocatalise heterogênea é reconhecida pela utilização de semicondutores ativados por luz solar ou artificial. Seu princípio está baseado na absorção de fótons de energia igual ou superior ao do *band gap* do semicondutor para que aconteça a excitação dos elétrons (e⁻) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), dando origem a um par elétron/buraco (e_{bc}⁻ /h_{bv}⁺) (SHEN *et al.*, 2017; HONORIO *et al.*, 2019). Os pares elétron-buraco fotogerados podem permitir a recombinação ou migração para superfície do semicondutor e promover a reações de oxidação-redução (MITTAL & KHANUJA, 2019; KUMAR *et al.*, 2019).

A fotocatalise heterogênea é influenciada por alguns parâmetros operacionais, tais como: concentração inicial do corante, sendo importante ressaltar que a taxa de degradação está diretamente ligada a probabilidade de formação de radicais •OH na superfície do catalisador e ainda da possibilidade do radical reagir com moléculas do corante, deste modo, havendo um aumento na concentração inicial do corante conseqüentemente haverá um aumento da probabilidade reacional entre a molécula do corante e os agentes oxidantes radicais •OH, ocasionando o acréscimo da taxa de degradação (CHANU *et al.*, 2019; ZOUHIER *et al.*, 2020).

Segundo Chanu *et al.* (2019), o pH também é considerado um dos parâmetros de maior relevância na degradação fotocatalítica de corantes, devido as características de carga elétrica da superfície do catalisador e o estado de ionização poderem sofrer modificações e alterar a eficiência da fotocatalise. O valor do pH interfere no potencial 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). Outros fatores como temperatura, concentração em massa do fotocatalisador, forma de uso do catalisador e a fonte luminosa que proporciona a radiação UV, também podem exercer importante influência no processo (ZOUHIER *et al.*, 2020; MORADI *et al.*, 2021).

Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes entre outros. Em seus estudos, Wang *et al.*, (2017) obtiveram híbridos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /bentonita utilizando o método hidrotérmico de redução de fase líquida e realizaram testes fotocatalíticos para degradação do indicador laranja de metila objetivando analisar o desempenho fotocatalítico do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ puro e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ suportado em bentonita. Os resultados obtidos indicaram que a taxa de degradação do laranja de metila foi aproximadamente 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 no período de 30 min de irradiação.

Szostak & Banach (2019) realizaram a modificação de bentonitas com utilização do ZnO e CuO para aplicação na remoção de corantes orgânicos e observaram que o híbrido obtido tem potencial para ser utilizado na fotodegradação do corante azul de metileno. Conforme resultados obtidos observou-se modelos mais adequados de equilíbrio, cinética e parâmetros termodinâmicos para os processos analisados, com melhor grau de remoção de corante da solução, aproximadamente 96,56% após 90 min.

Rameshbabu *et al.*, (2016) realizaram a síntese de nanopartículas de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ com aproximadamente 13 nm, com objetivo de avaliar a atividade catalítica sob irradiação de luz visível na degradação do azul de metileno e no alaranjado de metila. Observou-se que em 5 h de processo, pôde-se atingir um máximo de degradação em 99% para o alaranjado de metila e uma pequena diferença de 98% no azul de metileno em 6 h de processo, indicando que esses resultados apresentaram um alto potencial promissor para a aplicação destas nanopartículas como fotocatalisador para tratamento de águas residuais.

Neste sentido, verifica-se a partir de estudos existentes na literatura, que os poluentes orgânicos podem ser reduzidos a sua forma elementar possibilitando a remoção, ou convertidos a uma forma menos prejudicial ao meio ambiente, em um diferente estado de oxidação, fazendo da fotocatalise uma técnica relativamente eficaz para a remoção de poluentes orgânicos, a exemplo os corantes.

2.9 Corantes sintéticos

Os corantes são amplamente empregados em indústrias farmacêuticas, indústrias de impressão, produção de plásticos, cosméticos, na produção de alimentos, em especial a anilina (DURÁN-JIMÉNEZ *et al.*, 2014) e com maior destaque no setor têxtil (CONCEIÇÃO & DIOGO, 2013). Com o crescimento populacional ocorreu o aumento significativo na geração de resíduos e consequentemente a contaminação dos recursos hídricos (LACERDA, 2020).

A princípio, os corantes eram obtidos de fontes naturais, principalmente de fontes vegetais. No entanto, algumas de suas propriedades não atendiam as aplicações pretendidas, conduzindo a elaboração de corantes sintéticos com propriedades superiores, de baixo custo e rápida obtenção (MENG *et al.*, 2020).

A utilização do corante sintético apresentou vantagens lucrativas, especialmente no âmbito das indústrias têxteis, em virtude do processo de tingimento de tecidos garantir mais lucros devido à alta fixação do corante nas fibras (MENG *et al.*, 2020).

O processo de fixação de corantes sintéticos nas fibras é efetuado por diversas reações químicas, objetivando a otimização da coloração dos tecidos evitando alteração de cor ao serem colocadas em água, alcançando assim uma boa resistência à remoção. Contudo, esses corantes apresentam em sua constituição substâncias extremamente tóxicas, sendo, portanto, uma grande ameaça para o meio ambiente (SINGH *et al.*, 2018).

Neste sentido, Ribeiro *et al.*, (2017); Zeng *et al.*, (2014), afirmam que as fábricas são responsáveis pela contaminação de efluentes a partir do descarte de águas residuais de processos industriais que majoritariamente são tóxicos e com elevado poder carcinogênico (LI *et al.*, 2016). A existência de metais tóxicos como o mercúrio, o cromo entre outros, na composição de alguns corantes são altamente prejudiciais a vida (FALCÃO & GUIDA, 2018; ALI & KHAN, 2018; ZHOU *et al.*, 2020; ALJAHDALI & ALHASSAN, 2020), podendo sofrer lixiviação e contaminar não somente rios e lagos, mas uma das principais fontes de água potável, os lençóis freáticos (SANTOS *et al.*, 2016), tornando-se necessário o uso de tecnologias para possibilitar sua remoção (FOONG *et al.*, 2020).

A presença de contaminantes orgânicos como os corantes podem ser detectáveis mesmo em reduzidas concentrações o que pode alterar intensamente a coloração dos rios, impedindo a penetração da luz no ambiente aquático, reduzindo a quantidade de oxigênio dissolvido e dificultando o processo de fotossíntese (KHATAEE *et al.*, 2017).

O Brasil é destaque mundial no setor têxtil, sendo o 5º maior produtor mundial de têxteis, com grande valor sócio econômico, no entanto, esse segmento industrial é um dos maiores consumidores de água, em especial nas etapas de acabamento e tinturaria onde há uma abundância de compostos químicos complexos, dos quais os corantes se destacam no cenário atual, em virtude do elevado potencial de poluição que eles oferecem. Estima-se que de 15 a 50% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente (FERREIRA *et al.*, 2019). Elevadas quantidades desses resíduos são descartadas de forma incorreta e, em contato com pessoas podem causar alergias, dermatites, irritações na pele e até câncer (CARDOSO *et al.*, 2011; OKOYE *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2019).

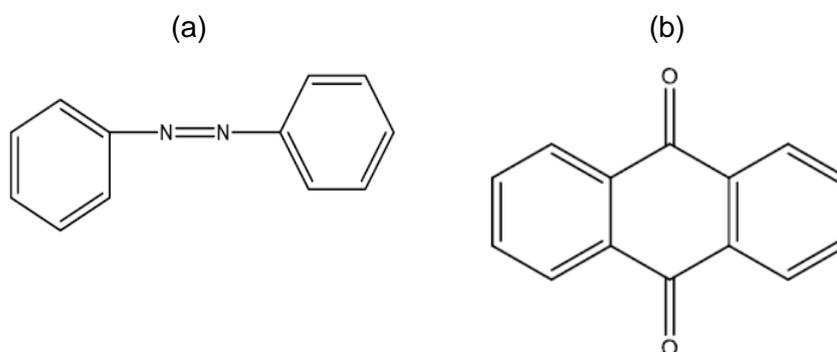
Segundo Raman & Kanmani (2016), os corantes possuem estrutura molecular complexa, sendo constituídos por dois grupos principais: os cromóforos, responsáveis pela cor e os grupos funcionais que tornam as moléculas dos corantes solúveis e capazes de anexar na fibra têxtil. Os cromóforos possuem estruturas distintas para cada cor e os mais comuns são: dupla ligação carbono-carbono (C=C), dupla ligação carbono-nitrogênio (–C=N–), carbonila (–C=O), azo (–N=N–) e nitro (–NO₂), dentre os quais estão ligados a grupos funcionais como carboxila (–COOH), amina (RNH₂, R₂NH, R₃N), sulfonato (–SO₃H) e hidroxila (–OH).

De acordo com Lacerda (2020), a classificação dos corantes, na indústria têxtil está relacionada a sua estrutura química ou ao tipo de ligação que pode estabelecer com a fibra de tecido. Logo os tipos de interações envolvidas na fixação do corante à fibra são: ligação iônica, atribuída aos corantes classificados como ácidos e básicos; interação de van der Waals, atribuído aos corantes classificados como diretos; ligação covalente atribuído aos corantes classificados como reativos.

Li *et al.* (2012), destaca que os corantes mais estáveis quanto à coloração e, portanto, mais empregados na indústria têxtil, são os classificados como reativos. Entre estes, os fundamentais contêm moléculas de benzeno complexas conjugadas por ligações do tipo azo (–N=N–) e moléculas de antraquinona, como grupos

cromóforos, os quais absorvem luz visível em um comprimento de onda específico e produzem cores da luz refletida, a Figura 8 ilustra os corantes de grupos cromóforos.

Figura 8 - Benzeno conjugado por ligações do tipo azo (a) e molécula de antraquinona (b)



Fonte: Lacerda (2020).

De acordo com Hussain *et al.* (2018), há cerca de 3.600 diferentes tipos corantes e 8.000 diferentes produtos químicos utilizados pelo setor têxtil atualmente em processos distintos, incluindo branqueamento, tingimento e acabamento. Tkaczyk, *et al.* (2020), apontam que cerca de 280.000 toneladas de corantes têxteis são lançadas junto aos efluentes industriais anualmente, enfatizando ainda que são empregadas diferentes proporções de água no processo de tingimento, variando de acordo com a fibra, equipamento utilizado e o tipo de corante.

Os corantes sintéticos representam um dos principais resíduos cuja aplicação fotocatalítica tem sido empregada nas últimas décadas, como exemplo, a fotodegradação de xantenos como a Rodamina B (MACHADO, 2018) e a Eosina amarelada (SHARMA *et al.*, 2017).

Diante do exposto, os corantes sintéticos têm ocasionado preocupação nos últimos anos e por conseguinte a busca por soluções viáveis de sua remoção do meio ambiente ou minimização de seus impactos (YAGUB *et al.*, 2014; SALAHUDDIN *et al.*, 2018). Essa preocupação é ocasionada pelo seu potencial poluidor a partir da contaminação e desequilíbrio dos corpos aquáticos por dificultar a penetração de luz, toxicidade, riscos à saúde dos seres humanos, além do quantitativo descartado anualmente no meio ambiente (NGULUBE *et al.*, 2017; KAUSAR *et al.*, 2018). Neste sentido, tecnologias inovadoras que possibilitem a

resolução ou minimização dessa problemática precisam ser elaboradas (SHIRAZI *et al.*, 2020; MENG *et al.*, 2020). Dentre os novos materiais que estão sendo relatados 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).

2.10 Argilas aplicadas como suporte na fotodegradação de corantes

Nos últimos anos, argilominerais estão sendo empregados como suporte para o ancoramento de semicondutores, desenvolvendo fotocatalisadores com estrutura cristalina apropriada, mais ecológicos e com alta área superficial (OLIVEIRA, 2021).

