



## **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO FOTO-CATALÍTICA DE PARTÍCULAS A BASE DE BASALTO DOPADAS COM ÓXIDO DE TITÂNIO**

AMANDA C. DA ROCHA<sup>1\*</sup>, PATRÍCIA A. VIEIRA<sup>1</sup>, VICELMA L. CARDOSO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Faculdade de Engenharia Química  
\*e-mail: amanda.rocha@ufu.br

**RESUMO** – Recentemente minerais argilosos, com grandes áreas superficiais para adsorção, vêm sendo usados para sintetizar compósitos com TiO<sub>2</sub>, importante semicondutor, aumentando a eficiência da decomposição de poluentes orgânicos por fotocatalise. Neste trabalho foi sintetizado e caracterizado um particulado a base de pó de rocha basáltica dopada com óxido de titânio, e posteriormente, foi verificada a aplicação na decomposição do pesticida atrazina. A composição mássica do basalto foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). O material sintetizado, TiO<sub>2</sub>/Basalto (1:1), e seus precursores foram caracterizados quanto sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e quanto sua composição elementar por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). As ligações químicas foram identificadas por espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). A partícula TiO<sub>2</sub>/Basalto apresentou dopagem de TiO<sub>2</sub> em sua superfície com 60% de eficiência da síntese, e também a presença de novas ligações químicas metálicas quando comparado a seus precursores. A eficiência foto-catalítica, de acordo a cinética de pseudo-primeira ordem ( $R^2 = 0,9740$ ), foi de 53,9% de decomposição da atrazina sob UVC e pH livre após 240 min, enquanto o TiO<sub>2</sub> e o Basalto puros promoveram a remoção de 16,4% e 33,4%, respectivamente.

### **INTRODUÇÃO**

O herbicida atrazina é um potencial cancerígeno e pode causar sérios danos à saúde humana (Albuquerque *et al.*, 2020). Controlar a poluição desse tipo de poluente emergente na água e meio ambiente tornou-se um assunto polêmico na área da ciência, pois a capacidade de remoção por uma tecnologia convencional de tratamento de água é baixa e lenta (Yang *et al.*, 2020). Consequentemente, é de primordial importância aplicar estratégias como a fotocatalise heterogênea que é uma tecnologia eficiente, econômica e ecologicamente correta de remoção de impurezas orgânicas (Mallakpour *et al.*, 2021).

O papel dos óxidos semicondutores na degradação de poluentes na água tem sido cada vez mais importante. Entre esses materiais,

dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o óxido de zinco (ZnO) são os fotocatalisadores mais amplamente estudados devido às suas propriedades (Fenoll *et al.*, 2016). As reações fotocatalíticas heterogêneas ocorrem na superfície do fotocatalisador e é necessária a pré-adsorção de compostos alvo. Atualmente, isto é conseguido usando suportes com grandes superfícies áreas de adsorção e força de adsorção moderada o suficiente para permitir a difusão de substratos adsorvidos (Szczepanik, 2017).

O uso de fotocatalisadores híbridos empregando minerais argilosos têm sido estudados como materiais de suporte, em destaque estão os materiais produzidos utilizando desses minerais como suportes de fotocatalisadores baseados em TiO<sub>2</sub> (Szczepanik, 2017; Papoulis *et al.*, 2019). Este

tem sido um método promissor para resolver um problema conhecido de aplicação do  $\text{TiO}_2$  que é a tendência de aglomeração das partículas. Além disso, essa forma imobilizada de aplicar o  $\text{TiO}_2$  melhora sua reciclabilidade, aumenta a capacidade de adsorção e a atividade fotocatalítica (Zhou *et al.*, 2020).

Uma das técnicas mais utilizados para a fabricação de partículas híbridas é a Sol-gel, permitindo a síntese de materiais com morfologias muito diferentes como aerogéis, e tendo como aplicação alvo a oxidação fotocatalítica eficiente de várias moléculas orgânicas (Fleaca *et al.*, 2015). Belver *et al.* (2017) preparou um fotocatalisador  $\text{W-TiO}_2$ /argila pelo método sol-gel e o compósito pôde remover 90% da atrazina sob luz solar após 4 horas. Li *et al.* (2012) fabricaram um material mesoporoso ordenado composto de grafeno- $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$  pelo método de condensação direta sol-gel e resultou em 93,1% de degradação da atrazina após 180 minutos de irradiação com lâmpada de xenônio.

