



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS  
SUPERÁCIDOS SÓLIDOS BASEADOS EM SÍLICA-ALUMINA  
SUPPORTADA COM SULFATO METÁLICO

JUCILENE LOPES AGUIAR SERRÃO PEREIRA

Manaus – AM

Outubro/2017

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS  
SUPERÁCIDOS SÓLIDOS BASEADOS EM SÍLICA-  
ALUMINA SUPOSTADA COM SULFATO METÁLICO

JUCILENE LOPES AGUIAR SERRÃO PEREIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais da Universidade de Federal do  
Amazonas como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO

Orientador

Manaus-AM

Outubro/2017

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P436p Pereira, Jucilene Lopes Aguiar Serrão  
Preparação e Caracterização de Sistemas Superácidos Sólidos Baseados em Sílica-Alumina Suportada com Sulfato Metálico / Jucilene Lopes Aguiar Serrão Pereira. 2017  
82 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Sulfato de níquel. 2. Metacaulinita. 3. Superácido. 4. Fotodegradação. 5. Azul de metileno. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

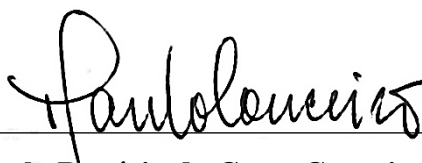
“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS  
SUPERÁCIDOS SÓLIDOS BASEADOS EM SÍLICA-ALUMINA  
SUPORTADA COM SULFATO METÁLICO”

Jucilene Lopes Aguiar Serrão Pereira

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em 30 de outubro de 2017, Manaus - AM

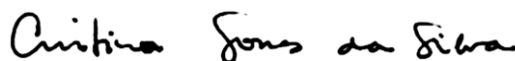
COMISSÃO EXAMINADORA



---

**Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro – Orientador**

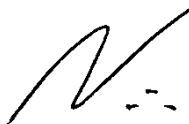
Universidade Federal do Amazonas - UFAM



---

**Profa. Dra. Cristina Gomes da Silva - Membro (PPGCEM)**

Universidade Federal do Amazonas - UFAM



---

**Prof. Dr. Renato Henriques de Souza - Membro externo (PPGQ)**

Universidade Federal do Amazonas – UFAM

Universidade Federal do Amazonas

Manaus, 30 de outubro de 2017

Dedico esse trabalho à minha mãe Maria Lucilene, ao meu pai Gilmar Serrão e sua esposa Sirley Lima, aos meus irmãos Yasmin Lima e Kaio Aguiar por todo amor, dedicação e confiança creditados a mim durante toda a minha vida. Minha eterna gratidão a vocês.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãos, avós, tios, tias, primos e primas por todo apoio, incentivo, compreensão, amor e torcida. Vocês sempre serão os responsáveis pelas minhas vitórias e conquistas. Obrigada por tudo.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, por ter me recebido, pela amizade construída e por estar sempre disposto a ajudar no que lhe for cabido.

Agradeço aos diversos amigos do Grupo de Pesquisa do Laboratório de Físico-Química, em especial à Isadora Ribeiro, Matheus Almeida, Rosane Bindá, Vera Imbiriba, e Xavier Nobre. Vocês tornaram os dias de UFAM mais suaves e alegres. Foi um prazer conhece-los!

Ao Laboratório de Materiais - LABMAT pelas análises de DRX, em especial ao Prof. Dr. Sergio Michielon por disponibilizar o equipamento e ao técnico do laboratório Miécio Melquiades pela realização das medidas.

Ao Laboratório de Infravermelho - LABIV da Central Analítica/CAM/UFAM pelas análises de espectroscopia de FTIR.

Ao Prof. Dr. Emmerson Costa do Laboratório de Óleos Vegetais e Derivados da UFPA, por ter me recebido na UFPA e pelas medidas de área superficial e termogravimetria.

Ao Laboratório de Nanomanipulação do Departamento de Física da UFPA pela realização da análise de MEV, em especial a técnica de laboratório Lia Souza.

Aos amigos que fiz na UFPA, Alex Oliveira e Willison Campos por serem tão hospitaleiros e por terem me ajudado a conseguir as análises de MEV e FRX. Muito obrigada!

Aos amigos da graduação: Bruno Oliveira, Fernanda Oliveira, Hítalo Viana, Joyce Kimberly, Lorena Belfort, Mauryane Braga, Ricardo Oliveira e Roberto Jordan.

Levarei a amizade e as lembranças do tempo de convivência diária para sempre no coração e na memória.

Aos amigos que fiz da época de PIBIC e que de alguma forma me acompanharam durante o mestrado, em especial à Rayanne Araújo, Cristiane Mota, Wanison Pessoa, Jocilândia e Relem Cativo.

Em especial, agradeço ao Henrique Alves por todo amor, cuidado, carinho e amizade. Por compartilhar momentos bons e ruins, por compartilhar planos e a vida. Por ser um dos meus incentivadores e ser minha fonte de inspiração em todos os momentos.

À FAPEAM pela bolsa concedida.

## RESUMO

Sulfatos metálicos quando utilizados para modificar sólidos ácidos tem conferido um aumento na acidez dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, apresentando constante de acidez de Hammett superior ao do ácido sulfúrico, sendo chamados de materiais superácidos. Por esse motivo, materiais superácidos têm sido desenvolvidos e utilizados em muitas reações catalíticas. Nesse trabalho o sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ) e metacaulinita obtida de solo caulinitico de Manaus – AM, foram utilizados para sintetizar materiais superácidos variando concentração de  $\text{NiSO}_4$  e temperatura de calcinação. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de análise química (FRX), termogravimetria (TGA), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção-desorção de  $\text{N}_2$  (método BET) e ainda a acidez dos materiais foram estudadas por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida. A atividade catalítica foi investigada por meio da fotodegradação do azul de metileno. Os resultados de caracterização mostraram que a adição de íons sulfatos na superfície da metacaulinita não altera a estrutura e morfologia do suporte catalítico. As bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis foram observadas em  $1445$  e  $1607\text{ cm}^{-1}$  e de Brønsted em aproximadamente  $1638\text{ cm}^{-1}$ . A amostra de metacaulinita apresentou 43,2% de degradação do azul de metileno, apresentando melhor desempenho entre todas as amostras testadas. Portanto, a caracterização dos materiais demonstrou que houve interação entre o sulfato de níquel e o suporte catalítico, resultando na obtenção dos materiais superácidos e ainda a adição de sulfato de níquel no suporte catalítico causou alguma modificação na acidez superficial da metacaulinita. Porém, os testes fotocatalíticos demonstraram que os materiais superácidos apresentaram pouca atividade catalítica para reações de fotodegradação do azul de metileno.

Palavras chaves: sulfato de níquel, metacaulinita, superácido, fotodegradação, azul de metileno.



## ABSTRACT

Metallic sulfates when used to modify acidic solids have conferred an increase in the acidity of the acidic sites of Lewis and Brønsted, presenting Hammett acidity constant superior to that of sulfuric acid, being called superacid materials. For this reason, superacid materials have been developed and used in many catalytic reactions. In this work the nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4$ ) and metakaolinite obtained from the kaolinite soil of Manaus - AM were used to synthesize superacid materials varying  $\text{NiSO}_4$  concentration and calcination temperature. The materials were characterized by chemical analysis (FRX), thermogravimetry (TGA), Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), adsorption-desorption of  $\text{N}_2$  (BET method) and still the acidity of the materials was studied by infrared spectroscopy technique of adsorbed pyridine. The catalytic activity was investigated by photodegradation of methylene blue. The characterization results showed that the addition of sulfate ions on the surface of metakaolinite did not alter the structure and morphology of the catalytic support. Bands relative to Lewis acid sites were observed at 1445 and 1607  $\text{cm}^{-1}$  and Brønsted at approximately 1638  $\text{cm}^{-1}$ . The metakaolinite sample showed a 43.2% degradation of methylene blue, presenting better performance among all samples tested. Therefore, the characterization of the materials showed that there was interaction between the nickel sulfate and the catalytic support, resulting in the obtaining of the superacid materials and also the addition of nickel sulfate in the catalytic support caused some modification in the surface acidity of metakaolinite. However, the catalytic tests showed that the superacid materials had little catalytic activity for methylene blue photodegradation reactions.

Keywords: nickel sulfate, metakaolinite, superacid, photodegradation, methylene blue.

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$Al_2O_3$  – Óxido de alumínio

$ASE_{BET}$  – Área superficial específica BET método

BET – Brunauer-Emmet-Teller

$C_0$  – Concentração inicial

DRX – Difração de raios X

$E_{gap}$  – Energia de Band Gap

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

$H_0$  – Constante de acidez de Hammett

$H_2SO_4$  – Ácido sulfúrico

$HCl$  – Ácido clorídrico

$HO\cdot$  – Radical hidroxila

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

$k_{app}$  – Constante de velocidade

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

$NiSO_4$  – Sulfato de níquel

NSH – Sulfato de níquel (II) hexahidratado

$SiO_2$  – Óxido de silício

$t_{1/2}$  – Tempo de meia vida

TFSA Terra Fina Seca ao Ar

TGA – Termogravimetria

TMP – Tamanho dos poros

UV – Ultravioleta

UV<sub>C</sub> – UltraVioleta C

VTP – Volume dos poros

$\alpha, \beta, \gamma$  – Ângulos internos da célula unitária

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação catalisada versus não catalisada. ....	23
Figura 2. Representação tridimensional da folha octaédrica de alumínio da caulinita (visão lateral) visualizada por meio do programa Mercury 3.8.....	27
Figura 3. Representação tridimensional da folha tetraédrica da caulinita (visão lateral) visualizada por meio do programa Mercury 3.8.....	27
Figura 4. Representação do empilhamento das camadas 1:1 da caulinita visualizada por meio do programa Mercury 3.8. ....	28
Figura 5. Processo de metacaulinização: eliminação de hidroxila estrutural (ANDRADE, 2009).....	29
Figura 6. Representação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis adaptada de Borba (2005). ....	30
Figura 7. Estrutura molecular do corante azul de metileno(GUO et al., 2017).....	33
Figura 8. Representação esquemática do mecanismo de oxidação e redução em fotocatalisadores adaptado de YANG e colaboradores (2017).....	34
Figura 9. Local de coleta no km 45 da estrada BR-174, no sentido Manaus/Boa Vista (esquerda). Procedimento de coleta de amostras de solo rico em caulinita (direita).....	35
Figura 10. Procedimento analítico do tratamento químico e térmico para obtenção de sílica-alumina a partir da fração fina de solo rico em caulinita. ....	36
Figura 11. Esquema do processo de obtenção dos materiais superácidos.....	37
Figura 12. Equipamento de Fluorescência de Raios X Shimadzu (modelo Ray Ny EDX-720).....	38
Figura 13. Analisador térmico simultâneo da Shumadzu (modelo DTG – 60H).....	39
Figura 14. Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR da Shimadzu (modelo Nicolet IS10). ....	39
Figura 15. Difratômetro de raios X da PANalytical (modelo XRD-empyrean) ....	40
Figura 16. Microscópio eletrônico de varredura da Tescan (modelo Vega3). ....	41
Figura 17. Equipamento de adsorção e desorção de nitrogênio da Quantachrome Instruments (modelo Autosord iQ).....	41
Figura 18. Processo de adsorção da molécula-prova de piridina na superfície dos sólidos superácidos. ....	42
Figura 19. Caixa fotocatalítica utilizada nos ensaios de fotodegradação do azul de metileno pelos materiais superácidos. ....	43

Figura 20. Espectrofotômetro de UV-vis da Thermo Scientific™ (modelo GENESYS 10S).....	44
Figura 21. Amostras de superácidos obtidas a partir da mistura de SFT e NSH, calcinadas a diferentes temperaturas. ....	45
Figura 22. Gráfico da variação da porcentagem de NiSO <sub>4</sub> em função do aumento da temperatura de calcinação das amostras de materiais superácidos.....	47
Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica, TGA/DTG, da amostra SFB.....	48
Figura 24. Curvas de TGA/DTG das amostras de NSH, SA05, SA10 e SA15.....	49
Figura 25. Espectros de FTIR das amostras SFB, SFH e SFT, respectivamente. ....	51
Figura 26. Espectros de FTIR das amostras NSH, SA104, SA105 e SA106, respectivamente. ....	53
Figura 27. Difrátogramas de raios X das amostras SFB, SFH e SFT, respectivamente. An – anatásio; Ct – caulinita; Qz - quartzo. ....	54
Figura 28. Difrátogramas de raios X das amostras SA10, SA104, SA105 e SA106, respectivamente. ....	56
Figura 29. Imagens de MEV das amostras SFB, SFH e SFT, respectivamente.....	57
Figura 30. Imagens de MEV das amostras: esquerda - AS05, AS10 e AS15 (não calcinadas) e direita - AS056, AS106 e AS156 (calcinadas a 600 °C), respectivamente. ....	59
Figura 31. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K das amostras SFB e SFT, respectivamente. ....	60
Figura 32. Reação da piridina com sítio ácido de Brønsted (a); Coordenação da Piridina com sítio ácido de Lewis (b). Adaptado de KONAN e colaboradores (2012).....	61
Figura 33. Espectros de FTIR após adsorção de piridina das amostras (a) SBF, SBH e SBT; (b) SA054, SA055 e SA056; (c) SA104, SA105 e SA106 e (d) SA154, SA155 e SA156. ....	62
Figura 34. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante azul de metileno na presença de luz (a) Fotólise; (b) SFT; (c) SA054; (d) SA104 e (e) SA154.....	64
Figura 35. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante azul de metileno na presença de luz: (a) SA055; (b) SA105; (c) SA155; (d) SA056; (e) SA106 e (f) SA156.....	65
Figura 36. Performance da degradação do corante azul de metileno frente a fotólise, amostras SFT e materiais superácidos calcinados a 400 500 e 600 °C, respectivamente. ....	66
Figura 37. Percentual de adsorção/degradação do azul de metileno frente a fotólise e amostras SFT e materiais superácidos calcinados 400, 500 e 600 °C, respectivamente.	67

Figura 38. Gráficos dos ajustes lineares para o modelo de reação de pseudo-primeira ordem de degradação do corante azul de metileno em função do tempo de exposição frente a fotólise e amostras SFT e de materiais superácidos calcinados a 400, 500 e 600 °C..... 69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação dos amostras codificadas em função da temperatura e composição dos materiais precursores.....	37
Tabela 2. Resultados das análises de FRX das amostras de materiais para SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> e NiO, expresso em porcentagens de massas.....	46
Tabela 3. Vibrações no IV-TF das amostras SFB e SFH, respectivamente. ....	52
Tabela 4. Minerais presentes nas amostras de caulinita e suas respectivas reflexões e planos cristalográficos. ....	55
Tabela 5. Resultados da análise de adsorção-desorção de N <sub>2</sub> a 77 K para as amostras SFB e SFT. ....	61
Tabela 6. Parâmetros cinéticos obtidos dos ajustes lineares do modelo cinético de reação de pseudo-primeira ordem de degradação do azul de metileno frente a fotólise e amostras SFT e de materiais superácidos calcinados a 400, 500 e 600 °C. ....	70

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	16
2. Objetivos .....	19
2.1 Geral .....	19
2.2 Específicos .....	19
3. Revisão bibliográfica .....	20
3.1 Definição de acidez.....	20
3.2 Superácidos.....	21
3.3 Superácidos Sólidos.....	22
3.4 Catálise .....	23
3.5 Suporte Catalítico .....	24
3.5.1 Caulinita – Fonte de Sílica e Alumina.....	26
3.5.2 Metacaulinita .....	28
3.6 Sulfatos Metálicos Suportado em Óxido Metálico.....	29
3.7 Medida de Acidez .....	31
3.8 Aplicação na Fotocatálise .....	32
4. Metodologia.....	35
4.1 Coleta de Amostras de Solo.....	35
4.2 Matéria-Prima (fração fina) .....	35
4.3 Preparação dos Superácidos Sólidos .....	36
4.4 Caracterização dos Materiais.....	38
4.4.1 Fluorescência de Raios X (FRX).....	38
4.4.2 Termogravimetria (TGA/DTA).....	38
4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	39
4.4.4 Difração de Raios X (DRX) .....	40
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	40



4.4.6 Fisissorção de Nitrogênio pelo Método de BET .....	41
4.5 Medidas de Acidez – Método da Piridina via FTIR .....	42
4.6 Testes Fotocatalíticos.....	42
5. Resultados e Discussão .....	45
5.1 Caracterização dos Materiais Superácidos .....	45
5.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX).....	45
5.1.2 Termogravimetria (TGA/DTG).....	48
5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ....	51
5.1.4 Difração de Raios X (DRX) .....	54
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	57
5.1.6 Fisissorção de Nitrogênio pelo método de BET .....	59
5.2 Medida de Acidez via Espectroscopia no Infravermelho de piridina adsorvida	61
5.3 Ensaio Fotocatalítico .....	63
6. Conclusão.....	72
7. Perspectivas de futuros trabalhos.....	74
8. Referências.....	75
9. ANEXOS .....	81

## 1. INTRODUÇÃO

Ácidos líquidos, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , são convencionalmente usados como catalisadores para reações homogêneas, tais como alquilação, isomerização e esterificação. Porém, esses ácidos apresentam problemas relacionados a corrosão, poluição, dificuldade de recuperação do catalisador e diminuição da seletividade do produto desejado. Dessa forma, devido a esses problemas suas aplicações industriais tornam-se limitadas (WANG *et al.*, 2007; YAMAGUCHI, 1990).

Portanto, há uma grande motivação para desenvolvimento de novos materiais catalíticos que possam substituir o uso dos ácidos líquidos tradicionais, minimizando ou anulando os problemas gerados pelo uso dos mesmos. Nesse sentido, a ampla aplicação de materiais superácidos tem despertado grande interesse em diversas áreas, especialmente na síntese orgânica, pois com a química dos superácidos a preparação de carbocátions estáveis em solução tornou-se possível, o que antes apenas era observado em fase gasosa. Além do mais, muitas reações com hidrocarbonetos tornaram-se extremamente simples com a utilização dos superácidos (NODA, 1996; WANG *et al.*, 2007).

Em 1927, o termo “superácidos” foi citado por J. B. Conant ao perceber que alguns ácidos são capazes de protonar determinadas bases fracas. Os superácidos são conhecidos por ter força ácida maior do que a do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 100 %. Essa propriedade confere à estes materiais muitas vantagens em relação aos ácidos tradicionais. Os superácidos também podem catalisar reações a temperaturas que são mais baixas do que as temperaturas dos processos catalisados por ácido sulfúrico (HARMER *et al.*, 2007).

Os superácidos sólidos apresentam algumas vantagens em comparação aos líquidos, tais como fácil separação da mistura reacional, o que permite operação contínua,

regeneração e reutilização do catalisador, alta seletividade e apresenta-se economicamente mais viável (JIANG *et al.*, 2008; PETCHMALA *et al.*, 2010). Além disso, os catalisadores superácidos sólidos podem oferecer outras vantagens, tais como baixa corrosão da reação e menos danos ambiental para a eliminação do catalisador utilizado (YANG *et al.*, 2003).

Dentre os diversos tipos de superácidos sintetizados, os preparados a base de sulfatos de metais suportados em óxidos de silício e alumínio,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , tem se destacado por apresentar alta seletividade para diversos tipos de reações, tais como hidratação, polimerização, alquilação, craqueamento e isomerização (ARATA e HINO, 1990).

Os sulfatos metálicos, quando utilizados para síntese de superácidos, têm contribuído diretamente no aumento da acidez superficial e atividade catalítica do suporte, pois normalmente ocorre um aumento na força ácida dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted-Lowry (SOHN, 2004; TANABE e HATTORI, 1976). Porém, as características e propriedades desses materiais são devidas as suas interações com o suporte (LISBOA, 2014).

Uma fonte alternativa de sílica e alumina para a produção de superácidos é a metacaulinita composta basicamente por esse óxidos com mais de 90 % em massa (LIMA e TOLEDO FILHO, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2004). A metacaulinita é um produto amorfo resultante do processo de desidroxilação da caulinita por meio de calcinação em temperaturas controladas. Geralmente, esses sólidos apresentam acidez superficial fazendo com que os mesmos desempenhem importante função em diversos processos (ZATTA, 2010), especialmente na catálise ácida onde podem ser utilizados como suportes catalíticos na síntese de superácidos.

O potencial dos superácidos de óxidos metálicos contendo íon sulfato para reações de isomerização seletiva tem estimulado a pesquisa no que tange a preparação, caracterização e a atividade catalítica desse tipo de material (MIAO *et al.*, 1996).

Mais recentemente, essa classe de catalisadores de superácidos vem sendo usada em outras aplicações, como a hidroliquefação de carvão, a descontaminação de poluentes radioativos e assim por diante, principalmente fortalecendo as salvaguardas ambientais (WU, LIAO, 2009). Nesse último caso, como novos materiais capazes de minimizar a contaminação de corpos de água decorrente dos descartes indevido de corantes orgânicos em ambientes aquáticos (XU *et al.*, 2017), por meio de fotocatalise que é um processo rápido e eficaz para a completa mineralização de contaminantes, através de espécies altamente oxidantes como radicais hidroxilas (LIBERATTI *et al.*, 2014).