Neste contexto, a combinação de óxidos com estes suportes argilosos pode proporcionar a melhoria da foto-eficiência em relação aos semicondutores puros favorecendo a obtenção de um maior número de cargas fotogeradas, e obtenção de fotocatalisadores ativos (BELVER *et al.*, 2017; HONORIO *et al.*, 2019). Neste sentido, é importante enfatizar alguns estudos encontrados na literatura que tratam da aplicação de argilas combinadas com óxidos como suporte na fotodegradação de corantes

Oliveira (2021) utilizou híbridos de NiO sintetizados na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol RB e verificou que houve 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.

Costa (2020) estudou a fotodegradação de corantes xantênicos utilizando os sistemas UV/TiO₂ e UV/S₂O₈, com objetivo de avaliar a eficiência da degradação e da mineralização dos corantes Rodamina B, Eosina Amarelada e Fluoresceína Sódica, utilizando reações de foto-oxidação e verificou que em pH 11,0, as taxas de degradação dos corantes foram mais rápidas utilizando o TiO₂, quando comparado ao K₂S₂O₈, indicando que no processo de fotodegradação, há uma maior produção de radicais oxidantes •OH pela formação de par e- /h + .

Lopes *et al.*, (2019) realizaram a modificação da caulinita (kaol) com TiO₂ utilizando o método sol-gel e empregaram na degradação do corante azul de Coomassie brilhante. Verificou-se que houve um melhor desempenho fotocatalítico,

indicando que a adição do oxidante H₂O₂ à solução contendo KaolBT-300 na concentração de 1,5 g/L ampliou a porcentagem de descoloração para 97,31% do corante da solução CBB após 120 min de irradiação.

Wang *et al.* (2017), obtiveram híbridos de Fe₂O₃-Fe₃O₄/bentonita a partir do método hidrotérmico de redução de fase líquida e realizaram testes fotocatalíticos para degradação do laranja de metila com o intuito de avaliar o desempenho da fotocatalise do Fe₂O₃-Fe₃O₄ puro e Fe₂O₃-Fe₃O₄ suportado em bentonita. Os resultados indicaram que a taxa de degradação do laranja de metila foi de aproximadamente 2,77 vezes mais eficiente com o híbrido Fe₂O₃-Fe₃O₄/bentonita comparado com Fe₂O₃-Fe₃O₄ puro dentro de 30 min de irradiação.

Santos (2013), realizou um estudo visando avaliar a degradação fotoquímica de corante alimentício e lixiviação de corantes têxteis de fibras de algodão expostos a suor sintético por métodos cromatográficos e verificou que o monitoramento da degradação foi feita por análises de CLAE-DAD, COT e LC-MS/MS comprovando o desaparecimento do corante e surgimento de subprodutos após o período de 30 minutos de irradiação, possibilitando elucidar as estruturas dos subprodutos gerados e projetar uma rota de degradação para o corante tartrazina.

Nesse sentido, a literatura apresenta resultados promissores para a utilização de argilas como suporte catalítico para óxidos metálicos na aplicação em processos fotocatalíticos.

3. MATERIAS E MÉTODOS

Este capítulo é destinado à apresentação dos materiais e da metodologia utilizada para execução da fase experimental da pesquisa. Neste, serão apresentadas as etapas de realização da síntese para obtenção dos híbridos, caracterização dos híbridos obtidos e a aplicação no processo de fotocatalítico.

3.1 Materiais

Para realização deste estudo foram utilizados os seguintes materiais:

Bentonita: Utilizou-se a bentonita sódica com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88 cmol(+)/kg.

Sais precursores: As soluções utilizadas no processo de formação dos híbridos foram preparadas utilizando-se os seguintes sais precursores, Ni(NO₃)₂.6H₂O (Vetec, 99%), Zn(NO₃)₂.6H₂O (Vetec, 98%) diluídos em água destilada;

Corante: Foi utilizado o corante aniônico vermelho de remazol RB (C₂₅H₁₅N₇O₁₆ S₅Na₄Cl, MM = 984,82 g/mol) fornecido por a Dye Star Company, Brasil;

Agente precipitante: Utilizou-se uma solução de NH₄OH (Hidróxido de Amônio) 1 mol/L.

Água destilada: Foi utilizada água destilada para diluição dos sais precursores, preparação da solução de hidróxido de amônio e para expansão da argila bentonita.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação do NiO e do ZnO puro

Os materiais de partida para a obtenção do NiO e do ZnO puro foram os sais, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de níquel hexahidratado), e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de zinco hexahidratado), a base NH_4OH (Hidróxido de Amônio) como agente precipitante e água destilada como solvente dispersante.

As sínteses foram realizadas pelo método de coprecipitação, seguindo as mesmas etapas para a obtenção de partículas de NiO e do ZnO, conforme procedimento apresentado no Apêndice I.

3.2.2 Preparação dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent

Os materiais de partida para a obtenção dos híbridos de NiO-Bent e ZnO-Bent foram os sais, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de níquel hexahidratado), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de zinco hexahidratado), a base NH_4OH (Hidróxido de amônio) como agente precipitante, água destilada como solvente dispersante e a bentonita como o suporte catalítico.

Foram realizadas sínteses com concentração de NiO e ZnO equivalente a 20% da massa do híbrido formado, ambas pelo método de coprecipitação, seguindo as mesmas etapas das sínteses dos óxidos puros (Apêndice II). Na primeira síntese foi utilizado o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e na segunda $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obtendo as partículas de NiO e ZnO suportadas em bentonita e nomeados de NiO-Bent e ZnO-Bent, respectivamente.

As caracterizações dos materiais foram realizadas no Laboratório de Ciências dos Materiais (LCM), no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) e no Laboratório de Engenharia Mecânica (LABEM) da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.3 Caracterização dos materiais

3.2.3.1 Difração de Raio-X

Para avaliar as fases cristalinas formadas e a organização dos materiais, foi realizada a análise de difração de raios-X das amostras. Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro modelo XRD6000, marca Shimadzu,

operando com velocidade de varredura de $0,03^\circ/s^{-1}$, utilizando como fonte de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) e 2θ de $1,5$ a 70° , voltagem de 2 kV, à temperatura ambiente.

3.2.3.2 Análises por Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de FRX foi realizada com o intuito de identificar a composição química com base na presença de ions de Ni^{2+} e Zn^{2+} ou NiO e ZnO 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.

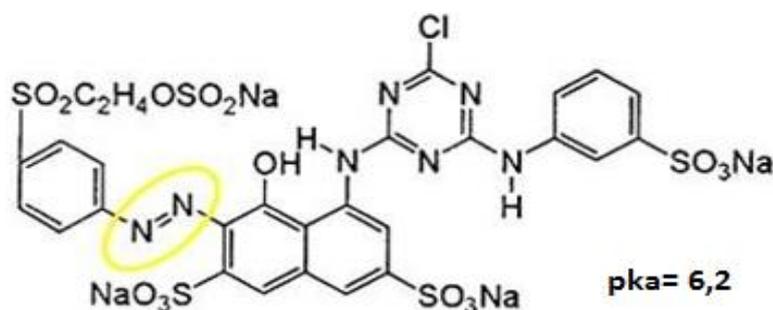
3.2.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

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 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

3.3 Características do corante e medidas da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos híbridos NiO -Bent e ZnO -Bent foi analisada a partir da degradação do corante vermelho de remazol-RB, composto fornecido pela Dystar, o qual pertence à classe dos azo-corantes, com estrutura aniônica e fórmula molecular $C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$, $MM = 984,82$ g/mol, com absorbância máxima em 516 nm e valor de pK_a na faixa de $(6,2)$, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura do corante aniônico vermelho de remazol



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

Para realização dos testes fotocatalíticos foi utilizada uma câmara de radiação confeccionada em madeira, contendo ventoinhas para circulação de ar e três lâmpadas UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$) de potência 30W (apenas uma lâmpada foi utilizada), conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Câmara de radiação utilizada para os ensaios de fotocatalise



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

3.3.1 Efeito das condições operacionais

3.3.1.1 Efeito do pH

Para determinação do melhor pH foi utilizado a concentração inicial de 0,6 g/L para os fotocatalisadores NiO-Bent e ZnO-Bent e foi avaliado a influência de três pH (3, 6,3 e 10), no intervalo de 12h. Os ajustes de pH foram realizados com soluções de HCl e NaOH (0,1 mol/L).

Após atingir o tempo de 12 horas expostas a intensidade luminosa, 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 e quantificada utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis – modelo UV-1800 (Shimadzu) no comprimento de onda de 516 nm (comprimento de onda de máxima absorção do corante utilizado) atribuído a ligação do grupo azo (N=N) do VR, conforme Equação 1.

$$D, \text{ Degradação\%} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_0 = concentração inicial do corante (mg/L)

C = concentração final do corante (mg/L).

3.3.1.2 Efeito da quantidade do fotocatalisador

Para avaliar a influência da quantidade do fotocatalisador na degradação do corante VR foram utilizadas as concentrações de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 g/L em 50 mL do corante VR com concentração de 10 mg/L, sob irradiação de luz UV, por 12 horas e em pH 3,0. Na sequência as amostras foram centrifugadas e foi calculado o percentual de fotodegradação para cada concentração do fotocatalisador, utilizando a Eq. 01.

3.3.1.3 Efeito do tempo de fotodegradação

Para avaliar o efeito do tempo na fotodegradação do corante vermelho de remazol utilizou-se uma solução padrão com pH 3,0 e uma concentração de 0,8 g/L (concentração ótima) para o fotocatalisador NiO-Bent e 1,0 g/L para o ZnO-Bent, sob irradiação de luz UV, em intervalos de tempo de 30 minutos, 1,2,3,4 e 5h.

Após a exposição a irradiação de luz UVC para os intervalos de tempo propostos, as soluções foram submetidas a centrifugação para separação de fases e foi calculado o percentual de fotodegradação conforme Equação 1.

3.4 Efeito da fotólise e adsorção

Para avaliar a degradação da solução do corante vermelho de remazol foi realizado o experimento de fotólise em câmara de radiação pelo período de 12 horas. Para realização deste ensaio, a solução sem a presença dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent foi exposta a intensidade luminosa com objetivo de avaliar a eficiência da fotólise no processo de degradação do corante VR.

Para avaliar a capacidade de adsorção dos híbridos realizou-se um experimento na ausência da radiação UV (escuro) por um período de 12h com presença apenas dos híbridos fotocatalisadores NiO-Bent e ZnO-Bent.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados obtidos na fase experimental da pesquisa. Neste, 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 Análise por Difração de raios-X (DRX)

Os resultados obtidos para a difração de raios-X da bentonita bruta e do híbrido NiO-Bent obtido pelo método de coprecipitação, estão apresentados na Figura 11.