Neste sentido o presente estudo promoveu a síntese do particulado  $\text{TiO}_2$ /Basalto pelo método Sol-gel e avaliou as propriedades dos precursores e do compósito sintetizado pelas análises de FRX, MEV-EDS e ATR-FT/IR. Por fim, um mecanismo cinético foi proposto e discutido para atividade fotocatalítica na remoção da atrazina em UV-C.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

O pó de basalto foi obtido como doação da prefeitura municipal de Uberlândia, Brasil, e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ , p.a., Dinamica) e os demais materiais foram fornecidos pelo Núcleo de Bioprocessos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (NUCBIO/FEQUI/UFU). Para a síntese foram utilizados os reagentes peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 35%, Dinamica), hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 30%, Freechem), Triton X-100 (p.a., Mallinckrodt) e acetilacetona (99%, Aldrich). Uma formulação comercial de atrazina (50% m/v, Nortox® 500SC) foi utilizada como solução-mãe os ensaios de foto-catálise. Acetonitrila (99%, Synth), Ácido Acético (99%, Vetec) e Água

(MilliQ®) foram usados para a fase móvel na análise de identificação da atrazina.

### Caracterizações

A composição química, em % (m/m), do pó de basalto foi determinada por fluorescência de raios X (XRF, Panalytical Zetium) em pastilha fundida no Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER – FEQUI/UFU). Análises complementares de caracterização foram realizadas quanto a morfologia empregando microscopia eletrônica de varredura (MEV, Carl Zeiss modelo EVO MA10) com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS, Oxford modelo 51 – ADD0048) no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV – FEQUI/UFU). A mudança no grupo funcional presente na superfície das partículas pré e pós síntese foram escaneadas no comprimento de onda de 450–4000  $\text{cm}^{-1}$  por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (FT/IR-6700, Jasco) no Laboratório do Núcleo de Bioprocessos (NUCBIO – FEQUI/UFU).

### Síntese

Inicialmente preparou-se 100 mL de uma suspensão aquosa de pó de rocha basáltica (1% m/v), sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente. O preparo do agente de modificação consistiu na síntese de um gel de  $\text{TiO}_2$  como descrito por Cervantes, Zaia e Santana (2009), no qual usou-se um frasco de 40 mL com tampa e preparou-se 20 mL de uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  (5% m/v), adicionou-se 20 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 20 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . O sistema foi mantido sob agitação magnética por 2 horas em banho maria à  $55 \pm 5$  °C. Para aumentar a fluidez do gel, foram adicionadas 3 gotas de Triton e 7 gotas de acetilacetona. Durante o processo de aquecimento, o gel apresentou uma consistência levemente viscosa.

Na Figura 1 estão representados os precursores da síntese. O gel (Figura 1A) foi adicionado a suspensão de basalto (Figura 1B) após atingir a temperatura ambiente, em uma proporção  $\text{TiO}_2$ /Basalto = 1:1 (m/m de substância seca). Após a mistura o sistema foi mantido sob agitação magnética por 30 minutos, no ultrassom por 1 hora e novamente

sob agitação por 12 horas. A suspensão resultante foi congelada e liofilizada.



Figura 1: Precursores da síntese: (A) Gel de  $\text{TiO}_2$  em banho maria a  $55 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  e (B) Suspensão aquosa de pó de rocha basáltica.

### Aplicação foto-catalítica

O teste do foto-catalisador sintetizado foram realizados em um reator de vidro encamisado de 1.000 mL com um volume útil de 450 mL. A concentração inicial do herbicida atrazina em solução aquosa foi de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , com dosagem de  $\text{TiO}_2$ /Basalto a  $1 \text{ g L}^{-1}$  sem ajuste inicial de pH, sob agitação magnética a 120 rpm. Água circulava pelo camisa do reator para manter a solução de corante a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e as suspensões foram agitadas no escuro por 60 minutos para atingir a equilíbrio adsorção-desorção (Sousa *et al.*, 2022) e mais 180 min com radiação para um total de tempo de 240 min. Uma lâmpada de vapor de mercúrio (15 W, 220 V, SCT G15T8) foi usada para irradiar a suspensão à 254 nm (UV-C) e foi disposta em um compartimento conforme ilustrado na Figura 2.

