

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

GABRIELE BOLZAN BARONCELLO

**ESTRUTURAS CORE-SHELL $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ PARA
OXIDAÇÃO DE $As(III)$ EM MEIO AQUOSO VIA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2018**

GABRIELE BOLZAN BARONCELLO

**ESTRUTURAS *CORE-SHELL* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ PARA
OXIDAÇÃO DE $As(III)$ EM MEIO AQUOSO VIA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann.
Coorientador: Prof. Dr. Edivaldo dos Santos Filho.

PATO BRANCO

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado “Estruturas *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ para oxidação de As (III) em meio aquoso via fotocatalise heterogênea” foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 1.2.2018 de 2018.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann

Prof^a. Dr^a. Mariana de Souza Sikora

Prof^a. Dr^a. Cristiane Regina Budziak Parabocz

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, aos meus pais Sidenei Baroncello e Sirlei Bolzan Baroncello pela força que recebi deles e por todo amor incondicional que sempre me deram. Obrigada minha irmã, Letícia, a mais preciosa fonte de alegria da minha vida.

Ao meu orientador Rodrigo por esse grande ano de muita parceria. Realizamos um trabalho maravilhoso que só foi possível pela dedicação e ânimo desse grande professor; sua empolgação me contagiava e aumentou ainda mais a minha vontade de pesquisar e escrever um grande trabalho. Obrigada por ser essa pessoa extraordinária em que me espelho para levar a vida com mais leveza. E nunca se esqueça: beijos no core e abraços no shell!

Ao meu coorientador Prof. Edivaldo dos Santos Filho (UFVJM), que mesmo de longe, contribuiu significativamente para a execução e escrita do meu trabalho. Suas sugestões de correções não só engrandeceram meu trabalho, como também desenvolveram muito a minha escrita.

À UTFPR/PG na pessoa da Prof^a. Giane Gonçalves Lenzi pela realização dos testes fotocatalíticos e espectroscopia fotoacústica.

À UEPG na pessoa do Prof. Eder Souza pelas análises de caracterização realizadas, sendo elas fluorescência de raios X, propriedades texturais e microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva.

RESUMO

BARONCELLO, Gabriele Bolzan. Estruturas *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ para oxidação de As(III) em meio aquoso via fotocatalise heterogênea. 2018. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso- Bacharel em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

Em diversas regiões do Brasil e do mundo, reporta-se a contaminação de águas por arsênio, sendo mais comumente encontrado em sua forma mais instável e tóxica, As (III). Nesse sentido, óxidos simples Fe_2O_3 e TiO_2 e estruturas *core-shell* $TiO_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ foram sintetizados pelo método de Pechini e calcinados em duas rampas de aquecimento (300 e 500 °C) para aplicação na oxidação de As (III) via fotocatalise heterogênea. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva (MEV-EDS), propriedades texturais pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia fotoacústica. Os testes de adsorção de As (III) mostraram que a hematita atuou como o melhor adsorvente de arsênio provavelmente devido ao fenômeno de complexação esférica interna. Os resultados mostraram que a fotólise utilizando lâmpada UV obteve eficiência oxidativa muito considerável; em 20 minutos de reação, alcançou 87% de oxidação; em contraste, as eficiências de oxidação de 63,12%, 87,60%, 87,70% e 99,355% foram obtidas utilizando-se, como catalisadores, os materiais Fe_2O_3 , TiO_2 , $Fe_2O_3@TiO_2$ e $TiO_2@Fe_2O_3$, respectivamente. A melhor eficiência do $TiO_2@Fe_2O_3$ em relação aos demais materiais possivelmente se deve a mesoporosidade encontrada no material e ao maior volume de poros. Os testes de reuso dos catalisadores também se mostraram muito eficientes, sendo que todos os catalisadores obtiveram eficiências de oxidação maiores que 80% após seu quinto uso.

ABSTRACT

BARONCELLO, Gabriele Bolzan. *Core-shell* structures $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ and $Fe_2O_3@TiO_2$ for oxidation of As (III) in aqueous media via heterogeneous photocatalysis. 2018. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso- Bacharel em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

On several Brazil and world regions, water contamination by arsenic is reported being most commonly found on its most unstable and toxic form, As (III). In this sense, simple oxides Fe_2O_3 and TiO_2 and *core-shell* structures $TiO_2@Fe_2O_3$ and $Fe_2O_3@TiO_2$ were synthesized by Pechini method and calcined in two heating ramps (300 and 500 ° C) for application in As (III) oxidation through heterogeneous photocatalysis. Materials were characterized by X ray diffractometry (XRD), X ray fluorescence (FRX), scanning electron microscopy with dispersive energy detectors (MEV-EDS), textural properties by BET method (Brunauer-Emmett-Teller), spectroscopy medium infrared with Fourier transform (FTIR) and photoacoustic spectroscopy. Adsorption tests of As (III) showed that hematite acted as best adsorbent of arsenic, probably due to internal spherical complexation phenomenon of. Results showed that photolysis using UV lamp obtained very considerable oxidative efficiency; in 20 minutes of reaction, reached 87% oxidation; in contrast, oxidation efficiencies of 63.12%, 87.60%, 87.70% and 99.355% were obtained using Fe_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 and Fe_2O_3 materials as catalysts. The best efficiency of $TiO_2@Fe_2O_3$ in relation to other materials is possibly related to material mesoporosity and the larger pores volume. Catalysts reuse tests were also very efficient since all catalysts obtained, after their fifth use, oxidation efficiencies greater than 80%.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mapa dos graus de risco de contaminação por arsênio na água potável ..	15
Figura 2- Estruturas cristalinas para as três fases de TiO ₂	19
Figura 3- Valores de <i>band gap</i> e comprimento de onda de máxima absorção dos óxidos TiO ₂ , WO ₃ e Fe ₂ O ₃	20
Figura 4- Estrutura cristalina da goethita.....	22
Figura 5- Estrutura cristalina da magnetita.....	22
Figura 6- Estrutura cristalina da maghemita.....	23
Figura 7- Estrutura cristalina da hematita.....	24
Figura 8- Publicações anuais sobre estruturas <i>core-shell</i> na plataforma <i>Science Direct</i>	25
Figura 9- Diferentes espessuras das camadas que compõem partículas <i>core-shell</i> .	26
Figura 10- Imagem de microscopia eletrônica de transmissão demonstrando o crescimento epitaxial que ocorre nas estruturas <i>core-shell</i> (a) e (b) <i>core</i> de Si não calcinado e <i>shell</i> de Si (tipo p), (c) e (d) <i>core-shell</i> de i-Si/p-Si.	27
Figura 11- Esquema de reações do método de Pechini.	28
Figura 12- Esquema de reações na síntese do óxido de ferro (III) pelo método de Pechini adaptado. Adaptado de MELO (2007).	31
Figura 13- Fluxograma da síntese do TiO ₂	33
Figura 14- Fluxograma da síntese de estruturas <i>core-shell</i>	34
Figura 15- Equipamentos utilizados para as reações fotoquímicas. “A” representa o reator batelada, “B” a base para agitação magnética, “C” a saída para líquido de resfriamento, “D” o agitador magnético, “E” a lâmpada para radiação UV e “F” o suporte para a lâmpada.	38
Figura 16- (1): Aparato experimental utilizado nas sínteses. (2): Solução de citrato do metal. (3) Polímero formado. (4) Material obtido após a calcinação.	40
Figura 17- (1): Citrato do metal shell previamente preparado. (2): Processo de sonicação de solução contendo água Milli Q e óxido do metal core. (3): Mistura da solução sonicada com o citrato. (4): Início da reação de polimerização. (5): Material obtido após a calcinação.....	41
Figura 18- Fe ₂ O ₃ sintetizado pelo método de Pechini adaptado e calcinado em diferentes temperaturas. Da esquerda para a direita: 400, 500, 600 e 700 °C.	42
Figura 19- Catalisadores sintetizados pelo método de Pechini adaptado. Da esquerda para a direita: Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , TiO ₂ @Fe ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ @TiO ₂	42
Figura 20- Difractogramas dos óxidos obtidos após a calcinação das resinas poliméricas precursoras de ferro em quatro diferentes temperaturas, sendo F400 a 400 °C, F500 a 500 °C, F600 a 600 °C e F700 a 700 °C.....	44
Figura 21- Difractogramas dos nanomateriais sintetizados pelo método de Pechini adaptado e calcinados a 500 °C: TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ @Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ @TiO ₂	47
Figura 22- Espectros de Infravermelho referentes às amostras Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ e TiO ₂ @Fe ₂ O ₃	53
Figura 23- Imagens de MEV para o óxido simples Fe ₂ O ₃	55

Figura 24- Espectro de EDS para o óxido simples Fe_2O_3 obtido para a partícula apresentada no espectro.....	56
Figura 25- Imagens de MEV do óxido simples TiO_2	57
Figura 26- Espectro de EDS do óxido simples TiO_2 obtido para a partícula apresentada no espectro.....	58
Figura 27- Imagens de MEV da estrutura <i>core-shell</i> $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$	59
Figura 28- Imagens de MEV-EDS da estrutura <i>core-shell</i> $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ sintetizada pelo método de Pechini adaptado. Em azul, oxigênio; em vermelho, titânio; em verde, ferro.	60
Figura 29- Espectro de EDS da estrutura <i>core-shell</i> $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ obtido para a partícula apresentada no espectro.	60
Figura 30- Imagens de MEV da estrutura <i>core-shell</i> $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$	62
Figura 31- Imagens de MEV-EDS da estrutura <i>core-shell</i> $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ sintetizada pelo método de Pechini adaptado. Em azul, oxigênio; em vermelho, titânio; em verde, ferro.	63
Figura 32- Imagem de MEV da estrutura <i>core-shell</i> $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$	64
Figura 33- Espectro de EDS da "região 2 " (Fig.32) da estrutura <i>core-shell</i> $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$	64
Figura 34- Espectro de EDS da "região 3 " (Fig.32) da estrutura <i>core-shell</i> $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$	64
Figura 35- Distribuição BJH de volume de poros.	66
Figura 36- Aplicação do método linear nos espectros de absorção fotoacústica do óxido simples Fe_2O_3	68
Figura 37- Aplicação do método linear nos espectros de absorção fotoacústica da estrutura <i>core-shell</i> $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$	68
Figura 38- Aplicação do método linear nos espectros de absorção fotoacústica do óxido simples TiO_2	69
Figura 39- Aplicação do método linear nos espectros de absorção fotoacústica da estrutura <i>core-shell</i> $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$	69
Figura 40- Porcentagem de As (III) em solução durante testes de adsorção.....	70
Figura 41- Adsorção e fotocatalise para remoção de As (III) em solução utilizando os catalisadores Fe_2O_3 , TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$	72
Figura 42- Diagrama esquemático de transferência de cargas na fotoativação das estruturas <i>core-shell</i>	75
Figura 43- Reuso dos catalisadores utilizados para oxidação de As (III) via fotocatalise heterogênea.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos TiO ₂ e Fe ₂ O ₃	30
Tabela 2- Composição química dos catalisadores.	43
Tabela 3- Dados cristalográficos do óxido simples Fe ₂ O ₃ calcinado a diferentes temperaturas calculados com base no plano (121) para hematita e (311) para maghemita.....	45
Tabela 4- Dados cristalográficos do óxido simples TiO ₂ calcinado a 500 °C calculados com base nos planos (101) para anatase e (110) para rutilo.	47
Tabela 5- Dados cristalográficos do óxido simples Fe ₂ O ₃ calcinado a 500 °C calculados com base no plano (121).....	47
Tabela 6- Dados cristalográficos da estrutura <i>core-shell</i> TiO ₂ @Fe ₂ O ₃ sintetizada pelo método de Pechini adaptado e calcinada a 500 °C calculados com base nos planos (101) para anatase, (110) para rutilo, (121) para hematita e (220) para magnetita. ...	48
Tabela 7- Dados cristalográficos da estrutura <i>core-shell</i> Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ sintetizada pelo método de Pechini adaptado e calcinada a 500 °C calculados com base nos planos (101) para anatase e (121) para hematita.	48
Tabela 8- Tamanhos de cristalito calculados para as fases anatase, rutilo, hematita e maghemita dos catalisadores sintetizados pelo método de Pechini adaptado.....	51
Tabela 9- Propriedades texturais dos catalisadores determinadas por fisissorção de N ₂ a -196 °C.	66
Tabela 10- Valores de band-gap obtidos utilizando o método linear para os catalisadores TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ @Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ sintetizados pelo método de Pechini.	69
Tabela 11- Porcentagem de As (III) remanescente em solução após oxidação na presença de radiação UV e catalisadores.	73
Tabela 12- Reciclos utilizando os catalisadores TiO ₂ @Fe ₂ O ₃ (TF), Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ (FT), TiO ₂ (T), Fe ₂ O ₃ (F), sendo reciclo 1 (cor preta), reciclo 2 (cor vermelha), reciclo 3 (cor azul), reciclo 4 (cor amarela). Nas colunas, tem-se % de As(III) remanescente nos tempos 0, 1, 3, 6, 10, 15, 20, 30.....	77
Tabela 13- Porcentagem de As (III) oxidada em quatro reusos para os quatro catalisadores.	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 GERAL	13
2.2 ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 ARSÊNIO	14
3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	16
3.3 FOTOCATALISADORES	17
3.3.1 Dióxido De Titânio (TiO ₂)	18
3.3.2 Óxidos De Ferro	20
3.4 ESTRUTURAS <i>CORE-SHELL</i>	24
3.5 MÉTODO DE PECHINI	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS SIMPLES Fe ₂ O ₃ e TiO ₂	30
4.2 SÍNTESE DAS ESTRUTURAS <i>CORE-SHELL</i> Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ e TiO ₂ @Fe ₂ O ₃	33
4.3 CARACTERIZAÇÕES	35
4.3.1 Espectrometria de Fluorescência De Raios X (FRX)	35
4.3.2 Difractometria De Raios X (DRX)	35
4.3.3 Espectroscopia De Infravermelho Médio Com Transformada De Fourier (FTIR)	36
4.3.4 Microscopia Eletrônica De Varredura Com Detectores De Energia Dispersiva (MEV-EDS)	36
4.3.5 Propriedades Texturais	36
4.3.6 Espectroscopia Fotoacústica	37
4.4 FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	40
5.2 FRX	42
5.3 DRX	43
5.3.1 DRX Do Fe ₂ O ₃	43
5.3.2 DRX Dos Catalisadores	46
5.4 FTIR	52
5.5 MEV-EDS	54
5.5.1 Fe ₂ O ₃	54
5.5.2 TiO ₂	56