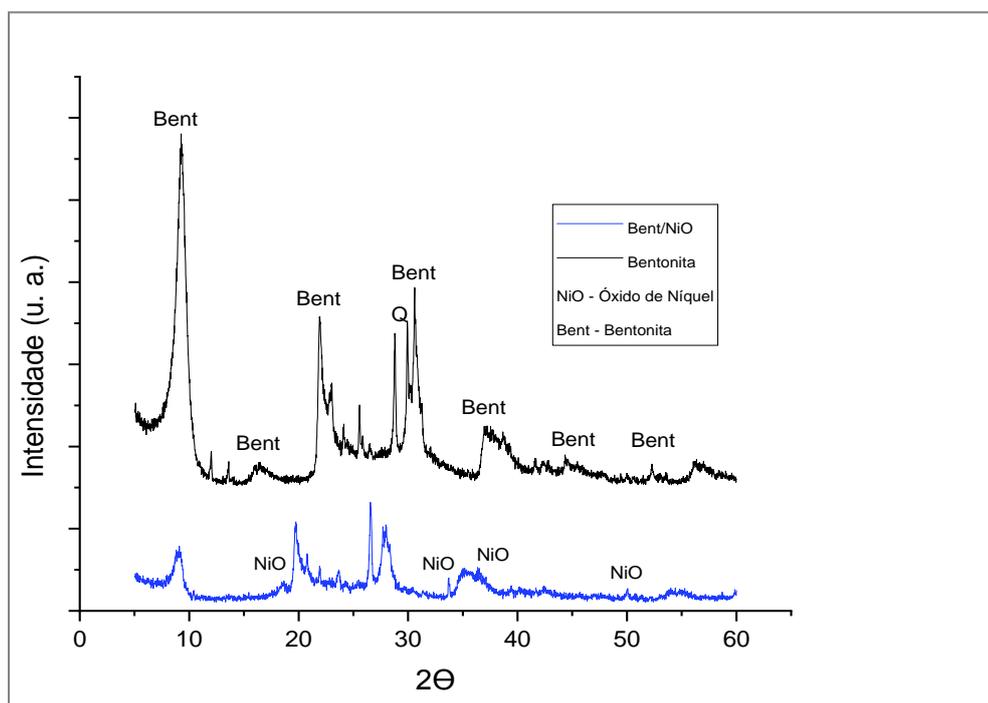
A eventual intercalação de íons NH_4^+ (utilizado na síntese como NH_4OH) entre as lamelas de partículas argilosas onde o pH é 11,0 pode acontecer, contribuindo para a variação do espaçamento basal. Em condições em que o pH é 8,0, os íons NH_4^+ estão provavelmente intercalando paralelamente às lamelas, podendo ser adsorvidos na superfície da bentonita em ambos os pHs.

Estudos realizados por Svensson & Hansen (2013) constataram um espaçamento basal de uma montmorilonita-Ca hidratada com valor de ~ 1,9 nm equivalente a uma hidratação de cerca de três camadas de água, sendo cada camada equivalente a ~ 0,3 nm e a montmorilonita anidra com 1 nm de espaçamento basal.

Neste sentido, objetivando identificar a impregnação do óxido na bentonita, se faz necessário observar a região referente ao pico 2θ em $6,53^\circ$, correspondente ao plano (001) da bentonita, observando-se que ocorreu um deslocamento para ângulos maiores, quando o híbrido foi formado, e por conseguinte uma redução no espaçamento basal $d(\text{Å})$, podendo ser um indicativo de modificação das espécies presente na região interlamelar e/ou a incorporação na mesma do óxido formado,

como também a eliminação de água dessa região após o processo de calcinação do híbrido.

Figura 11 - Padrões de DRX para a bentonita bruta e o híbrido NiO-Bent



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que no difratograma da bentonita bruta há existência de picos característicos de montmorillonita conforme a ficha ICDD: 00-060-0318, presença da fase quartzo com pico característico em aproximadamente $26,6^\circ$ de acordo com a ficha ICDD: 01-070-8055. A existência de fases distintas da montmorillonita em bentonitas é comum, uma vez que trata-se de um material natural e não de um material sintético.

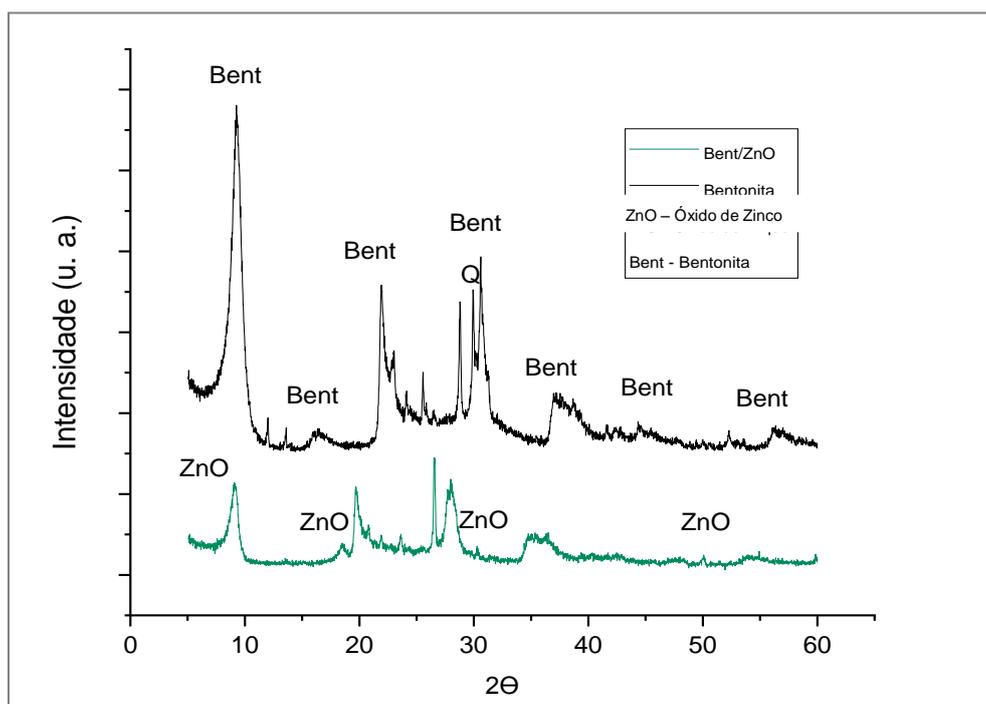
Conforme observado na Figura 11, verifica-se que os padrões de DRX obtidos para a bentonita bruta apresentam picos característicos de montmorillonita referente ao plano (001) com espaçamento basal na faixa de 1,2 nm. Para o híbrido NiO-Bent os padrões de DRX obtidos indicam uma acentuada redução dos picos característicos da montmorillonita, notadamente no pico principal (001), revelando uma perda de cristalinidade, supostamente em virtude da formação do híbrido com o NiO, interferindo sua estrutura.

Vale salientar que a identificação precisa de picos característicos do NiO nos padrões de DRX dos híbridos não foi tão evidente. Este fato pode ocorrer devido a formação do NiO ter sido em forma de nanopartículas, apresentando uma boa dispersão sobre a superfície do suporte (JIANG *et al.*, 2018), exibindo picos de intensidade muito baixa, e, por conseguinte prevalecendo os picos característicos da fase cristalográfica do suporte (ZHU *et al.*, 2019).

É importante destacar que há algumas regiões de picos característicos do NiO que apresentaram leve deslocamento (aproximadamente $18,66^\circ$, $26,56^\circ$, $36,88^\circ$; $50,02^\circ$) que também são característicos da bentonita, o que pode levar a sobreposição de picos e ocultar a identificação dos picos referentes às fases de NiO, estudos realizados por Jiang *et al.*, (2018), Farias (2016) exibiram comportamento semelhante aos aqui obtidos.

A Figura 12 ilustra os resultados obtidos para a difração de raios-X dos sólidos resultantes da síntese do ZnO pelo método de coprecipitação.

Figura 12 - Padrões de DRX para bentonita (Bent) bruta e para o híbrido ZnO/Bent



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Conforme resultados apresentados no difratograma de raio-X, observa-se indicativo da obtenção do ZnO e, conseqüentemente, do híbrido ZnO-Bent, apresentando picos característicos com valores de 2θ de aproximadamente $18,56^\circ$; $29,26^\circ$; $50,08^\circ$.

Observa-se que os picos da montmorilonita e do quartzo estão presentes no difratograma correspondente ao híbrido obtido, assegurando que não houve desestruturação do material devido ao processo de síntese. Porém, semelhantemente ao DRX do híbrido NiO-Bent, observa-se que houve uma diminuição dos picos característicos da montmorillonita e um deslocamento do pico principal (001) para valores maiores de 2θ , sendo indicativo de modificação da bentonita, provavelmente pela formação do híbrido. Este fato pode estar associado à provável formação de ZnO e/ou intercalação de cátions Zn^{2+} entre as lamelas, ou ainda a deposição de óxido de zinco na superfície da bentonita utilizada na síntese. A Tabela 2 apresenta os valores de 2θ e do espaçamento basal para a bentonita bruta e para o híbrido ZnO-Bent.

Tabela 2 - Valores de 2θ e espaçamento basal (d) para a bentonita bruta e o híbrido ZnO-Bent

	Bentonita	ZnO
Ângulo 2θ ($^\circ$)	6,3	9,14
d(nm)	1,39	1,28

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que os valores do ângulo 2θ e do espaçamento basal $d(001)$ referente ao plano (001) da bentonita são semelhantes aos descritos na literatura para a montmorilonita natural, corroborando com Fatimah *et al.*, (2011) e Farias (2016).

Estudos realizados por Farias (2016) indicam que após o processo de síntese e obtenção dos híbridos, observou-se a presença de picos característicos do ZnO, indicando que esse comportamento está relacionado as condições de síntese, evidenciando a presença de picos de ZnO para duas amostras obtidas com concentração de 10%, e para três amostras com 20% de ZnO. Destacando ainda

que dentre as cinco amostras utilizadas neste estudo o tempo de 5 minutos de reação foi a que contribuiu efetivamente para a presença de ZnO, enquanto que o pH 8,0 foi o que contribuiu para a maior cristalinidade do ZnO.

4.2 Análises por Fluorescência de raios-X (FRX)

Os resultados obtidos para a fluorescência de raios-X das amostras de bentonita bruta e NiO-Bent e ZnO-Bent estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química em porcentagem da bentonita natural e dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent

Amostras	PF (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	ZnO	CaO	SO ₃	NiO	K ₂ O	Outros
Bentonita	18,6	52,98	18,35	3,96	2,47	-	0,01		-	0,22	3,41
NiO/Bent	2,32	58,63	25,25	3,23	5,10	-	1,05	0,41	2,97	0,44	0,60
ZnO/Bent	4,08	58,58	25,14	3,16	3,98	3,09	0,46	0,30	-	0,29	0,50

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Conforme resultados obtidos, verifica-se que a composição química da bentonita natural corrobora Bergaya (2013) e Sousa Santos (1989), exibindo os principais grupos constituintes de estruturas cristalinas de argilominerais conhecidos, os quais são constituídas de grupos tetraédricos e octaédricos que são formados por íons de oxigênio e/ou íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, podendo acontecer certo grau de substituição isomórfica desses cátions.

Verifica-se que a composição química da bentonita natural e dos híbridos obtidos neste estudo apresentam uma composição majoritária de silício, alumínio e ferro, indicando, além da presença dos silicatos nos argilominerais, a existência de sílica livre, característico de quartzo, podendo ser considerada como impureza.

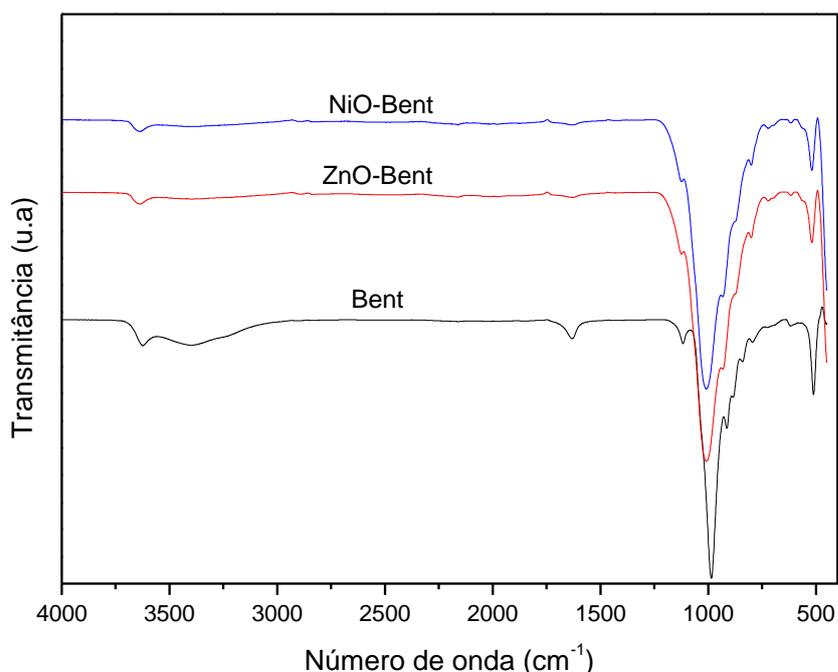
Observou-se a existência de concentrações reduzidas de potássio, magnésio e cálcio podendo ser atribuídos a constituintes contaminantes da bentonita ou como componentes dos retículos cristalinos, no caso do magnésio, que podem estar nos grupos octaédricos das esmectitas. Por outro lado, o potássio e o cálcio, estão presentes como cátions trocáveis que constituem a região interlamelar da bentonita bruta (BERGAYA, 2011).