A coleta da atrazina foi realizada a cada 20 min, o volume total de alíquotas não excedeu 10% do volume do reator e a remoção ( $C/C_0$ ) foi quantificada pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência ou *High Performance Liquid Chromatography* em um HPLC (Shimadzu LC20AT Prominence) equipado com detector de UV/vis e coluna capilar de fase reversa C-18 VP-ODS ( $5 \mu\text{m}$ ,  $250 \times 4,6 \text{ mm}$ ) no comprimento de onda de 220 nm com fase móvel de acetonitrila e ácido acético 0,5% em gradiente de concentração 50:50, fluxo da fase móvel de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , temperatura da coluna de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e o volume de injeção de  $10 \mu\text{L}$ .

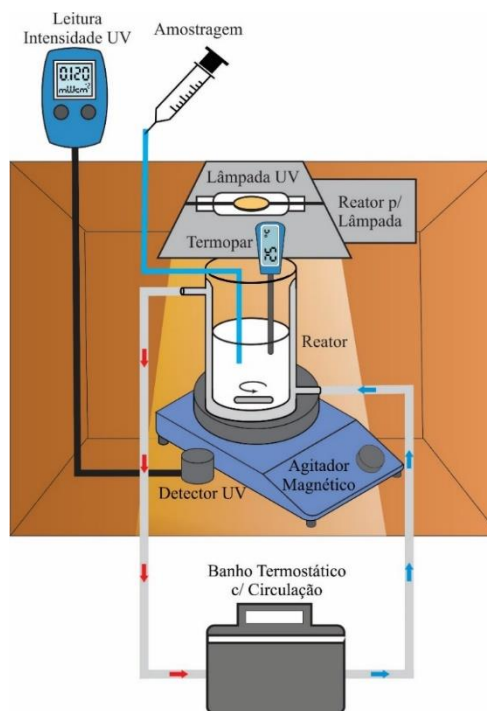


Figura 2: Aparato reator com lâmpada.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterizações

Espectrômetros de Fluorescência de Raios X: A composição obtida da amostra de pó de basalto é apresentada na Tabela 1. Assim como nas amostras de basalto obtidas por Saleh *et al.* (2021), os resultados mostram  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como os principais óxidos da composição e em menor proporção são apresentados  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . As diferenças mais perceptíveis entre outras amostras da literatura estão no conteúdo encontrado em traços, nesta amostra: Mn, V, Sr, Cu, Zr, Zn, Hg, Cr e Ni possivelmente devido a diferenças geoquímicas entre os territórios de coleta (Chigliano *et al.*, 2022).

A amostra de basalto bruto apresentou teores consideráveis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (14,96%) e  $\text{TiO}_2$  (3,05%). Segundo João *et al.* (2020), o óxido de ferro pode ser utilizado em sua forma nativa ou sintetizada para catalisar as reações de Fenton e foto-Fenton heterogêneas promovendo a oxidação da matéria orgânica com menor geração de lodo residual que os processos Fenton convencionais (homogêneos). Dentre os óxidos semicondutores, o óxido de titânio é o principal material catalisador mais amplamente estudado na degradação de poluentes na água devido às suas propriedades foto-catalíticas,

sua alta eficácia e baixo custo (Fenoll *et al.*, 2016).

Tabela 1: Composição química (% em peso) do pó de basalto.

Formula	Z	Concentration
SiO <sub>2</sub>	14	49,83%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	14,96%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	13,50%
CaO	20	8,81%
MgO	12	5,58%
TiO <sub>2</sub>	22	3,05%
Na <sub>2</sub> O	11	2,63%
K <sub>2</sub> O	19	0,82%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	0,41%
MnO	25	0,16%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23	0,07%
SrO	38	0,06%
CuO	29	0,03%
ZrO <sub>2</sub>	40	0,02%
ZnO	30	0,02%
Hg	80	0,02%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	0,02%
NiO	28	0,02 %

Microscopia Eletrônica de Varredura com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS): As imagens MEV dos precursores TiO<sub>2</sub> e Basalto, e do TiO<sub>2</sub>/Basalto sintetizado estão ilustrados na Figura 3. Ao analisar essas imagens verifica-se que o TiO<sub>2</sub> anatase (Figura 3A), um composto comercial, caracterizado por ter morfologia e distribuição uniforme, sendo particulados com forma de esferas ou cilindros esféricos e tamanhos de escala de 100 nm. O pó de basalto (Figura 3B), que é um resíduo de extração de uma rocha natural, é caracterizado por ter uma morfologia e distribuição disforme, pouca porosidade, e com partículas irregulares e ásperas. No material TiO<sub>2</sub>/Basalto sintetizado por sol-gel (Figura 3C) pode-se observar que as partículas de TiO<sub>2</sub> dopadas estão uniformemente apoiadas na superfície do Basalto. Também pode ser observado alguns conglomerados de TiO<sub>2</sub> e para minimizar isto outras proporções TiO<sub>2</sub>/Basalto com menor porcentagem de TiO<sub>2</sub> devem ser testadas.