Nesse contexto, o presente trabalho propôs sintetizar e caracterizar compostos superácidos baseados em sulfato de níquel suportados em óxidos de silício e alumínio ( $\text{SiO}_2 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ ), este obtido a partir de amostras de solo amazônico rico em caulinita. Além disso, testar esses materiais por meio de reações fotocatalíticas frente ao corante catiônico azul de metileno visando avaliar o seu desempenho no tratamento de efluentes.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Preparar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica de compostos superácidos a base de sulfatos de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ) suportados em óxido de silício e alumínio,  $\text{SiO}_2 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ , obtidos de amostras de solo rico em caulinita da região amazônica.

### 2.2 Específicos

- Obter os óxidos silício e alumínio,  $\text{SiO}_2 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ , a partir de calcinação de amostras de solo amazônico rica em caulinita (fonte de sílica e alumina);
- Preparar os superácidos a base de sulfato metálico ( $\text{NiSO}_4$ ) suportados em óxidos silício e alumínio,  $\text{SiO}_2 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ , em diferentes composições de massas e temperaturas de aquecimentos;
- Caracterizar as amostras dos materiais pelas técnicas analíticas: Fluorescência de Raios X (FRX); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Difração de Raios X (DRX), método do pó; Termogravimetria (TGA/DTA); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fisissorção de Nitrogênio utilizando BET.
- Caracterizar os sítios ácidos dos materiais obtidos por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida.
- Investigar a performance catalítica dos materiais via ensaios de fotodegradação com radiação artificial  $\text{UV}_C$  (UltraVioleta C de comprimento de onda de 253,7 nm) utilizando corante catiônico de azul de metileno.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Definição de acidez

O conceito de acidez nasceu para descrever propriedades fisiológicas, como sabor de alimentos e de bebidas. Após algum tempo, durante o desenvolvimento da química experimental, foi verificado que os ácidos minerais, tais como ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico, são de fundamental importância em transformações químicas (OLAH *et al.*, 2009).

Uma das mais antigas e conhecidas definições de acidez foi proposta por Arrhenius que elaborou a teoria da dissociação iônica em água. Com base em experiências de condutividade elétrica, Arrhenius definiu os ácidos como sendo substâncias que se dissociam em água fornecendo o íon hidrogênio, enquanto que as bases seriam aquelas que ao se dissociar fornecem um íon hidróxido (NODA, 1996).

Em 1923, Johannes N. Brønsted e Thomas M. Lowry apresentaram um novo conceito do comportamento de ácidos e bases. Eles propuseram que os ácidos são espécies capazes de doar prótons a outra substância, enquanto que uma base é uma substância capaz de receber um próton de qualquer outra substância (KOTZ, 2005).

A dissociação de um ácido HA em solventes S pode ser escrita como um equilíbrio ácido-base (NODA, 1996; OLAH *et al.*, 2009), conforme Equação 1:



Levando a formação de um novo ácido HS<sup>+</sup> e uma base A<sup>-</sup>, esses são chamados de par conjugado ácido-base. Assim, HA é o ácido conjugado da base A<sup>-</sup>, da mesma forma que HS<sup>+</sup> é o ácido conjugado da base S. Logo, o grau de ionização de um ácido depende da basicidade do solvente no qual ele está dissolvido (NODA, 1996; OLAH *et al.*, 2009).

Mas, para G. N. Lewis, o ácido é uma substância receptora de elétrons e a base é uma substância doadora de elétrons. Assim, ácidos de Lewis seriam moléculas ou íons

deficientes de elétrons, como o  $\text{BF}_3$  e carbocátions, enquanto as bases de Lewis seriam moléculas ou íons que tem pares de elétrons disponíveis, como éteres, aminas etc. Na definição de ácido-base de Lewis estão incluídos os ácidos de Brønsted (NODA, 1996).

### 3.2 Superácidos

Ácidos minerais, como os ácidos sulfúrico, nítrico, perclórico e fluorídrico, eram considerados os ácidos mais fortes existentes. Porém, com a descoberta de ácidos muito mais fortes – até  $10^{15}$  vezes – que o ácido sulfúrico essa visão mudou consideravelmente (NODA, 1996).

Em 1927, ao estudar a atividade de íon hidrogênio em solução ácida não aquosa, Connant e Hall observaram que o ácido sulfúrico e o ácido perclorídrico em ácido acético glacial eram capazes de protonar bases orgânicas fracas, como os aldeídos e cetonas, formando-se sais, e o mesmo não foi visualizado com estes ácidos em solução aquosa. Essas soluções foram chamadas de soluções superácidas. A alta acidez foi atribuída a ionização desses ácidos em ácido acético glacial, aumentando a concentração de  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ , que é uma espécie menos solvatada que o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  em solução aquosa, portanto, mais propensa a transferir o próton para uma base (NODA, 1996; OLAH *et al.*, 2009).

Posteriormente, Gillespie propôs uma definição arbitrária, mas amplamente aceita para superácidos, definindo-os como qualquer sistema ácido que seja mais forte que o ácido sulfúrico 100 %, ou seja, são compostos que possuem a constante de acidez de Hammett ( $H_0$ ) superior a  $-12$ . Ácido fluorossulfúrico e ácido trifluorometanossulfônico são exemplos de ácidos de Brønsted-Lowry que excedem a acidez do ácido sulfúrico com valores de  $H_0$  de  $-15,1$  e  $-14,1$ , respectivamente (OLAH *et al.*, 2009).

A definição de superácidos proposta por Gillespie refere-se apenas aos ácidos de Brønsted-Lowry. Para ácidos de Lewis, a definição foi estendida, sendo considerados superácidos de Lewis aqueles mais fortes que cloretos de alumínio (BORBA, 2005).

Nakamura e colaboradores (2010), relatam a utilização de superácidos para catalisar reações de acilação de Friedel-Crafts de anisol com anidrido ftálico. O catalisador utilizado foi um superácido sólido de zircônia sulfatada. Na obtenção do catalisador superácido, a zircônia foi tratada com íon sulfato expondo o dióxido de zircônio ao ácido sulfúrico. Por meio das reações observou-se que a temperatura de reação e a quantidade de catalisador são parâmetros importantes para as reações de acilação de Friedel-Crafts de anisol com anidrido ftálico.

Já Mihail e Zoran (2011), utilizaram superácidos para catalisar a polimerização do óleo de soja. As reações foram catalisadas por superácidos tais como ácido tetrafluorobórico e ácido triflico.

### **3.3 Superácidos Sólidos**

Catalisadores sólidos são de grande importância para a indústria química, devido ao seu enorme potencial de aplicação, especificamente na indústria de refino de petróleo (ENRÍQUEZ *et al.*, 2013). Com isso, durante as últimas décadas, há uma forte tendência em tornar diversos processos industriais homogêneos em processos heterogêneos, isso se deve a maior facilidade operacional, maior intervalo de temperatura, menor esforço na separação de produtos dos catalisadores sólidos, além de maior seletividade (ABID *et al.*, 2007; MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Assim sendo, os superácidos sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido à maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação dos catalisadores, enquanto que as reações catalisadas em meio líquido tornam-se um



problema ambiental envolvendo elevados custos para o seu tratamento (CHEN *et al.*, 2011; MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Em virtude dessas excelentes características, os catalisadores superácidos sólidos têm sido testados em muitas reações químicas, dentre as quais pode-se destacar trabalhos como o desenvolvido por Furuta (2004), que avaliou o desempenho de alguns superácidos na produção de biodiesel e obteve conversões acima de 90 % para as reações de esterificações.

Zhao e colaboradores (2014), prepararam um sólido superácido com  $\text{TiO}_2$  suportado em grafita esfoliada utilizado na síntese de acetal benzaldeído glicol a partir da mistura de glicol e benzaldeído. Os resultados demonstram conversão de cerca de 98,8 % de acetal benzaldeído glicol.

### 3.4 Catálise

Catálise é o fenômeno pelo qual as reações químicas são aceleradas por meio do uso de um catalisador para aumentar sua cinética, a partir da diminuição da energia de ativação necessária para que os reagentes sejam transformados em produtos, conforme Figura 1 (SHRIVER e ATKINS, 2003).

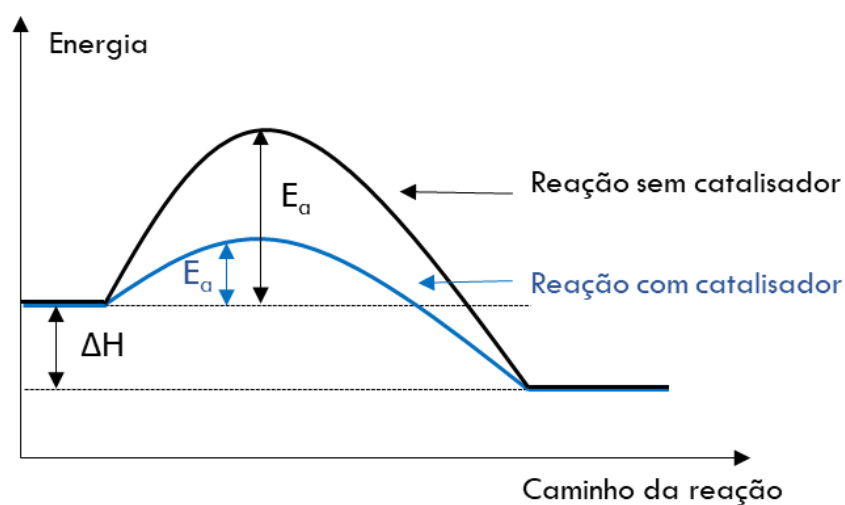


Figura 1. Reação catalisada versus não catalisada.

Assim, a reação catalisada fornece um caminho alternativo por intermédio de interações químicas ou físicas entre os reagentes e o catalisador, essas interações acontecem de forma exotérmica, ou seja, com liberação de energia fazendo com que a energia do sistema seja diminuída e a reação seja mais favorecida e ocorra em um menor tempo (CHORENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

De acordo com as fases geradas em um meio reacional, existem dois tipos de catálise, a homogênea e a heterogênea (CORNILS e HERRMANN, 2003). Na catálise em meio homogêneo, tanto o catalisador quanto os reagentes estão em uma mesma fase, podendo ocorrer em sistemas com fases gasosas (gás-gás) ou em fases líquidas (líquido-líquido). E na catálise heterogênea, reagentes e catalisador estão em fases distintas. Os sistemas mais comuns são entre gás e sólido (gás-sólido) e entre o líquido e sólido (líquido- sólido) (LISBOA, 2014).

Os processos catalíticos estão presentes nos mais variados ramos da indústria química, assim sendo o estudo e o desenvolvimento de catalisadores são de extrema importância, pois esses materiais podem viabilizar a redução dos custos inerentes ao tempo de produção e obtenção de maiores rendimentos em uma reação (CORNILS e HERRMANN, 2003).

### **3.5 Suporte Catalítico**

Os suportes catalíticos apresentam papel essencial no desempenho do catalisador, uma vez que são materiais que compõem a maior parte dos catalisadores, servindo como suporte ou ligante do constituinte ativo. A principal função do suporte é servir de base ou estrutura para o componente ativo, possuindo alta área superficial específica e porosidade (PINTO, 2015).

Adicionalmente a esta função, pode-se destacar outras características desejáveis ao suporte catalítico que são:

- produzir maior área exposta para o agente ativo, aumentando, dessa forma, a atividade catalítica quando o agente ativo possui baixa área superficial, ou produzir igual área e atividade com menos material;
- aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros, evitando assim a sua sinterização e consequente diminuição ou perda de atividade;
- complexar quimicamente o suporte com a fase ativa, obtendo maior atividade por unidade de área;
- aumentar a atividade catalítica pelo aumento da acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso;
- proteger o catalisador de venenos<sup>1</sup>, em alguns casos o suporte, devido à sua grande superfície, adsorve preferencialmente venenos que iriam desativar o constituinte ativo.
- dissipar o calor nas reações que, por serem fortemente exotérmicas, sintetizariam o constituinte ativo ou alterariam a cinética da reação e a seletividade (CIOLA, 1981).

Dessa forma, o suporte pode afetar o tempo de vida, a seletividade, sensibilidade ao envenenamento, entre outras propriedades do catalisador (BAGHERI *et al.*, 2014). Pinto (2015) relata que em alguns casos, a interação entre o suporte e o material ativo (superácido) pode resultar na formação de compostos superficiais ou complexos que podem ter efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio componente ativo.

Segundo Bagheri e colaboradores (2014) e Diaz e colaboradores (2016) os materiais mais utilizados como suporte catalíticos são as aluminas, zeólitas, nanofibras

---

<sup>1</sup> Substância que anula o efeito do catalisador.

de carbono, carvão ativado e óxidos metálicos, como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  e ainda a sílica-alumina.

Assim, a metacaulinita, material rico em sílica-alumina, pode ser obtida de argilas naturais, que geralmente são misturas de minerais aluminossilicatos podendo ser utilizadas como suporte catalítico (SAN NICOLAS *et al.*, 2013; SOHN *et al.*, 2002).

### 3.5.1 Caulinita – Fonte de Sílica e Alumina

Nos solos que são desenvolvidos sob condições tropicais úmidas, o tipo mais comum de argila que pode ser encontrado é o caulim, que têm como principal mineral da fração argila a caulinita. O caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, de cor branca ou quase branca (MAIA *et al.*, 2007). A formação desse mineral é favorecida por condições de intenso intemperismo químico e de decomposição dos minerais feldspáticos (Equação (2)), principalmente cátions de caráter básico ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) e sílica (FREITAS, 2013).



A caulinita é um argilomineral (tipo 1:1) constituída por camadas formadas pela união de duas estruturas diferentes, por uma camada tetraédrica de silício e oxigênio ( $\text{SiO}_4$ ) e uma camada octaédrica de alumínio [ $\text{Al}(\text{OH})_6$ ] (TANG *et al.*, 2017a; ZATTA, 2010). A camada octaédrica é constituída por cátions de alumínio localizado no centro do octaedro e ao redor deste centro estão átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila. Quando os octaédricos compartilham dois átomos de oxigênio entre si formam a camada octaédrica (Figura 2).

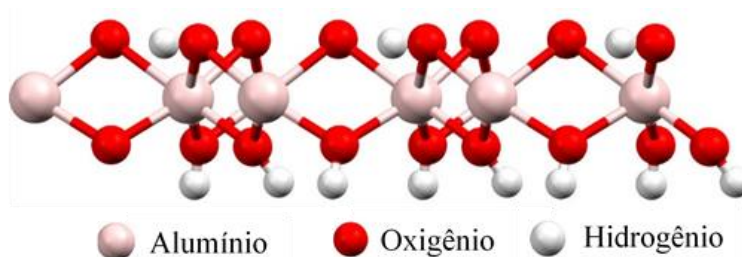


Figura 2. Representação tridimensional da folha octaédrica de alumínio da caulinita (visão lateral) visualizada por meio do programa Mercury 3.8. <sup>2</sup>

Enquanto que a camada tetraédrica é formada por quatro átomos de oxigênio ligados covalentemente ao cátion de  $\text{Si}^{4+}$  que se encontra no centro do tetraedro. Estes tetraedros conectam-se de tal forma que três átomos oxigênicos de cada tetraedro são compartilhados com o átomo Si de três tetraedros vizinhos, fazendo com que a base dos tetraedros compartilhados estejam em um mesmo plano, resultando em um oxigênio livre na posição apical (ABBASI et al., 2016).

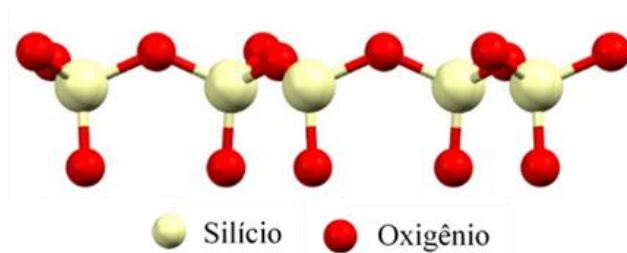


Figura 3. Representação tridimensional da folha tetraédrica da caulinita (visão lateral) visualizada por meio do programa Mercury 3.8.

O átomo de oxigênio livre da folha tetraédrica favorece a condensação entre as camadas tetraédrica e octaédrica. Assim, a união das duas camadas é feita pelo oxigênio livre apical do tetraedro que liga-se diretamente ao alumínio octaédrico, como pode ser visualizado na Figura 4.

<sup>2</sup> <https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/downloads/>

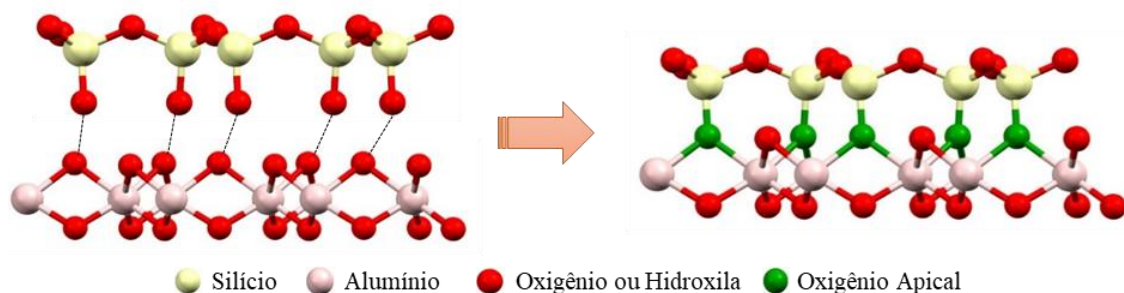


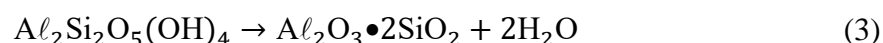
Figura 4. Representação do empilhamento das camadas 1:1 da caulinita visualizada por meio do programa Mercury 3.8.

A caulinita estequiométrica possui fórmula estrutural  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , ou seja, em termos de teores de óxidos tem-se 46,54 % de  $\text{SiO}_2$ , 39,50 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96 % de  $\text{H}_2\text{O}$ . O sistema cristalino da caulinita é triclínico, grupo espacial  $P1$  e parâmetros de rede  $a = 0,51554$  nm,  $b = 0,89448$  nm e  $c = 0,74048$  nm,  $\alpha = 91,700^\circ$ ,  $\beta = 104,862^\circ$  e  $\gamma = 89,822^\circ$  (MELO, 2009).

A razão Si e Al da caulinita a torna excelente precursor de baixo custo para compor a estrutura de superácidos sólidos a base dos óxidos de Si e Al. Entretanto, a caulinita necessita ser convertida em metacaulinita antes de iniciar o processo de síntese.

### 3.5.2 Metacaulinita

Ao ser submetida a tratamentos térmicos a caulinita pode sofrer alterações em suas propriedades físicas e químicas. Quando a caulinita é submetida a calcinação obtém-se como resultado a metacaulinita que é um produto amorfo rico em sílica-alumina (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Este processo, chamado de metacaulinização, é representado Equação (3):



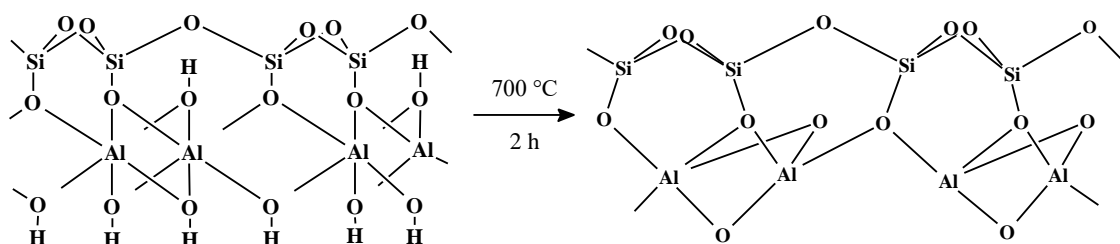


Figura 5. Processo de metacaulinização: eliminação de hidroxila estrutural (ANDRADE, 2009).

A conversão de caulinita em metacaulinita, com perda da água estrutural, ocorre a partir de aproximadamente 500 °C, e o grau de amorfização depende da taxa de aquecimento, da temperatura de queima, do tempo de residência e da composição química do caulim (SABIR *et al.*, 2001). O processo de transformação ocorre em duas etapas. A primeira é a remoção da água estrutural, causando o colapso da estrutura da caulinita. A segunda é recombinação da alumina e da sílica para formar a estrutura amorfa da metacaulinita (PTÁCEK *et al.*, 2010).

### 3.6 Sulfatos Metálicos Suportado em Óxido Metálico

Sólidos ácidos modificados com sulfatos metálicos têm sido desenvolvidos e utilizados em muitas reações catalíticas, pois verificou-se que a adição desses sulfatos, aumentam consideravelmente a acidez superficial e a atividade catalítica dos suportes (ALBUQUERQUE, 2015; SOHN, 2004).

No entanto, devido a interação com o suporte, as propriedades estruturais e físico-químicas dos sulfatos metálicos suportados são distintas em comparação com sulfato metálico puro. Dessa forma, os sulfatos metálicos apresentam grande quantidade de sítios ácidos de força moderada a forte em sua superfície quando são submetidos ao processo de calcinação (SOHN, 2004; TANABE *et al.*, 1989).