Observa-se também na Tabela 3, que os resultados obtidos para a composição química da bentonita bruta não indicam a presença de NiO e de ZnO, porém ambos os híbridos sintetizados apresentaram porcentagem de NiO (NiO-Bent) e ZnO (ZnO-Bent), respectivamente na sua composição. Estes resultados corroboram com os resultados de DRX e indicam a eficiente formação dos híbridos.

4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Na análise por FTIR as bandas correspondentes à estrutura inorgânica dos filossilicato situam-se nas regiões entre 508 e 1120 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, e para os híbridos sintetizados são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Espectros de FTIR para a bentonita bruta e para os híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Conforme resultados obtidos para a análise por FTIR, observa-se que as bandas correspondentes à estrutura inorgânica do filossilicato, localizam-se nas

regiões entre 508 e 1120 cm^{-1} , associadas ao estiramento e deformação angular principalmente das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente.

É importante destacar a presença de uma banda em 1005 cm^{-1} , evidente no espectro para a bentonita e para os híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent, atribuídos ao estiramento simétrico de moléculas de CO_2 , provavelmente adsorvidas na superfície do mesmo (KRISHNAKANTH *et al.*, 2016).

Pode-se verificar nos sólidos uma banda em aproximadamente 3616 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das unidades de OH estruturais da montmorillonita (M-OH, M^{n+} , Al^{3+} , Mg^{2+}) e uma banda em aproximadamente 3433 cm^{-1} relacionada às vibrações de OH devido à presença de água de hidratação e na região interlamelar (KADIR *et al.*, 2017). Observa-se que as bandas sofrem modificações e diminuição de intensidade após a formação dos híbridos e esse fato pode estar relacionado ao processo de calcinação dos híbridos.

A deformação angular da ligação de OH de água adsorvida pode ser percebida em aproximadamente 1638 cm^{-1} (ALVES *et al.*, 2017) na bentonita bruta, porém após a formação dos híbridos a citada banda praticamente não é observada, fato que também pode ser atribuído ao processo de calcinação dos híbridos que causa a evaporação dessas moléculas de água.

4.4 Testes fotocatalíticos

4.4.1 Efeito das condições operacionais

A avaliação do desempenho fotocatalítico dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent foram estimados através da fotodegradação do corante vermelho de remazol, monitorando sua banda de absorção característica em 516 nm.

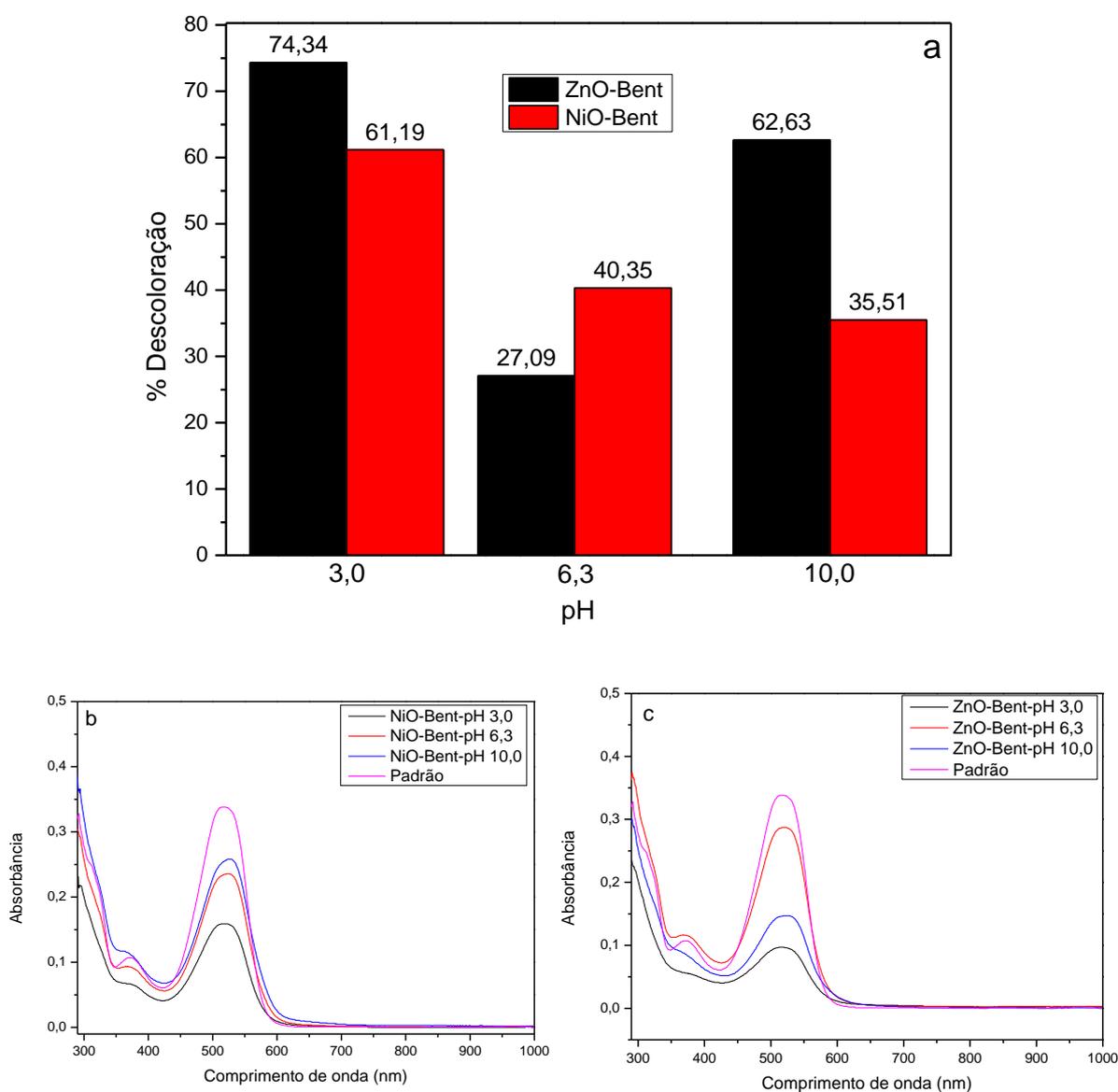
4.4.1.1 Efeito do pH

Diversos fatores influenciam a taxa de degradação de poluentes orgânicos, dentre eles o valor do pH é um dos mais importantes (OLIVEIRA *et al.*, 2020), uma vez que influencia diretamente as propriedades de carga superficial do fotocatalisador, bem como o grau de protonação ou desprotonação do corante.

Neste estudo foi avaliada a influência de três pH (3, 6,3 e 10), utilizando os híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent.

Para determinação do melhor pH foi utilizado a concentração inicial de 0,6 g/L para os fotocatalisadores em 50 mL de solução do corante RB 10 mg/L por um tempo de 12h. A Figura 14 apresenta o efeito do pH na descoloração do corante vermelho de remazol RB (a) e os espectros de UV-Vis para descoloração do corante VR por NiO-Bent (b) e ZnO-Bent (c).

Figura 14 - Efeito do pH na descoloração do corante vermelho de remazol RB (a) e espectros de UV-vis para descoloração do mesmo por NiO-Bent (b) e ZnO-Bent (c)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Observa-se que os melhores resultados para fotodegradação do corante VR foram alcançados em pH 3,0, com destaque para os resultados obtidos na fotodegradação com o ZnO-Bent, com uma eficiência fotocatalítica em torno de 74,34 %, seguida do pH 10,0 com 62,63 % para esse híbrido. Para o híbrido NiO-Bent, obteve-se uma eficiência fotocatalítica de 61,19 % em pH 3,0. É possível observar o decaimento da banda de maior absorção (516 nm) em relação à solução padrão do corante em b e c, percebendo que ambos os híbridos apresentaram boa eficiência de descoloração do corante vermelho de remazol RB.

Conforme resultados obtidos, verifica-se que em pH 3,0 a fotodegradação do corante VR foi mais eficiente. É importante destacar que o óxido de metal semiconductor geralmente expõe 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).

Desse modo, quando a solução possui pH muito baixo, uma maior quantidade de ânions VR carregados negativamente surge na superfície dos híbridos, uma vez que em pH ácido a superfície dos catalisadores possuem uma tendência a ficar carregada positivamente. Como consequência, as moléculas do corante aniônico, com elevada solubilidade com grupos sulfônicos de cargas negativas em sua estrutura, sofrem atração eletrostática e são adsorvidas facilmente na superfície do catalisador, promovendo a eficácia da fotodegradação do corante em baixo valor de pH (SIAHPOOSH & SOLEIMANI, 2017; NGULUBE *et al.*, 2017; LACERDA *et al.*, 2020; SIRAJUDHEEN *et al.*, 2020; SAKARKAR *et al.*, 2020). Porém para melhor entender esse processo surge a necessidade de se fazer análise de PCZ nas amostras dos híbridos.

De acordo com Sobrinho (2014) o ponto isoelétrico do óxido de zinco é de 9,0, indicando que para valores em que o pH é maior que o ponto isoelétrico a superfície deste fotocatalisador está negativamente carregada e para os valores menores está positivamente carregada fazendo com que haja interações eletrostáticas entre o fotocatalisador e o substrato na solução.

O pH de uma solução afeta consideravelmente a carga superficial dos adsorventes, bem como o grau de ionização dos diferentes poluentes. Desse modo, quando o pH do sistema aumenta, ocorre o aumento no número de sítios ativos

carregados negativamente e, conseqüentemente o número de sítios carregados positivamente diminui (SÁ, 2013).

Esperava-se que nas condições de pH 10,0 as partículas dos fotocatalisadores exibissem uma carga superficial negativa e, conseqüentemente, suprimisse a degradação do corante em relação ao pH próximo da neutralidade, porém deve-se destacar que a alta concentração de íons OH⁻ na solução também produz radicais hidroxila, o que pode, de certa maneira, favorecer o processo de fotodegradação em alguns casos, visto que são responsáveis pelo processo de oxidação na faixa de pH mais alta (RAFIQ *et al.*, 2021).

Conforme resultados obtidos verifica-se que os radicais hidroxila exercem um papel fundamental no processo de fotodegradação do corante aniônico, uma vez que são mais fáceis de serem gerados pela oxidação com mais íons hidróxidos disponíveis na superfície dos híbridos, favorecendo a ocorrência da fotodegradação.