5.5.3 Fe ₂ O ₃ @TiO ₂	58
5.5.4 TiO ₂ @Fe ₂ O ₃	61
5.6 BET.....	65
5.7 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA.....	68
5.8 TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	70
5.8.1 Adsorção Dos Catalisadores Em As (III).....	70
5.8.2 Atividade Fotocatalítica Dos Catalisadores Em Oxidação De As (III).....	72
5.8.3 Reuso Dos Catalisadores.....	76
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental oriunda principalmente do despejo incorreto de resíduos industriais está gerando uma preocupação global com o tratamento e descarte adequado de efluentes contendo poluentes. Dentre os poluentes, cita-se os metais pesados, que não só provocam graves problemas à saúde humana, como também reduzem a capacidade autodepurativa das águas. Exemplificando, tem-se os resíduos contendo arsênio, muito encontrados em descartes de madeiras, pesticidas e metalúrgicas. O arsênio, metaloide que pode ser tóxico ao ser humano, apresenta-se geralmente nos estados de oxidação +3 e +5, sendo mais comum na água em sua forma trivalente, seu estado de oxidação mais instável e tóxico (FONTANA *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2015).

Inúmeros trabalhos estão sendo desenvolvidos no sentido de buscar formas adequadas de remover e oxidar o As (III) do meio aquoso. Fontana *et al.* (2018) avaliaram a oxidação de As (III) a As (IV) utilizando TiO_2 como catalisador em diferentes formas cristalinas. Lee *et al.* (2015) estudaram a remoção de As (III) da água com foto oxidação simultânea utilizando TiO_2 suportado em camadas duplas de hidróxido (TiO_2/LDH).

A escolha do uso das estruturas *core-shell* como catalisadores se deu pelas melhorias e vantagens por elas apresentadas frente aos seus óxidos simples. Essas partículas, que originam um sistema núcleo@casca, geralmente combinam materiais com propriedades relevantes para a pesquisa. Uma das possíveis estratégias é combinar materiais com elevada atividade catalítica e diferentes energias de *band gap* com o intuito de modificar as propriedades eletrônicas da partícula e aumentar a sua eficiência na aplicação como fotocatalisadores (GAWANDE *et al.*, 2015).

Os materiais foram sintetizados pelo método de Pechini, método simples e que garante grande homogeneidade estrutural, além de apresentar um excelente custo-benefício. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva (MEV-EDS), análise das propriedades texturais pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia fotoacústica.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar e caracterizar os óxidos simples TiO_2 e Fe_2O_3 e as estruturas *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ para aplicação em reações de oxidação de As (III) em meio aquoso via fotocatalise heterogênea;

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar os óxidos simples TiO_2 e Fe_2O_3 , bem como as estruturas *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ pelo método dos precursores poliméricos (método de Pechini);
- Analisar a morfologia (análise de MEV-EDS), estrutura (análise de DRX) e composição (análise de FRX) dos óxidos;
- Avaliar as propriedades texturais dos óxidos pelo método de BET;
- Calcular a energia de *band gap* dos óxidos empregando Espectroscopia Fotoacústica;
- Analisar os grupos superficiais por FTIR;
- Empregar os óxidos sintetizados na oxidação de As(III) em meio aquoso via fotocatalise heterogênea;
- Relacionar as diferentes propriedades dos óxidos com o seu desempenho fotocatalítico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ARSÊNIO

A entrada de arsênio no meio ambiente provém de fontes naturais (minerais, rochas, solos e sedimentos formados a partir dessas rochas contendo o elemento, além de fenômenos geotermiais e vulcânicos) e antropogênicas (preservação de madeira, na agricultura, frutas e vegetais tratados com arsenicais (herbicidas e pesticidas), rações para engorda de aves e outros animais, rejeitos provenientes da mineração e das atividades de refino dos metais não ferrosos e queima de carvão com concentrações elevadas de arsênio) (ANDRADE *et al*, 2016).

O arsênio é um metaloide que pode estar presente em águas naturais, principalmente na forma de compostos inorgânicos nas valências de 3+ e 5+ (THORNTON e FARAGO,1997). Salienta-se que a concentração de arsênio em águas potáveis determinada pelo Ministério da Saúde (2011) é de, no máximo, 10 µg L⁻¹. Em relação à toxicidade das diversas espécies de arsênio, decresce seguindo a ordem: compostos de As³⁺ inorgânico, compostos de As⁵⁺ inorgânico, compostos de As³⁺ orgânico e compostos de As⁵⁺ orgânico (USEPA, 2000). Em relação a níveis de toxicidade, o As³⁺ é cerca de 60 vezes mais tóxico quando comparado ao As⁵⁺ (ANDRADE *et al*, 2016).

As atividades mineradoras locais podem agravar a contaminação das águas por arsênio em locais que já contenham formação geológica preponderante (BORBA *et al*, 2004). Nos Estados Unidos, como se observa na Figura 1, as regiões em que há um maior risco da presença de arsênio na água potável são também regiões com intensa atividade mineradora.

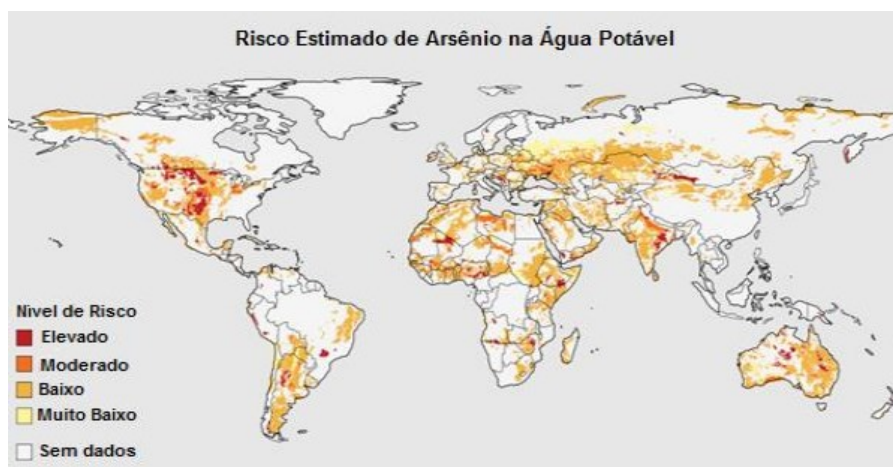


Figura 1- Mapa dos graus de risco de contaminação por arsênio na água potável

Fonte: (SCHWARZENBACH et al., 2010)

Segundo Borba et al (2004), no Brasil, as regiões do Vale do Ribeira (São Paulo e Paraná) e de Santana (Amapá) apresentam concentrações de arsênio total na faixa de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais; na região do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), em águas de fontes naturais próximas a minas, apresentaram concentrações de até $350 \mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, as concentrações de arsênio encontradas nas urinas da população local se encontraram na faixa de 25 a $40 \mu\text{g L}^{-1}$, dados que podem ser traduzidos facilmente em graves efeitos à saúde.

Os efeitos causados pela intoxicação por arsênio dependem do período de exposição, sendo efeitos agudos ou crônicos que ocasionam diferentes patologias. Os efeitos carcinogênicos são causados pela exposição por um longo período, sendo eles câncer de pele, pulmão, próstata, bexiga, rim e fígado (NRC, 1999). Além disso, há a possibilidade de desenvolver patologias cutâneas, gastrintestinais, cardiovasculares e neurológicas (BORBA et al, 2004).

A maioria dos compostos contendo arsênio (orgânicos ou inorgânicos, penta ou trivalentes), são convertidos pelo organismo a trióxido de arsênio (AsO_3) composto que reage rapidamente com os grupos sulfidrilas (-SH) (considerados os maiores e mais frequentes antioxidantes no plasma) das proteínas e inibem a ação enzimática. Como resultado, há bloqueio da respiração celular (PATACA et al, 2005).

3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

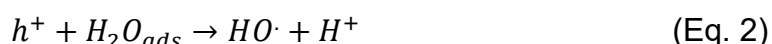
Dentre os processos mais eficientes recentemente utilizados na degradação de substâncias consideradas tóxicas ao ser humano em meios aquosos, se encontram os “Processos Oxidativos Avançados” (POAs), que são caracterizados pela formação de radicais hidroxila e podem apresentar como produto final CO₂, H₂O e sais inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, método que se fundamenta no aumento da velocidade de uma fotoreação pela ação de um catalisador. Trata-se de um sistema de duas fases baseado na fotoativação de um semicondutor (catalisador). Além de a fotoreação ser acelerada pelo catalisador, a fotocatalise heterogênea apresenta o benefício de recuperar e reutilizar o catalisador, que geralmente se encontra na forma sólida (DE SANTANA *et al.*, 2003).

Os semicondutores, que atuam como fotocatalisadores, dispõem de duas bandas de energia: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Essas regiões são separadas por uma região denominada *band gap*. Ao ser irradiado com energia igual ou superior à energia de *band gap* do material, ocorre a excitação eletrônica, ou seja, elétrons da BV do semicondutor são transferidos para a BC. Conseqüentemente, o semicondutor é ativado. A partir desse fenômeno, são formados pares elétrons/lacunas (Eq. 1), sítios redutores e oxidantes, respectivamente, que catalisam diferentes reações (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Partindo-se de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, radicais HO[•] são formados devido ao elevado potencial de oxidação das lacunas geradas na BV (Eq 2 e 3) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Considerando um semicondutor “X”:



Além de moléculas de água, moléculas de O₂ adsorvidas na superfície do semicondutor também formam radicais livres. Elétrons da banda de condução são transferidos para as moléculas de O₂ formando radicais superóxidos O₂^{•-} (Eq. 4), que

também são responsáveis pela oxidação e degradação de diferentes compostos (NERIS, 2014).



No entanto, para que as reações de oxi-redução de moléculas adsorvidas na superfície do fotocatalisador efetivamente sejam possibilitadas, os elétrons (e^-) e lacunas (h^+) precisam migrar até a superfície do material semiconductor (HANDOKO *et al.*, 2013).

Nesse sentido, a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea depende de alguns fatores, em que se destacam a competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente utilizada para degradar diversas classes de contaminantes. Neste trabalho, essa técnica foi aplicada para oxidação de As (III) a As (V) visto que a forma trivalente é mais tóxica e instável quando comparado à forma pentavalente do elemento (FONTANA *et al.*, 2018).

3.3 FOTOCATALISADORES

Um fotocatalisador, de maneira geral, é um material que aumenta a velocidade de uma reação química quando é exposto à uma fonte de energia.