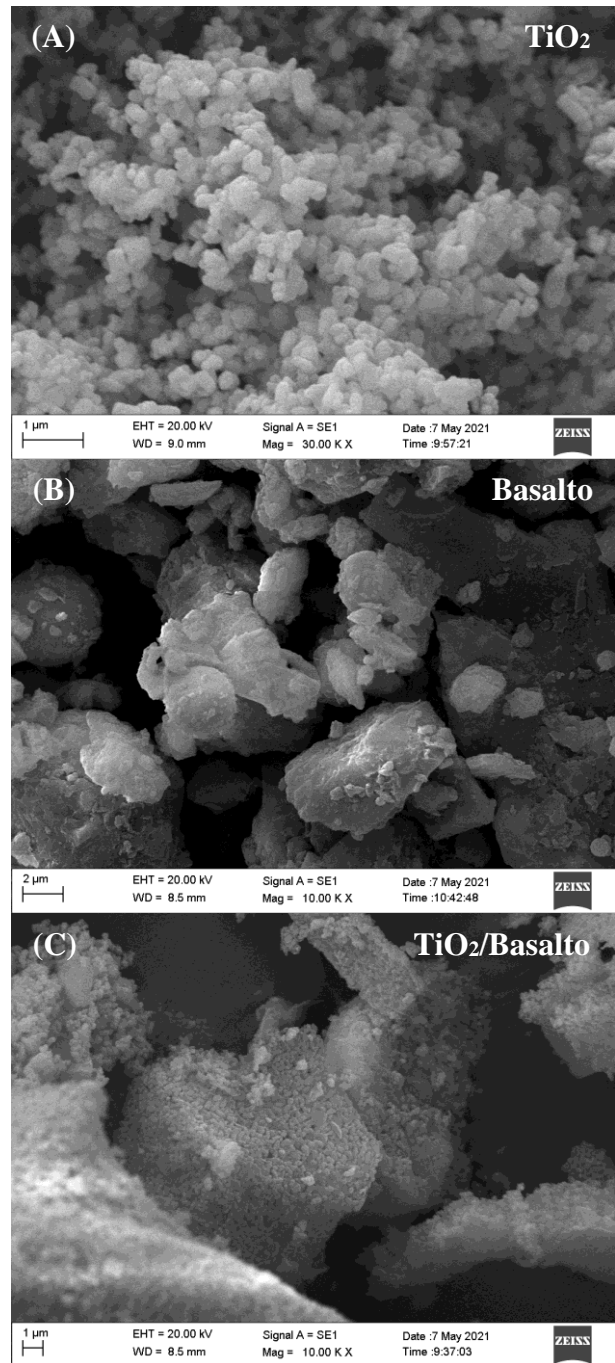


Figura 3: Imagens MEV: (A) TiO<sub>2</sub> com aumento de 30.000x; (B) Basalto e (C) TiO<sub>2</sub>/Basalto ambos com aumento de 10.000x.

As imagens EDS de mapeamento de pontos elementares (Figura 4) mostraram que Si, Al e Ti realmente existiam na amostra TiO<sub>2</sub>/Basalto sintetizada. O Ti foi uniformemente carregado na superfície de Si e Al. O íntimo contato interfacial entre a rocha basáltica e o TiO<sub>2</sub> dopado é útil para a melhoria da atividade fotocatalítica (Zhou *et al.*, 2020). Além disso, a razão de distribuição no mapeamento de elementos de TiO<sub>2</sub>, com valor de 29,83% em peso, é 60% da concentração real



de dopagem tomada no processo de preparação ( $\text{TiO}_2/\text{Basalto} - 1:1$ ), sugerindo que um estudo com a dopagem de  $\text{TiO}_2$  em menor proporção para rocha basáltica poderia acarretar uma síntese mais bem sucedida em termos de eficiência de dopagem.