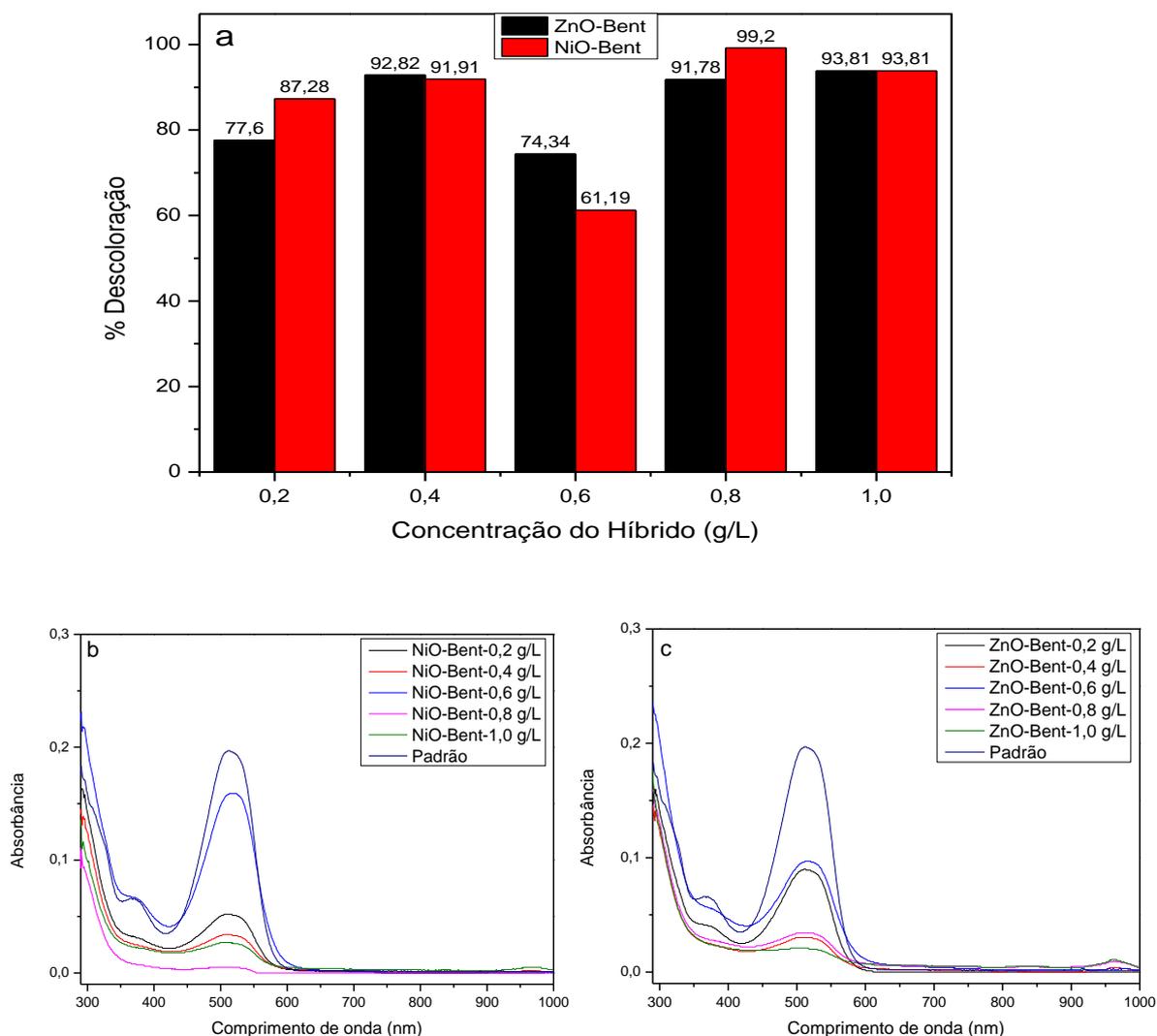
Segundo Silva (2014), em solução ácida, os grupos - OH da estrutura inorgânica dos híbridos comportam-se como trocador aniônico promovendo a interação de grupos sulfônicos presentes na molécula do corante com os grupos - OH da estrutura da bentonita. Os resultados obtidos nesta pesquisa corroboram com os estudos realizados por Oliveira (2021) e Ngulube *et al.* (2017), que indicam melhores eficiências de fotodegradação de corantes em meio ácido.

Os resultados alcançados para a variação de pH corroboram os dados obtidos nos ensaios de FRX, DRX e EDS, uma vez que o maior percentual de incorporação foi verificado para o híbrido ZnO-Bent e este apresentou melhor resultado de fotodegradação. Neste sentido, é possível inferir que a natureza do corante e o pH são fatores que influenciam diretamente a atividade do fotocatalisador.

4.4.1.2 Efeito da concentração do fotocatalisador

A influência da quantidade do fotocatalisador na degradação do corante VR foi avaliada variando-se a concentração em 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 g/L em solução do corante com concentração de 10 mg/L, sob irradiação de luz UV, por 12 horas e em pH 3,0 (melhor), conforme resultados ilustrados na Figura 15.

Figura 15 - Efeito da concentração do fotocatalisador (a) e espectros de UV-vis na fotodegradação do corante VR por NiO-Bent (b) e ZnO-Bent (c)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Conforme resultados obtidos, verifica-se que à medida que aumenta a concentração do fotocatalisador maior é a atividade fotocatalítica. No entanto, observou-se uma redução na fotodegradação para a concentração de 0,6 g/L para o híbrido NiO-Bent, esse fato pode ser justificado pela agregação das partículas e/ou turvação da solução, comprometendo a passagem de radiação e impedindo a passagem de luz, e por consequência reduzindo a degradação. Sendo essa condição comprometida, a concentração máxima de fotocatalisador (1,0 g/L para o híbrido NiO-Bent) promoveu um rendimento de oxidação inferior às variações intermediárias analisadas, corroborando os estudos de Chanu *et al.*, 2019; Zouhier *et al.*, 2020; Landge *et al.*, 2021.

Observa-se que a eficiência fotocatalítica alcançada para o fotocatalisador NiO-Bent foi mais eficaz para a concentração de 0,8 g/L com 99,2 %, para o fotocatalisador ZnO-Bent a melhor eficiência foi obtida para a concentração de 1,0 g/L, com percentual de 93,81%. Esses resultados demonstram o potencial de fotodegradação de ambos os híbridos aplicados frente ao corante vermelho de remazol RB. A Figura 16 apresenta imagem da solução do corante antes e após o processo de fotodegradação com 1,0 g/L do híbrido ZnO-Bent e 0,8 g/l para o híbrido NiO-Bent em pH 3,0.

Figura 16 - Imagem da solução do corante antes e após o processo de fotodegradação com 1,0 g/L do híbrido ZnO-Bent e 0,8 g/l para o híbrido NiO-Bent em pH 3,0.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

De acordo com Rauf *et al.*, (2011); Alves & Soares (2013); Habibi-Yangjeh & Rezaei (2013), a degradação do corante também é influenciada pela quantidade de fotocatalisador, podendo ser potencializada com o aumento da concentração de catalisador. É importante destacar que esse comportamento é mais evidente nos tempos iniciais do processo e o rendimento de fotodegradação passa a não depender mais da quantidade de massa do catalisador, e sim da natureza dos compostos a serem tratados, da geometria e dos parâmetros operacionais.

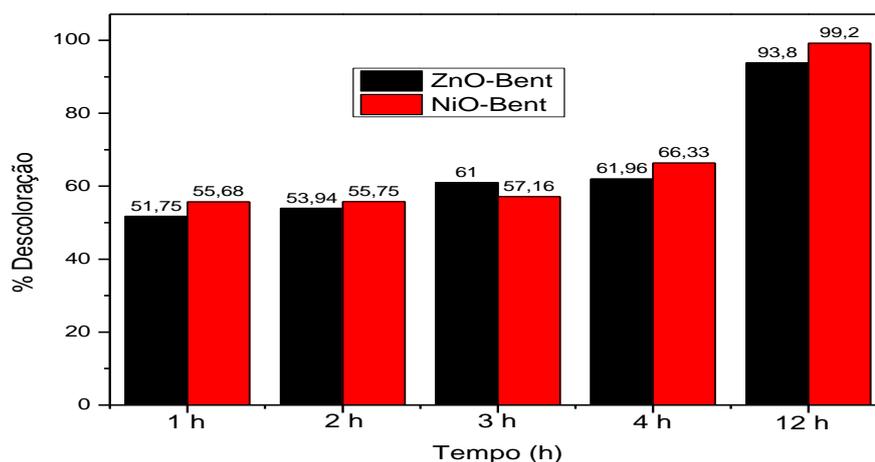
Segundo Oliveira (2021) um fator importante a ser considerado no rendimento de degradação e à área superficial específica do compósito. Assim, pode-se inferir que a atividade dos híbridos ocorreu em virtude da modificação estrutural oriunda da entrada dos óxidos que promoveram a mobilidade de separação de cargas no interior intersticial favorecendo o processo de oxidação evitando a recombinação entre as cargas do óxido e argila (BELVER, *et al.*, 2015; BELVER *et al.*, 2016).

Estudos realizados por Giahi et al. (2015), visando analisar a dependência da concentração do catalisador ZnO/CuO sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 500°C no processo fotocatalítico indicaram que a eficiência fotocatalítica aumenta 10% até a concentração de 280 mg/L e posteriormente, ocorre decréscimo na eficiência de fotodegradação, justificado pela disponibilidade de locais ativos na superfície do catalisador e a penetração da luz UV na suspensão. Neste estudo foram utilizados cinco concentrações diferentes de catalisador: 120, 200, 280, 360 e 440 mg/L.

4.4.1.3 Efeito do tempo de fotodegradação

A influência do tempo na fotodegradação do corante VR foi avaliada utilizando-se para o fotocatalisador NiO-Bent uma concentração de 0,8 g/L (concentração mais eficiente) e para o ZnO-Bent uma concentração de 1 g/L, sob irradiação de luz UV, para os intervalos de tempo (30 minutos, 1,2,3,4,5 e 12h), em uma solução de 10 mg/L do corante e pH 3,0, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Efeito do tempo na fotodegradação do corante vermelho de remazol RB pelos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Os resultados obtidos indicam que até o tempo de contato de 4 h não se alcança a eficiência observada nos ensaios iniciais (12 h), surgindo a necessidade de monitorar outros intervalos de tempos maiores do que 4 h até obter a mesma eficiência. Observa-se que a medida que se aumenta o tempo de contato, aumenta-se também a eficiência de fotodegradação para ambos os híbridos.

A intensidade da luz e o tempo de irradiação são fatores determinantes para as taxas de fotodegradação de compostos orgânicos. Em baixas intensidades, verifica-se que a taxa cresce linearmente à medida que aumenta de intensidade, enquanto que para elevadas intensidades, este comportamento não se mantém, e a taxa de degradação relaciona-se a função raiz quadrada da intensidade de luz.

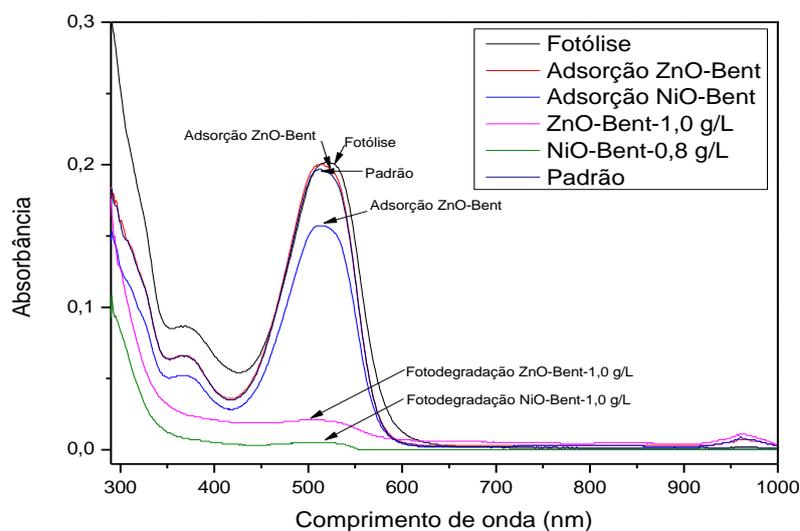
Sobrinho (2014) relata que a eficiência do óxido de zinco está relacionada ao mesmo possuir alta capacidade de absorver o espectro solar o que o configura como um fotocatalisador ideal para tratamentos de corantes mediante o uso de energia solar. No presente trabalho observamos que o ZnO também apresenta eficiência de fotodegradação na presença de luz UV.

Estudos realizados por Cahino (2019), objetivando avaliar o efeito do catalisador ZnO/CuO na degradação do azul de metileno utilizando a fotocatalise solar indicou que o ZnO puro apresentou uma porcentagem de remoção de cor de 48,7%, ao passo que o ZnO misto alcançou 67% de remoção de cor, que deve estar associado a ampliação da banda de ativação do catalisador, da faixa do UV (ZnO puro), para a faixa de UV/Visível (ZnO/CuO), além de uma maior separação das cargas fotogeradas, devido ao alinhamento das bandas de condução e valência dos óxidos.