Alguns critérios influenciam significativamente a eficiência do fotocatalisador como:

- ✓ valores adequados de *band gap* do material, pois é esse fator que determina o comprimento de onda máximo que é capaz de realizar a fotoativação do material;
- ✓ a garantia da eficiência da separação elétron/lacuna para que a sua recombinação não ocorra de forma instantânea; o intuito é que ocorra o transporte dos portadores de carga até a superfície do material;
- ✓ elevada área superficial para facilitar a adsorção de moléculas na superfície do material;

- ✓ tamanho de partícula reduzido para que o transporte dos portadores de carga até a superfície seja facilitado, além de proporcionar uma menor taxa de recombinação com consequente aumento da eficiência fotocatalítica (PAN, 2016).

A escolha do material para aplicação em fotocatalise heterogênea deve ser bastante cautelosa. Nesse sentido, um estudo detalhado dos materiais deve ser realizado com o intuito de se escolher um material que seja adequado para a aplicação desejada.

3.3.1 Dióxido De Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) apresenta valor de *band gap* de 3,2 eV (absorção de radiação na região do ultravioleta) (KARKARE, 2014). Esse material vem sendo extensivamente utilizado como fotocatalisador principalmente em função de sua fotoestabilidade, não toxicidade, insolubilidade em água, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e baixo custo (CHEN AND MAO, 2007; NOGUEIRA AND JARDIM, 1998).

Além de atuar como fotocatalisador, o TiO₂ tem sido extensivamente estudado em inúmeras áreas como material em sistemas de geração de energia, eletrodo em células fotovoltaicas, condutor de prótons (FILHO, 2007). Santana *et al.* (2003) utilizaram o TiO₂ como material para fotocatalise eletroquímica de atrazina, O'Regan e Gratzel (1991) estudaram o desempenho do TiO₂ como semicondutor em células solares, Nunes (2011) utilizou TiO₂ como fotocatalisador para degradação do corante rodamina B, Agnaldo *et al.* (2006) estudaram células fotovoltaicas constituídas por estruturas TiO₂ nanocristalinas sensibilizadas por corante (CSNS), Nossol *et al.* (2016) estudaram a degradação fotocatalítica de corante diazo preto reativo utilizando-se o nanocompósito TiO₂/óxido de grafeno, por exemplo.

As três fases mais comumente encontradas do TiO₂ são anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica) (Figura 2) (MOELLMANN *et al.*, 2012).

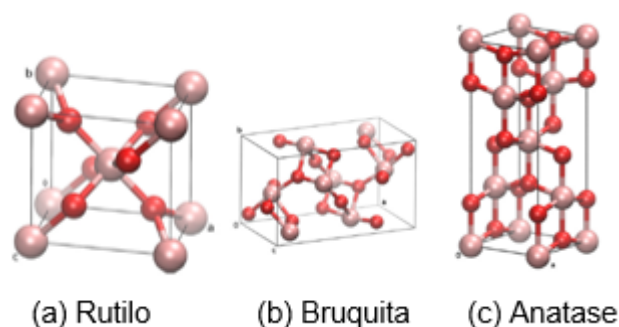


Figura 2- Estruturas cristalinas para as três fases de TiO_2

Fonte: (MOELLMANN et al., 2012).

Anatase e rutilo, com estrutura tetragonal, apresentam célula unitária com coordenação octaédrica entre 4 átomos de oxigênio e 2 átomos de titânio. Já a fase bruquita, com estrutura ortorrômbica, apresenta célula unitária com coordenação octaédrica com 8 átomos de oxigênio e 4 átomos de titânio. A fase anatase é a que apresenta as melhores propriedades fotocatalíticas, principalmente devido a sua capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular (TEIXEIRA, 2004). Entretanto, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Como tentativa de minimizar tal recombinação, estudos têm sido realizados no intuito de incorporar metais à estrutura cristalina do TiO_2 ou à sua superfície (NOGUEIRA AND JARDIM, 1998). De forma análoga, a presença de mais de uma fase no TiO_2 reduz o efeito de recombinação devido à propriedade de efeito de junção sinérgica, que pode ser explicado como a transferência de elétrons interfaciais da fase anatase para a fase rutilo, o que aumenta a eficiência de separação das cargas (MUTUMA et al, 2015).

O catalisador padrão P-25 da Degussa é o semicondutor de TiO_2 mais utilizado em experimentos científicos. Contendo majoritariamente a fase anatase, é um material com elevada atividade fotocatalítica principalmente devido à elevada área superficial ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e reduzido tamanho de partícula de 30 nm (FOX e DULAY, 1993).

Na síntese do TiO_2 , as técnicas mais comumente utilizadas são precipitação homogênea, método solvotérmico, método hidrotérmico assistido por micro-ondas, síntese por combustão, método sol-gel e método de Pechini (SHAO, C. et al (2013), SHU, W. et al (2013), YE, X et al (2015), SONTAKKE et al (2011), AGARTAN, L. et al (2015), RIBEIRO, P.C. et al (2013) e DAWSON, M. (2014) apud SILVA, P. D. G., (2016)

3.3.2 Óxidos De Ferro

Óxidos de ferro são materiais encontrados em abundância na crosta terrestre, além de serem prontamente preparados em laboratório (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). São materiais que têm apresentado interessantes propriedades catalíticas e imenso potencial para aplicações biotecnológicas. Entre as vantagens que envolvem o seu uso, constata-se o baixo custo, facilidade para síntese, recuperação e reutilização em vários ciclos catalíticos sem perda brusca de atividade, tamanhos na escala nanométrica que resultam em alta razão entre área superficial e volume, facilidade de recobrimento de superfícies, inércia química e biocompatibilidade (OLIVEIRA et al., 2013; SILVA, F. M. et al., 2015).

A Figura 3 apresenta um esquema comparando os valores de *band gap* do TiO_2 , WO_3 e Fe_2O_3 e os respectivos comprimentos de onda de máxima absorção. O Fe_2O_3 apresenta valor de *band gap* de 2,1 eV, sendo que a sua faixa de absorção está inserida no espectro visível, diferentemente do TiO_2 , que absorve preferencialmente no UV.

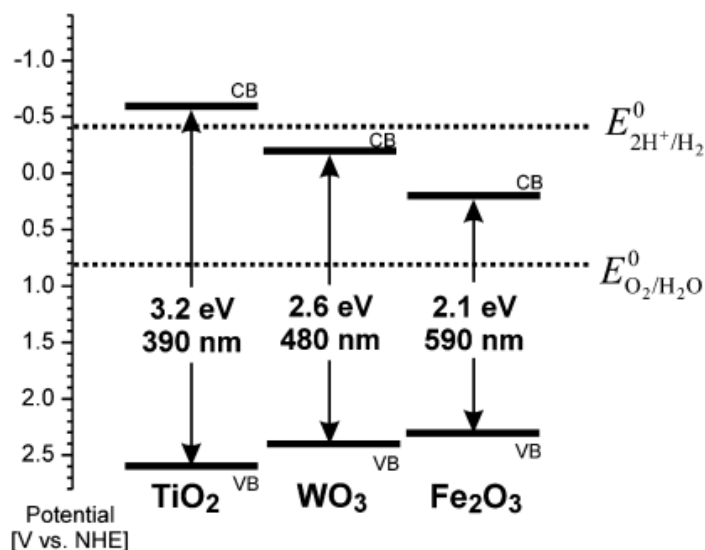


Figura 3- Valores de *band gap* e comprimento de onda de máxima absorção dos óxidos TiO_2 , WO_3 e Fe_2O_3 .

Fonte: (BLEDOWSKI et al., 2011).

Dentre os métodos mais empregados relatados na literatura para síntese de óxidos de ferro, destacam-se o método sol-gel, micelas diversas, co-precipitação, tratamento hidrotérmico e método de Pechini (CHENG et al., (2011) *apud*

NOGUEIRA, M.R.C, (2014), este último foi utilizado para as sínteses dos óxidos de ferro nesse trabalho.

Óxidos de ferro, especialmente a hematita e a goethita, apresentam valores relativamente baixos de *band gap* (cerca de 2,2 eV), o que possibilita o emprego de luz solar no processo fotocatalítico (LI *et al.*, 2008). São materiais que estão atraindo cada vez mais a atenção da comunidade científica devido as suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas (MAGALHÃES, 2008). Para corroborar com a afirmação de expansão dos estudos com óxidos de ferro, citam-se alguns trabalhos que fizeram seu uso:

- ✓ Panta (2013) obteve nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, estudou sua estabilização com surfactantes e caracterizou os óxidos no que tange a sua morfologia, cristalinidade e comportamento magnético;
- ✓ Cheng *et al.* (2011) avaliaram a eficiência de recuperação de nanopartículas de óxido de ferro de água contendo AMD (*acid-mine drainage*) sintético utilizando tecnologias de células combustíveis;
- ✓ Pereira, M. C. *et al.* (2011) empregaram FeOOH (feroxito) nanoestruturado como um novo fotocatalisador para separação da água e produção de hidrogênio;
- ✓ Azevedo *et al.* (2017) investigaram novos híbridos baseados em oxihidróxido de ferro (III) e nanopartículas de ouro (AuNPs/FeOOH) como catalisadores para a redução de poluentes orgânicos ambientais;

A seguir, será abordado, de maneira sucinta, a descrição dos principais óxidos de ferro empregados em processos catalíticos.

A goethita (α -FeOOH), mineral antiferromagnético, pertence ao grupo dos oxidróxidos de ferro. Sua estrutura é ortorrômbica octaédrica (Figura 4) em que os íons Fe^{3+} se coordenam a três íons O^{2-} e três íons OH^- (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

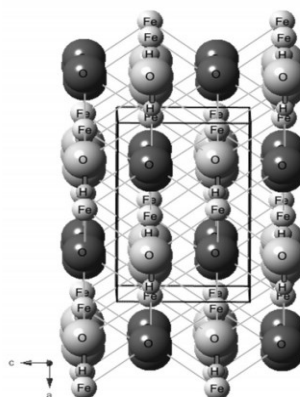


Figura 4- Estrutura cristalina da goethita.

Fonte: (OLIVEIRA *et al.*, 2013)

Em cristais sólidos, a goethita apresenta coloração marrom escuro ou preto, enquanto que, na forma de pó, é amarela. Em nível industrial, é considerada um importante pigmento (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A magnetita (Fe_3O_4), por sua vez, é um mineral ferrimagnético de coloração preta que contém ferro em dois estados de oxidação: Fe^{2+} e Fe^{3+} . Por apresentar íons Fe^{2+} , a magnetita desenvolve um papel importante como doador de elétrons para iniciar reações do tipo Fenton, por exemplo. Apresenta estrutura de espinélio invertida, em que os íons O^{2-} são coordenados aos dois estados de oxidação do ferro nos interstícios octaédricos, e nos interstícios tetraédricos apenas por íons Fe^{3+} . Todos os íons Fe^{2+} residem nos interstícios octaédricos, sendo estes responsáveis pelo comportamento magnético do material (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

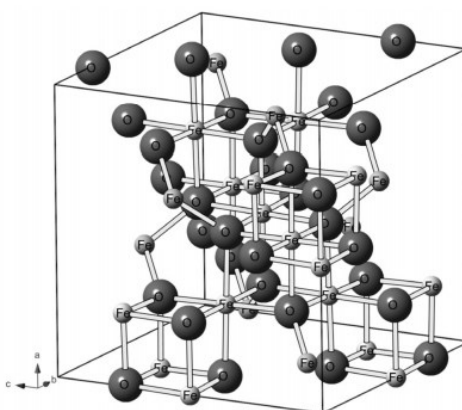


Figura 5- Estrutura cristalina da magnetita.

Fonte: (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mineral ferrimagnético à temperatura ambiente, apresenta coloração marrom avermelhada. Sua estrutura é similar ao espinélio (magnetita); a diferença se deve à presença exclusivamente de íons Fe^{3+} . Os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos, sendo que cada célula unitária contém, aproximadamente, 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

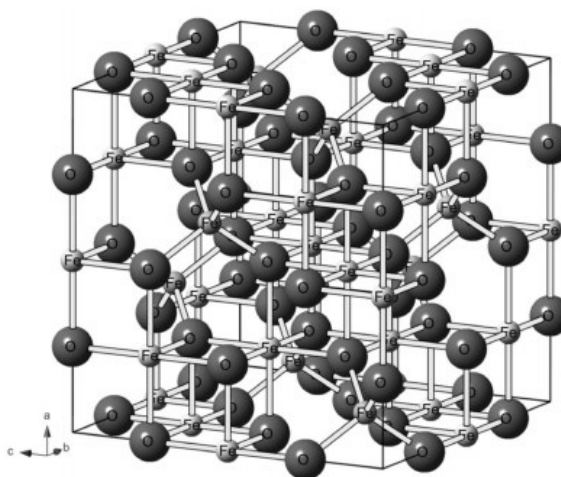


Figura 6- Estrutura cristalina da maghemita.