A característica de superacidez de materiais suportados com os sulfatos metálicos é atribuída ao aumento de acidez nos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, devido ao efeito indutivo exercido pelo sulfato sobre o cátion metálico, fazendo com que exista

deficiência em elétrons (BORBA, 2005). Logo, o metal adquire maior afinidade em receber um par de elétrons, o que gera o aumento da força dos sítios ácidos de Lewis que por sua vez leva ao aumento da força dos sítios ácidos de Brønsted (BORBA, 2005; TANABE *et al.*, 1989), como mostrado abaixo:

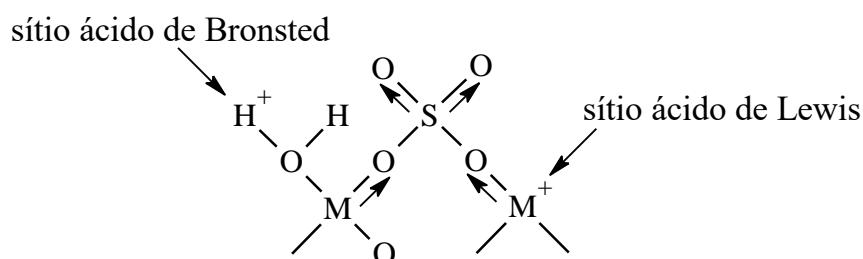


Figura 6. Representação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis adaptada de Borba (2005).

Sohn e colaboradores (2002), prepararam catalisadores de  $\text{NiSO}_4/\text{SiO}_2 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando o método de impregnação aquosa e observaram que a alta atividade catalítica apresentada está relacionada com o aumento da acidez devida à adição de  $\text{NiSO}_4$ .

Sohn e Park (1998), estudaram um catalisador de sulfato de ferro suportado em zircônia. Os resultados mostraram que o catalisador contendo 6 % de sulfato de ferro apresentou melhor interação com o suporte e por meio da técnica de quimissorção de amônia em FTIR observaram o aparecimento de bandas em  $1448$  e  $1610 \text{ cm}^{-1}$  que são referentes a interação do íon amônio com os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, respectivamente, presente na superfície da amostra.

Shon e colaboradores (2004) estudaram em detalhe a atividade catalítica e as propriedades ácidas de sulfatos metálicos de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CoSO}_4$  e  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  suportados em  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ . A maioria dos catalisadores mostraram atividade catalítica máxima quando calcinado a temperatura de  $600 \text{ C}$  (SOHN, 2004).



### 3.7 Medida de Acidez

A acidez em sólidos pode ser considerada em termos das teorias de Brønsted, na qual o ácido é um doador de prótons e de Lewis, cujo ácido é uma espécie capaz de acomodar elétrons em seus orbitais vazios (CID e PECCHI, 1985).

Esta característica pode ser encontrada, por exemplo, em materiais formados pela presença de metais de transição que apresentam orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons. Estes orbitais incompletos ou coordenativamente insaturados, podem ser definidos como sendo os sítios ácidos de Lewis. Desta forma, quando ocorre uma reação catalítica na superfície de um sólido ácido está se dá por através da interação ácido-base por meio da transferência de um próton ou pela transferência de um par de elétrons e formação de uma ligação coordenada (CORMA, 1997; SANTOS, 2014).

A acidez de um sólido pode ser estimada pelo método dos indicadores de Hammett, a partir do grau de protonação de uma base fraca em meio a um solvente inerte. Essa conversão é verificada quando um indicador de Hammett (B) ao ser adsorvido na superfície do sólido tem a sua cor alterada da sua forma básica para a ácida (BH<sup>+</sup>) e o valor da função  $H_0$  na superfície do sólido é igual ou inferior ao valor do  $pK_a$  do indicador (LISBOA, 2014). A acidez pode ser representada pela função de Hammett de acordo com a Equação 4.

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (4)$$

No entanto, não há uma técnica universal aceita para se determinar a força ácida dos sólidos e os resultados dependem do método empregado. Dentre as diversas técnicas existentes, a adsorção de bases (moléculas-prova) é uma das mais utilizadas para se caracterizar a distribuição dos sítios ácidos nos sólidos, juntamente com a espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise por termogravimetria (TG), calorimetria e dessorção por temperatura programada (TPD) (ALBUQUERQUE, 2015).

Diversos trabalhos utilizando moléculas-prova podem ser encontrados na literatura e, dentre as bases estudadas, pode-se citar a amônia ( $\text{NH}_3$ ), a piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), a 2,6-lutidina ou 2,6-dimetilpiridina ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ), a 2,4,6-colidina ou 2,4,6-trimetilpiridina ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ ), o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), as nitrilas, dentre outras (BORGES, 2011).

Assim, o estudo de acidez baseado em moléculas-prova tem se mostrado uma importante ferramenta para se determinar a natureza e o número de sítios ácidos em catalisadores sólidos (BORGES, 2011).

### **3.8 Aplicação na Fotocatálise**

Nas últimas décadas, o descarte indevido de corantes têxteis tornou-se uma das principais fontes de poluição aquática (YANG *et al.*, 2016). A presença desses contaminantes em águas tem gerado grande preocupação ambiental, pois além de serem fontes de poluição visual muitos deles também são tóxicos, cancerígenos, mutanogênicos e tetranogênicos, (CHIANG; LIN, 2013) podendo prejudicar a vida aquática e assim indiretamente afetar a saúde humana por meio da cadeia alimentar, dessa forma causando sérios danos ao meio ambiente (AHMED e DHEDAN, 2012).

Dentre os corantes, o azul de metileno (Figura 7) é um dos corantes mais utilizados no meio industrial possuindo uma ampla variedade de aplicações, sendo utilizado na fabricação de couro, papel, lã, plástico e na indústria têxtil, o que leva a um consumo de volume de água substancial. Embora não seja um corante letal, quando em grande proporção pode causar alguns efeitos colaterais na saúde humana, como náuseas, vômitos, transpiração profunda, dificuldade na respiração, queimadura nos olhos e forte dor de cabeça (OLIVEIRA *et al.*, 2013; ZHANG; LI; YANG, 2017).

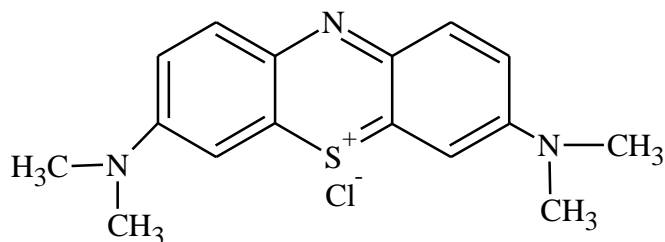


Figura 7. Estrutura molecular do corante azul de metileno (GUO *et al.*, 2017).

O azul de metileno é classificado como um corante catiônico que apresenta uma banda principal na região do visível, com o máximo de absorção de 664 nm e um pequeno ombro em 615 nm, referente ao dímero do corante, e duas bandas na região ultravioleta (UV) em 245 e 292 nm. O sistema de conjugação entre os dois anéis aromáticos substituídos pela dimetilamina através do enxofre e nitrogênio é responsável pela absorvância em 664 nm (VAIANO *et al.*, 2015).

Quando em ambiente aquático, os corantes, como o azul de metileno, sofrem ação natural por diversos fatores, dentre eles destaca-se, principalmente, a ação da radiação eletromagnética solar, acarretando na degradação da cadeia carbônica em derivados de menor massa molecular, os chamados intermediários (NOBRE, 2016).

Por se tratar de uma técnica rápida e eficaz na degradação de moléculas orgânicas, desde a década de 1970 o emprego de catalisadores no processo de fotodegradação vem aumentando e tem sido de fundamental importância para a mineralização de contaminantes em H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e outros compostos inorgânicos não tóxicos (LIBERATTI *et al.*, 2014; SHI-QIAN *et al.*, 2014).

O princípio dos processos fotocatalíticos envolve a irradiação de um semicondutor com energia eletromagnética de comprimento de onda adequado, ou seja, luz, solar ou artificial, com uma energia suficiente para vencer o espaçamento entre as bandas de valência e condução, também chamado de *band gap*. O processo de irradiação resulta em pares de elétrons livre e buracos ( $e^-/h^+$ ), os quais, promovem a oxidação ou redução de moléculas alvo. Esses pares ( $e^-/h^+$ ), também podem gerar radicais HO• que

são poderosos agentes oxidante (PHALTANE *et al.*, 2017). Para exemplificar o processo está representado esquematicamente na Figura 8.

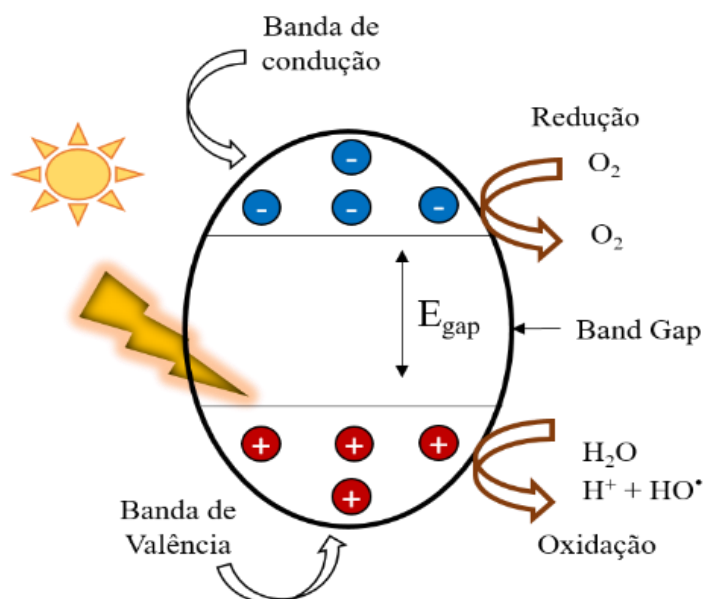


Figura 8. Representação esquemática do mecanismo de oxidação e redução em fotocatalisadores adaptado de YANG e colaboradores (2017).

Geralmente, os materiais utilizados em processos de fotodegradação são óxidos metálicos como AgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> e ZnO ou combinados (Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, AgZnO, CaMoO<sub>4</sub> e CuTiO<sub>2</sub>), esses são classificados como óxidos semicondutores. Dentre esses materiais, o fotocatalisador mais utilizado é o TiO<sub>2</sub> (fase de anatásio, rutilo ou broquita) por apresentar alta estabilidade química, superhidrofilicidade, grande poder oxidativo frente à poluentes orgânicos, baixa toxicidade e baixo custo em relação aos demais (DENG *et al.*, 2017; NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Coleta de Amostras de Solo

Amostras de solo, rica em caulinita, foram coletadas nas proximidades do Igarapé Cabeça Branca (Figura 9), no km 45 da BR-174, no sentido Manaus/AM – Boa Vista/RR, de coordenadas geográficas: 2° 35' 8,3" S e 60° 1' 51,4" O.



Figura 9. Local de coleta no km 45 da estrada BR-174, no sentido Manaus/Boa Vista (esquerda). Procedimento de coleta de amostras de solo rico em caulinita (direita).

As amostras coletadas foram identificadas e acondicionadas em sacos plásticos. No laboratório, as amostras foram desagregadas manualmente e deixadas em repouso por 48 h a temperatura ambiente, essas foram denominadas como Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

### 4.2 Matéria-Prima (fração fina)

Para a obtenção da fração fina, as amostras de TFSA foram submetidas ao processo de peneiramento em peneira de malha de 0,065 mm de diâmetro. A fração contendo partículas de maior dimensão,  $\phi > 0,065$  mm, foi descartada e a fração de partículas de menor dimensão (fração fina; denominada de SFB),  $\phi < 0,065$  mm, foram utilizadas como matéria-prima, objeto deste trabalho.

A amostra de SFB foi tratada quimicamente com  $\text{HCl}$  visando remover impurezas, como óxidos de ferro. O procedimento consistiu em misturar a amostra SFB

com uma solução de HCl a 50 % (V/V) na proporção 1:4 (m/V) sob aquecimento a 80 °C por 4 h. Em seguida, a mistura foi filtrada e a fração retida (resíduo sólido) foi lavada repetidas vezes com água destilada até  $pH \sim 7$ . E então, o resíduo foi seco em estufa a 80 °C por 24 h, esse material foi denominado de SFH.

Após o tratamento químico, as amostras foram aquecidas em forno mufla até 700 °C por 2 h, para garantir a total conversão da caulinita em metacaulinita, seguida de arrefecimento em dessecador (Figura 10). Por conseguinte, esse material foi denominado de SFT.

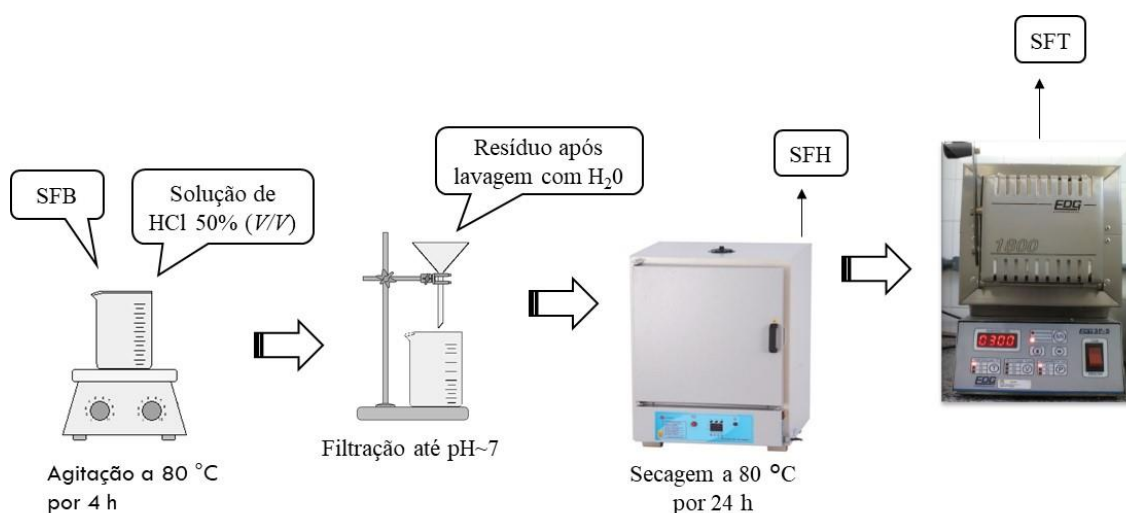


Figura 10. Procedimento analítico do tratamento químico e térmico para obtenção de sílica-alumina a partir da fração fina de solo rico em caulinita.

### 4.3 Preparação dos Superácidos Sólidos

Os compostos superácidos foram preparados mediante a mistura de sulfato de níquel (II) hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica e > 98 %; denominado de NSH) e sílica-alumina obtida pela metacaulinização na proporção de 5, 10 e 15 % m/m.

Cada mistura foi mantida sob constante agitação para homogeneização, seguida de evaporação de água até completa secura.

Por fim, as misturas foram calcinadas em ar a temperatura de 600 °C por 1,5 h para ativação térmica (Figura 11). As amostras foram codificadas conforme mostrada na Tabela 1.

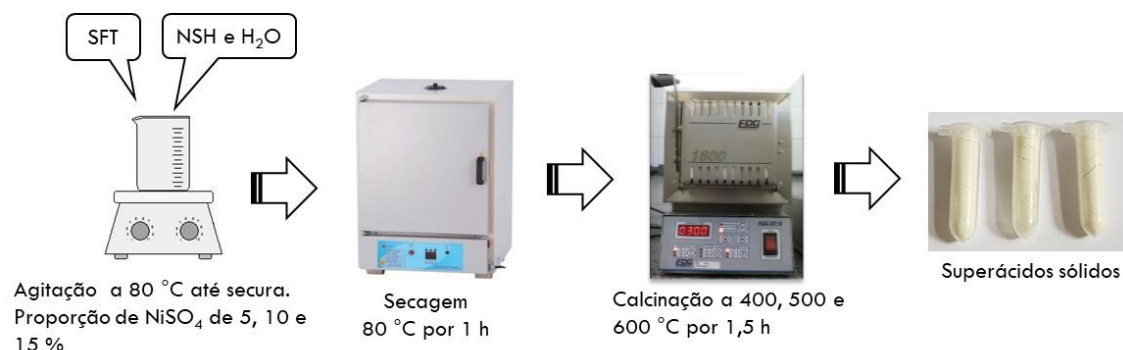


Figura 11. Esquema do processo de obtenção dos materiais superácidos.

As amostras resultantes da síntese dos materiais superácidos foram codificadas, conforme exemplo abaixo para a amostra de código:

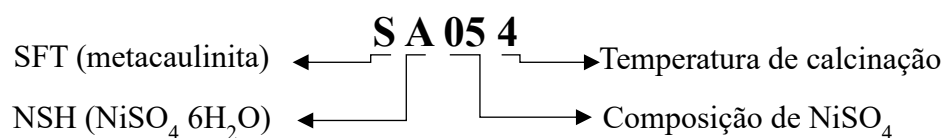


Tabela 1. Relação dos amostras codificadas em função da temperatura e composição dos materiais precursores.

Código da Amostra	Temperatura/°C	Composição m/m, %	
		SFT	NiSO <sub>4</sub>
SA054	400	95	5
SA104	400	90	10
SA154	400	85	15
SA055	500	95	5
SA105	500	90	10
SA155	500	85	15
SA056	600	95	5
SA106	600	90	10
SA156	600	85	15

## 4.4 Caracterização dos Materiais

### 4.4.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

Essa técnica foi usada para quantificar os teores de Al, Ni e Si nos materiais superácidos. As medidas das amostras em pó foram realizadas em um equipamento de Fluorescência de Raios X da Shimadzu (modelo Ray Ny EDX-720; Figura 12), operando com tubo de ródio com energia na faixa de 0 a 50 keV, do Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC), da Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará.



Figura 12. Equipamento de Fluorescência de Raios X Shimadzu (modelo Ray Ny EDX-720).

### 4.4.2 Termogravimetria (TGA/DTA)

As curvas de de análise térmica foram utilizadas para verificar o perfil térmico de decomposição das amostras. As amostras dos materiais foram submetidas ao aquecimento da temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 10 mL min<sup>-1</sup> em um termoanalisador simultâneo TG/DTA da Shimadzu (modelo DTG-60H; Figura 13), do Laboratório de Óleos Vegetais, da Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará. Foram usados aproximadamente 10 mg de cada amostra em cadinho de alumina.





Figura 13. Analisador térmico simultâneo da Shimadzu (modelo DTG – 60H).

#### 4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar os grupos funcionais nas amostras de materiais superácidos. Os espectros na região de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Thermo Electron (modelo Nicolet IS10; Figura 14), do Laboratório de Infravermelho (LABIV), da Central Analítica, do Centro de Apoio Multidisciplinar, da Universidade Federal do Amazonas, na faixa espectral de  $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  e 32 scans, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Cada amostra foi misturada com brometo de potássio (KBr) na proporção (1:100) e prensada em disco a 80 kN por 2 min.



Figura 14. Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR da Shimadzu (modelo Nicolet IS10).

#### 4.4.4 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X, método de pó, foi utilizada para caracterizar as fases cristalinas presentes nos materiais superácidos. Os dados das amostras foram registrados em um difratômetro da PANalytical (modelo XRD-empyrean, Figura 15), do Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física, do Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Amazonas, operando com corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, equipado com tubo de cobre,  $K\alpha = 0,15418$  nm, na faixa de varredura entre 10 a  $80^\circ/2\theta$  com velocidade de  $0,02^\circ/\text{min}^{-1}$ . O silício (Si) foi usado como padrão interno.



Figura 15. Difratômetro de raios X da PANalytical (modelo XRD-empyrean) .

#### 4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de se avaliar a morfologia dos materiais superácidos , microimagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da Tescan (modelo Vega3; Figura 16) do Laboratório de Nanomanipulação do Departamento de Física, da Universidade Federal do Pará, operando com aceleração de 15-30 kV e 40 pA. As amostras foram recobertas com fina camada de ouro por sublimação para melhorar a condutividade das mesmas.

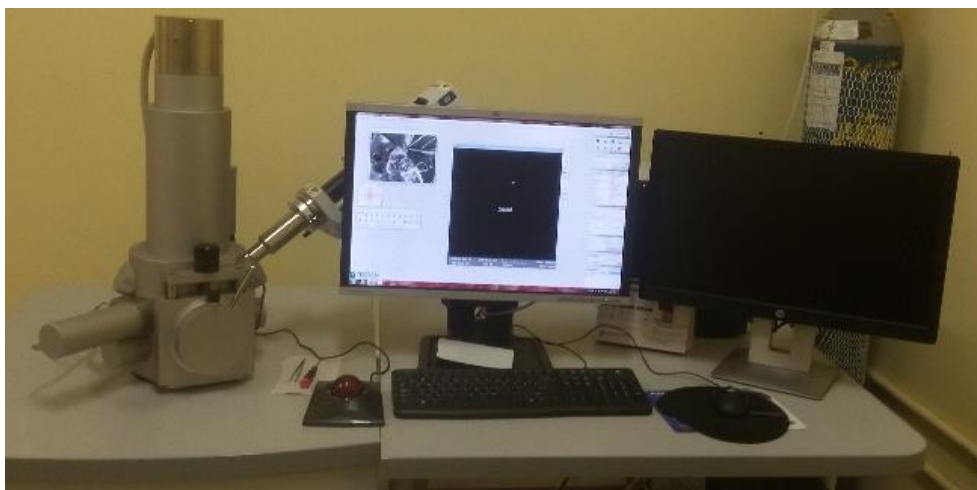


Figura 16. Microscópio eletrônico de varredura da Tescan (modelo Vega3).