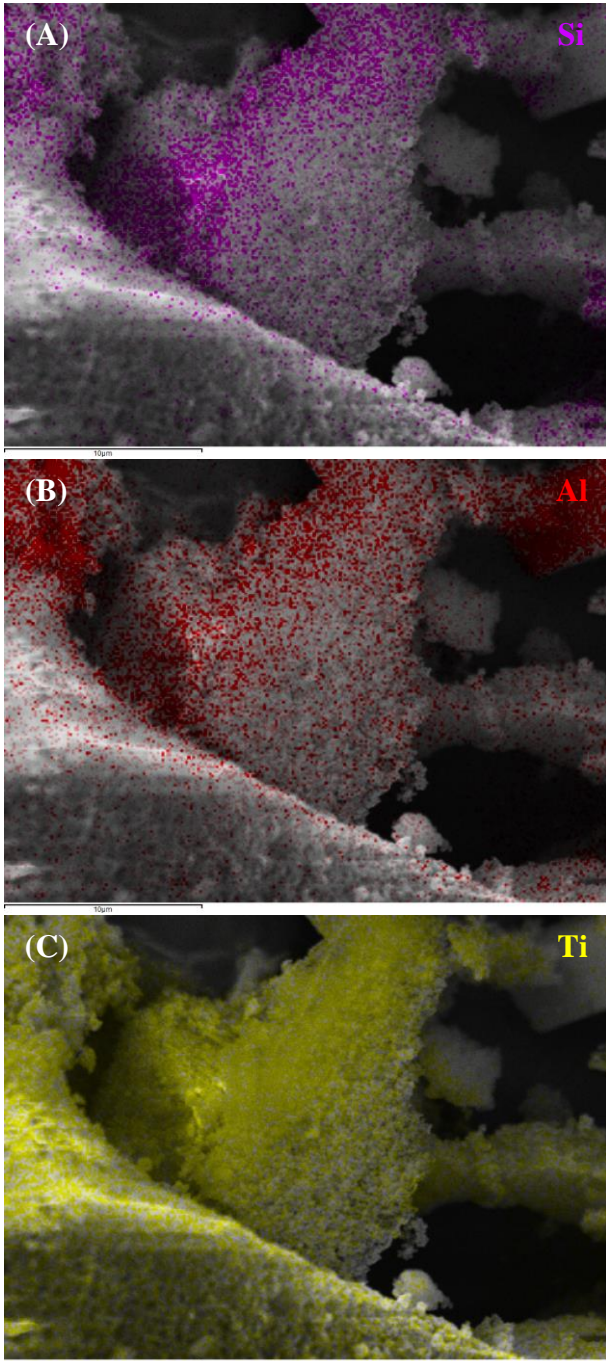


Figura 4: Imagens EDS de  $\text{TiO}_2/\text{Basalto}$ : (A) silício; (B) alumínio; (C) titânio.

Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR): Na Figura 5 estão ilustrados os espectros de FTIR das amostras estudadas. As

bandas de absorção entre  $450$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  encontradas na amostra de basalto são atribuídas da combinação de estrutura de vibração de estiramento e de curvatura do Si-O ou Al-O entre outros óxidos metálicos de estrutura octaédrica M-O, em que M significa elemento de metal (Morais *et al.*, 2016). Além disso, pode-se observar a absorção em  $1015\text{ cm}^{-1}$  que representa o pico característico para o alongamento assimétrico de Si-O-Si (Fleaca *et al.*, 2015). Os picos observados em  $901$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$  correspondem as vibrações Si-O-Ti e Ti-O-Ti, respectivamente. Estes picos foram encontrados apenas na amostra sintetizada, e isto evidencia que parte do  $\text{SiO}_2$  presente no basalto reagiu com o  $\text{TiO}_2$  para formar a estrutura Ti-O-Si. A ligação Ti-O-Si pode melhorar a estabilidade térmica do  $\text{TiO}_2$  suprimindo a ocasional transformação de  $\text{TiO}_2$  anatase para rutilo (Huang *et al.*, 2012). Segundo Yaseen *et al.* (2017), banda observada em  $450-650\text{ cm}^{-1}$  é devido ao alongamento Ti-O, e comprova a presença do  $\text{TiO}_2$  no material sintetizado ao se estabelecer o comparativo com o FTIR do  $\text{TiO}_2$  puro. E segundo Huang *et al.* (2012), as bandas observadas em  $1738$  e  $3456\text{ cm}^{-1}$  foram devidas às vibrações de flexão e alongamento de O-H, respectivamente, muito provavelmente causadas pela absorção de água pela amostra.