Fonte: (OLIVEIRA *et al.*, 2013)

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por sua vez, óxido fracamente ferromagnético à temperatura ambiente e paramagnético em temperaturas acima de $683\text{ }^\circ\text{C}$ (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003), possui coloração vermelho sangue, de onde se origina o nome (do grego *haima* = sangue). Apresenta-se muitas vezes como a última etapa de transformação de outros óxidos de ferro. Sua célula unitária é hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados; sua estrutura consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

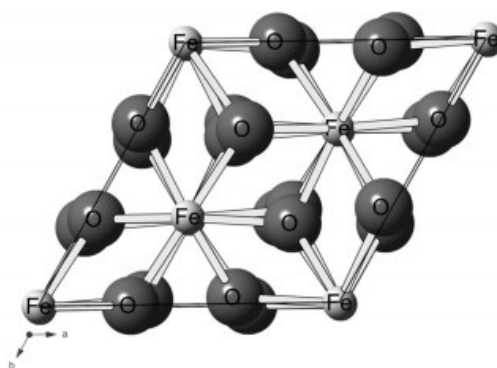


Figura 7- Estrutura cristalina da hematita.

Fonte: (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A hematita é um semicondutor do tipo n (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003) um tipo de semicondutor com alta estabilidade química (BLEDOWSKI *et al.*, 2011), que apresenta excesso de elétrons na sua estrutura devido a dopagem por uma impureza doadora. De acordo com Mazeina (2007), a hematita pode facilmente adsorver espécies metálicas tóxicas, permitindo a remoção desses contaminantes do meio aquoso. A explicação para o fenômeno de degradação de contaminantes do meio aquoso consiste no fato de que as lacunas foto geradas na banda de valência são capazes de oxidar moléculas de água para formar espécies altamente oxidantes e não seletivas (radicais $\text{OH}\cdot$), que são capazes de degradar importantes contaminantes orgânicos (SILVA, 2011). Segundo Araujo (2008), o processo Fenton heterogêneo, fundamentado no uso da hematita como catalisador, se mostrou eficiente para a remoção da cor de soluções do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN. Meng (2011) reporta que a transferência de elétrons foto gerados na banda de condução da hematita para os prótons da molécula de água, permitem a produção de H_2 via clivagem fotocatalítica.

3.4 ESTRUTURAS CORE-SHELL

Os nanomateriais, materiais que, segundo a Comissão Europeia, apresentam seus principais componentes com tamanho entre 1 e 100 nanômetros, estão atraindo muita atenção devido as suas interessantes propriedades. Inicialmente, foram estudadas por apresentarem propriedades diferenciadas quando comparadas às macropartículas (NERIS, 2014), por exemplo, maior área superficial (CHAUDHURI e

PARIA, 2012). Em 1980, foi descoberto que semicondutores heterogêneos com mais de uma camada apresentavam melhor eficiência quando comparadas a partículas individuais (NERIS, 2014) . Recentemente, por volta de 1990, a síntese de nanopartículas concêntricas de semicondutores em multicamadas foi conduzida com o objetivo de melhorar as propriedades já existentes (CHAUDHURI e PARIA, 2012). Assim, originou-se a nomenclatura *core-shell*, ou núcleo-casca.

Os anos seguintes a 1990 foram marcados por um crescimento significativo de estudos envolvendo as estruturas recém nomeadas. Esse aumento se deve principalmente ao aumento da demanda por modernos materiais e novas tecnologias (CHAUDHURI e PARIA, 2012). A Figura 8 apresenta um gráfico do número de publicações buscando por *core-shell* como palavra chave no site *Science Direct* no ano de 2018. Percebe-se visualmente o significativo aumento a partir do ano de 2004.

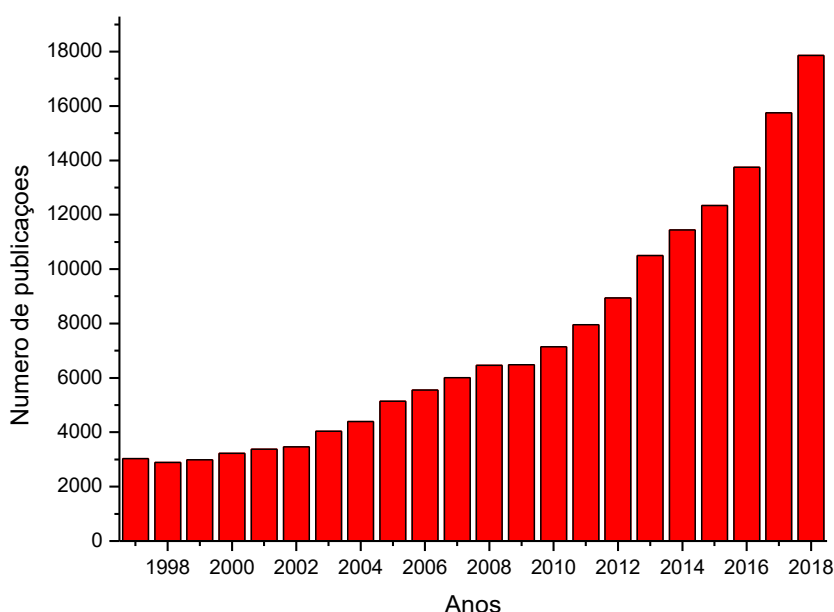


Figura 8- Publicações anuais sobre estruturas *core-shell* na plataforma *Science Direct*.

Referência: autoria própria.

Dentre os trabalhos realizados a respeito das estruturas *core-shell*, destacam-se: (1) He, Zhang, Xiong, Xiong e Xiao (2008) sintetizaram um novo biomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ pelo método de precipitação homogênea. Suas propriedades magnéticas e atividade fotocatalítica em luz visível destacaram o material como candidato promissor para o futuro no campo de terapia contra tumores malignos; (2)

Thankachan *et al.* (2018) estudaram o efeito de acoplamento magnetoelétrico à temperatura ambiente em $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{BaTiO}_3$ sintetizado pelo método sol-gel em duas etapas, para utilização em *design* de dispositivos baseados em propriedades magnetoelétricas; (3) Yao *et al.* (2016) sintetizaram o *core-shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ pela técnica de deposição de ângulo de visão e recozimento pós-deposição para aplicações fotocatalíticas na degradação de azul de metileno utilizando luz visível. Os resultados foram muito positivos quanto ao uso das estruturas *core-shell*, pois a atividade catalítica foi aprimorada quando feito seu uso; (4) Zhou *et al.* (2012) estudaram o *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ para direcionamento e imageamento multimodal de células cancerígenas; (5) Neris (2014) estudou a atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema *core-shell* $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ obtidos pelo método de Pechini modificado.

Partículas *core-shell*, compostas por dois ou mais materiais, são formadas por uma estrutura interna (núcleo) envolta por uma camada de outro material (casca). O núcleo e a casca podem apresentar diferentes espessuras, sendo que, em cada condição, são identificadas mudanças estruturais e eletrônicas, como observado no trabalho de Jeon, Yoon, Kim, e Kang, (2014). Para tanto, as condições estequiométricas de síntese devem ser alteradas. A Figura 9 apresenta dois conjuntos de estruturas *core-shell*. No primeiro, as partículas contêm *cores* de diferentes tamanhos, sempre mantendo o mesmo tamanho final de partícula. No segundo conjunto, todas as partículas apresentam o *core* do mesmo tamanho com diferentes espessuras de *shell*.

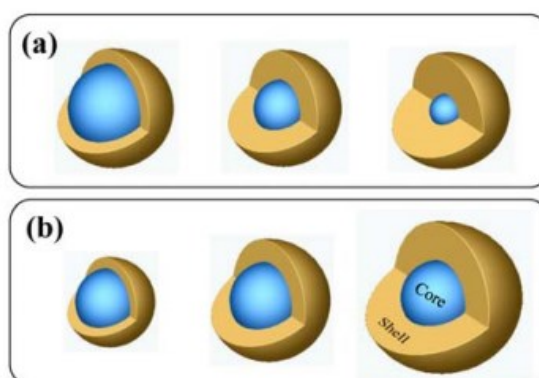


Figura 9- Diferentes espessuras das camadas que compõem partículas *core-shell*.

Fonte: (JEON *et al.*, 2014).

As estruturas *core-shell* podem ser consideradas um tipo de heterojunção. Esse processo, que consiste em combinar fotocatalisadores com metais e/ou semicondutores, aprimora a atividade fotocatalítica e permite o controle das propriedades eletrônicas do material (WANG *et al.*, 2014). Fotocatalisadores contendo heterojunções apresentam mecanismos que favorecem a separação do par elétron/lacuna, ou seja, o desperdício de energia pela recombinação dos portadores de carga é minimizado. A fotoativação do conjunto no espectro visível pode ocorrer pela combinação com semicondutores de *band gap* menores. Como resultado, o fotocatalisador fica mais seletivo e com maior estabilidade química. Isso ocorre devido ao ajuste dos potenciais das bandas de valência e condução, o que otimiza as reações catalíticas (AMARAL, 2016).

Cada material apresenta diferentes afinidades eletrônicas e diferentes energias de *band gap*. Sendo assim, ao depositar um material sobre o outro, propriedades eletrônicas e óticas são alteradas, em especial nas interfaces. As primeiras camadas do *shell* tendem a seguir a mesma orientação cristalina do *core*, gerando, na interface, uma competição em continuar seguindo a estrutura cristalina do *core* ou compor a sua própria estrutura cristalina. É observado o fenômeno de crescimento epitaxial nas estruturas (Figura 10) (LAUHON *et al.*, 2002). Sendo assim, o entendimento das interações das cargas na interface núcleo e casca são fundamentais para compreender como esse sistema é formado (SILVA, P. D. G., 2016).

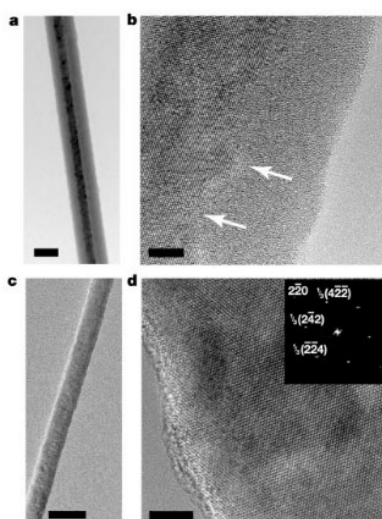


Figura 10- Imagem de microscopia eletrônica de transmissão demonstrando o crescimento epitaxial que ocorre nas estruturas *core-shell* (a) e (b) *core* de Si não calcinado e *shell* de Si (tipo p), (c) e (d) *core-shell* de i-Si/p-Si.

Fonte: (LAUHON *et al.*, 2002)

3.5 MÉTODO DE PECHINI

O método de Pechini (PECHINI, M.P, 1967), também conhecido como método dos precursores poliméricos (MPP) ou rota do complexo polimerizável (RCP), é um dos métodos em que um sol se transforma em gel (RAZPOTNIK and MAČEK, 2007), diferenciado pela formação de um produto sólido ao invés de um fluido ou coloide.

O MPP baseia-se na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação (ácido carboxílico reage com um álcool formando éster e água). Durante a síntese, ocorrem reações de complexação e poliesterificação. São reações aquosas que se embasam na capacidade que ácidos orgânicos (sendo o ácido cítrico o mais utilizado) possuem de formar quelatos com o íon metálico originando o citrato do metal, sendo que os sais utilizados como precursores podem estar na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, entre outros. Após a complexação do íon (ou íons metálicos) pelo ácido cítrico, ocorre a polimerização do citrato pela adição de um diálcool (geralmente, etilenoglicol). Trata-se de uma reação endotérmica; assim, é necessário aquecimento (aproximadamente 90 °C). Um esquema dessa metodologia está representada na Figura 11.