#### 4.4.6 Fisissorção de Nitrogênio pelo Método de BET

A área superficial específica está diretamente relacionada ao sítio ativo da superfície do substrato, que nesse caso são os materiais superácidos. Desta forma, as curvas de adsorção/dessorção de  $N_2$  foram obtidas a 77 K em um equipamento de fisissorção da Quantachrome Instruments (modelo Autosord iQ; Figura 17) do Laboratório de Óleos Vegetais, da Faculdade de Química, da Universidade Federal do Pará.



Figura 17. Equipamento de adsorção e desorção de nitrogênio da Quantachrome Instruments (modelo Autosord iQ).

Cada amostra foi previamente desgaseificadas a 300 °C por 3 h. A área superficial específica dos materiais superácidos foi obtida pelo método dos pontos múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (BET), juntamente com as análises de volume e tamanho de poros de acordo com o modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

#### 4.5 Medidas de Acidez – Molécula-prova via FTIR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho utilizando molécula-prova de piridina foi realizado com a finalidade de determinar os sítios ácidos de Lewis e Brønsted-Lowry nos materiais superácidos.

Em aproximadamente 0,01 g de amostra foram gotejadas 2 gotas (~0,06 mL) de piridina e deixado em repouso por 30 min para adsorção. Em seguida, essa amostra foi mantida sob vácuo por 15 min para eliminar o excesso de piridina (Figura 18). A amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco e feita análise de FTIR na faixa espectral de 2.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras.



Figura 18. Processo de adsorção da molécula-prova de piridina na superfície dos sólidos superácidos.

#### 4.6 Testes Fotocatalíticos

A eficiência catalítica dos materiais superácidos foi realizada mediante ensaios de fotodegradação em solução aquosa do corante catiônico azul de metileno. Para tanto, 50 mg de cada material foi colocado em contato com 100 mL de solução azul de

metileno de 10 ppm. Antecedendo os ensaios na presença da radiação UV<sub>C</sub>, os sistemas foram deixados 10 min sob agitação por ultrassom a fim de obter o equilíbrio de adsorção, posterior a este período, foram coletadas alíquotas e monitorado a absorbância no comprimento de onda 664 nm a cada 10 min, durante 120 min de exposição de radiação UV<sub>C</sub>.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma câmara fotocatalítica que consiste em uma caixa de madeira com janela frontal de vidro (a) revestido por película, dois miniventiladores (b), seis lâmpadas fluorescentes germicidas de comprimento de onda de 532,7 nm distribuídas no interior da caixa (c), refletidas por espelhos fixos (d) direcionados ao reator fotocatalítico de quartzo (e) produzindo 578 lux de incidência luminosa, utilizando um agitador magnético (f) para homogeneizar a solução e uma bomba de aquário para oxigenação da solução (g).

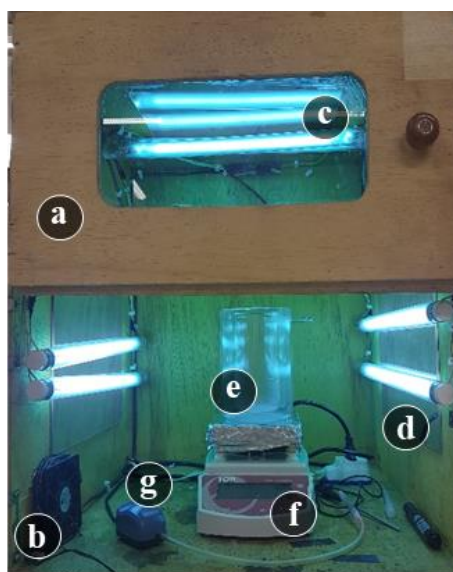


Figura 19. Caixa fotocatalítica utilizada nos ensaios de fotodegradação do azul de metileno pelos materiais superácidos.

As alíquotas coletadas, a cada 10 min, foram centrifugadas a 4.500 rpm por 5 min e da fração sobrenadante foi quantificada a concentração do azul de metileno remanescente com auxílio de um espectrofotômetro UV-vis da Thermo Scientific™

(modelo GENESYS 10S; Figura 20), utilizando cubeta de quartzo no intervalo espectral de 200 a 900 nm.



Figura 20. Espectrofotômetro de UV-vis da Thermo Scientific<sup>TM</sup> (modelo GENESYS 10S).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de superácidos contendo a mistura de SFT e NSH nas concentrações de 5, 10 e 15% de NSH após tratamento térmico nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, estão ilustradas na figura 21. Observa-se que os materiais superácidos apresentaram aspecto granular fino de cor branca ou quase branca, característica típica do componente majoritário da mistura, no caso a amostra de SFT.



Figura 21. Amostras de superácidos obtidas a partir da mistura de SFT e NSH, calcinadas a diferentes temperaturas.

### 5.1 Caracterização dos Materiais Superácidos

#### 5.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 2 mostra os resultados das análises de FRX das amostras de solo *in natura* (SFB), tratada química (SFH) e termicamente (SFT), e dos materiais superácidos (SA054, SA104, SA154, SA055, SA105, SA155 e SA056, SA106, SA156) para os teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> e NiO.

Tabela 2. Resultados das análises de FRX das amostras de materiais para SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> e NiO, expresso em porcentagens de massas.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	NiO	SO <sub>3</sub>
	%(m/m)							
SFB	44,75	39,52	2,15	1,79	0,58	11,2	-	-
SFH	45,23	38,88	2,24	1,86	0,59	11,2	-	-
SFT	49,98	45,42	2,27	1,70	0,62	-	-	-
SA054	46,71	43,40	2,12	1,60	0,60	-	3,36	2,13
SA104	46,31	42,01	1,89	1,58	0,46	-	5,54	2,22
SA154	40,67	37,93	1,88	1,57	0,59	-	11,91	5,24
SA055	46,73	43,32	2,16	1,74	0,50	-	3,49	2,07
SA105	46,16	42,04	1,98	1,64	0,61	-	5,58	1,99
SA155	41,56	38,11	1,94	1,41	0,60	-	10,57	5,89
SA056	47,87	43,54	2,03	1,62	0,48	-	3,03	1,42
SA106	47,07	42,24	1,80	1,42	0,54	-	5,01	1,92
SA156	42,32	38,89	1,74	1,36	0,5	-	10,08	5,11

As razões em massa de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observadas para as amostras SFB e SFH foram de 1,13 e 1,16, respectivamente. Esses resultados sugerem a ocorrência de argilomineral do tipo 1:1 quase estequiométrico, uma vez que, o valor teórico esperado é 1,17. Nessas amostras também se observa teores de óxidos de Fe e Ti de aproximadamente de 2 %, e para K<sub>2</sub>O valores de 0,6 de resquícios devido ao intenso intemperismo químico e de decomposição dos minerais feldspáticos de origem (GARDOLINSKI *et al.*, 2003). Não foi possível detectar a presença dos óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos como CaO, NaO, e MgO, que provavelmente podem estar em pequenas quantidades insuficientes para detecção por meio da técnica utilizada.

Como pode ser observado na Tabela 2, a amostra SFB apresentou baixo teor de óxido de ferro, e ao ser submetida ao tratamento ácido não foi possível observar mudança quantitativa significativas nesses valores, mostrando que, nesse caso, os íons ferro pode estar incorporados na estrutura do mineral 1:1.



Os resultados para os materiais superácidos mostram que os materiais continuam apresentando os elementos que compõem a amostra SFT, ou seja, os constituintes majoritários continuam sendo o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mantendo a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  praticamente constante de 1,08 observada para a amostra SFT.

Esses resultados mostram também a introdução do sulfato de níquel na composição do material. De modo geral, observa-se para as amostras de materiais superácidos de mesma composição uma tendência de diminuição do percentual de  $\text{NiSO}_4$  com o aumento da temperatura de calcinação em todas as amostras (Figura 22), exceto na amostra 5 % de  $\text{NiSO}_4$ , onde a amostra calcinada a 500 °C apresentou valor superior ao da amostra calcinada a 400 °C, porém esse comportamento não foi apresentado na calcinação a 600 °C que apresentou menor percentual quando comparado as amostras calcinadas a 400 e 500 °C, respectivamente.

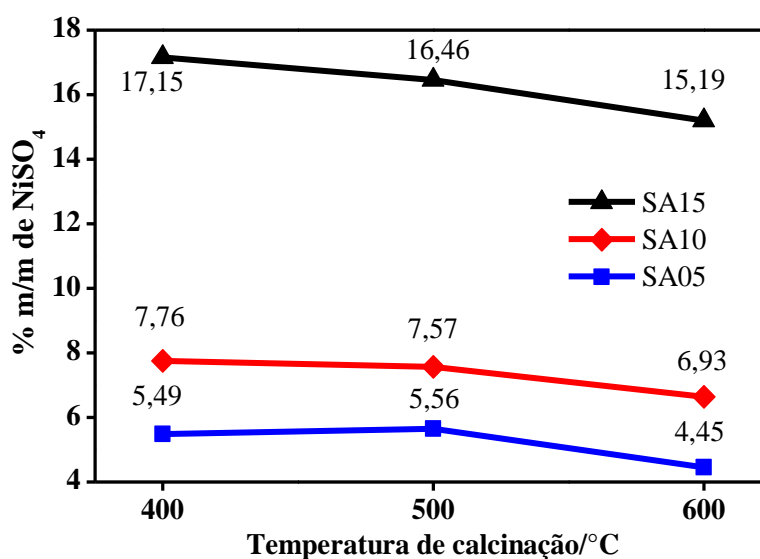


Figura 22. Gráfico da variação da porcentagem de  $\text{NiSO}_4$  em função do aumento da temperatura de calcinação das amostras de materiais superácidos.

As amostras de superácidos preparadas com 10 % de  $\text{NiSO}_4$  foram as que apresentaram menor correspondência com o teor esperado, sendo 7,76, 7,57 e 6,93 % de  $\text{NiSO}_4$  quando calcinados a 400, 500 e 600 °C, respectivamente. Assim como as amostras

de superácidos preparadas com 15 % de  $\text{NiSO}_4$  calcinada a 400 e 500 °C, respectivamente, que apresentaram 17,15 e 16,46 % de  $\text{NiSO}_4$  em sua composição. Sendo que as amostras de materiais superácidos preparadas com 5 % de  $\text{NiSO}_4$  foram as que apresentaram melhores correspondências entre os valores experimentais e teórico.

### 5.1.2 Termogravimetria (TGA/DTG)

As curvas de TGA/DTG da amostra SFB são apresentadas na Figura 23. Na curva DTG são observados dois eventos de perdas de massa, sendo o primeiro devido à evaporação de água adsorvida sobre a superfície do material, relativo a umidade da amostra com início em 147 °C e término em 186 °C totalizando uma perda de massa de 0,1 %.

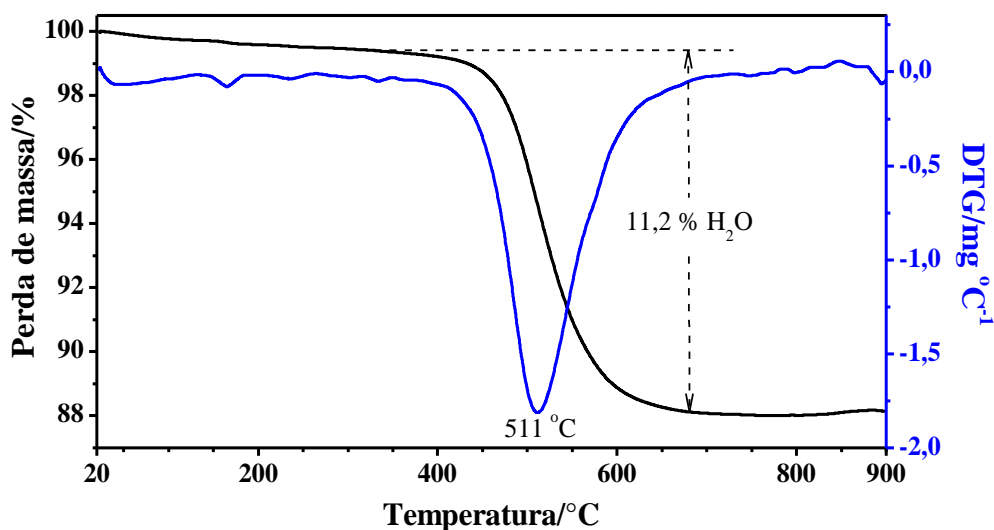


Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica, TGA/DTG, da amostra SFB.

O segundo evento de perda de massa, e de maior importância, inicia-se em 397 °C e termina em 676 °C, totalizando uma perda de massa de 11,2 %. Os perfis das curvas de TGA e DTG associado a perda de massa aproximadamente em 511 °C sugerem ser de perda de água estrutural da rede cristalina do material, também chamada de desidroxilação (Equação 3), atribuído ao argilomineral do tipo 1:1, caulinita (GARDOLINSKI *et al.*, 2003).

Nessa temperatura as hidroxilas da estrutura absorvem energia e são liberadas da rede cristalina, causando o colapso estrutural resultando em material amorfo conhecido de metacaulinita (PTÁCEK *et al.*, 2010).

Para efeito comparativo foram obtidas as curvas de TGA e DTG da amostra de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , conforme mostrada na Figura 24. E visando descrever o comportamento térmico das amostras precursoras dos materiais superácidos, as curvas de TGA e DTG das amostras impregnadas contendo SFT e NSH nas proporções 5 (SA05), 10 (SA10) e 15 % (SA15), respectivamente, foram obtidas na faixa de 20 a 900 °C, conforme apresentadas também na Figura 24.

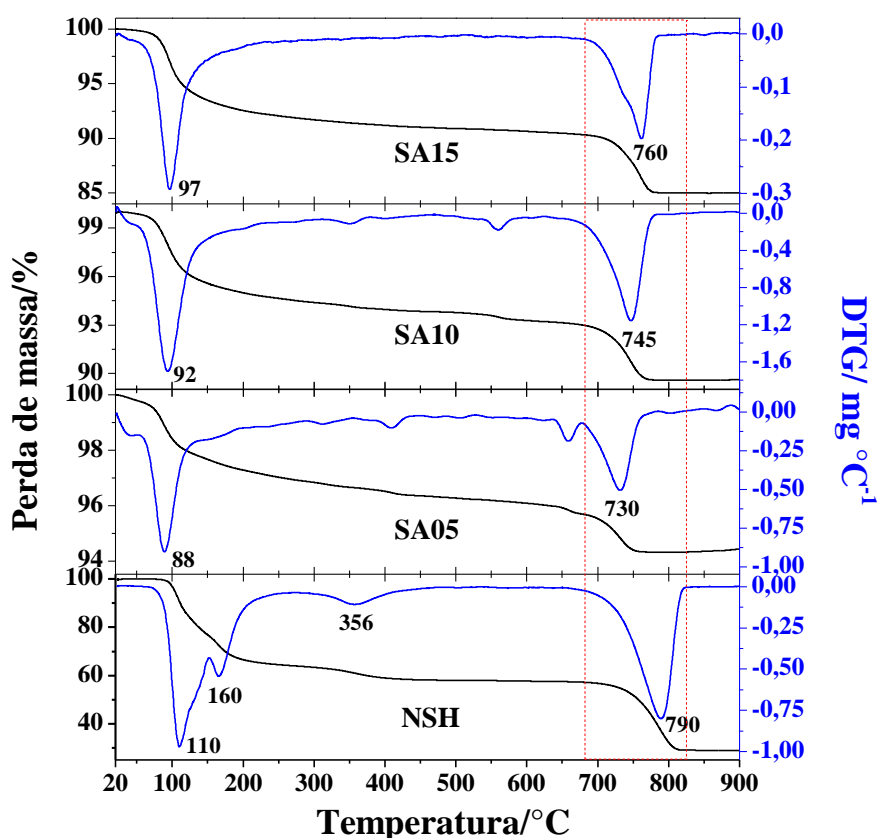
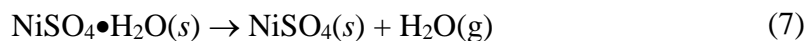
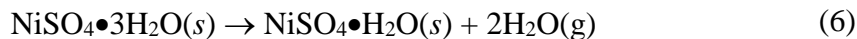
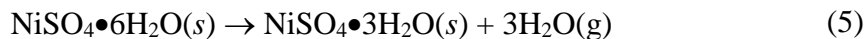


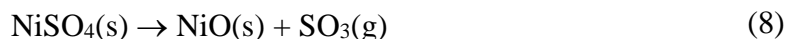
Figura 24. Curvas de TGA/DTG das amostras de NSH, SA05, SA10 e SA15.

Na curva de DTG da amostra NSH (Figura 24) observa-se os picos em 110, 160 e 356 °C de volatilização de água de hidratação do sulfato de níquel, sendo de 3 mols

(21,8 %), 2 mols (13,2 %) e 1 mol (6,8 %) de perda de H<sub>2</sub>O conforme reações químicas representadas nas Equações 5, 6 e 7, respectivamente, de acordo como observado por MANEVA e colaboradores (1990).



O evento de perda de massa referente a degradação do sulfato na amostra NSH, inicia-se em 675 °C e terminando em 825 °C (MANEVA *et al.*, 1990), conforme Equação 8.



De modo geral, observa-se que as amostras precursoras dos superácidos (SA05, SA10 e SA15) apresentaram perfil de curvas TGA similares entre si. Enquanto que os perfis de curvas DTG das amostras SA05 e SA10 apresentaram o surgimento de picos entre 200 até 675 °C, que pode ser devido a menor quantidade de massa do sulfato de níquel II nessas amostras retardando a volatilização da água de uma única vez, conforme observado na amostra SA15. Mas, os valores estimados de perda de massas no intervalo de temperatura de 20 a 675 °C para as amostras SA05, SA10 e SA15 foram de 4,4% (valor teórico 3,4 %), 6,8% (7,0 %) e 10,2 % (9,6 %), respectivamente. Esses valores são praticamente concordantes com os valores teóricos, o que sugere que essas perdas de massas sejam de água de hidratação do sulfato de níquel II.

Por outro lado, o evento acima de 675 °C observado nas amostras SA05, SA10 e SA15 é referente a degradação do sulfato de níquel II (Equação 8) com comportamento diretamente proporcional ao aumento da temperatura com o aumento da massa de sulfato de níquel II incorporado na amostra SFT, conforme observado na Figura 22, sendo que a

temperatura de degradação (730, 745 e 760 °C, respectivamente) dessas amostras foram inferiores ao observado para a amostra SNH pura (790 °C).

### 5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 25 apresenta os espectros de FTIR das amostras SFB, SFH e SFT, respectivamente. Observa-se que os perfis espectrais das amostras SFB e SFH apresentaram modos de vibrações características do argilomineral caulinita.

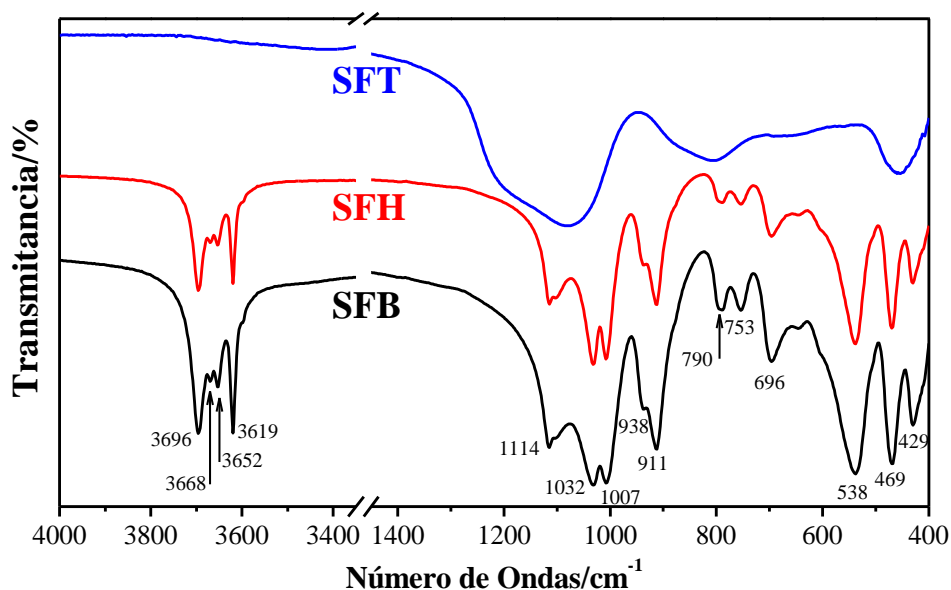


Figura 25. Espectros de FTIR das amostras SFB, SFH e SFT, respectivamente.