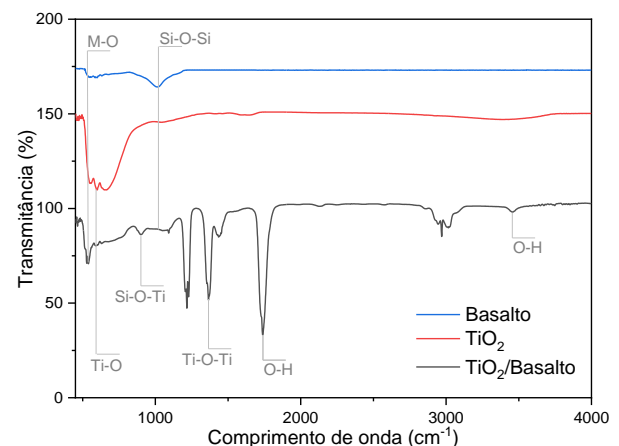


Figura 5: Espectro de infravermelho do pó de basalto puro, do dióxido de titânio puro e do composto sintetizado ( $\text{TiO}_2/\text{Basalto}$ ).

### Aplicação foto-catalítica

A degradação sob UV-C da solução aquosa de atrazina versus tempo de irradiação é mostrada na Figura 6 para o Basalto e  $\text{TiO}_2$  puros e também para o material  $\text{TiO}_2/\text{Basalto}$ .

O tempo escuro de 60 min permitiu uma degradação máxima de atrazina de 7,4% pelo material  $\text{TiO}_2/\text{Basalto}$ , o melhor adsorvedor. Após a foto-catálise, apenas cerca de 16,4% da atrazina foi degradada na presença de  $\text{TiO}_2$ . E cerca de aproximadamente 33,4% da atrazina foi removida na presença do Basalto bruto, apresentando o potencial foto-catalítico da rocha mesmo sem modificações. Mas, comparado com o particulado  $\text{TiO}_2/\text{Basalto}$ , a eficiência fotocatalítica foi aumentada significativamente (53,9% de remoção de atrazina), indicando que o “doping” de  $\text{TiO}_2$  pode produzir um efeito sinérgico.

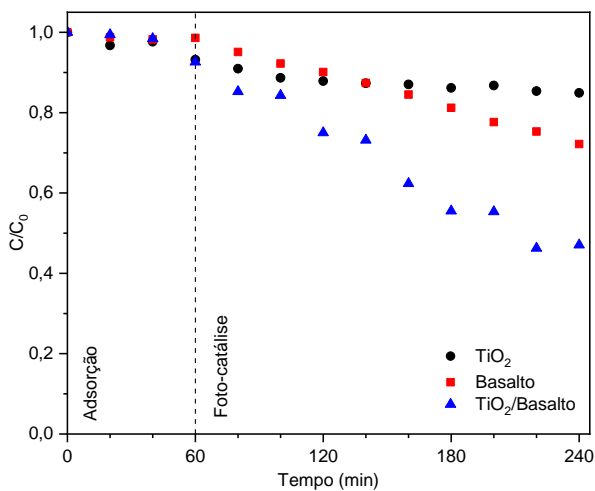


Figura 6: Taxa de degradação fotocatalítica da atrazina sob irradiação de luz UV-C por 240 min com diferentes foto-catalisadores.

A fotodegradação primária de corantes, herbicidas ou aminas aromáticas em compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{Argila}$  geralmente seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem representada na Equação 1 (Szczepanik, 2017). Portanto este modelo foi aplicado neste trabalho para avaliar quantitativamente a cinética de degradação da atrazina, com a concentração inicial de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , por foto-catálise.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (1)$$

Sendo  $C_0$  a concentração inicial de atrazina ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C$  a concentração de atrazina no tempo de irradiação especificado ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $t$  o tempo de irradiação (min), e  $k$  representa a constante de velocidade aparente ( $\text{min}^{-1}$ ). Hadjltaief *et al.* (2014) constataram que a degradação foto-catalítica do corante RB19

com catalisadores  $\text{TiO}_2/\text{Argila}$  foi descrita por reação de primeira ordem cinética e as constantes de taxa para  $\text{TiO}_2/\text{Argila} + \text{solar}$  e  $\text{TiO}_2/\text{Argila} + \text{UVA}$  foram calculados como  $0,009$  e  $0,016 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Ao contrário da foto-catálise o processo de adsorção seria predito por cinética de ordem zero. É esperado que, assim como no cálculo das constantes solar e UVA de Hadjltaief *et al.* (2014), quanto maior a eficiência de degradação, maior o valor para constante cinética. Assim, os valores das constantes de taxa de pseudo-primeira ordem deste trabalho foram calculados de acordo com as curvas lineares apresentadas na Figura 7 para o catalisador  $\text{TiO}_2/\text{Basalto}$  e seus precursores e os valores do ajuste linear estão apresentados na Tabela 2.