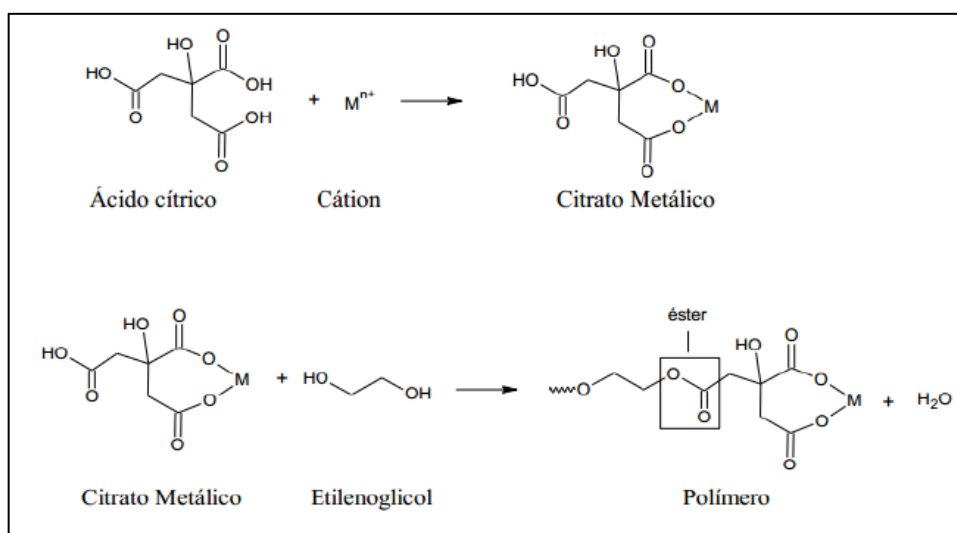


Figura 11- Esquema de reações do método de Pechini.
Fonte: (NERIS, 2014)

Para eliminar a água formada do meio reacional, o polímero formado deve ser seco em estufa a uma temperatura de, aproximadamente, 110 °C. Após a secagem, a resina deve seguir para a etapa de calcinação para total eliminação do material orgânico presente na estrutura, seguido da formação do óxido.

A escolha dos reagentes é realizada com base na facilidade de esterificação a partir da sua mistura. O ácido cítrico, com três grupamentos carboxila e um grupamento hidroxila, forma quelatos muito estáveis com cátions metálicos (ZOCCAL, 2010); o etilenoglicol, poli-álcool, proporciona fácil esterificação em temperaturas moderadas. Sendo assim, o polímero formado apresentará uma distribuição uniforme de cátions em sua estrutura.

O método de Pechini destaca-se como um processo alternativo e bastante promissor para a síntese de nanopartículas por não necessitar de aparelhagens muito sofisticadas, possuir custo baixo, promove alta homogeneidade química, permitir a obtenção de produtos com elevada pureza e grande interação entre os reagentes (NERIS, 2014; ZOCCAL, 2010). Entretanto, desvantagens como limitações em controlar tamanho e morfologia das partículas são também observadas principalmente devido ao posicionamento dos cátions que, presos na resina polimérica, geram um crescimento desordenado (NERIS, 2014). Além disso, podem-se formar aglomerados durante a pirólise do material, provenientes de resíduos orgânicos (SILVA, P. D. G., 2016).

Inúmeros trabalhos reportados na literatura utilizam o MPP para síntese de óxidos simples e mistos: (1) Razpotnik and Maček (2007) realizaram a síntese de pós de óxido de níquel/zircônia via método Pechini modificado (chama-se de modificado, pois as condições não são as mesmas empregadas por Pechini (1967)); (2) Brackmann *et al* (2018) sintetizou nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e ferro para a redução de NO por CO; (3) Costa *et al.* (2006) realizaram síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂; (4) Yu *et al.* (2005) sintetizaram esferas de sílica revestidas com camadas de YVO₄:Eu³⁺; (5) Zoccal (2010) sintetizou e caracterizou nanopartículas de TiO₂; (6) Silva, P. D. G. (2016) sintetizou e caracterizou o *core-shell* ZrO₂:Y³⁺@TiO₂.

Pelo melhor do nosso entendimento, este é o primeiro trabalho que sintetiza as estruturas *core-shell* Fe₂O₃@TiO₂ e TiO₂@Fe₂O₃ exclusivamente pelo método de Pechini adaptado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS SIMPLES Fe_2O_3 e TiO_2

Os óxidos simples Fe_2O_3 e TiO_2 foram sintetizados pelo método de Pechini adaptado. Os reagentes necessários para a síntese estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos TiO_2 e Fe_2O_3 .

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%)	Massa molar (g mol^{-1})
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99,0	210,14
Butóxido de titânio	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	Sigma-Aldrich	97,0	340,32
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Proquímios	99,5	62,07
Nitrato de ferro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,0	404,00

Para a síntese do óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), foram preparadas soluções $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 1 mol L^{-1} de ácido cítrico (AC), ambas utilizando água ultrapura (Milli-Q®). As quantidades necessárias de cada reagente foram calculadas levando-se em consideração um excesso de 10% na quantidade de AC para garantir que a totalidade do metal fosse complexada na forma de citrato de ferro. Logo, a razão molar de AC/M é de 1,1/1, sendo “M” o metal a ser complexado.

Inicialmente, as soluções de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e AC foram misturadas à temperatura ambiente e, em seguida, a mistura foi aquecida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, sob agitação. Na sequência, a temperatura foi elevada a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e adicionou-se o etilenoglicol (EG) em uma proporção molar AC:EG de 1,5:1. O sistema reacional permaneceu a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ até a formação da resina polimérica, que apresentou coloração escura e aspecto esponjoso. A formação da resina se dá por meio de uma reação de poliesterificação entre o citrato de ferro e o EG. Além disso, há o desprendimento de espécies NO_x durante a síntese, o que justifica a necessidade de realizar a reação em capela com sistema de exaustão. A Figura 12 ilustra as reações envolvidas na síntese do precursor polimérico pelo método de Pechini adaptado.

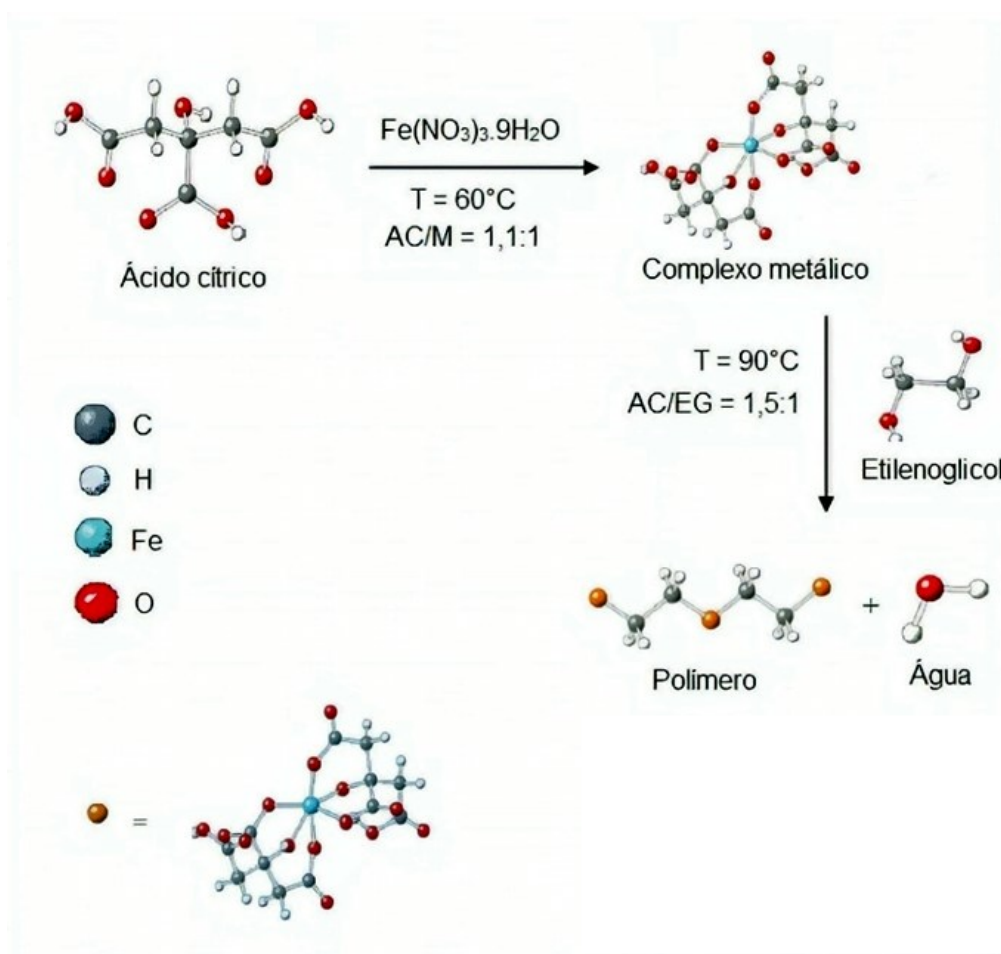


Figura 12- Esquema de reações na síntese do óxido de ferro (III) pelo método de Pechini adaptado. Adaptado de MELO (2007).

Para eliminar a água formada no meio reacional, a resina foi seca em estufa por 15 horas a 110 °C. Após a secagem, a amostra foi macerada utilizando gral e pistilo, obtendo-se, por fim, a resina polimérica com a granulometria adequada para a etapa posterior de calcinação.

Em seguida, a resina passou pela etapa de calcinação para completa remoção da matéria orgânica restante no material. Calcinou-se o material nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C com o intuito de se verificar o efeito da temperatura de calcinação sobre a estrutura cristalina dos materiais, principalmente no que tange ao tamanho de cristalito, afim de escolher a temperatura de calcinação mais adequada. A calcinação foi realizada em forno mufla (FORTELAB, MEZ-1600/1), programada com duas rampas de aquecimento sob fluxo de ar. Na primeira rampa, a temperatura foi elevada da temperatura ambiente a 300 °C à taxa de 1 °C min⁻¹, permanecendo

por 30 minutos na temperatura final. Na segunda rampa, a temperatura foi elevada até a temperatura de interesse, sob a mesma taxa de aquecimento, e manteve-se constante por 5 horas na temperatura final. A escolha da primeira rampa de aquecimento se deu baseado na literatura. Brackmann *et al* (2018) observou pela análise termogravimétrica de óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados pelo método de Pechini adaptado que a maior parte do material orgânico sofre combustão na faixa de 300-400 °C. Dessa forma, devido à elevada exotermicidade da reação de combustão do polímero, é interessante que a taxa de aquecimento seja lenta (1 °C min^{-1}) e se mantenha a temperatura constante durante um determinado período de tempo a 300 °C.

Para a síntese do dióxido de titânio (TiO_2), foram mantidos os mesmos valores da concentração de AC e das razões de AC/M e AC/EG empregados na síntese do Fe_2O_3 . Inicialmente, dissolveu-se a quantidade necessária de AC em água mantendo-se a temperatura constante em 60 °C. Em seguida, butóxido de titânio foi acrescido, sob agitação, e a temperatura mantida constante por 60 minutos. Por fim, EG foi adicionado à mistura, e a temperatura elevada a 90 °C, permanecendo por 3 horas nessa condição.

Em seguida, o polímero formado foi seco em estufa por 15 horas a 110 °C. Após a secagem, a resina polimérica formada foi macerada com gral e pistilo e seguiu para a etapa de calcinação, que foi conduzida empregando-se a mesma metodologia de calcinação da resina precursora do Fe_2O_3 . A Figura 13 apresenta um fluxograma simplificado da síntese do TiO_2 . A temperatura de calcinação do polímero precursor do TiO_2 foi determinada a partir dos resultados provenientes da calcinação do citrato de ferro, pois as estruturas *core-shell* contêm Fe_2O_3 e TiO_2 , sendo necessário encontrar uma temperatura de calcinação que seja adequada para obtenção de ambas as fases desejadas.

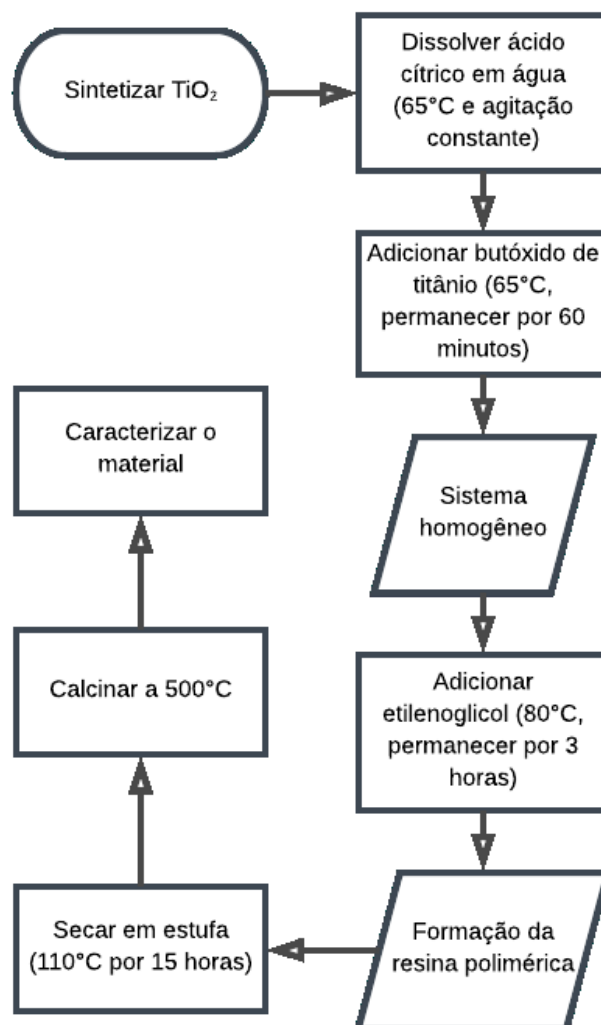


Figura 13- Fluxograma da síntese do TiO_2 .
Referência: autoria própria.