4.2.2 Efeito da fotólise e adsorção

Com a finalidade de avaliar a eficiência real dos híbridos no processo de fotodegradação do corante vermelho de remazol RB, foram realizados os testes de fotólise (corante exposto a radiação UV, sem contato com os híbridos) e de adsorção (corante em contato com os híbridos na ausência da radiação UV), ambos por um tempo de 12 h. Posteriormente os resultados foram comparados com a eficiência de fotodegradação dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent nas melhores condições obtidas. Os resultados são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Espectros de UV-Vis (fotólise, adsorção e fotodegradação do corante vermelho de remazol RB com os híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a exposição a intensidade luminosa praticamente não proporcionou alteração na absorbância da solução de corante VR em comparação com o padrão, nem modificação na coloração quando submetida ao teste fotocatalítico pelo período de 12h, ou seja, a contribuição da fotólise foi insignificante no processo.

Oliveira (2021) buscou avaliar a eficiência da fotólise no processo de fotodegradação do corante vermelho de remazol e verificou que não houve nenhuma transformação significativa na absorbância e na cor da solução do corante.

Silva (2015) afirma que a fotólise direta de corantes das indústrias têxteis é muito difícil e lenta, pois tais compostos são resistentes à degradação por UV e destaca ainda que a degradação do corante diminui com o aumento da concentração.

Nos testes de adsorção observa-se que para o híbrido NiO-Bent praticamente não há decaimento na banda de absorção, indicando não eficiência de adsorção do corante. No entanto, para o híbrido ZnO-Bent verifica-se uma queda significativa na banda de adsorção, demonstrando que esse híbrido apresenta uma certa capacidade de adsorção, porém a eficiência fotocatalítica do mesmo é bastante superior à adsorção, apresentando eficiência de fotodegradação do corante superior a 93,81%, enquanto que o NiO-Bent apresentou eficiência de 99,2%.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

5.1 Considerações Finais

Este capítulo é destinado à apresentação das considerações finais desta pesquisa. Neste, são apresentadas as considerações relacionadas a obtenção e caracterização dos híbridos sintetizados, bem como da aplicação e eficiência na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol.

Analisando-se os resultados de obtenção e caracterização dos híbridos e análise da eficiência na fotodegradação do corante VR, pôde-se concluir que:

- O método de coprecipitação aparentemente se apresenta como um método eficaz na síntese de híbridos baseados em bentonitas modificadas com óxido de níquel e óxido de zinco;
- O difratograma de raios-X demonstra modificação na estrutura da bentonita bruta após o processo de síntese, apresentando deslocamento do pico principal para valores maiores de 2θ e diminuição da cristalinidade, o que pode ser atribuído à formação dos híbridos desejados;
- A análise de FRX dos materiais analisados evidenciou a formação dos híbridos NiO-Bet e ZnO-Bent, uma vez que os mesmos apresentaram porcentagem dos respectivos óxidos, quando comparados com a composição química da bentonita bruta, a qual apresentou ausência desses óxidos.
- A análise por FTIR expôs as bandas correspondentes à estrutura inorgânica do filossilicato nas regiões entre 508 e 1120 cm^{-1} , associadas ao estiramento e deformação angular principalmente das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, além dos espectros de ambos os híbridos apresentarem diminuição da intensidade das bandas atribuídas a estiramentos e deformação O-H, provavelmente devido ao processo de calcinação dos híbridos.

- Em relação a influência do pH na fotocatalise do corante VR, observou-se que os resultados mais significativos foram obtidos em pH 3,0.
- Considerando o parâmetro concentração do fotocatalisador, observou-se que o NiO-Bent apresentou resultados mais satisfatório para a concentração de 0,8 g/L com 99,2%, enquanto para o ZnO-Bent a melhor eficiência foi obtida para a concentração de 1,0 g/L, com percentual de 93,81%;
- O experimento de fotólise em câmara de radiação não proporcionou nenhuma alteração na absorbância da solução de corante VR, nem modificação na coloração quando submetida ao teste fotocatalítico, indicando que a contribuição da fotólise foi insignificante.
- Quanto a avaliação da capacidade de adsorção dos híbridos na ausência da radiação UV (escuro), observou-se que não houve alteração na cor da solução do corante VR para o híbrido NiO-Bent e apenas uma pequena variação para o ZnO-Bent, o que indica que nessas condições não ocorre a remoção do corante.

5.2 Sugestões para pesquisas futuras

De acordo com os resultados obtidos nesse estudo e, com a finalidade de aprofundamento desta pesquisa, são indicadas as seguintes sugestões para pesquisas futuras:

- Sintetizar híbridos com percentuais de NiO e ZnO superiores aos utilizados neste estudo;
- Utilizar outras metodologias para síntese dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent;
- Estudar a eficácia dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent na fotodegradação de outros tipos de corantes e poluentes orgânicos;
- Avaliar o efeito de inibidores e/ou sequestradores de espécies ativas para entender o mecanismo de fotodegradação;
- Estudar o comportamento dos fotocatalisadores NiO-Bent e ZnO-Bent após ciclos sucessivos de reuso.

REFERÊNCIAS

ABDOU, M.; AL-SABAGH, A.; DARDIR, M. Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, n. 1, p. 53-59, 2013.

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.** vol. 28, n. 2, p. 319-327, 2017.

AHMAD, K.; REHMAN, F.; PIRES, C. T. G. V.M.T.; RAHIN, A.; SANTOS, A. L.; AIROLDI, C. Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for the removal of remazol yellow dye from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 167-175, 2017.

AHMAD, M.; AHMED, S.; SWAMI, B. L.; IKRAM, S. Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. **International Journal of Pharmacognosy**, v. 2, p. 280–289, 2015.

AHN, Y.; JANG, J.; SON, J.Y. Resistive switching characteristics and conducting nanobits of polycrystalline NiO thin films. **Journal of Electroceramics**, v. 38, n.1, 2017.

ALI, H.; KHAN, E. Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of nonessential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/ webs - Concepts and implications for wildlife and human health. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, 2018.

ALMEIDA, F.; **Síntese, caracterização e aplicação de óxidos de ferro na degradação de corante têxtil**, Mestrado (Mestre em Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 119 f, Ponta Grossa, 2020.

ALJAHDALI, M. O.; ALHASSAN, A. B. Ecological risk assessment of heavy metal contamination in mangrove habitats, using biochemical markers and pollution indices: A case study of *Avicennia marina* L. in the Rabigh lagoon, Red Sea. Saudi, **Journal of Biological Sciences**, v. 27, p. 1174-1184, 2020.

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, set. 2015.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I.C.S.F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**. n.3, v. 3, 2011.

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

ARAÚJO, B. A.; DIAS, R. A.; MEDEIROS, V. A.; ARAÚJO, E. M. Membranas de polisulfona com dióxido de titânio obtidas por meio da Técnica de Inversão de Fases para o tratamento de efluentes têxtil, **Research, Society and Development**, v. 10, n. 11, 2021.

AWAD, A. M. et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, p. 115719, 2019.

BABU, A. T.; ANTONY, R. Clay semiconductor hetero-system of SnO₂/bentonite nanocomposites for catalytic degradation of toxic organic wastes. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 183, p. 105312, dez. 2019. Elsevier BV.

BALDUINO, A. P. Z. **Estudo da Caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde). 76fls, Universidade Federal de Goiás. Jataí- GO. 2016.

BARAST, G.; RAZAKAMANANTSOA A; DJERAN-MAIGRE, I.; NICHOLSON, T.; Williams D.; Swelling properties of natural and modified bentonites by rheological description, **Applied Clay Science**, v.142, n. 60, 2017.

BARRETO, W. J., BERNARDINO, N. D'E.; AFONSO, R., DOI, S. M. O. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma sp*: um estudo cinético. **Química Nova**, v. 34, p. 568–572, 2013.

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**. vol. 134, p. 133-140, 2019.

BELBEL, A.; KHARROUBI, M.; JANOT, J.-M.; ABDESSAMAD, M.; HAOUZI, A.; LEFKAIER, I. K.; BALME, S. Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: Application in dye adsorption. **Colloids and**

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 558, p. 219-227, 2018.

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

BELVER, C.; J. Bedia, M.A. Álvarez-Montero, J.J. Rodriguez, Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO₂/clay heterostructures, **Catal. Today**, v. 266, p. 36-45, 2016.

BELVER, C., BEDIA, J., RODRIGUEZ, J.J., 2017. Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. **J. Hazard. Mater.** 322, 233–242.

BERGAOUI, M.; NAKHLIA, A.; BENGUERBA, Y.; KHALFAOUI, M.; ERTO, A.; ADI, F.; SURYADIISMADJI, S.; ERNST, B.; et al. Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 697-707, 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.

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.

BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Effect of Support on the Photocatalytic Degradation of Textile Dye. *Top. in Catalysis*, v. 54, p. 264-269, 2011.

BRITO, D. F. **Bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano aplicadas como adsorventes para corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos**. 222 fls, Tese (Pós-graduação em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB. 2019.

CABRAL, A.J.F. Manganita de Níquel (NiMn₂O₄) e o Compósito NIO/ NiMn₂O₄: Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Magnéticas. **Tese de Doutorado-Programa de Pós-Graduação em Física**. Universidade Federal do Pará, Belém-Pará, 2015.

CAHINO, A. M.; **Caracterização e avaliação do catalisador zno/cuo na degradação do azul de metileno utilizando a fotocatalise solar**, Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis), Universidade Federal da Paraíba, 86f, João Pessoa-PB, 2019.

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**, vol. 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 nioantiferromagnetic clusters. : Possible effect of NiO antiferromagnetic clusters. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 508, p. 166889, ago. 2020.

CANDEIA, G. A. P. B.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO obtidas pelo método de Pechini adaptado e pela decomposição térmica de hidroxissais lamelares**, Dissertação (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná), 79f, Pato Branco-PR, 2022.

CAO, Y. et al. Green synthesis of reusable multifunctional γ -Fe₂O₃/bentonite modified by doped TiO₂ hollow spherical nanocomposite for removal of BPA. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 708, p. 134669, mar. 2020. Elsevier

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237-1247, 2011/04/01/ 2011.

CHANU, L. Anju; SINGH, W. Joychandra; SINGH, K. Jugeshwar; DEVI, K. Nomita. 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, mar. 2019.

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

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.; CONCEIÇÃO, A. C. L.; DIOGO, H. P. Determinação de parâmetros cinéticos em fluxo com câmara de gradiente e detecção espectrofotométrica: aplicação à reação entre o violeta de cristal e o íon hidróxido, v. 36, n.905, **Química Nova** 2013.

COSTA, M. S. M. A. **Estudo de fotodegradação de corantes xantênicos utilizando os sistemas UV/TiO₂ e UV/S₂O₈**. Dissertação (Pós-Graduação em Química), Universidade Federal do Ceará, 91 FLS, Fortaleza-CE, 2020.

DELAVI, D. G. G.; **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície**. Dissertação (Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

DUARTE, I. J. M.; SOARES, A. J. R.; CARVALHO, J. R.; BUARQUE, H. L. B.; Avaliação do uso de argilas montmorilonitas modificadas na adsorção de nitrato em meio aquoso, **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.24 n.1, p. 21-31, 2014b.

DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Processo adsorptivo dos corantes - alaranjado de metila e rodamina B - por esmectitas do município de Boa Vista – Paraíba, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, 2014.

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. Royal Society of Chemistry (RSC).

DURÁN-JIMÉNEZ, G.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MONTES-MORÁN, M. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; & RANGEL-VÁZQUEZ, N. A. Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2014.

FABRYANTY, R.; VALENCIA, C.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; FATIMAH, I.; WANG, D.; WULANDAR, I. Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, Pages 5677-5687, 2017.