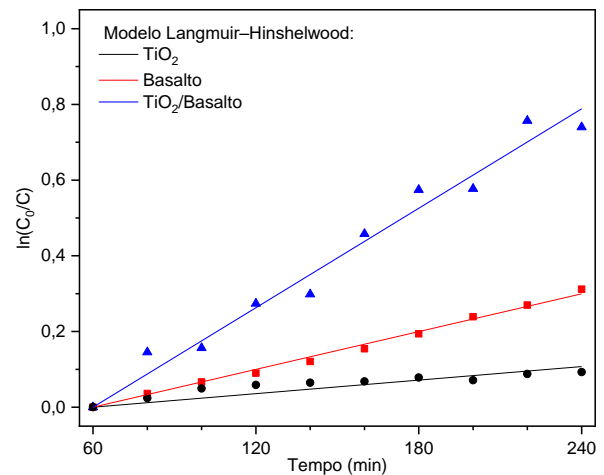


Figura 7: Curvas de ajuste linear de acordo com a cinética do modelo de pseudo-primeira ordem.

A atividade fotocatalítica das amostras seguiu conforme a sequência:  $\text{TiO}_2/\text{Basalto} > \text{Basalto} > \text{TiO}_2$ . A maior atividade no particulado  $\text{TiO}_2/\text{Basalto}$  em comparação com seus precursores pode ser atribuída à maior presença de sítios ativos que estão relacionados a estabilidade da dopagem de  $\text{TiO}_2$  na superfície do Basalto favorecendo a catálise da reação. Em contrapartida, a menor atividade atribuída ao  $\text{TiO}_2$  puro está relacionada a sua facilidade de aglomeração e baixa capacidade de adsorção do contaminante. Portanto o aumento monotônico no valor de  $k$  apresentado na Tabela 2 na mesma sequência de relevância,  $k_{\text{TiO}_2/\text{Basalto}} > k_{\text{Basalto}} > k_{\text{TiO}_2}$ , confirmando que os sítios ativos foi o parâmetro que favoreceu o aumento da taxa de remoção.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem.

Foto-catalizador	$k$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub>	0,0006	0,7064
Basalto	0,0017	0,9935
TiO <sub>2</sub> /Basalto	0,0044	0,9740

## CONCLUSÕES

O Basalto é um argilomineral com alta área superficial específica, capacidade de adsorção e estabilidade química. Ao ser sintetizado pelo método sol-gel e aplicado o compósito TiO<sub>2</sub>/Basalto observou-se o aumento da eficácia das propriedades fotocatalíticas do titânio para remoção de atrazina. Além disso, no particulado sintetizado, por meio das caracterizações, foi possível observar a ancoragem das partículas nanométricas de TiO<sub>2</sub> na superfície da rocha, fornecendo sítios de superfície mais ativos, reduzindo a aglomeração de partículas de TiO<sub>2</sub> e prevenindo a liberação de nanopartículas para o meio ambiente levando a sua perda do processo. Porém o prolongamento do tempo de fotocatalise e a proporção ótima de dopagem de TiO<sub>2</sub> em basalto deve ser melhor investigados em trabalhos futuros.