A presença de bandas entre 3700 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos de grupos O-H, localizados tanto na camada interna quanto externas à rede cristalina da caulinita. Por outro lado, os quatro modos de vibrações que surgem em 3696, 3668, 3652 e 3619  $\text{cm}^{-1}$  sugerem ser de caulinita altamente cristalina (CHENG, 2010). Nota-se a permanência dessas bandas na amostra SFH que foi tratada quimicamente com  $\text{HCl}$ , porém para a amostra SFT tratada termicamente a 700 °C as mesmas desaparecem completamente, o que confirma o colapso causado na estrutura do material por meio da temperatura (TANG *et al.*, 2017b).

A banda de vibração em  $1114\text{ cm}^{-1}$  é referente a ligação de Si-O apical, e as vibrações em  $1032$  e  $1007\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações do grupo Si-O-Si. As vibrações em  $911$  e  $938\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas aos estiramentos da ligação de Al-OH e as bandas em  $538$ ,  $696$  e  $753\text{ cm}^{-1}$  estão associadas as vibrações de estiramento do grupo Si-O-Al (TANG et al., 2017a; ZHANG et al., 2015). A Tabela 3 apresenta de forma simplificada essas vibrações e seus grupos vibracionais correspondentes.

Tabela 3. Vibrações no IV-TF das amostras SFB e SFH, respectivamente.

Grupo	Número de Ondas/ $\text{cm}^{-1}$
O-H	3696, 3668, 3652, 3619
Si-O	1114
Si-O-Si	1032, 1007, 469,429
Al-OH	938, 911
Si-O-Al	753, 696, 538

As posições atômicas bem definidas geram bandas de absorção estreitas e bem definidas devido ao número de graus de liberdade vibracionais limitados pela rede cristalina (FREITAS, 2013), ao comparar os espectros das amostras SFB e SFH com o espectro da amostra SFT observa-se mudanças significativas no perfil espectral de SFT com o surgimento de novas bandas ( $1069$ ,  $805$  e  $453\text{ cm}^{-1}$ ) e o desaparecimentos das bandas características da caulinita.

Tal mudança está relacionada ao colapso estrutural da caulinita quando submetida a altas temperaturas, resultando assim em uma perda expressiva da cristalinidade. Logo, a banda em  $1069\text{ cm}^{-1}$  é atribuída as vibrações de estiramento Si-O-Si, a qual foi mudada de forma e posição após o tratamento térmico. E a banda em  $805\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento do grupo Si-O indicando a formação de sílica amorfa livre (TANG et al., 2017).

A Figura 26 mostra os espectros de absorção no FTIR das amostras NSH, SA104, SA105 e SA106, respectivamente, na região espectral de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

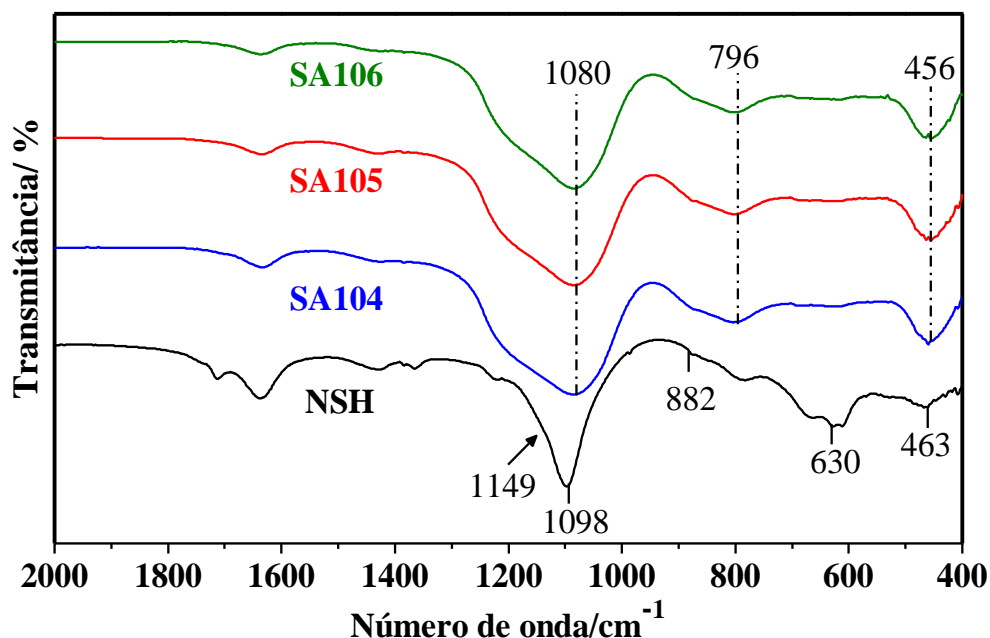


Figura 26. Espectros de FTIR das amostras NSH, SA104, SA105 e SA106, respectivamente.

Para o espectro da amostra NSH observa-se as seguintes bandas de absorção: 1149  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a estiramento assimétrico de  $\text{SO}_4$ ; 987  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a dobramento de O-H; 632 e 462  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a deformação assimétrica e forte deformação de  $\text{SO}_4$  conforme relatado por Masilamani e colaboradores (2014).

As amostras SA104, SA105 e SA106 apresentam espectros com perfis gráficos similares com bandas majoritárias e típicas de metacaulinita (1080, 796 e 456  $\text{cm}^{-1}$ ) conforme observadas na amostra SFT na Figura 25, que estão sobrepondo as bandas de absorção de sulfato de níquel II (1098, 882 e 463  $\text{cm}^{-1}$ ) caracterizadas no espectro da amostra NSH, uma vez que este está em menor quantidade de massa na composição dos superácidos supracitados.

Os espectros para as amostras de composição de 5 e 15 % de sulfato de níquel II para todas temperaturas de preparação apresentaram comportamentos e perfis gráficos similares as da amostra de 10 % de sulfato de níquel II.

#### 5.1.4 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras SFB, SFH e SFT são apresentados na Figura 27. Para auxiliar na caracterização das fases cristalinas e amorfa foi utilizado a base de dados FIZ Karlsruhe ICSD<sup>3</sup>.

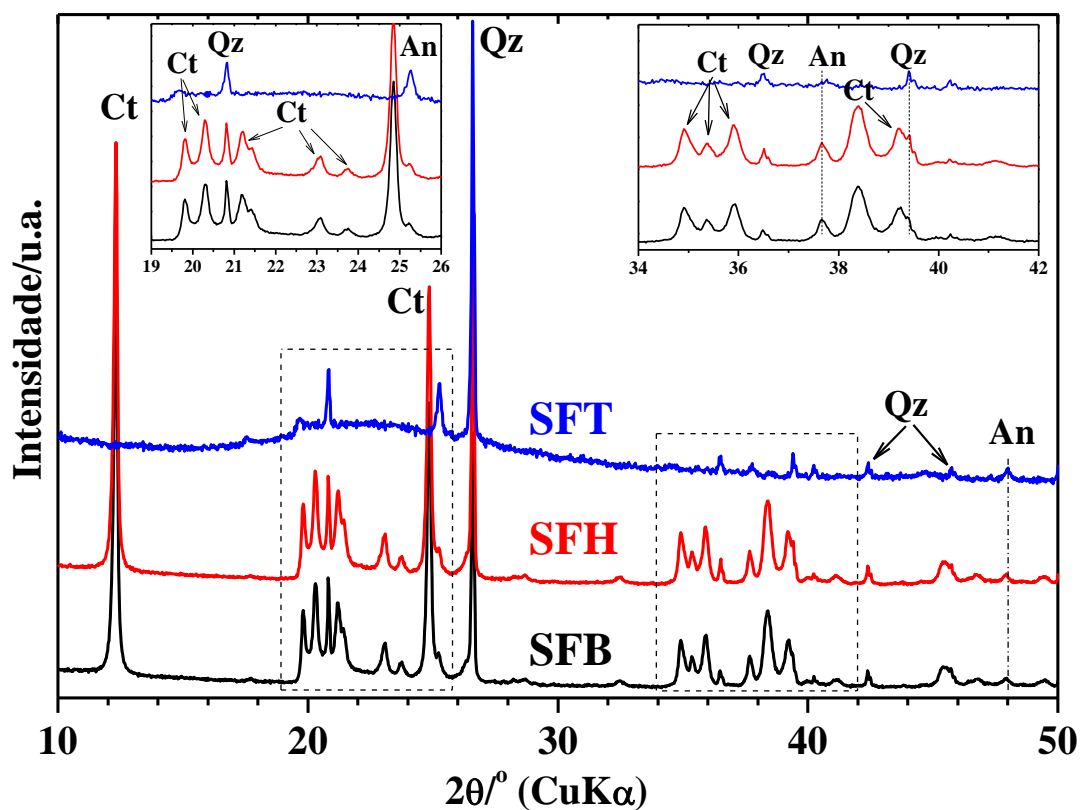


Figura 27. Difratogramas de raios X das amostras SFB, SFH e SFT, respectivamente. An – anatásio; Ct – caulinita; Qz - quartzo.

Da análise dos dados de difração de raios X, as amostras SFB e SFH apresentaram perfis gráficos similares que conduziu a identificação das fases cristalinas

<sup>3</sup> <https://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.



majoritárias de caulinita (ficha ICSD N° 80082) e quartzo (ficha ICSD N° 7934), e traços de anatásio (ficha ICSD N° 9854).

No difratograma da amostra SFT (tratamento térmico a 700 °C) observa-se o desaparecimento das reflexões dos planos característicos de caulinita cristalina (Figura 25), acompanhada do surgimento de uma fase de aluminossilicato amorfo em  $2\theta \approx 14 - 34^\circ$ , com intensidade máxima em  $2\theta \approx 22^\circ$ , típico da metacaulinita devido aos arranjos desordenados de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (RÍOS-REYES *et al.*, 2013), mas permanecendo as reflexões de anatásio e quartzo remanescente das amostras SFB e SFH.

A Tabela 4 apresenta as reflexões de maiores intensidades, em  $2\theta_{hkl}$  dos minerais identificados nos difragramas de DRX da Figura 25.

Tabela 4. minerais presentes nas amostras de caulinita e suas respectivas reflexões e planos cristalográficos.

<b>Fase Mineral</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b><math>2\theta^\circ</math></b>	<b><math>hkl</math></b>
Anatásio	$\alpha\text{-TiO}_2$	25,25; 37,66; 47,93	101; 004; 200
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,32; 20,30; 23,08; 24,87; 38,37; 39,25	001; $\bar{1}10$ ; $\bar{1}\bar{1}1$ ; 002; $\bar{2}02$ ; 131
Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	20,81; 26,61; 50,11	100; 101; 112

A Figura 28 apresenta os difratogramas de raios X das amostras SA10 (impregnação SFT + NSH não calcinada), SA104, SA105 e SA106.

No difratograma da amostra SA10 observa-se diversas reflexões em  $2\theta \approx 15,12, 16,23, 17,45, 18,04, 18,47, 43,72^\circ$ , tais reflexões podem ser devido a interação da fase SFT com o NSH no processo de impregnação seguida de secagem a 80 °C por 1 h que proporcionou a perda parcial das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação, conforme análise termogravimétrica.

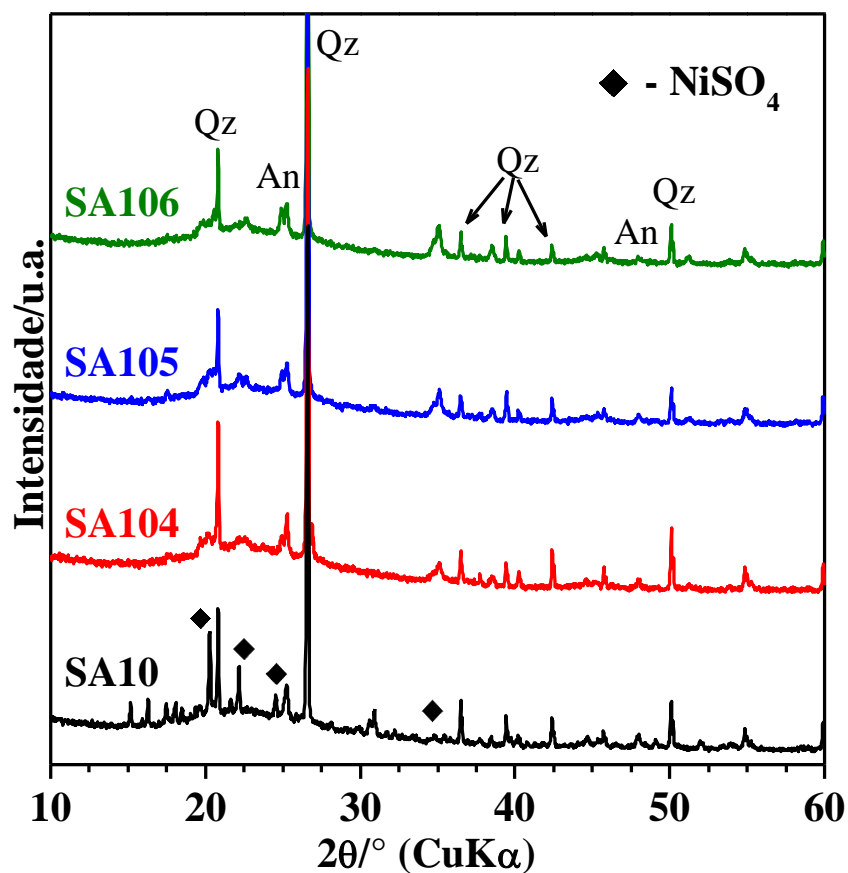


Figura 28. Difractogramas de raios X das amostras SA10, SA104, SA105 e SA106, respectivamente.

A fase de sulfato de níquel II foi observada a partir das reflexões em  $2\theta \approx 20,29, 22,20, 24,63$  e  $35,1^\circ$  comparadas com os dados da ficha ICSD N° 033737.

Como esperado todas amostras apresentaram a fase de aluminossilicato amorfo conforme observado na amostra SFT (Figura 27), bem como as fases de quartzo e de traço de anatásio. Por outro lado, observa-se que nas amostras SA104, SA105 e SA106 ocorreu uma intensa diminuição das reflexões da fase cristalina do sulfato de níquel II, tal comportamento pode ser devido a completa volatilização das moléculas  $H_2O$  de hidratação do NSH com o aumento da temperatura, em que o sulfato de níquel II anidro interagiu forte e desordenadamente com a superfície material SFT levando a aspecto parcialmente vítreo, ou melhor, um material quase completamente amorfo rico em sílica-

alumina, fase majoritária da metacaulinita. Portanto, não houve mudança qualitativa na estrutura do suporte após a impregnação com  $\text{NiSO}_4$ .

Os difratogramas das amostras com composição de 5 e 15 % de sulfato de níquel II para todas temperaturas de preparação apresentaram comportamentos e perfis gráficos similares as da amostra de 10 % de sulfato de níquel II.

### 5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das amostras SFB, SFH e SFT são apresentadas na Figura 29.

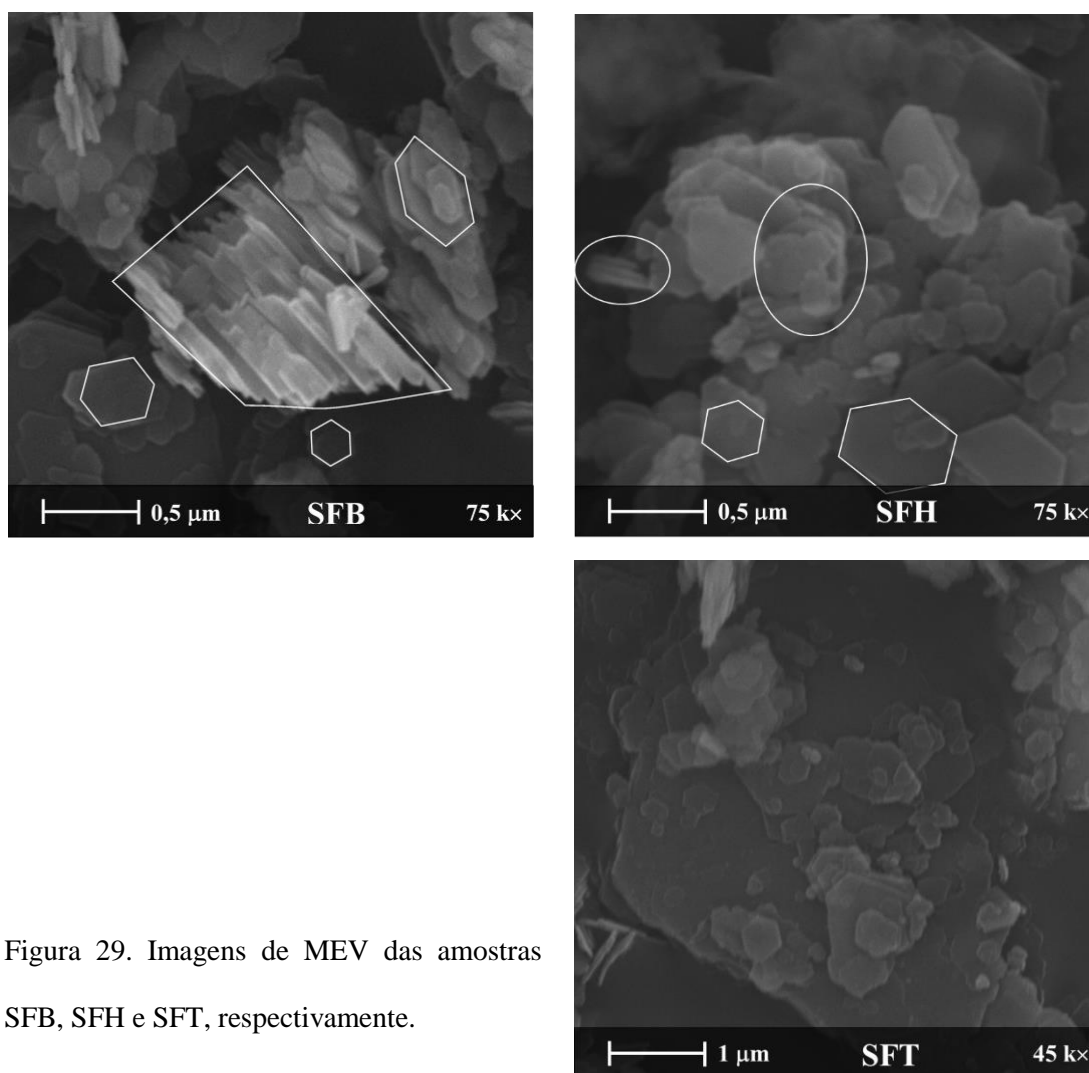


Figura 29. Imagens de MEV das amostras SFB, SFH e SFT, respectivamente.

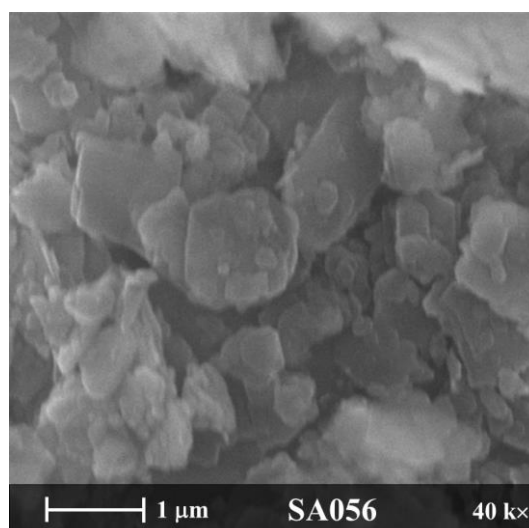
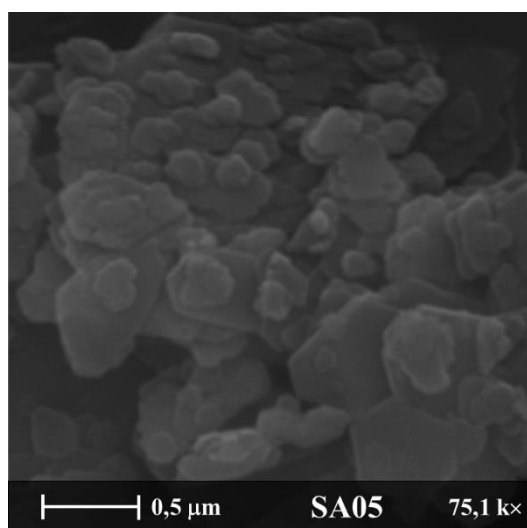
As imagens SFB e SFH mostram microcristais com formato pseudo-hexagonais de tamanhos irregulares dispersos e empilhados típicos de caulinita (PTÁCEK *et al.*, 2010;

TANG et al., 2017b). A imagem SFH quando comparada com a imagem SFB aparentemente mostra que não houve mudança na morfologia após lixiviação com ácido clorídrico (50 %*m/V*) por 4 h. A imagem SFT mostra aglomerados de placas dispersas e crescidas sem forma definida e de tamanhos variados, isso é devido a junção adjacente das placas pseudo-hexagonais ocorrida com a perda de água da estrutura da caulinita levando a formação da metacaulinita.

Para efeito de comparação a Figura 30 apresenta no lado da esquerda as amostras AS05, AS10 e AS15 (não calcinadas) e no lado da direita as amostras AS056, AS106 e AS156 (calcinadas a 600 °C), respectivamente.