FALCÃO, S. S.; GUIDA, I. I. S.; Remoção do Corante Têxtil Violeta Cristal Utilizando Argila Maranhense de Montes Altos como Adsorvente, **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, 1087-1099, 2018.

FARIAS, A. F. F. et al. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, [s.l.], v. 160, p. 357-365, nov. 2015. Elsevier BV.

FATIMAH, I e HUDA, T. Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 115-120, 2011.

FELIX, P. H. D.; **Modificação química da argila bentonítica para uso como suporte catalítico para a síntese do biodiesel**, Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), 143 fls, Campina Grande, 2015.

FERREIRA, I. L. S.; **Tingimento de tecido de algodão com corantes reativos utilizando água do mar**, Mestrado (PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 86 fls, Natal-RN, 2019.

FONSECA, C.G.; CARVALHO, G. S.G; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A.; Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT, **Applied Clay Science**, v. 126, p. 132-140, 2016.

FOONG, C. Y.; WIRZAL, M. D. H.; BUSTAM, M. A. A review on nanofibers membrane with amino-based ionic liquid for heavy metal removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, 2020.

GONÇALVES, M. V. B. **Síntese e caracterização de nanotubos de haloisita a partir de argilominerais presente em rejeitos de mineração de ferro**, Dissertação (Engenharia de Materiais da REDEMAT), Universidade Estadual de Ouro Preto, 153 fls, Ouro Preto-MG , 2019.

GONG, Z.; LIAO, L.; LV, G. A simple method for physical purification of bentonite. **Applied clay Science**, v. 119, p. 294-300, 2016.

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.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; GONZÁLEZ, E. A. U.; Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**. vol.36 no.1 São Paulo, 2013.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G.; Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 14, p. 6698–6723, 2012.

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.

HASSANE, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on motmorillonite: Effect operation parameters and artificial neuralof network medeling. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 409, p. 149-161, 2015.

HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 39, p. 97–109, 2014.

HONORIO, Luzia Maria Castro; OLIVEIRA, André Luiz Menezes de; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti da; OSAJIMA, Josy Antevelli; HAKKI, Amer; MACPHEE, Donald E.; SANTOS, Iêda Maria Garcia dos. Supporting the photocatalysts on ZrO₂: an effective way to enhance the photocatalytic activity of srsno₃. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 528, p. 146991, out. 2020. Elsevier BV.

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.

JÚNIOR, R. P. M.; **Fabricação e caracterização de óxidos de níquel, ferro, cobalto e gálio para aplicações fotônicas**. Tese (Ciência de Materiais), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2018.

HUGGETT, J. M. **Clay Minerals**. Petroclays Ltd., Heathfield, UK. 2019.

JANÍKOVÁ, V.; JANÍK, R.; JÓNA, E.; JANEKOVÁ, M. Materials based on the montmorillonite after interaction with aromatic pollutant, **Procedia Engineering**, v. 136, p 251-256, 2016.

HUSSAIN, Tanveer; WAHAB, Abdul. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806-819, 2018.

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, ago. 2016. Elsevier BV.

JIANG, Y.; HUANG, T.; DONG, L.; QIN, Z.; JI, H. Ni/bentonite catalysts prepared by solution combustion method for CO₂ methanation. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 26, n. 11, p. 2361-2367, nov. 2018. Elsevier BV.

JIN, Q.; HUANG, L.; LI, A.; SHAN, A. Quantification of the limitation of Langmuir model used in adsorption research on sediments via site energy heterogeneity. **Chemosphere**, v. 185, p. 518-528, 2017.

KAMARONZAMAN, M. F. F. et al. Biodiesel production from waste cooking oil using nickel doped onto eggshell catalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, part 1, p. 342–346, 2020.

KADU, B. S., CHIKATE, R. C. Improved adsorptive mineralization capacity of Fe–Ni sandwiched montmorillonite nanocomposites towards magenta dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 308-317, 2013.

KALE, A. E.; MANDAKE, M. B.; CHITODKAR, V. D. Removal of heavy metals using adsorption process-A review. **International Journal of Environmental Research and Development**, v. 4, p. 1–4. 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.

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.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.-H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.

KHATAEE, A.; KAYAN, B.; GHOLAMI, P.; KALDERIS, D.; AKAY, S. Sonocatalytic degradation of an anthraquinone dye using TiO₂-biochar nanocomposite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 120-128, 2017.

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, fev. 2020.

KHATRI, A; RANA, P. S. Visible light photocatalysis of methylene blue using cobalt substituted cubic NiO nanoparticles, **Bull. Mater. Sci.** (2019) 42:141, 1-11.

KIRKPATRICK, R.J., KALINICHEV, A.G., BOWERS, G.M., ÖZGÜR KONG, L.; ADIDHARMA, H. A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms. **Chem. Eng. J.**, v. 375, p. 112–122, 2019.

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. Elsevier BV.

KUMAR A, SINGH S, KHANUJA M. A comparative photocatalytic study of pure and acidetched template free graphitic C₃N₄ on different dyes: an investigation on the influence of surface modification. **Mater. Chem. Phys.** 2019.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrárias Ambientais**, V. 4 N. 2 Maio/Ago. Guarapuava - PR, 2008.

LACERDA, E. H. C.; **Modificação de argila bentonita com pentóxido de nióbio para remediação de efluentes têxteis**, Tese (Programa de Doutorado em Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 100fls, Ponta Grossa, 2020.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral–Organic Interactions. **Developments in Clay Science**, v. 5, p. 435-505, 2013.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral–Organic Interactions. In: Clay science, **Handbook of Clay Science, and Mineralogy of Clay Minerals**, v. 5, p. 435- 505, 2013.

LEE, S. M.; TIWARI, D.; Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview, **Applied Clay Science**, v.59–60, p. 84-102, 2013.

LI, G.; PARK, S.; RITTMANN, B. E. Degradation of reactive dyes in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 4, p. 884-893, 2012.

LI, M.; QIANG, Z.; PULGARIN, C.; KIWI, J. Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 83-89, 2016.

LIU, B., YANG, J., WANG, J., ZHAO, X., NAKATA, K., 2019. High sub-band gap response of TiO₂ nanorod arrays for visible photoelectrochemical water oxidation. **Appl. Surf. Sci.** 465, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.098>

LIU, D.; LI, Z.; LI, W. et al. Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous solution by soy protein hollow microspheres. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, p. 11036–11044, 2017.

LIU, Y.; HU, L.; TAN, B.; LI, J.; GOA, X. G.; HE, Y.; DU, X.; ZHANG, W.; WANG, W.; Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous solution onto composite dextran-chitosan macromolecule resin adsorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 738–746, 2019.

LONTIO FOMEKONG, R.; LAHEM, D.; DEBLIQUY, M.; DUPONT, V.; LAMBI NGOLUI, J.; DELCORTE, A. Co-precipitation synthesis by malonate route, structural characterization and gas sensing properties of Zn-doped NiO. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. 586-591, 2016.

MACHADO, M. C. P.; LANGBEHN, J. T.; OLIVEIRA, C. M.; CARGNIN M.; ELYSEU F.; Jr A. N.; FRIZON, T. E. A.; PETERSON, M. Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização, **Cerâmica**, v. 64, n. 370, 2018.

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.

MATTIOLI, M; GIARDINI, L; ROSELLI, C; DESIDERI, D. Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health. **Applied Clay Science**. v.119. p. 449-454. 2016.

MELLO, V.; F.; B.; J. GAMA, J.; FERREIRA, M.; BARAUNA, O.; S.; JUCÁ, J.; F.; T.; MOTTA SOBRINHO, M.; A. Estudo e caracterização de propriedades da argila esmectita na remoção de corantes têxteis. **Revista Matéria**, n. 18, p. 146, 2013.

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, mar. 2020. Elsevier BV

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, fev. 2020. Elsevier BV.

MIRANDA, E. S.; **Argila caulinita da região norte do brasil: caracterização e aplicação como adsorvente de compostos orgânicos (BTX) e oxiânions de cromo hexavalente**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) Belém-PA, 2014.

MISHRA, A.; MEHTA, A.; KAINTH, S.; BASU, S. Effect of different plasmonic metals on photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) by bentonite/M-TiO₂ nanocomposites under UV/visible light. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 144–153, 2018.

MITTAL, A.; TEOTIA, M.; SONI, R.K.; MITTAL, J. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. **Journal of Molecular Liquids**. v. 223, p. 376-387, 2016.

MITTAL, H. & KHANUJA, M. Optimization of the MoSe₂ 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**, 2019); 108109.

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, Issue 50, p. 27429-27444, oct. 2019. Elsevier BV.

MONTEIRO, M. K. S.; DE OLIVEIRA, V. R. L.; DOS SANTOS, F. K. G.; DE BARROS NETO, E. L.; DE LIMA LEITE, R. H.; AROUCHA, E. M. M.; DE OLIVEIRA SILVA, K. N. Synergistic effect of the sequential intercalation of three types of surfactants in the exfoliation degree of bentonite clay in films of cassava. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 770–780, 2018.

MORADI, M; VASSEGHIAN, Y; ARABZADE, H; KHANEGHAH, Amin M. Variouswastewaters treatment by sono-electrocoagulation process: a comprehensive review of operational parameters and future outlook. **Chemosphere**, [S.L.], v. 263, p. 128314- 128320, jan. 2021. Elsevier BV.

MOREIRA, F.C., BOAVENTURA, R.A.R., BRILLAS, E., VILAR, V.J.P., 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Appl. Catal. B Environ.** 202, 217–261.

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** 114, 330–339, 2015.

NASCIMENTO, N. F. C.; **Reologia de argilas bentoníticas do estado da paraíba aditivadas com MgO para uso em tintas base água**, Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 60fls, Campina Grande-PB, 2018.

NERIS, A. M. ARAUJO, D.; CAVALCANTE, Y.; FARIAS, A. A. F.; MOURA, K.F.; CUTRIN, A. A.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, v. 61, p. 323-327, 2015.

NETO, J. F. D.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G.A.;MENEZES, R.R. Processos de Adsorção de Corantes em Argilas Esmeclíticas: Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**.v.9, n.1, p.51-59. 2014.

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.

NICOLA, B. P.; **Complexos de níquel com ligante β -diimina heterogeneizados em argilas quimicamente modificadas: aplicação em reações de oligomerização de eteno**, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 117f, Porto Alegre, 2020.

NONES, J.; RIELLA, H.G.; TRENTIN A.G.; NONES, J.; **Appl. Clay Science**, 105-106, n.225, 2015.

NOURMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI, M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**. v. 191, p. 341– 348, 2012.

OKOYE, C.; OKEY-ONYESOLU, C.; D. C, C.; C. C, A. Adsorptive Removal of Bromophenol Blue Dye from Aqueous Solution using Acid Activated Clay. **International Journal of Scientific Research and Management**, v. 6, n. 3, p. 1-15, 2018.

OLIVEIRA, R. C. S. **Síntese da ferrita de zinco e óxido de zinco pelo método sol-gel proteico**, Dissertação (Mestrado em Energia: Eficiência energética), Universidade Federal do Espírito Santo, 84f, São Mateus-Es, 2017.

OLIVEIRA, J. A. et al. Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. **Applied Surface Science**, vol. 433, p. 879-886, 2018.

OLIVEIRA, L. G.; **Híbridos baseados em bentonitas modificadas com NiO aplicados na fotodegradação de corantes aniônicos**, Dissertação (mestrado em Química), Universidade Estadual da Paraíba, 96 fls, Campina Grande-PB, 2021.

OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; MILBEAU, C.L.; MULIER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANELA, M.; BUOSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**. V. 323, p. 558-666, 2017.

OLUTOYE, M. A.; HAMEED, B. H. A highly active clay-based catalyst for the synthesis of fatty acid methyl ester from waste cooking palm oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 57–62, 2013.

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.

PARÓDIA, A.; **Desenvolvimento de novos materiais a base de argilas pilarizadas contendo níquel e alumínio**, Mestrado (Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 89f, Natal-RN, 2021.