4.2 SÍNTESE DAS ESTRUTURAS *CORE-SHELL* $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$

Em virtude de este ser o primeiro trabalho realizado a respeito das estruturas *core-shell* em nosso grupo de pesquisa, optou-se por se sintetizar os óxidos mistos com a mesma proporção mássica entre os materiais *core* e *shell*. Para a síntese das estruturas *core-shell*, adicionou-se água ultrapura (Milli-Q®), à temperatura ambiente, em um béquer e a este adicionou-se uma certa quantidade do material *core* previamente sintetizado, que foi mantido em suspensão. Essa suspensão foi sonicada em cuba ultrassônica da marca Cristofoli (220 V), por 10 minutos para que ocorresse

a desagregação das partículas. Na sequência, a suspensão foi conduzida à etapa de síntese, em que foi acrescido o citrato do metal *shell* (previamente sintetizado) e o EG, seguindo a mesma proporção molar empregada na síntese dos óxidos simples (AC:M = 1,1:1 e AC:EG = 3:2). Elevou-se a temperatura para 80 °C até a formação da resina polimérica.

A etapa seguinte foi a eliminação da água presente no meio reacional, por meio da secagem do material obtido (após a etapa de rotaevaporação) em estufa a 110 °C por 15 horas. Na sequência, o material foi calcinado seguindo a mesma metodologia empregada para os óxidos simples (duas rampas de aquecimento: *i*) da temperatura ambiente a 300 °C (1 °C min⁻¹), permanecendo isotérmico por 30 min, *ii*) de 300 a 500 °C (1 °C min⁻¹), permanecendo na temperatura final por 5 horas. O fluxograma da síntese das estruturas *core-shell* é apresentado na Figura 14.

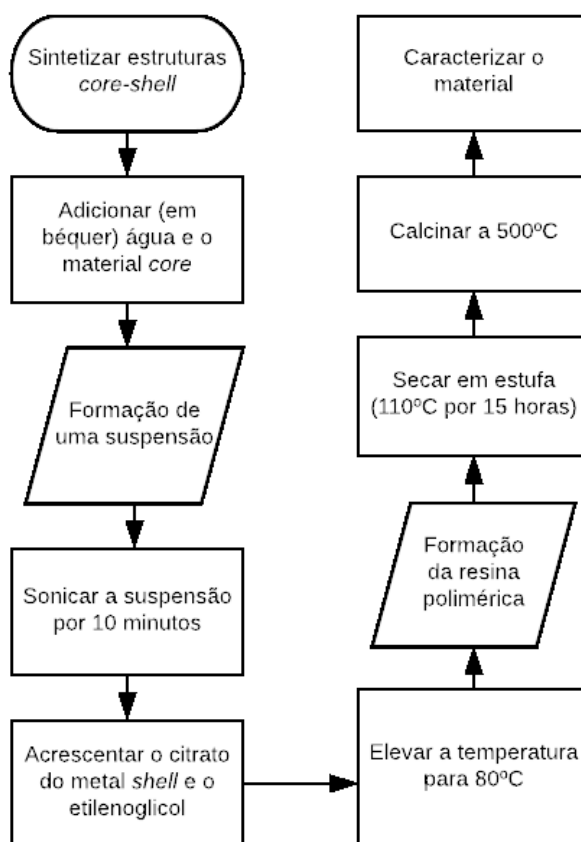


Figura 14- Fluxograma da síntese de estruturas *core-shell*.
Referência: autoria própria.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Espectrometria de Fluorescência De Raios X (FRX)

A composição química global dos óxidos foi determinada por meio de fluorescência de raios X (FRX) em que as amostras foram analisadas na forma de pastilhas em equipamento Rigaku ZSX Primus II no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

4.3.2 Difractometria De Raios X (DRX)

Com a finalidade de se avaliar a estrutura cristalina dos óxidos simples e das estruturas *core-shell*, os materiais foram submetidos à técnica de difratometria de raios X (DRX). Para tanto, foi utilizado equipamento Rigaku modelo Miniflex 600 com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5418$ Å).

Os difratogramas foram obtidos em intervalo de ângulo de Bragg de 3 a 90°, modo *step scan*. Os difratogramas do Fe_2O_3 calcinado a quatro diferentes temperaturas terá passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo. Os demais difratogramas (TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$, $Fe_2O_3@TiO_2$) foram obtidos com passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos por passo. Essa diferença nas condições de análise se deu devido à obtenção de maior número de pontos experimentais para posterior refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld. As análises foram realizadas na Central de Análises da UTFPR-PB.

Os tamanhos de cristalito foram calculados fazendo uso da equação de Scherrer (BOND, 1987):

$$d = \frac{k\lambda}{\cos(\theta)L} \quad (\text{Eq. 5})$$

sendo “d” o tamanho médio de cristalito, λ o comprimento de onda utilizado na análise, “k” a constante de Scherrer (0,893), θ o ângulo de difração e L é a largura do pico à meia altura.

Para a identificação e indexação das fases cristalinas, compararam-se os

difratogramas obtidos com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.3.3 Espectroscopia De Infravermelho Médio Com Transformada De Fourier (FTIR)

Empregou-se a técnica de FTIR com o objetivo de se verificar os grupamentos superficiais das amostras. Os espectros de FTIR foram obtidos em equipamento Perkin Elmer Frontier na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 1 cm^{-1} e número de acumulações igual a 32. As análises foram conduzidas na Central de Análises da UTFPR-PB.

4.3.4 Microscopia Eletrônica De Varredura Com Detectores De Energia Dispersiva (MEV-EDS)

Para se verificar a morfologia dos óxidos, a distribuição dos elementos na amostra e a composição química superficial das amostras, análises de MEV com detectores de energia dispersiva (EDS) foram realizadas em equipamento MEV-FEG Tescan Mira 3 LM com EDS acoplado no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG.

4.3.5 Propriedades Texturais

Para avaliar as propriedades texturais dos óxidos simples e das estruturas *core-shell*, realizou-se a fisissorção de N_2 a 77K em equipamento Quantachrome Instruments – Novatouch TM. As amostras foram previamente secas a 200 °C por 3 horas sob vácuo para eliminação de água fisissorvida. Para os cálculos da área superficial das estruturas, o método proposto por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938) foi utilizado, partindo-se das isotermas de fisissorção de N_2 , já a distribuição de tamanho de poros foi determinada a partir da isoterma de dessorção de N_2 pelo método B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda).

4.3.6 Espectroscopia Fotoacústica

A técnica fotoacústica é bastante utilizada na caracterização térmica e ótica de materiais. Essa técnica foi empregada neste trabalho com o intuito de obter o valor de energia de *band-gap* dos materiais utilizando o método linear. Esse método baseia-se na extrapolação de uma reta procedente da Equação 6 até a interseção com o eixo x em $E_g = hv$, referente à energia do fóton incidente.

$$(\alpha(hv))^2 = A(hv - E_g) \quad (\text{Eq. 6})$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência de radiação e A é uma constante (GONZÁLEZ-BARRERO *et al*, 2010). Portanto, o gráfico de α^2 em função da energia do fóton incidente fornece o gap de energia (E_g) na interseção do eixo x quando $\alpha^2 = 0$. As análises foram realizadas na UTFPR-PG.

4.4 FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A metodologia utilizada para os testes fotolíticos e fotocatalíticos foi baseada no trabalho de (FONTANA *et al.*, 2018). Utilizou-se uma solução padrão de As (III) para os testes e para preparação da curva de calibração. A concentração inicial da solução de As (III) foi de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ a partir do padrão e a concentração de catalisador utilizada, de 1g L^{-1} . Além disso, o pH utilizado foi 7. De acordo com Lee e Choi *et al* (2002), as espécies de As(III) são neutras na faixa de pH 3 a 9. Assim, possivelmente não há diferença significativa na atração de As (III) na superfície do catalisador, havendo uma adsorção similar dos sítios nesta faixa de pH (FONTANA *et al*, 2018). Para a realização da fotólise e fotocatálise com o intuito de se avaliar o desempenho fotocatalítico dos materiais sintetizados (TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$), realizaram-se ensaios em batelada utilizando um reator com capacidade para 500 mL, equipado com agitador magnético (TE-424, Tecnal), sistema de refrigeração por banho termostático com água (Solab, Modelo SL-152/10) e oxigenação por bomba de ar (Figura 15). Como fonte de radiação UV, foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, sem o bulbo protetor.

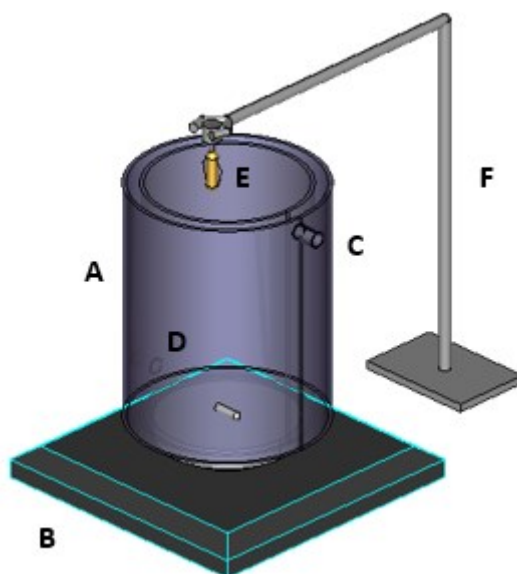


Figura 15- Equipamentos utilizados para as reações fotoquímicas. “A” representa o reator batelada, “B” a base para agitação magnética, “C” a saída para líquido de resfriamento, “D” o agitador magnético, “E” a lâmpada para radiação UV e “F” o suporte para a lâmpada.

c

Com o intuito de avaliar a adsorção de As pelo catalisador, retiraram-se 2 mL de amostra nos tempos 0; 3; 5; 10; 15; 20; 30 minutos sem ligar a lâmpada. Decorridos os 30 minutos de adsorção, a lâmpada foi ligada e retiraram-se 2 mL de amostra nos tempos 0; 1; 3; 6; 10; 15; 20; 30; 45; 60; 90 minutos. As amostras foram centrifugadas a 5000 rpm, em uma centrífuga (Excelsa Baby II 206-R), por 5 minutos. Após este procedimento, retirou-se 1 mL do sobrenadante e completado para 10 mL com adição de 8 mL de HCl 10% (v/v) e 1 mL de solução tampão citrato pH 7, para garantir que o As (V) não se reduzisse a As (III). A determinação analítica do As se deu por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HGAAS) (Perkin Elmer, AAnalyst 700) utilizando o valor de 365 nm como comprimento de onda. No sistema, foi utilizado o gás argônio (White Martins), HCl 10% (v/v) (agente carregador) e NaBH₄ 0,36% (agente redutor) em solução 0,05% de NaOH. Além disso, construiu-se uma curva analítica com 8 pontos, sendo eles: 0; 5; 10; 20; 30; 40 e 50 µg L⁻¹.

Para análises de reuso dos catalisadores, foram realizados quatro ciclos (A, B, C e D) de 30 minutos cada. Nas soluções de arsênio, inseriram-se os catalisadores com a concentração de 1,0 g L⁻¹. O pH inicial da solução foi ajustado em 7. Amostras de 5 mL foram retiradas do reator em tempos de 1, 3, 6, 10, 15 e 30 minutos, acrescido

de uma amostra inicial antes de se ligar a luz de cada reciclo. Ao final de cada ciclo, foram adicionados 25 mL de solução concentrada de arsênio afim de retornar à concentração inicial no sistema. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UTFPR campus Ponta Grossa (PG).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os óxidos simples Fe_2O_3 e TiO_2 e as estruturas *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ foram sintetizados pelo método de Pechini adaptado e calcinados conforme descrito anteriormente. As Figuras 16 e 17 apresentam, respectivamente, as etapas de síntese do óxido simples TiO_2 e do *core-shell* $Fe_2O_3@TiO_2$.