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, F.P.; OLIVEIRA, J.L.; MOSCHINICARLOS, V.; FRACETO, L.F. (2020), An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: perspectives for tailored solutions based on nanotechnology, *Science of the Total Environment*, Vol 700, p.134868.
- BELVER, C.; HAN, C.; RODRIGUEZ, J.J.; DIONYSIOU, D.D. (2017) Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine, *Catal Today*, Vol 280, p.21–28
- CERVANTES, T.N.M.; ZAIA, D.A.M.; SANTANA, H. (2009), Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos, *Química Nova*, Vol 32, No 9, p.2423-2428.
- CHIGLINO, L.; BALLESTERO, J.; CELIO, A.; PERDOMO, V.; BORCA, A. (2022), Basaltos do Grupo Arapey e seu potencial uso como fonte de agrominerais (stonemeal), *Agrociencia Uruguay*, Vol 26, No NE1, p. 505.
- FENOLL, J.; GARRIDO, I.; VELA, P.V.; FLORESA, P.; NAVARRO, S. (2016), Photooxidation of three spirocyclic acid derivative insecticides in aqueous suspensions as catalyzed by titanium and zinc oxides, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol 328, p.189–197.
- FLEACA, C.T.; SCARISOREANUA, M.; MORJAN, I.; LUCULESCU, C.; NICULESCU, A.M.; BADOI, A.; VASILEC, E.; KOVACS, G. (2015) Laser oxidative pyrolysis synthesis and annealing of TiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in carbon–silica shells/matrix, *Applied Surface Science*, Vol 336, p.226-233.
- HADJLTAIEF, H.B.; GALVEZ, M.H.; ZINA, M.B.; DA COSTA, P. (2014), TiO<sub>2</sub>/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic/photochemical oxidation of anionic reactive blue 19, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol 12, No 7, p. 1454-1462.
- HUANG, C.; BAI, H.; HUANG, Y.; LIU, S.; YEN, S.; TSENG, Y. (2012), Synthesis of Neutral SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film, *International Journal of Photoenergy*, Vol 2012, p.620764.
- JOÃO, J.J.; SILVA, C.S.; VIEIRA, J.L.; WENSING, C.S.; LOCKS, M.C. (2020), Tratamento de efluentes: remoção de detergente utilizando processo Fenton com ultrassom e prego reutilizado, *Eng Sanit Ambient*, Vol 26, No 6, p.1051-1058.
- LI, K.X.; HUANG, Y.; YAN, L.S.; DAI, Y.H.; XUE, K.P.; GUO, H.Q.; HUANG, Z.M.; XIONG, J.J. (2012) Simulated sunlight photodegradation of aqueous atrazine and rhodamine B catalyzed by the ordered mesoporous graphene–titania/silica composite material, *Catal. Commun*, Vol 18, p.16–20.

- MALLAKPOUR, S.; RADFAR, Z.; HUSSAIN, C.M. (2021) Current advances on polymer-layered double hydroxides/metal oxides nanocomposites and bionanocomposites: Fabrications and applications in the textile industry and nanofibers, *Applied Clay Science*, Vol 206, p.106054.
- MORAIS, A.I.S.; OLIVEIRA, W.V.; ARAUJO, F.P.; FURTINI, M.B.; DA SILVA FILHO, E.C.; OSAJIMA, J.A. (2016), Incorporação de óxido em matriz mineral para a síntese de fotocatalisador, *Anais do LVI CBQ 2016 - Congresso Brasileiro de Química*, ISBN 978-85-85905-19-4, Belém - PA.
- PAPOULIS, D.; SOMALAKIDI, K.; TODOROVA, N.; TRAPALIS, C.; PANAGIOTARAS, D.; SYGKRIDOU, D.; STATHATOS, E.; GIANNI, E.; MAVRIKOS, A.; KOMARNENI, S. (2019), Sepiolite/TiO<sub>2</sub> and metal ion modified sepiolite/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis, characterization and photocatalytic activity in abatement of NO<sub>x</sub> gases, *Applied Clay Science*, Vol 179, p.105156.
- SALEH, M.; BILICI, Z.; KAYA, M.; YALVAC, M.; ARSLAN, H.; YATMAZ, H.C.; DIZGE, N. (2021), The use of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in the Fenton and Photo-Fenton oxidation of cationic dyes, *Advanced Powder Technology*, Vol 32, p.1264–1275.
- SOUSA, T.S.; FERREIRA, E.P.; VEIRA, P.A.; REIS, M.H.M. (2022), Decoration of alumina hollow fibers with zinc oxide: improvement of the photocatalytic system for methylene blue degradation, *Environmental Science and Pollution Research*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20397-6>
- SZCZEPANIK, B. (2017), Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: A review, *Applied Clay Science*, Vol 141, p.227–239.
- YANG, N.; YANPING LIU, A.; ZHU, J.; WANG, Z.; LI, J. (2020), Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO<sub>2</sub> visible heterogeneous Fenton catalytic degradation of atrazine, *Chemosphere*, Vol 252, p.126333.
- YASEEN, M.; SHAH, Z.; VESES, R.C.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C.; DOS REIS, G.S.; VAGHETTI, J.C.P.; ALENCAR, W.S.D.; MEHMOOD, K. (2017), Photocatalytic Studies of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Xerogels, *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, Vol 8, No 1, p.1000348.
- ZHOU, F.; WANG, H.; ZHOU, S.; LIU, Y.; YAN, C. (2020), Fabrication of europium-nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub>/Sepiolite nanocomposites and its improved photocatalytic activity in real wastewater treatment, *Applied Clay Science*, Vol 197, p.105791.