Com a adição de sulfato de níquel na metacaulinita nota-se que os microcristais apresentam forma com tendência esférica, porém ainda é predominante o aspecto morfológico da metacaulinita observado na amostra SFT da Figura 29, esse comportamento é mais evidente nas amostras AS05 que contem 5 % de NiSO<sub>4</sub> (Figura 30).

Para as amostras após calcinação, ainda é possível observar tal comportamento de partículas aglomeradas, dispersas e de tamanhos variados que conferem a morfologia da metacaulinita, mostrando que a adição de sulfato de níquel II até a proporção máxima de 15 % não altera de forma significativamente a morfologia da metacaulinita.



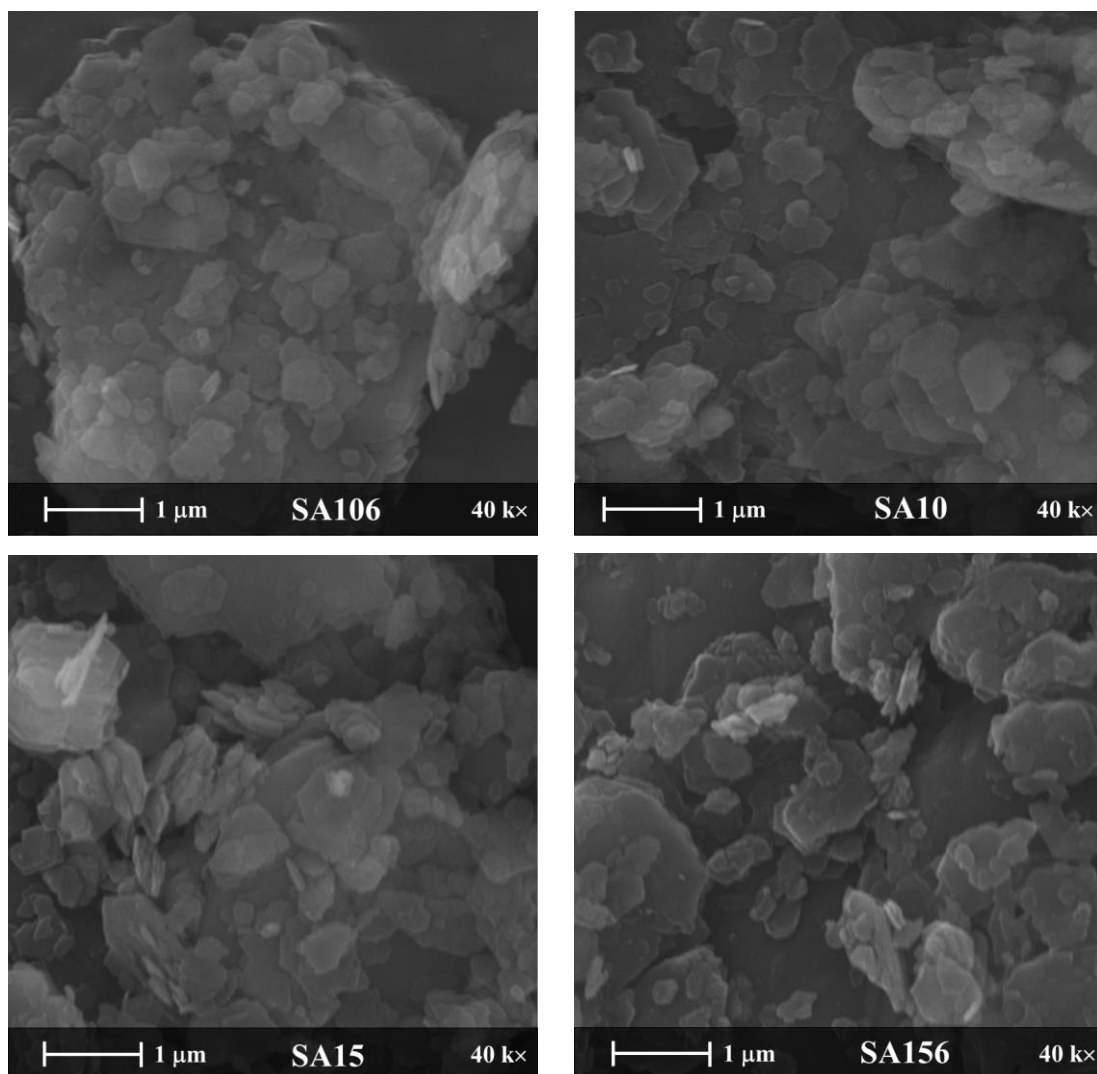


Figura 30. Imagens de MEV das amostras: esquerda - AS05, AS10 e AS15 (não calcinadas) e direita - AS056, AS106 e AS156 (calcinadas a 600 °C), respectivamente.

#### 5.1.6 Fisissorção de Nitrogênio pelo método de BET

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K das amostras de SFB e SFT são apresentadas na Figura 31. Assim, observa-se que isotermas dessas para essas amostras possuem padrão gráfico similar. De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas de adsorção são correspondentes ao tipo II, característicos de materiais não porosos ou macroporosos, assim a forma da isoterma depende estritamente da textura dos poros.

Também, de acordo com a IUPAC, as histereses apresentadas pelas amostras são similares e se aproximam a do tipo H3, que geralmente são encontradas em sólidos constituídos de agregados ou aglomerados de partículas lamelares dando origem a poros com forma de fenda (SCHMITT, 2009).

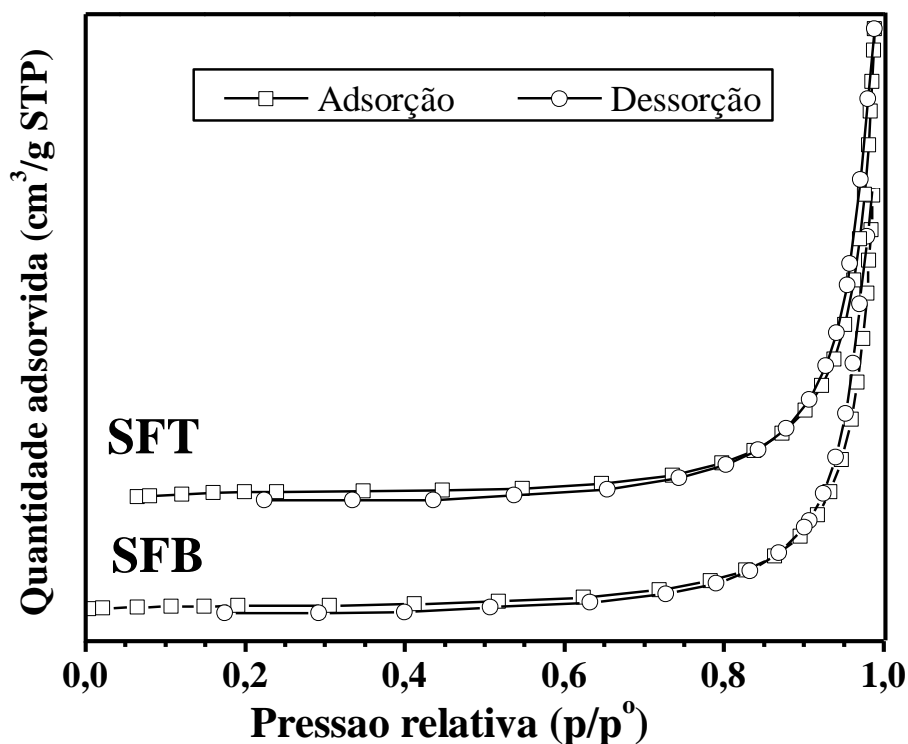


Figura 31. Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K das amostras SFB e SFT, respectivamente.

A Tabela 5 apresenta os valores de área superficial específica (ASE), tamanho médio de poros (TMP) e volume total de poros (VTP) das amostras de SFB e SFT. De modo geral, os valores apresentados na Tabela 5 sugerem que não houveram mudanças significativas após submissão da caulinita bruta ao processo de lixiviação ácida e tratamento térmico, uma vez que os valores foram similares entre si. Tal resultado está em concordância com o apresentado nas imagens de MEV (Figura 29), onde foi possível observar ausência de porosidade em ambas as amostras, o que justifica os valores de ASE exibidos na tabela 5.

Tabela 5. Resultados da análise de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> a 77 K para as amostras SFB e SFT.

Amostra	ASE/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	TMP/nm	VTP/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
SFB	8,29	37,1	0,04
SFT	9,80	35,6	0,05

## 5.2 Medida de Acidez via Espectroscopia no Infravermelho de piridina adsorvida

Por meio da análise dos espectros de FTIR de moléculas básicas adsorvidas como sonda, nesse caso a piridina, é possível identificar os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted presentes nas amostras dos superácidos, pois ao ser adsorvida, a piridina gera frequências de vibrações características que estão relacionadas a esses sítios. De acordo com ZATTA (2010) a adsorção pode ocorrer de duas formas, a primeira por meio da protonação da piridina formando o íon piridínio, caracterizando sítios de Brønsted e a segunda por meio da coordenação da molécula de piridina gerando os sítios de Lewis, conforme esquema da Figura 32.

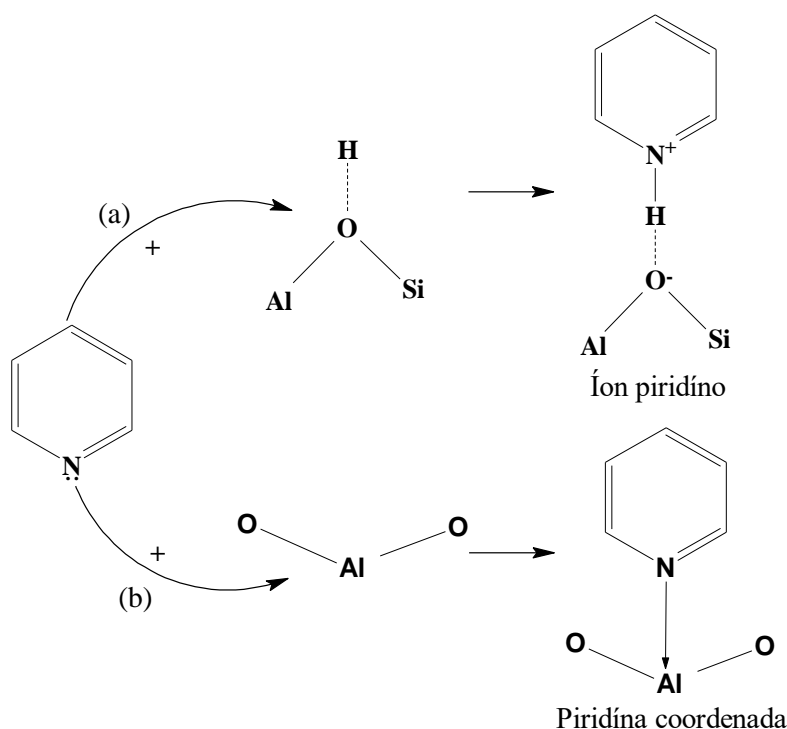


Figura 32. Reação da piridina com sítio ácido de Brønsted (a); Coordenação da Piridina com sítio ácido de Lewis (b). Adaptado de KONAN e colaboradores (2012).

Essas vibrações estão identificadas nas seguintes frequências:  $\sim 1450$ ,  $1490$ ,  $1590$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$  para piridina ligada pelo sítio ácido de Lewis e em  $\sim 1540$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  referentes à ligação ácida de Brønsted do cátion piridínio (ALBUQUERQUE, 2015).

Os espectros de FTIR das amostras SFB, SFH e SFT são apresentadas na Figura 33(a), nestes espectros não são verificadas as bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, respectivamente, o que sugere que esses materiais não têm caráter ácido.

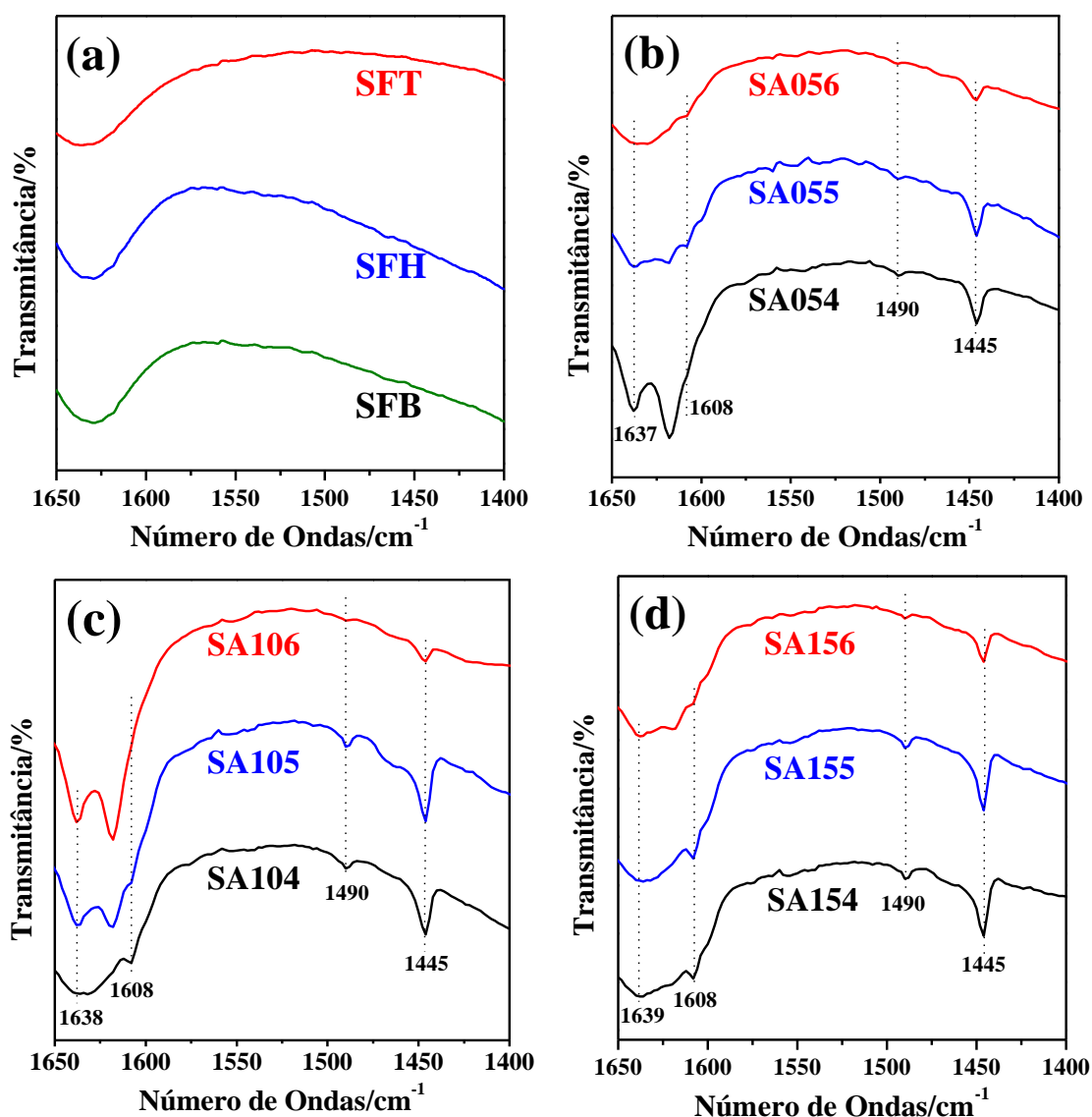


Figura 33. Espectros de FTIR após adsorção de piridina das amostras (a) SBF, SBH e SBT; (b) SA054, SA055 e SA056; (c) SA104, SA105 e SA106 e (d) SA154, SA155 e SA156.



Nos demais espectros da Figura 33 (b), (c) e (d) são das amostras SFT (fase majoritária de metacaulinita) após impregnação com NSH em diferentes composições e temperaturas de calcinação, observa-se o surgimento das bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis em 1445 e 1608  $\text{cm}^{-1}$ , e somente a banda de vibração próxima de 1638  $\text{cm}^{-1}$  é referente a sítio ácido de Brønsted. Nota-se também que a medida que a temperatura de calcinação aumenta há uma diminuição na intensidade das bandas.

Todas as amostras apresentaram vibrações em 1490  $\text{cm}^{-1}$ , que de acordo com WUÓ (2010) pode ser uma combinação de diferentes modos de adsorção, Lewis, Brønsted e ligações com hidrogênio.

### 5.3 Ensaios Fotocatalíticos

Na Figura 34 e 35 são apresentados os resultados que correspondem aos ensaios fotocatalíticos para a degradação de soluções do corante azul de metileno frente as amostras SFT, materiais superácidos com 5, 10 e 15 % de  $\text{NiSO}_4$  calcinados a 400, 500 e 600 °C, respectivamente, e a fotólise (ausência de qualquer material).

Nota-se que somente na presença de luz UVc, Figura 34 (a), o sistema apresentou baixa atividade de degradação das moléculas do corante azul de metileno, pois mesmo após duas horas de exposição a luz, o máximo de absorbância diminuiu aproximadamente 14,6 %.

Ao adicionar as amostras SFT e os materiais superácidos aos sistemas verificou-se que houve uma significativa degradação das moléculas do corante, acompanhada de uma acentuada diminuição do máximo de absorbância com o aumento do tempo de exposição. Dentre as amostras testadas, a SFT (Figura 34 (b)) foi a que apresentou maior efeito de degradação, seguido amostras SA054 (Figura 34 (c)).

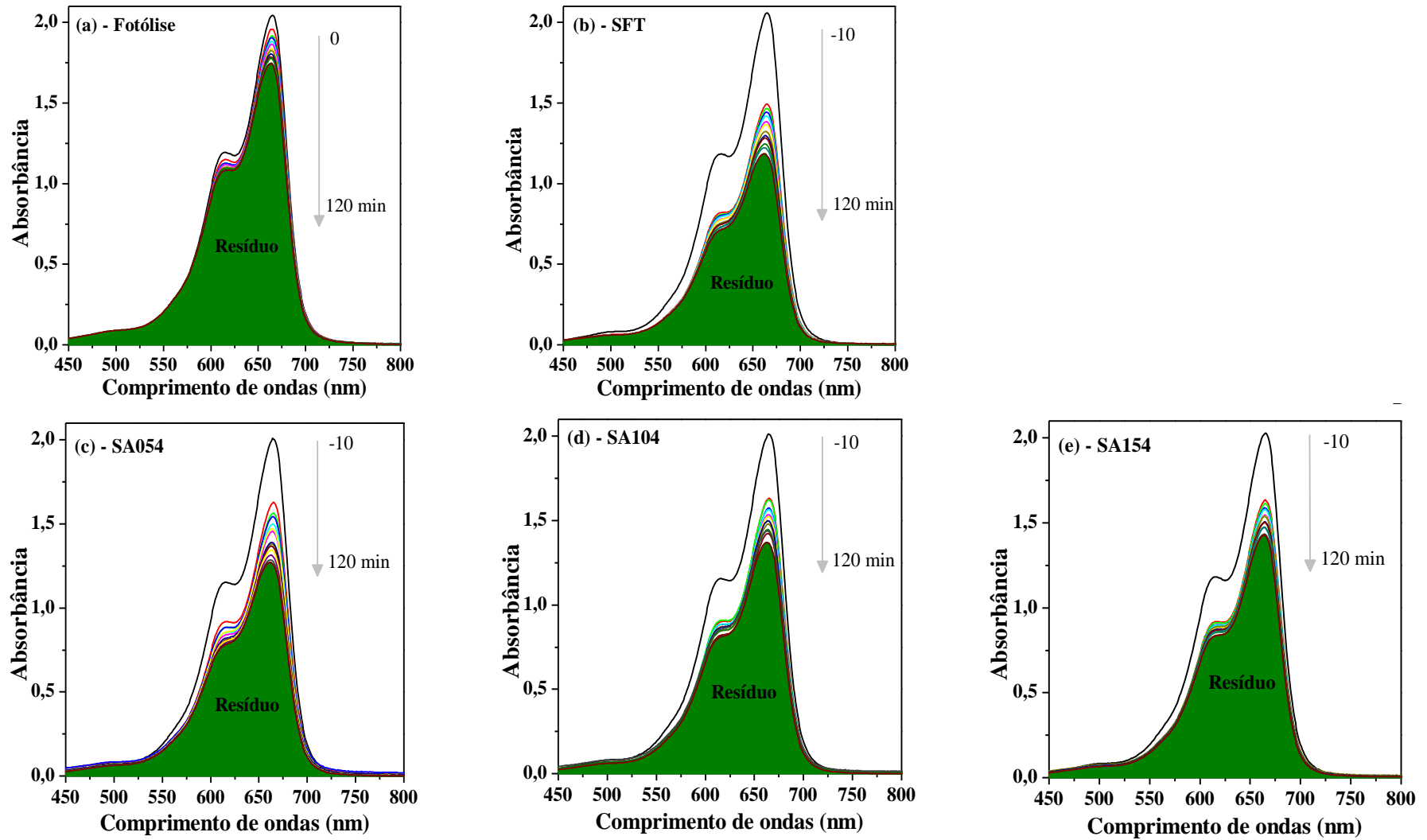


Figura 34. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante azul de metileno na presença de luz (a) Fotólise; (b) SFT; (c) SA054; (d) SA104 e (e) SA154.