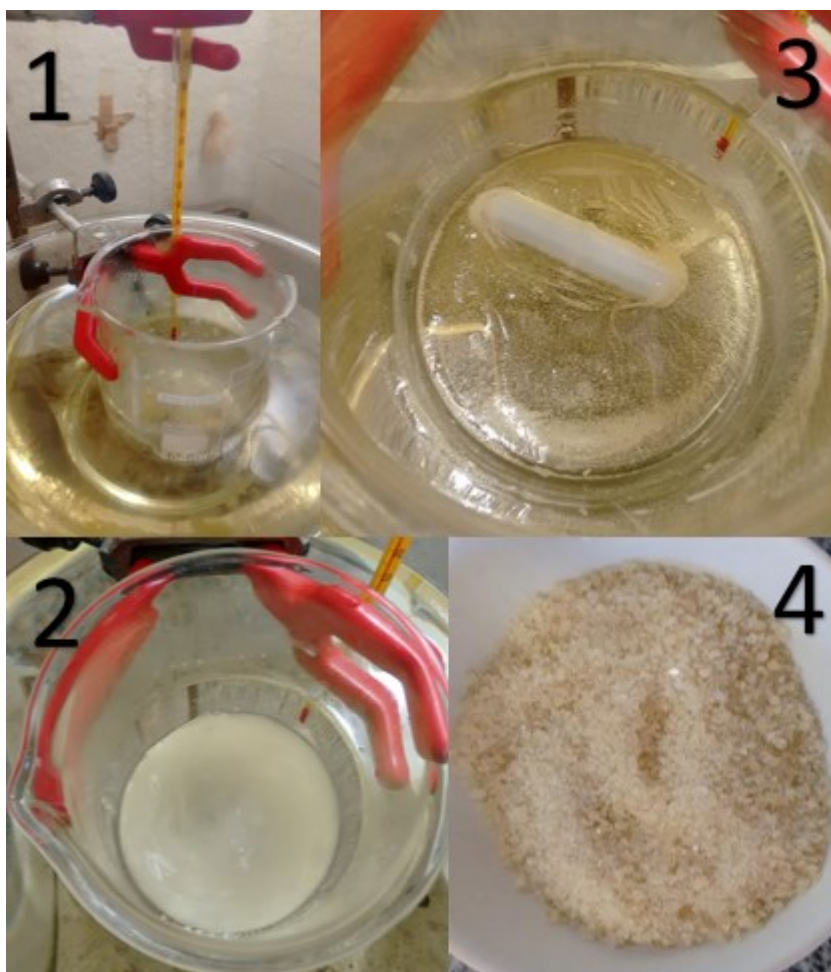


Figura 16- (1): Aparato experimental utilizado nas sínteses. (2): Solução de citrato do metal.
(3) Polímero formado. (4) Material obtido após a calcinação.
Fonte: autoria própria.

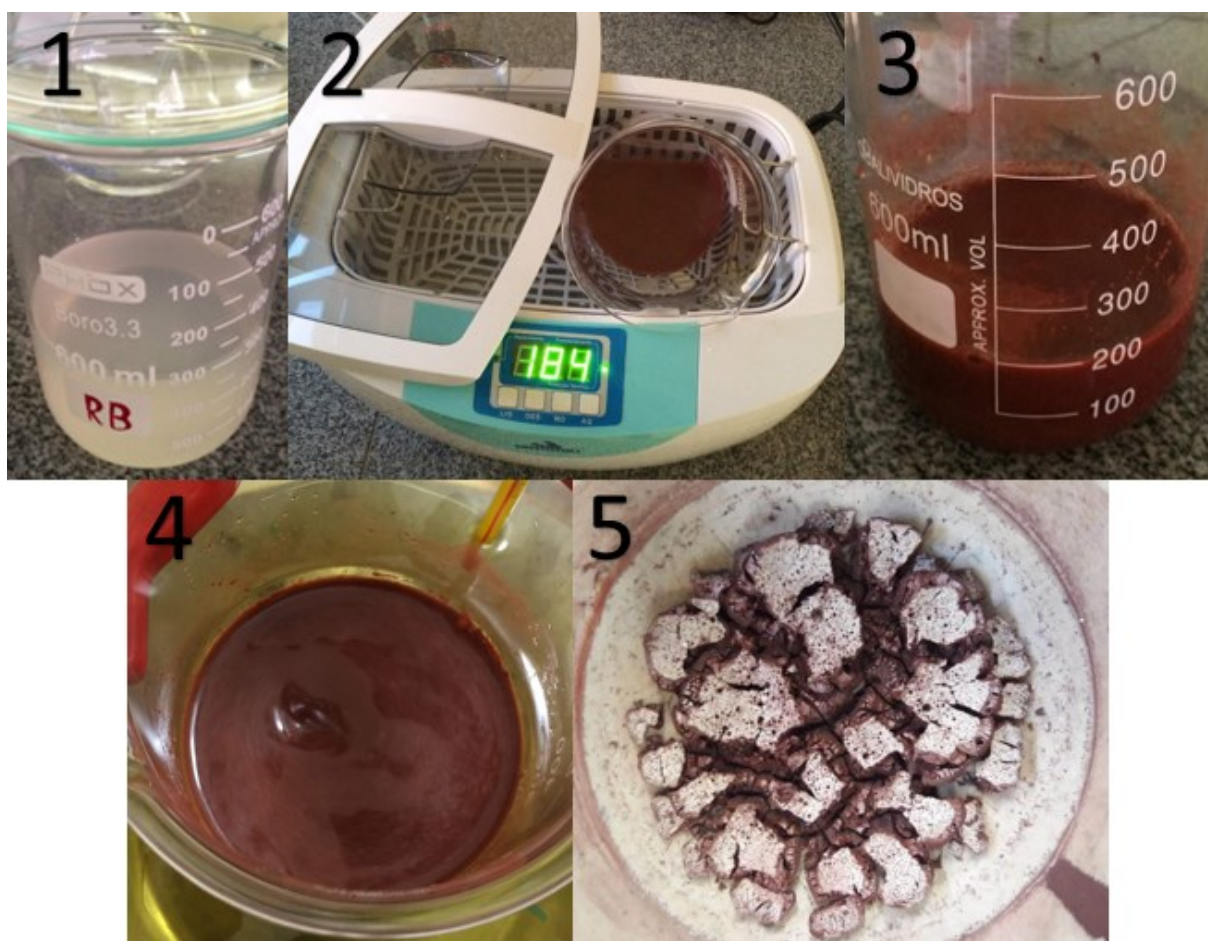


Figura 17- (1): Citrato do metal shell previamente preparado. (2): Processo de sonicaco de soluo contendo gua Milli Q e óxido do metal core. (3): Mistura da soluo sonicada com o citrato. (4): Incio da reao de polimerizao. (5): Material obtido após a calcinao.
Fonte: autoria própria.

As amostras de Fe_2O_3 sintetizadas pelo método de Pechini adaptado e calcinadas em quatro diferentes temperaturas so apresentadas na Figura 18. Observa-se que, com o aumento da temperatura de calcinao, as amostras foram apresentando uma colorao tendendo do preto ao marrom.

As amostras foram nomeadas como F400, F500, F600 e F700. A nomenclatura utilizada nas amostras se deu em funo da temperatura de calcinao. Logo, exemplificando, F400 refere-se ao Fe_2O_3 calcinado a 400 °C. A calcinao foi conduzida em quatro temperaturas com o intuito de se avaliar o efeito da temperatura de calcinao na estrutura cristalina e no tamanho de cristalito do nanomaterial formado.

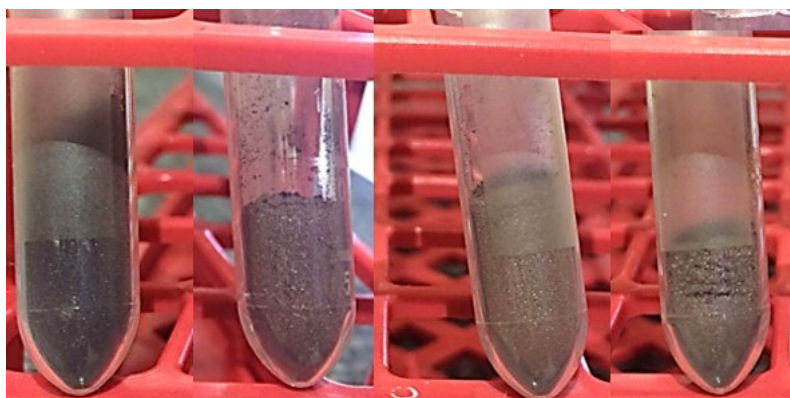


Figura 18- Fe₂O₃ sintetizado pelo método de Pechini adaptado e calcinado em diferentes temperaturas. Da esquerda para a direita: 400, 500, 600 e 700 °C.
Fonte: autoria própria.

A Figura 19 apresenta os nanomateriais sintetizados pelo método de Pechini adaptado que serão utilizados posteriormente em fotocatalise heterogênea. As estruturas *core-shell* apresentaram colorações diferenciadas quando fez-se a inversão dos materiais interno e externo.

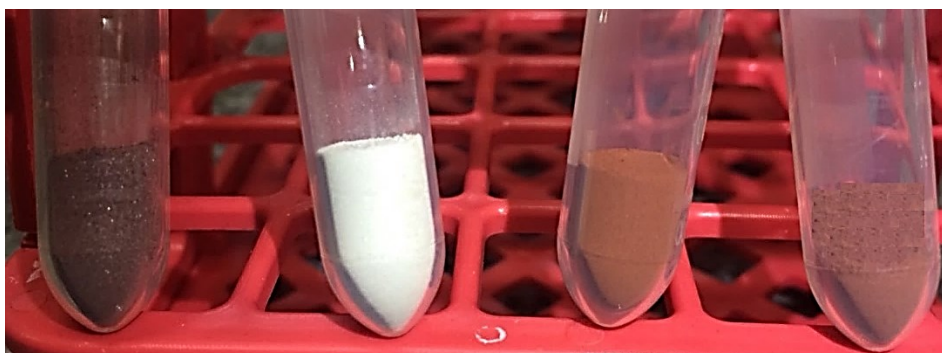


Figura 19- Catalisadores sintetizados pelo método de Pechini adaptado. Da esquerda para a direita: Fe₂O₃, TiO₂, TiO₂@Fe₂O₃ e Fe₂O₃@TiO₂.
Fonte: autoria própria.

5.2 FRX

A composição química dos óxidos simples TiO₂ e Fe₂O₃, além das estruturas *core-shell* Fe₂O₃@TiO₂ e TiO₂@Fe₂O₃ obtidos após a calcinação das resinas poliméricas foi determinada por FRX. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Composição química dos catalisadores.

Catalisador	Nominal (% m/m)		Real (% m/m)	
	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
TiO ₂	100	-	100	-
Fe ₂ O ₃	-	100	-	100
Fe ₂ O ₃ @TiO ₂	50	50	48,6	51,4
TiO ₂ @Fe ₂ O ₃	50	50	51,8	48,2

Analisando-se a Tabela 2, observa-se que a composição química real dos óxidos sintetizados está muito próxima do valor nominal, evidenciando que durante a síntese das estruturas *core-shell*, não é perdido material. Assim, pode-se concluir que o método de Pechini adaptado é realmente adequado para a síntese de óxidos simples e das estruturas *core-shell* com a estequiometria desejada predefinida.

5.3 DRX

5.3.1 DRX Do Fe₂O₃

A Figura 20 apresenta os difratogramas dos óxidos obtidos após a calcinação do polímero precursor de ferro em diferentes temperaturas. Além disso, a Tabela 3 apresenta os dados cristalográficos referentes a cada temperatura de calcinação do Fe₂O₃.