PATIL, S. P.; BETHI, B.; SONAWANE, G. H.; SHRIVASTAVA, V. S.; SONAWANE, S. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi₂O₃ - bentonite nanocomposites: A kinetic study. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 356–363, 2016.

PEREIRA, F. A. R.; SOUSA, K. S.; CAVALCANTI, G. R. S.; FRANÇA, D. B.; **Chemical Engineering**, v. 5(6), p. 5677–5687, 2017.

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.

PRADO, C. M. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. 82 fls., Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe. Sergipe, 2011.

QIAN, R., ZONG, H., SCHNEIDER, J., ZHOU, G., ZHAO, T., LI, Y., YANG, J., BAHNEMANN, D.W., PAN, J.H., 2018. Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. **Catal. Today**, 2018.

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; LUCENA, G. L.; OLIVEIRA, J. B. L.; GAMA, L. Synthesis of zinc oxide by microwave hydrothermal method for application to transesterification of soybean oil (biodiesel). **Materials Chemistry and Physics**, v. 185, p. 24-30, 2016.

RAMAN, C. D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 341-355, 2016/07/15/ 2016.

RAMESHBABU, R., KUMAR, N., KARTHIGEYAN, A., NEPPOLIAN, B. Visible light photocatalytic activities of ZnFe₂O₄/ZnO nanoparticles for the degradation of organic pollutants. **Materials Chemistry and Physics**, v. 181, p. 106-115, 2016.

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, jan. 2020. Elsevier BV.

RAUF, M.A.; M.A. MEETANI, S. HISAINDEE, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, **Desalination**. 276 (2011) 13–27.

REZAEI, M; A. HABIBI-YANGJEH, Simple and large scale refluxing method for

SÁ, F. P. **Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brillhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias**. Goiânia, 109p. Tese de Doutorado – Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, 2013.

RIBEIRO, G.; A.; C.; SILVA, D.; S.; A.; SANTOS, C.; C.; VIEIRA, A.; P.; BEZERRA, C.; W.; B.; B.; TANAKA, A.; A.; SANTANA, S.; A.; A. Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. **Polímeros**, 27, 16, 2017.

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, 2017.

RODRIGUES, M. V. F.; **Nanocompósitos Argila-Ioneno aplicados a remoção de petróleo e seus derivados em meio aquoso**, Dissertação, Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Federal do Maranhão, 84fls, São Luís - MA, 2017.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M.; RYTWO, G. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry**. v. 20, p. 9306-9321, 2010.

SALAHUDDIN, N. A.; EL-KEMERY, M.; IBRAHIM, E. M. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles via Precipitation Method: Effect of Annealing Temperature on Particle Size. **Nanoscience and Nanotechnology**, p. 82-88, 2015.

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.

SANTOS, S.; MARIA APARECIDA PEREIRA PIERANGELI, M.; A.; P.; IGNÁCIO, A.; R.; A.; SOUZA, C.; A. Teores de As, Cd e Pb em solos e sedimentos de áreas de garimpo de ouro nos municípios de Pontes e Lacerda e Nova Lacerda, Vale do Alto Guaporé, MT. **Revista Brasileira de Geografia Física**, 9, 1805, 2016.

SANTOS, T. C. **Avaliação da degradação fotoquímica de corante alimentício e lixiviação de corantes têxteis de fibras de algodão expostos a suor sintético por métodos cromatográficos**, Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 102 FLS, Araraquara-SP, 2013.

SCHIAVON, M. A; Mayrinck, C.; Raphael, E.; Ferrari, J. L.; Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado, **Revista Virtual de Química**, 2014, 6 (5), p.1185-1204.

SHARMA, R. K.; KUMAR, D.; GHOSE, R. Synthesis of nanocrystalline ZnO-NiO mixed metal oxide powder by homogeneous precipitation method. **Ceramics International**, v. 42, p.4090-4098, 2016.

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

SHEN W.; HE H.; ZHU J.; YUAN P.; FROST R. L. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal Colloid Interface Science**, v. 313, p. 268-73, 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, ago. 2020. Elsevier BV.

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**, 3.2, 26-35, 2008.

SILVA, MIRNA LUCIANO DE GOIS. **Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Piauí, Piauí. 2012.

SILVA, I. A.; SOUSA, F. K. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. C. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 371-377, 2014.

SILVA, W. J. C.; SILVA, M. R.; TAKASHIMA, K. preparation and characterization of ZnO/CuO semiconductor and photocatalytic activity on the decolorization of direct red 80 azo dye. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 60, n. 4, 2015.

SILVA, S. A. L. **Perovskitas SrSnO₃:Cu²⁺ impregnadas sobre suportes à base de SnO₂- ZrO₂ aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante**. Dissertação de Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SINGH, S.; KAUSHAL, A. Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from waste water: a review. **International Journal of Hydrology**, v. 1, n. 2, 2017.

SOARES, L.G., A.K. ALVES, Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica, (2013).

SOBRINHO, J. F. A. S. **Emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação fotocatalítica do azul de metileno**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes – UNIT, 61 f, Aracaju-SE, 2013.

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, set. 2016. Elsevier BV

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, set. 2011. Elsevier BV.

SONG, L.; JIANG, Q.; DU, P.; YANG, Y.; SIONG, J. A facile synthesis of novel ZnO
SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. Sao Paulo, SP: Edgard Blucher, v. 1, 1989.

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**. vol. 8, n. 2, 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, jul. 2019. Elsevier BV.

TAŞDEMİRCİ, 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, jan. 2020. Elsevier BV.

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.

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**, vol. 123, p. 504-510, 2018.

TKACZYK, A; MITROWSKA, K; POSYNIAK, A; **Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review**. Elsevier, Science of The Total Environment. v. 717, p. 1-19, 2020.

TIRELI, A.A. **Preparação de novos materiais a base de argila natural para aplicação como adsorventes na remediação ambiental**. 99 fls, Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

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, jun. 2020. Elsevier BV

TRAN H.N; YOUB S; CHAO. H. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 4. p.2671-2682. 2014.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, volume 308, 438-462, 2017.

UMMARTYOYIN, S.; BUNNAK, N.; MANUSPIYA, H. A comprehensive review on modified clay based composite for energy based materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 466-472, 2016.

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, maio 2017. Elsevier BV.

WANG, J. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of inexpensive and non-toxic $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nano-composites supported by montmorillonite and modified by graphene. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 114, p. 211-222, abr. 2018. Elsevier BV.

WANG, J. L.; ZHUANG, S. T.; LIU, Y. Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 374, p. 430–438, 2018.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, 2020.

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.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 209, 172-184, 2014.

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**. Vol. 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, jan. 2019. Elsevier BV.

YE, J.; LI, X.; HONG, J; FAN, Q. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 17-22, 2015.

YOSHIMOTO M. Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films. **Physical Review B**, vol. 95, n. 245301, 2017.

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, jan. 2020. Elsevier BV.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; & SUN, D. Magnetically separable NiO.6Fe₂.4O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, 258, 218, 2014.

ZHANG, L.; ZHANG, B.; WU, T.; SUN, D.; LI, Y. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 484, p.118–129, 2015.

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, maio 2020. Elsevier BV

ZHAO, Q.; CHOO, H.; BHATT, A.; BURNS, S. E.; BATE, B. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. **Applied Clay Science**. V142, p. 2-20, 2017.

ZHAO, Q.; CHOO, H.; BHATT, A.; BURNS, S. E.; BATE, B. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. **Applied Clay Science**. V142, p. 2-20, 2017.

ZHAO, Y.; ABDULLAYEV, E.; VASILIEV, A.; LVOV, Y. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. *Journal of Colloid and Interface Science*, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 406, p.121-129, 2013.

ZHOU, C. H. Overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 87-96, 2011.

ZHOU, L-C.; MENG, X-G;FU, J-W.; YANG, Y-C.; YANG, P.; MI, C. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan. **Applied Surface Science**. V. 292, p. 735-741, 2014.

ZHOU, Q.; YANG, N.; LI, Y.; REN, B.; DING, X.; BIAN, H.; YAO, X. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. **Global Ecology and Conservation**, v. 22, 2020.

ZHU, Q.; MOGGRIDGE, G. D.; D'AGOSTINO, C. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1223–1233, 2016.

ZHU, R., CHEN, Q., LIU, H., GE, F., ZHU, L., ZHU, J., HE, H. Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. **Applied Clay Science**, 88-89, 33-38, 2014.

ZHU, R.; ZHOU, Q.; ZHU, J.-X.; XI, Y.; HE, H. Organo-Clays As Sorbents of Hydrophobic Organic Contaminants: Sorptive Characteristics and Approaches to Enhancing Sorption Capacity. **Clay and Clay Minerals**, v. 63, n. 3, p. 199-221, 2015.

ZHU, T., ZHANG, L., LI, Z., WEI, G., XIN, Z., & LUO, B. (2019). 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**, 126585.

ZOUHIER, M; TANJI, K; NAVIO, J.A.; HIDALGO, M.C.; JARAMILLO-PÁEZ, C.;KHERBECHE, A. Preparation of ZnFe₂O₄/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, mar. 2020. Elsevier BV.

APÊNDICE A

1. Preparação do NiO e do ZnO puro

1.1 Preparação do NiO puro

Na primeira etapa, foram dissolvidos 3,11 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água destilada. Em seguida, foram agitados magneticamente, a 60°C durante 30 min. Logo após, uma solução de NH_4OH 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 5 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.

A Figura a seguir apresenta o esquema do procedimento experimental para síntese e obtenção do NiO puro.

Esquema experimental para a síntese e obtenção do NiO puro



1.2 Preparação do ZnO puro

Na primeira etapa, foram dissolvidos 2,92 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em 50 mL de água destilada. Em seguida, foram agitados magneticamente, a 60°C durante 30 min. Logo após, uma solução de NH_4OH 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 5 h.

Na última etapa, o gel 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 ZnO.

A Figura a seguir apresenta o esquema do procedimento experimental para síntese e obtenção do ZnO puro.

Esquema experimental para a síntese e obtenção do ZnO puro



APÊNDICE B

2. Preparação dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent

2.1 Híbrido NiO-Bent

Na primeira etapa das sínteses, foram utilizados 3,2g 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 ° C durante 30 min em um agitador magnético (SPLABOR/SP-161).

Na segunda etapa, foi dissolvidos 3,11g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água destilada, e adicionados lentamente à mistura (bentonita + água destilada), a qual foi agitada magneticamente, novamente, a 60 ° C durante 30 min. Em seguida, uma solução de NH_4OH 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 ° C durante 5h.

Na etapa final, o gel obtido foi separado por centrifugação, lavado com água destilada para remover os subprodutos que foram gerados durante o processo da reação, foi 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 os híbridos de NiO-Bent. Foi observado que após a etapa de calcinação, a cor da amostra sofreu alteração

A Figura a seguir apresenta o esquema do procedimento experimental da síntese do óxido de níquel suportado em bentonita.

Esquema experimental para a síntese e obtenção do híbrido NiO-Bent



2.2 Híbrido ZnO-Bent

Na primeira etapa das sínteses, foram utilizados 3,2g 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 ° C durante 30 min em um agitador magnético (SPLABOR/SP-161).

Na segunda etapa, foi dissolvido 2,92g de $Zn(NO_3)_2$ em 50 mL de água destilada, e adicionados lentamente à mistura (bentonita + água destilada), a qual foi agitada magneticamente, novamente, a 60 ° C durante 30 min. Em seguida, uma solução de NH_4OH 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 ° C durante 5h.

Na etapa final, o gel obtido foi separado por centrifugação, lavado com água destilada para remover os subprodutos que foram gerados durante o processo da reação, foi 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 os híbridos de ZnO-Bent. Foi observado que após a etapa de calcinação, a cor da amostra sofreu alteração.

A Figura a seguir apresenta o esquema do procedimento experimental da síntese do óxido de zinco suportado em bentonita.

Esquema experimental para a síntese e obtenção do híbrido ZnO-Bent.