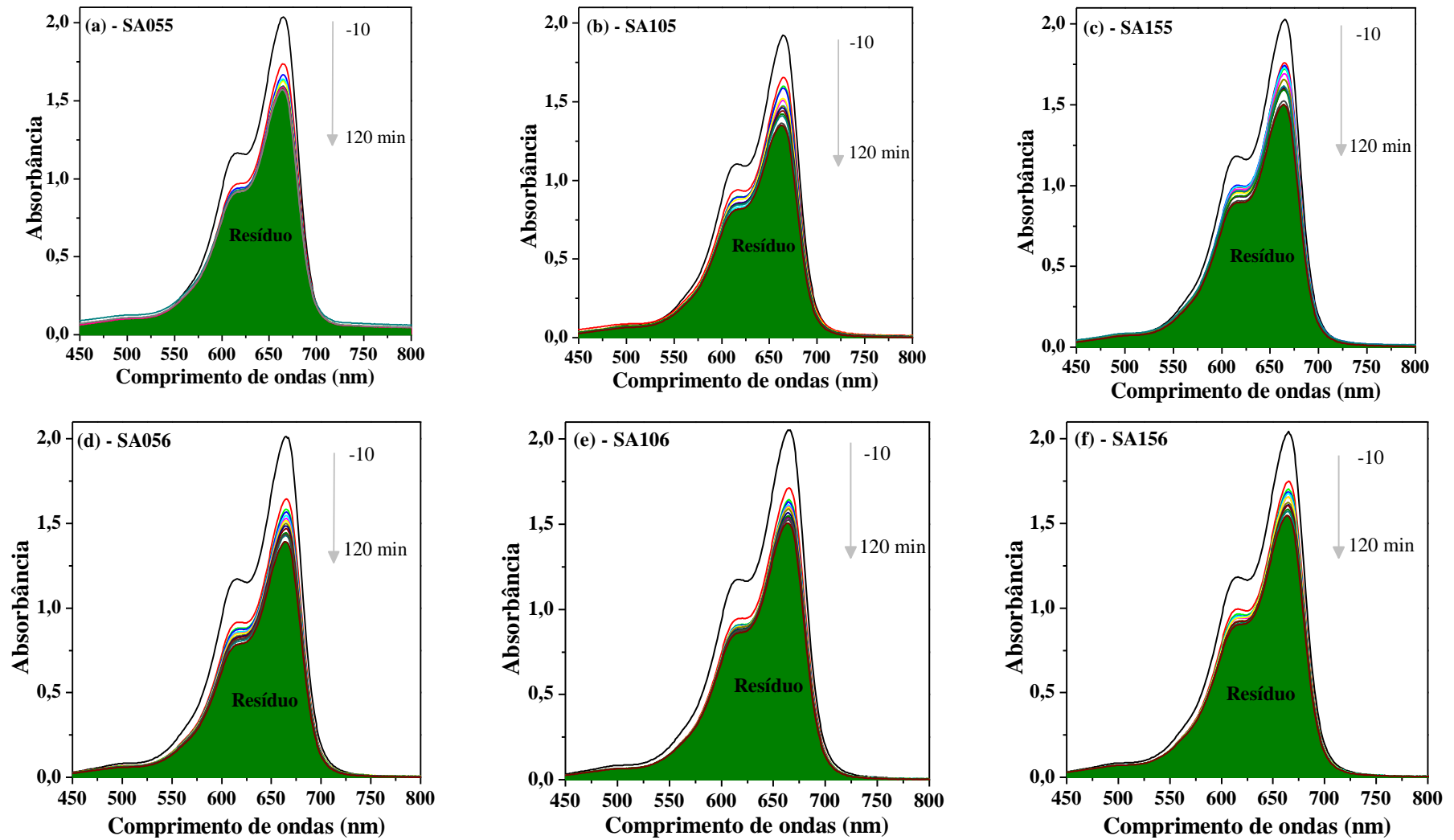


Figura 35. Ensaio fotocatalítico na degradação do corante azul de metileno na presença de luz: (a) SA055; (b) SA105; (c) SA155; (d) SA056; (e) SA106 e (f) SA156.

A partir dos dados obtidos nos espectros apresentados na Figura 34 e 35 foram plotados os gráficos apresentados na Figura 36, em que mostra o comportamento cinético de degradação relativa ( $C/C_0$ ) em função do tempo de exposição expresso em minutos das amostras dos superácidos calcinados a 400, 500 e 600 °C, respectivamente. A análise visual dos gráficos mostra que a amostra SFT apresentou melhor desempenho entre todas as amostras testadas com 43,2 % de degradação do azul de metileno.

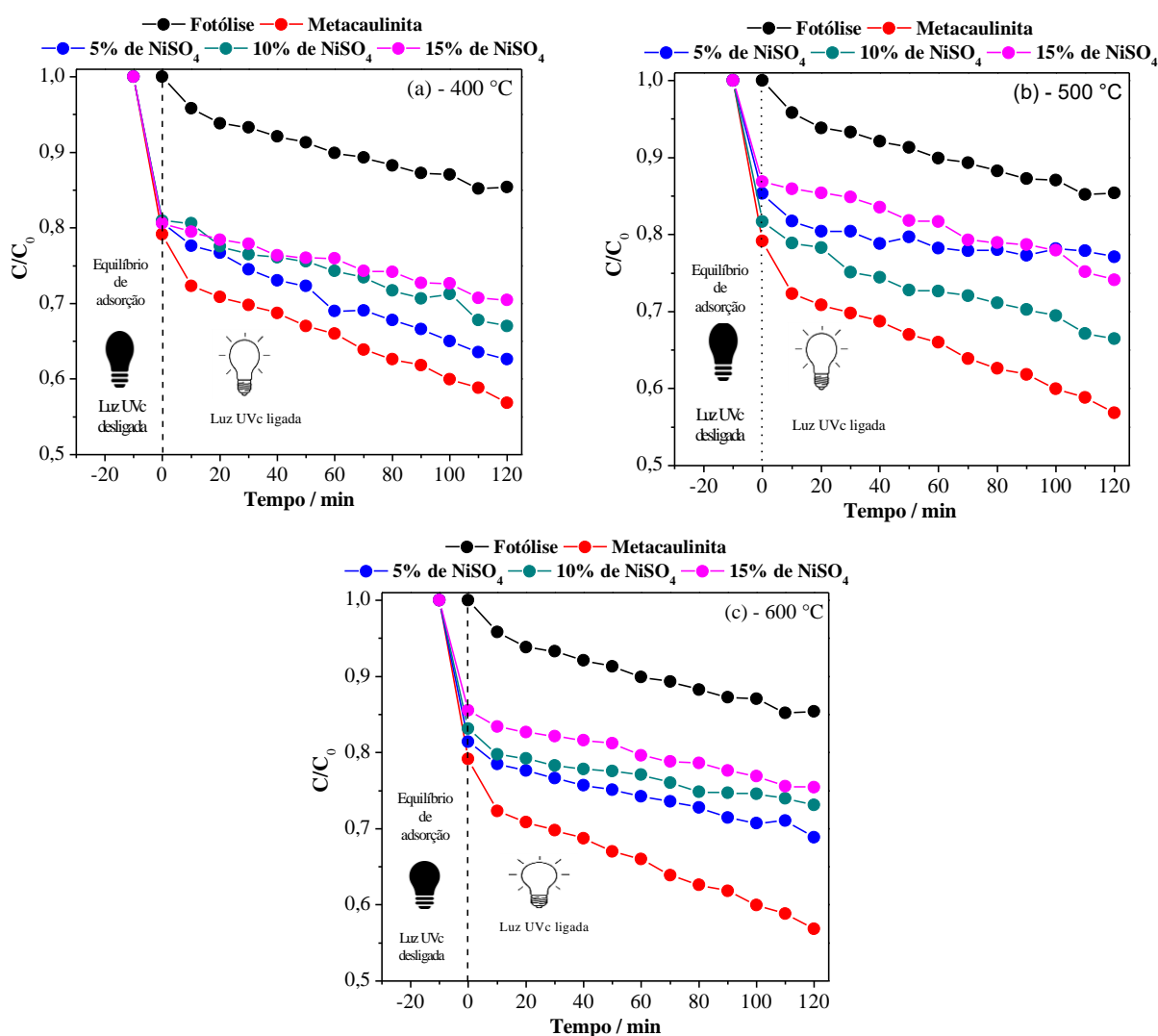


Figura 36. Performance da degradação do corante azul de metileno frente a fotólise, amostras SFT e materiais superácidos calcinados a 400 500 e 600 °C, respectivamente.

A Figura 37 apresenta de forma resumida os resultados em porcentagem de descoloração do corante azul de metileno considerando o tempo total de adsorção/degradação que foi calculada utilizando a Equação 9.

$$D = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \% \quad (9)$$

Nota-se claramente que nenhum dos materiais superácidos apresentaram valores de degradação do azul de metileno superiores ao da amostra SFT (fase majoritária de metacaulinita). E também que o aumento da concentração de sulfato de níquel II nas amostras de materiais superácidos levou a diminuição da atividade de degradação do corante azul de metileno, com exceção a amostra SA055 (5 % de NiSO<sub>4</sub> calcinada a 500 °C) que dentre todas as amostras apresentou pior desempenho.

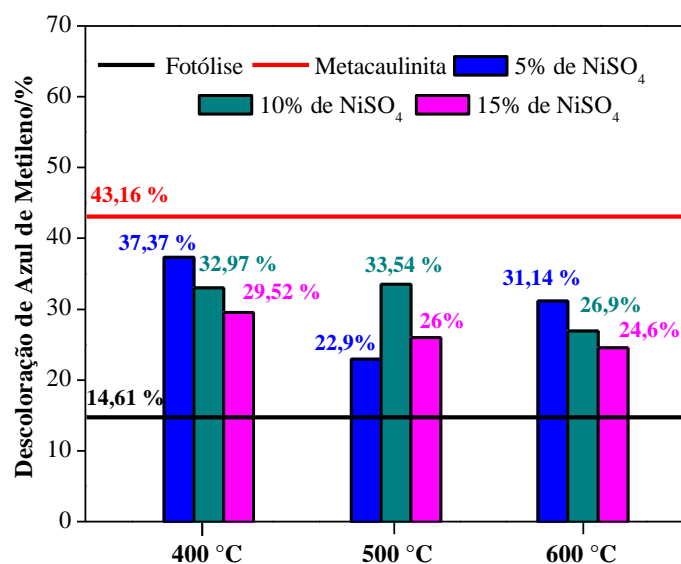


Figura 37. Percentual de adsorção/degradação do azul de metileno frente a fotólise e as amostras SFT e materiais superácidos calcinados 400, 500 e 600 °C, respectivamente.

Para melhor compreensão da relação existente entre o substrato e os sítios ativos dos materiais é fundamental a aplicação de modelos cinéticos os quais descrevem o mecanismo de reação (CHONG *et al.*, 2015). Nesse sentido, o processo de degradação de compostos orgânicos em solução aquosa frente a um material capaz de adsorver/degradar e radiação eletromagnética é descrito pelo modelo proposto por Langmuir-Hinshelwood (LH), em que tal modelo descreve reações de pseudo-primeira ordem de acordo com Equação 10 (KUMAR e PORKODI, 2008):

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (10)$$

Ao considerar na Equação (10)  $C = \frac{C_0}{2}$  é possível obter o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) para reações de pseudo-primeira ordem, ou seja, é o tempo que a reação leva para que a concentração inicial da solução reduza pela metade. Assim, ao se fazer as devidas substituições e manipulações algébricas a expressão exibida na Equação (10) fica resumida a expressão apresentada na Equação 11:

$$\ln 2 = k_{app} t_{1/2} \quad (11)$$

Logo, os dados obtidos a partir dos gráficos apresentados na Figura 36, a partir do tempo zero, foram linearizados tomando como base as reações de pseudo primeira ordem, tais valores estão dispostos na Figura 38. A partir dos valores linearizados,  $\ln(C_0/C)$ , em função do tempo ( $t$ ) como mostrado no gráfico da Figura 38, a constante de velocidade aparente ( $k_{app}$ ) foi obtida a partir do coeficiente linear utilizando a Equação 11.

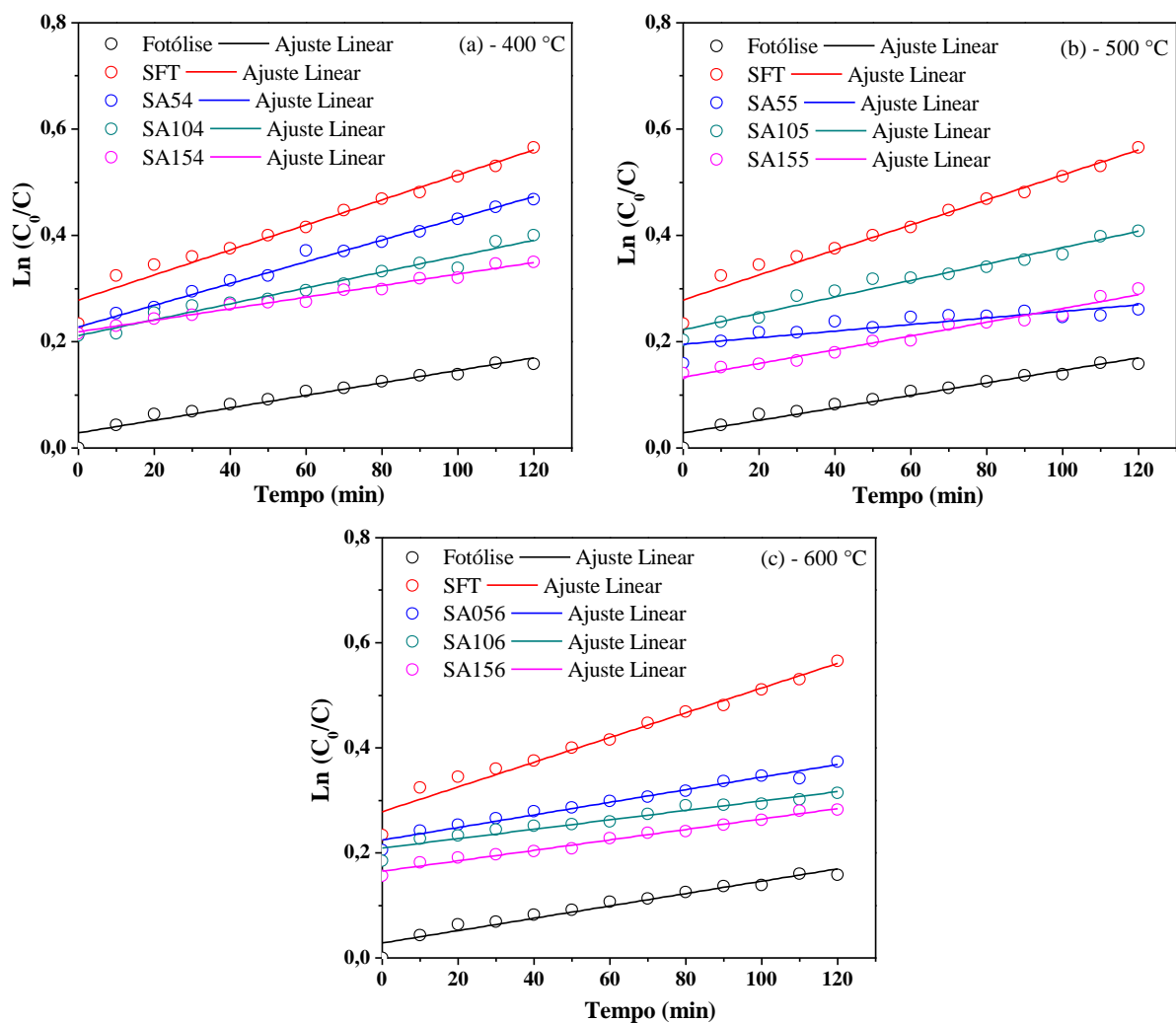


Figura 38. Gráficos dos ajustes lineares para o modelo de reação de pseudo-primeira ordem de degradação do corante azul de metileno em função do tempo de exposição frente a fotólise e amostras SFT e de materiais superácidos calcinados a 400, 500 e 600 °C.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos do modelo cinético de reação de pseudo-primeira ordem de degradação do azul de metileno frente a fotólise e amostras SFT e de materiais superácidos calcinados a 400, 500 e 600 °C.

Observa-se que o ensaio realizado apenas com a presença de luz (fotólise) apresentou constante de velocidade de  $11,8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  necessitando de  $\sim 591$  min para que a concentração presente na solução diminua pela metade. Assim, esperava-se que ao adicionar um material capaz de adsorver/degradar em meio reacional houvesse o aumento da taxa de velocidade e diminuição do tempo de meia-vida da reação, esse

comportamento apenas foi observado na amostra SFT e nos superácidos SA054, SA104, SA105 e SA056 °C. Porém como observado, nenhum dos materiais superácidos apresentaram valores mais satisfatórios que a amostra SFT ( $k_{app} = 23,5 \text{ min}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 297,2 \text{ min}$ ).

Tabela 6. Parâmetros cinéticos obtidos dos ajustes lineares do modelo cinético de reação de pseudo-primeira ordem de degradação do azul de metileno frente a fotólise e amostras SFT e de materiais superácidos calcinados a 400, 500 e 600 °C.

Amostra	$k_{app} \times 10^4$ /min <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ /min	$R^2$
Fotólise	11,80	590,7	0,9457
SFT	23,50	297,2	0,9664
SA054	20,50	338,8	0,9883
SA104	14,96	463,2	0,9670
SA154	10,88	637,1	0,9831
SA055	6,18	1120,9	0,7104
SA105	15,47	448,1	0,9626
SA155	12,93	535,9	0,9709
SA056	12,00	582,9	0,9694
SA106	8,95	780,8	0,9311
SA156	9,95	701,7	0,9835

Com a adição de 5% de sulfato de níquel na matriz de metacaulinita quando calcinadas a 400 °C, observa-se um ligeiro aumento na taxa de reação em relação a velocidade de reação da fotólise, porém ainda abaixo da velocidade de reação da metacaulinita. Ao aumentar para 10 e 15% a concentração de sulfato na superfície do material observa-se que o há um ligeiro aumento no tempo de meia vida e uma diminuição na velocidade de reação dos materiais superácidos. De modo geral, esse comportamento também é observado nos materiais calcinados a 500 e 600 °C com exceção a amostra SA055 e SA156. Tal comportamento indica que a adição de sulfato de níquel na superfície da metacaulinita tem o efeito de inibir a reação, apresentando, portanto, comportamento de venenos catalíticos na degradação do azul de metileno.



Venenos ou inibidores catalíticos são definidos como uma forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas que bloqueiam os sítios cataliticamente ativos por onde se liga (SCHMAL, 2013). Desta forma, acredita-se que a presença do sulfato de níquel na matriz de metacaulinita causou tal efeito, ou seja, quando a luz UVc irradiada encontrou a superfície do material que sugere não ser capaz de promover a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Como consequência, houve um provável aumento do valor de *band gap* e consequentemente não gerando a formação de sítios oxidantes e redutores na superfície do material.

## 6. CONCLUSÃO

O processo de síntese de materiais tem fundamental importância nas propriedades e características que o novo material apresentará, nesse sentido o método de preparação adotado nesse trabalho foi satisfatório, pois as técnicas de caracterização indicaram que a partir da mistura de amostra de solo rico em sílica-alumina com sulfato de níquel II foi possível obter o material superácido proposto.

Por meio dos resultados da análise química, das curvas TGA/DTG, dos espectros de FTIR e difratogramas de DRX foi possível confirmar que o argilomineral utilizado tem como fase majoritária a caulinita do tipo 1:1. Também foi visualizado a mudança nos espectros relacionada ao colapso estrutural da caulinita após processo de metacaulinização. As micrografias de MEV e os resultados de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> sugerem que não houveram mudanças significativas após submissão da amostra SFB ao processo de lixiviação ácida e tratamento térmico, uma vez que o formato dos microcristais e os valores de ASE, TMP e VTP foram similares entre si.

Nas amostras de superácidos, por meio da análise química foi possível observar a diminuição da concentração de NSH na superfície da amostra SFT com o aumento da temperatura de calcinação. As curvas de TGA/DTG apresentaram perfis similares entre si, com o aparecimento de um pico de degradação acima de 675 °C referente ao NSH. Nos espectros de FTIR observou-se que houve uma sobreposição de bandas da metacaulinita em relação as bandas da amostra NSH, indicando que houve interação dos íons sulfatos com os íons Si<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup> da superfície da metacaulinita.

Nos difratogramas de DRX, supõe-se que o sulfato de níquel II está presente na sua fase amorfa, uma vez que não foi possível observar mudança qualitativa na estrutura do suporte com a adição de NSH. As imagens de MEV mostraram que a adição de sulfato de níquel não altera de forma significativamente a morfologia da metacaulinita.

A técnica de espectroscopia no Infravermelho de piridina adsorvida mostrou que a caulinita bruta, caulinita lixiviada e metacaulinita não apresentaram as vibrações características dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. No entanto, ao adicionar o sulfato de níquel foi possível observar o aparecimento das bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis em 1445 e 1607  $\text{cm}^{-1}$ , e de Brønsted próxima de 1638  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração em 1490  $\text{cm}^{-1}$  pode ser uma combinação de diferentes modos de adsorção, Lewis, Brønsted e ligações de hidrogênio. Portanto, por meio desses resultados pode-se inferir que a adição de sulfato de níquel no suporte catalítico causou alguma modificação na acidez superficial da metacaulinita.

A performance catalítica na degradação do corante AM demonstrou que a amostra SFT, apresentou melhor desempenho entre todas as amostras testadas com 43,2 % de degradação do azul de metileno. O estudo cinético revelou que os materiais superácidos apresentaram baixa taxa de degradação, conseqüentemente, precisando de maior tempo de exposição a catalise em relação a amostra SFT.

## 7. PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS

Diante do que foi exposto ao longo desse trabalho, verifica-se que o mesmo apresenta perspectiva e necessidade de continuidade para melhor compreensão das características físicas e químicas dos materiais superácidos, assim como seu efeito como catalisador em reações orgânicas. Assim sendo, segue abaixo algumas sugestões de perspectivas de futuros trabalhos:

- Investigar o modo de preparação do suporte catalítico utilizado, submetendo a caulinita ao tratamento com ácido após o tratamento térmico.
- Testar o comportamento da impregnação da metacaulinita com outros sulfatos metálicos, como  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$ .
- Testar a atividade catalítica dos materiais superácidos em outras reações químicas orgânicas, como por exemplo na transesterificação.
- Melhor investigar o desempenho que a amostra de SFT demonstrou nas reações de fotodegradação de corantes orgânicos.

## 8. REFERÊNCIAS

- ABBASI, S. M. et al. Microstructure and mechanical properties of a metakaolinite-based geopolymer nanocomposite reinforced with carbon nanotubes. *Ceramics International*, v. 42, n. 14, p. 15171–15176, 2016.
- ABID, M. et al. Synthesis of trifluoromethyl-imines by solid acid/superacid catalyzed microwave assisted approach. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 128, n. 6, p. 587–594, 2007.
- AHMED, M. J.; DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 317, p. 9–14, 2012.
- ALBUQUERQUE, N. J. A. Catalisadores Superácidos a base de  $\text{TiO}_2$  para Hidrólise da Celulose. Universidade Federal de Alagoas, 2015.
- ANDRADE, J. C. Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo de zeopônico de *Zea mays*. Universidade Federal do Ceará, 2009.
- ARATA, K.; HINO, M. Preparation of Superacids by Metal Oxides and Their Catalytic Action. *Materials Chemistry and Physics*, v. 26, p. 213–237, 1990.
- BAGHERI, S.; MUHD JULKAPLI, N.; BEE ABD HAMID, S. Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. *The Scientific World Journal*, p. 1–21, 2014.
- BORBA, S. M. Óxido de zircônio sulfatado : preparação de um catalisador de alta acidez e utilização na reação de isomerização do n-hexano . Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- BORGES, L. D. Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólita Y desaluminizadas: Investigação das interações fluido-sólido. Universidade de Brasília, 2011.
- CHEN, H.; YU, B.; JIN, S. Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ . *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3568–3570, 2011.
- CHENG, H. et al. A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite - A mid-infrared and near-infrared study. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 77, n. 4, p. 856–861, 2010.
- CHIANG, Y.; LIN, C. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO / SnO<sub>2</sub> photocatalysts. *Powder Technology*, v. 246, p. 137–143, 2013.
- CHONG, H.; HE, Y.; XIANGXIN, X. Kinetics of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Over  $\text{CaTiO}_3$ . *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, v. 30, p. 1103–1107, 2015.

CHORENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Concepts o Modern Catalysis and Kinetics. 2. ed, p: 1-452, 2003.

CID, R.; PECCHI, G. Potentiometric Method for Determining the Number and Relative Strength of Acid Sites in Colored Catalysts. *Applied Catalysis*, v. 14, n. 9, p. 15–21, 1985.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1ª ed. São Paulo: Ed. Moderna; 1981.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.*, v. 97, n. 6, p. 2373–2419, 1997.

CORNILS, B.; HERRMANN, W. A. Concepts in homogeneous catalysis: The industrial view. *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1–2, p. 23–31, 2003.

DENG, X. et al. Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanorods/nanosheets photoelectrode on Ti mesh by hydrothermal method for degradation of methylene blue: influence of calcination temperature. *Applied Surface Science*, v. 419, p. 409–417, 2017.

DIAZ, E. et al. On the Performance of Pd and Rh Catalysts Over Different Supports in the Hydrodechlorination of the MCPA Herbicide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 186, p. 151–156, 2016.

ENRÍQUEZ, J. M. H. et al. Synthesis of Solid Acid Catalysts Based on TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> Applied in n-Hexane Isomerization. *Journal of metal*, v. 3, p. 34–44, 2013.

FREITAS, V. A. A. Preparação e caracterização de óxido de ferro suportado em zeólitas obtidas de caulinita amazônica: Aplicação em processos de oxidação avançada. Universidade Federal do Amazonas, 2013.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications*, v. 5, n. 12, p. 721–723, 2004.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS, F. P. H.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 30–35, 2003.

GUO, X. et al. Heterogeneous photo-Fenton processes using graphite carbon coating hollow CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres for the degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, v. 420, p. 792–801, 2017

HARMER, M. A. et al. Synthesis and applications of superacids. 1,1,2,2-Tetrafluoroethanesulfonic acid, supported on silica. *Green Chemistry*, v. 9, n. 1, p. 30, 2007.

JIANG, T. et al. Preparation of mesoporous titania solid superacid and its catalytic property. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, n. 2–3, p. 204–209, 2008.

KONAN, K. L. et al. Surface modifications of illite in concentrated lime solutions investigated by pyridine adsorption. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 382, n. 1, p. 17–21, 2012.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. Química Geral e Reações Químicas,

v. 2, 2005

KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Comments on “Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution” Langmuir Hinshelwood kinetics—A theoretical study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 79, p. 108–109, 2008.

LIBERATTI, V. R. et al. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. *Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 35, p. 55–62, 2014.

LIMA, P. R. L.; TOLEDO FILHO, R. D. Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal. *Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído*, v. 8, n. 21, p. 7–19, 2008.

LISBOA, F. DA S. Síntese e Caracterização de Glicerolatos de Metais M<sup>+2</sup> (M = Ca, Sr, Ba e Zn) e do Sólido Superácido HNbMoO<sub>6</sub> e Utilização como Catalisadores para a produção de Ésteres Metílicos e Etílicos. Universidade Federal do Paraná, 2014.

MAIA, A. A. B. et al. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, v. 53, n. 327, p. 319–324, 2007.

MANEVA, M. et al. On the thermal decomposition of NiSO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O (n = 7, 6, 4, 1) and of their deuterated analogs. *Journal of Thermal Analysis*, v. 36, p. 915–922, 1990.

MASILAMANI, V.; SHANTHI, J.; SHEELARANI, V. Growth and Analysis of NSH and KMNSH Crystals by Slow Evaporation Technique. *ISRN Condensed Matter Physics*, v. 1, p. 1–5, 2014.

MELO, V.F; WYPYCH, F. Caulinita e Haloisita. In.: ALLEONI, L.R.F.; e MELO, V.F. (Eds) *Química e mineralogia do solo: Conceitos básicos*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 126-164, 2009

MIAO, C. et al. Studies on SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> promoted mixed oxide superacids. *Catalysis Letters*, v. 37, n. 3–4, p. 187–191, 1996.

MIHAIL, I.; ZORAN, P. S. Polymerization of Soybean Oil with Superacids. *Soybean - Applications and Technology*, p. 365–387, 2011.

MORENO, E.; RAJAGOPAL, K. Challenges of catalysis acidity in solids. *Química Nova*, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

NAKAMURA, H.; TANAKA, N.; MATSUHASHI, H. Friedel-Crafts acylation of anisole with phthalic anhydride catalyzed by solid superacid of sulfated zirconia. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 53, n. 5, p. 276–282, 2010.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis : Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, p. 169–189, 2012.

NOBRE, F. X. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de tungstos de prata obtidos via síntese hidrotérmica assistido por sonificação química. Universidade Federal

do Amazonas, 2016.

NODA, L. K. Superácidos: uma breve revisão. *Quim. Nova*, v. 19, n. 2, p. 135–147, 31 ago. 1996.

OLAH, G. A. et al. *Superacid Chemistry*. 2. ed, p: 1-850, New Jersey, 2009

OLIVEIRA, S. P. et al. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*, v. 59, p. 338–344, 2013.

OLIVEIRA, M. P. DE et al. Estudo Do Caulim Calcinado Como Material de Substituição parcial do cimento Portland. *Conferencia Brasileira de Materiais e Tecnologias Não Convencionais*, 2004.

PETCHMALA, A. et al. Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with  $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$  catalysts. *Fuel*, v. 89, n. 9, p. 2387–2392, 2010.

PHALTANE, S. A.; BHAT, S. A. V. T. S.; SARTALE, P. S. P. S. D. Photocatalytic degradation of methylene blue by hydrothermally synthesized CZTS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, n. 11, p. 8186–8191, 2017.

PINTO, R. L. DA S. Alumina Recoberta por Coque como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização: Influência do Teor de Carbono e Condições de Carbonização. *Universidade Federal do Rio de Janeiro*, 2015.

PTÁČEK, P. et al. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*, v. 501, n. 1–2, p. 24–29, 2010.

RÍOS-REYES, C. A.; DENVER-WILLIAMS, C.; CASTELLANOS, Ó. M. Reactivity Study of Kaolinite and Metakaolinite in Fluoride Media under Hydrothermal Conditions. *Ing. Univ. Bogotá (Colombia)*, v. 17, n. 1, p. 183–203, 2013.

SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. *Cement and Concrete Composites*, v. 23, n. 6, p. 441–454, 2001.

SAJJADI, S.; KHATAEE, A.; KAMALI, M. Ultrasonics - Sonochemistry Sonocatalytic degradation of methylene blue by a novel graphene quantum dots anchored CdSe nanocatalyst. *Ultrasonics - Sonochemistry*, v. 39, n. March, p. 676–685, 2017.

SAN NICOLAS, R.; CYR, M.; ESCADEILLAS, G. Characteristics and applications of flash metakaolins. *Applied Clay Science*, n. 83–84, p. 253–262, 2013.

SANTOS, V. C. DOS. Investigação e uso de Sólidos Baseados em Compostos Inorgânicos para a Obtenção de Ésteres Metálicos a partir da Catálise Heterogênea de esterificação de Ácidos Graxos. *Universidade Federal do Paraná*, 2014.

SCHMITT, M. Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio. *Universidade Federal de Santa Catarina*, 2009.



SHI-QIAN, L. et al. Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO / rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 616, p. 227–234, 2014.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica* (3ª ed), Bookman, Porto Alegre, 2003

SOHN, J. R. Recent advances in solid superacids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 10, n. 1, p. 1–15, 2004.

SOHN, J. R.; PARK, E. H. Characterization of Ferric Sulfate Supported on Zirconia and its Relaship to Acid Properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 4, n. 2, p. 197–204, 1998.

SOHN, J. R.; PARK, W. C.; PARK, S. E. Characterization of Nickel Sulfate Supported on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Ethylene Dimerization and its Relationship to Acidic Properties. *Catalysis Letters*, v. 81, n. 3–4, p. 259–264, 2002.

TANABE, K. et al. *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties*. 51. ed. Tokyo: Kodansha LTD, v. 51, 1989.

TANABE, K.; HATTORI, H. The synthesis of solid super acids and the activity for the reactions of butane and isobutane. *Chemistry Letters*, p. 625–626, 1976.

TANG, W. et al. Effects of surface acid-activated kaolinite on the fire performance of polypropylene composite. *Thermochimica Acta*, v. 648, p. 1–12, 2017.

VAIANO, V. et al. *Applied Catalysis B : Environmental Nanostructured N-doped TiO<sub>2</sub> coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. "Applied Catalysis B, Environmental"*, v. 170–171, p. 153–161, 2015.

WANG, J. et al. Preparation and characterization of novel magnetic ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> solid superacid. *Materials Letters*, v. 61, n. 11–12, p. 2235–2238, 2007.

WU, Y.; LIAO, S. Review of SO<sub>2</sub><sup>-4</sup> M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> solid superacid catalysts. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, v. 3, n. 3, p. 330–343, 2009.

WUÓ, R. D. P. S. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de VO<sub>x</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de decomposição do isopropanol. Universidade de São Paulo, 2010.

XU, J. et al. Fabrication of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -palygorskite composites by the pyrolysis of In / Co-MOFs for efficient degradation of methylene blue and tetracycline. *Materials Research Bulletin*, v. 91, p. 1–8, 2017.

YAMAGUCHI, T. Recent progress in solid superacid. *Applied Catalysis*, v. 61, n. 1, p. 1–25, 1990.

YANG, C. et al. Highly-efficient photocatalytic degradation of methylene blue by PoPD-modified TiO<sub>2</sub> nanocomposites due to effect of TiO<sub>2</sub> with PoPD. p. 1–12, 2017

YANG, H.; LU, R.; WANG, L. Study of preparation and properties on solid superacid sulfated titania–silica nanomaterials. *Materials Letters*, v. 57, n. 5–6, p. 1190–1196, 2003.

YANG, Y. et al. TiO<sub>2</sub> / graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials and Design*, v. 108, p. 632–639, 2016.

ZATTA, L. Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos. Universidade Federal do Paraná, 2010.

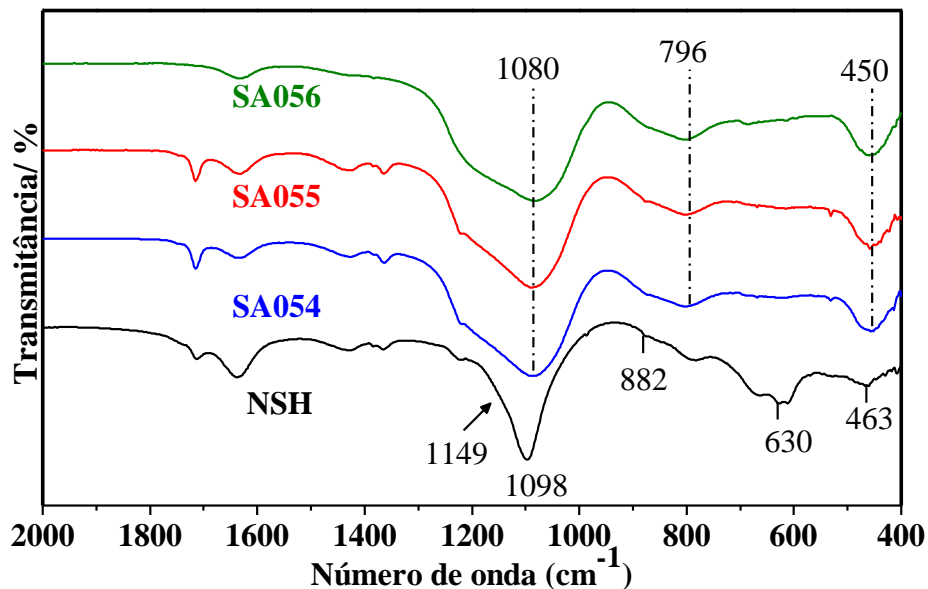
ZHANG, S. et al. Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide. *Applied Surface Science*, v. 331, p. 234–240, 2015.

ZHANG, S.; LI, H.; YANG, Z. Controllable synthesis of WO<sub>3</sub> with different crystalline phases and its applications on methylene blue removal from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 722, p. 555–563, 2017.

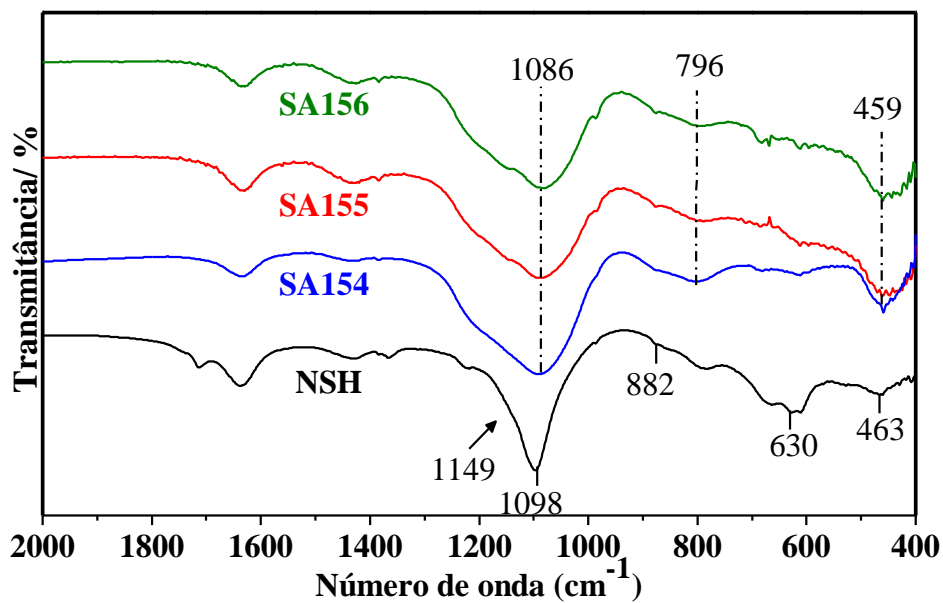
ZHAO, Q. et al. Preparation of solid superacid S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-exfoliated graphite (EG) and its catalytic performance. *Ceramics International*, v. 40, n. PB, p. 16183–16187, 2014.

## 9. ANEXOS

Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

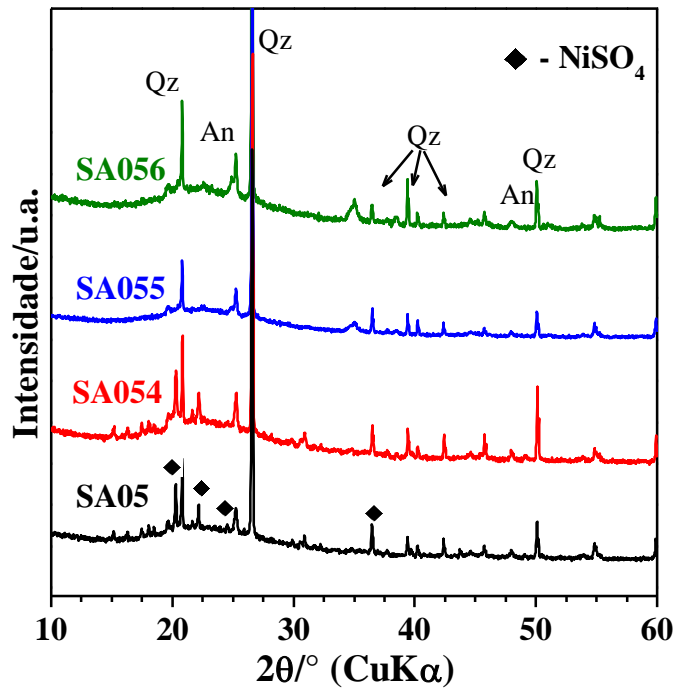


Espectros de FTIR das amostras NSH, SA054, SA055 e SA056, respectivamente

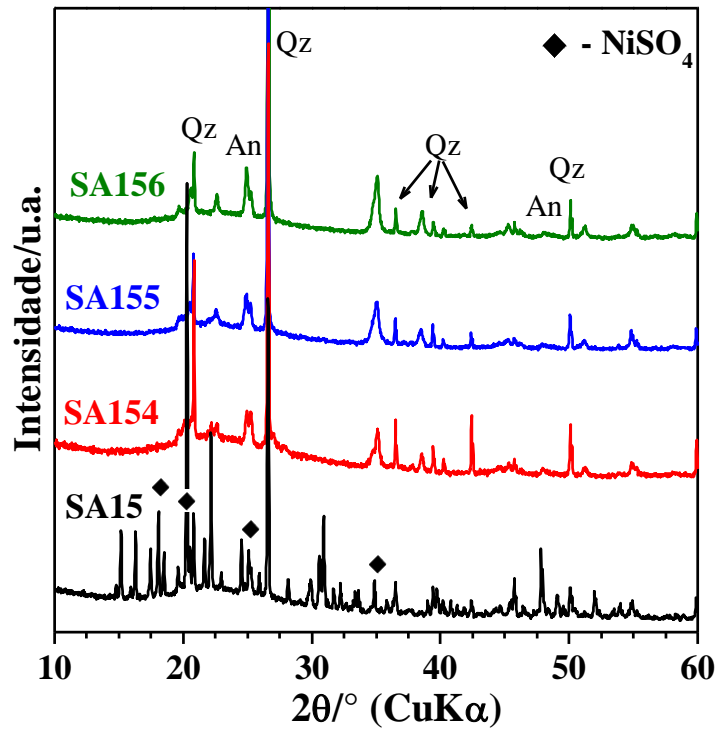


Espectros de FTIR das amostras NSH, SA154, SA155 e SA156, respectivamente

## Difratogramas de raios X



Difratogramas de raios X das amostras SA05, SA054, SA055 e SA056, respectivamente



Difratogramas de raios X das amostras SA15, SA154, SA155 e SA156, respectivamente