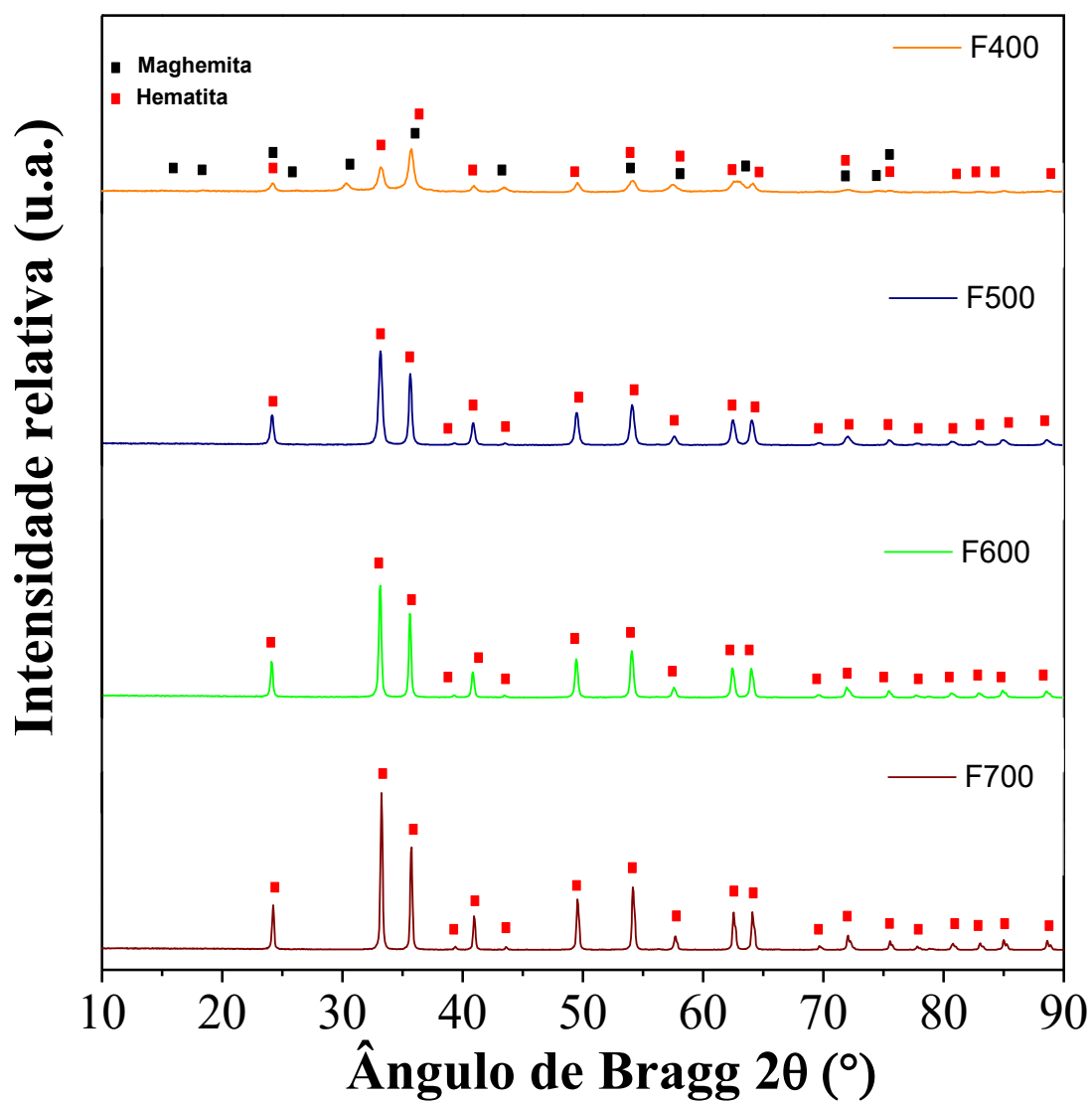


Figura 20- Difratoogramas dos óxidos obtidos após a calcinação das resinas poliméricas precursoras de ferro em quatro diferentes temperaturas, sendo F400 a 400 °C, F500 a 500 °C, F600 a 600 °C e F700 a 700 °C.

Fonte: autoria própria.

Tabela 3- Dados cristalográficos do óxido simples Fe_2O_3 calcinado a diferentes temperaturas calculados com base no plano (121) para hematita e (311) para maghemita.

Temperatura de calcinação	Fases formadas	Hematita (121) Maghemita (311)		Tamanho de cristalito (nm)
		2-theta (°)	FWHM (°)	
400	Hematita	33,192	0,494	17,2
	Maghemita	35,691	0,468	18,3
500	Hematita	33,144	0,313	28,0
600	Hematita	33,116	0,195	49,4
700	Hematita	33,230	0,150	74,6

Analisando-se os difratogramas apresentados acima, verifica-se a formação das fases hematita e maghemita na amostra calcinada a 400 °C (F400), indexadas às fichas cristalográficas JCPDS 73-2234 e 39-1346 e pertencentes aos grupos espaciais R-3c e P4132, respectivamente. As geometrias encontradas para as fases hematita e maghemita são, respectivamente, romboédrica e cúbica. Além disso, no difratograma da mesma amostra, observam-se ainda resíduos de amorfo em 2-theta entre 30 e 40°. Por meio dos difratogramas das amostras F500, F600 e F700, observa-se somente a formação da fase hematita (JCPDS 73-2234), romboédrica e pertencente ao grupo espacial R-3c.

Observa-se que os padrões de difração foram os mesmos para as amostras F500, F600 e F700. No entanto, com o aumento da temperatura de calcinação, observa-se um aumento na cristalinidade das amostras, o que está condizente com a Equação de Scherrer (Eq. 1), que relaciona inversamente os valores de largura do pico à meia altura (do inglês *Full Width at Half Maximum* - FWHM) com o tamanho do cristalito. Portanto, quanto menor o valor da largura do pico à meia altura, maior o tamanho do cristalito (maior cristalinidade). Com o aumento da temperatura de calcinação, os valores de tamanho de cristalito tendem a aumentar devido à coalescência de pequenos cristais (RIBEIRO *et al*, 2012), o que se verifica com os resultados apresentados na Tabela 3.

De posse desses difratogramas, a temperatura de calcinação foi padronizada para todos os materiais em 500 °C, pois foi a menor temperatura em que se formou apenas uma fase de Fe_2O_3 (hematita). A importância da escolha de uma temperatura

menor se deu pela área superficial uma vez que geralmente menores temperaturas de calcinação dão origem a nanopartículas com maior área superficial e menor tamanho de cristalito, o que é interessante para a posterior aplicação dessas nanopartículas em fotocatalise heterogênea (FELTRIN *et al*, 2013). Evita-se, assim, a ocorrência do processo de sinterização (coalescência das nanopartículas formando agregados).

FLAK *et al* (2018) sintetizaram nanopartículas de Fe_2O_3 utilizando o método de síntese de spray em chama (FSS, *flame spray synthesis*). A temperatura de calcinação utilizada foi de 550 °C. Como resultado, obtiveram nanopartículas compostas por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

WU *et al* (2011) sintetizaram nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Pechini utilizando temperatura de calcinação de 600 °C. Os reagentes utilizados como precursores foram ácido cítrico, sulfato de ferro e polietilenoglicol. Como resultado, obtiveram fase pura de hematita.

Verifica-se, dessa forma, que a temperatura escolhida para a calcinação do polímero precursor do óxido de ferro nesse trabalho está condizente com os valores escolhidos pelos autores acima citados.

5.3.2 DRX Dos Catalisadores

A Figura 21 apresenta os difratogramas dos óxidos simples TiO_2 e Fe_2O_3 e das estruturas *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$. Ademais, as Tabelas 4 a 7 apresentam os dados cristalográficos obtidos para os quatro catalisadores.

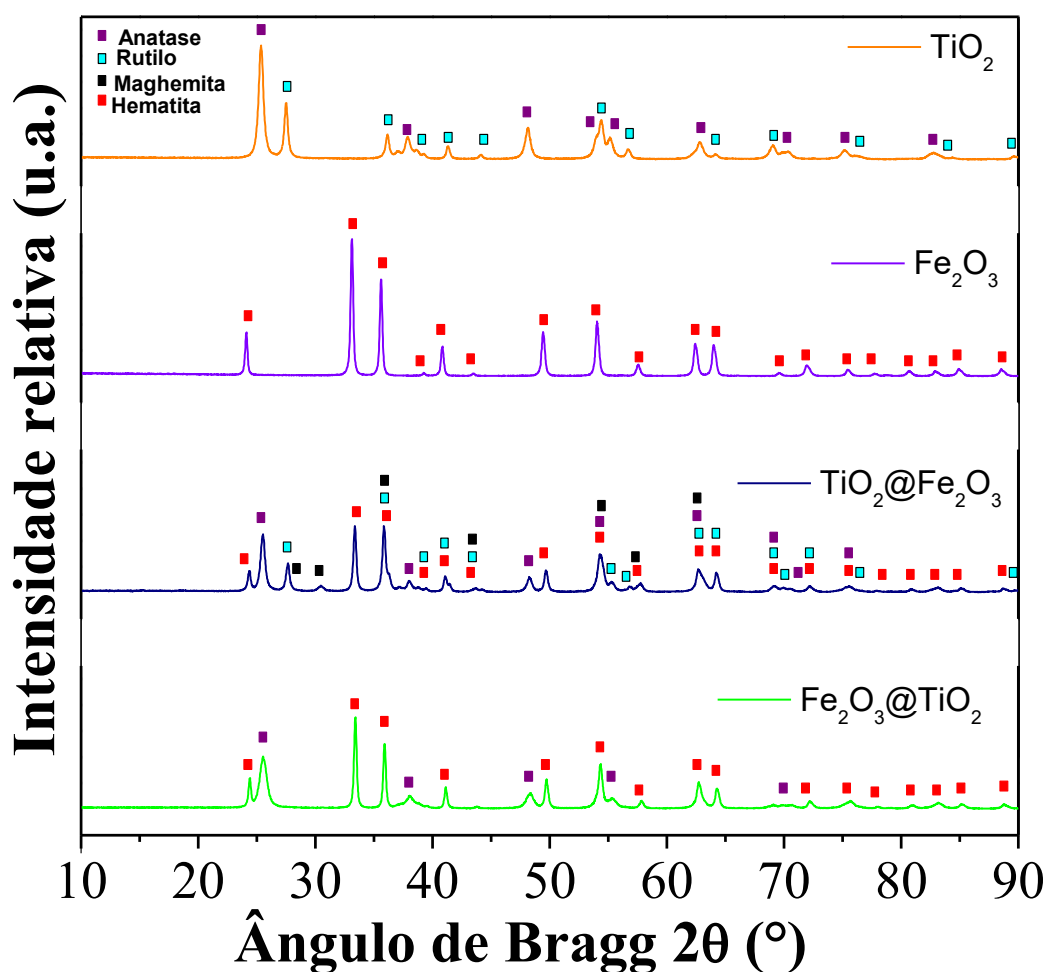


Figura 21- Difratogramas dos nanomateriais sintetizados pelo método de Pechini adaptado e calcinados a 500 °C: TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$.
Fonte: autoria própria.

Tabela 4- Dados cristalográficos do óxido simples TiO_2 calcinado a 500 °C calculados com base nos planos (101) para anatase e (110) para rutilo.

Fase	2-theta (°)	FWHM (°)	Área	Tamanho do cristalito (nm)
Anatase (101)	25,341	0,465	83028	17,9
Rutilo (110)	27,480	0,326	30838	26,4

Tabela 5- Dados cristalográficos do óxido simples Fe_2O_3 calcinado a 500 °C calculados com base no plano (121).

Fase	2-theta (°)	FWHM (°)	Area	Tamanho do cristalito (nm)
Hematita (121)	33,098	0,212	56376	44,4

Tabela 6- Dados cristalográficos da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ sintetizada pelo método de Pechini adaptado e calcinada a 500 °C calculados com base nos planos (101) para anatase, (110) para rutilo, (121) para hematita e (220) para magnetita.

Fase	2-theta (°)	FWHM (°)	Area	Tamanho do cristalito (nm)
Anatase (101)	25,473	0,424	32470	19,8
Rutilo (110)	27,628	0,318	15437	27,1
Hematita (121)	33,351	0,260	30054	34,6
Maghemita (311)	35,796	0,314	103082	28,0

Tabela 7- Dados cristalográficos da estrutura *core-shell* $Fe_2O_3@TiO_2$ sintetizada pelo método de Pechini adaptado e calcinada a 500 °C calculados com base nos planos (101) para anatase e (121) para hematita.

Fase	2-theta (°)	FWHM (°)	Tamanho do cristalito (nm)
Hematita (121)	33,392	0,224	41,5
Anatase (101)	25,510	0,593	13,9

Por meio da análise do difratograma do óxido simples TiO_2 , verifica-se a formação das fases anatase e rutilo, indexadas às fichas cristalográficas JCPDS 73-1764 e 85-1284 e pertencentes aos grupos espaciais I41/amd e P42/mnm, respectivamente. A geometria encontrada para ambas as fases é tetragonal. Os dados cristalográficos são apresentados na Tabela 4.

COSTA *et al* (2006) sintetizaram nanopartículas de TiO_2 pelo método de Pechini utilizando como materiais precursores o isopropóxido de titânio IV, ácido cítrico monohidratado e etilenoglicol. O material foi calcinado a 500 °C por uma hora. Como resultado, obtiveram exclusivamente a fase anatase e um material com tamanho de cristalito de 15 nm.

É possível calcular o percentual das fases rutilo e anatase aplicando-se a Equação de Spurr (Eq. 3 e Eq. 4) (SPURR *et al*, 1957), sendo “FR” a fração mássica de rutilo, “FA” a fração mássica de anatase, “Ia” a área do pico anatase (101) e “Ir” a área do pico rutilo (110). A área utilizada deve ser referente ao pico de maior intensidade de cada fase, sendo anatase 25,341 ° (101) (83028) e rutilo 27,480 ° (110) (30838).

$$FR = \frac{1}{1+0,8 \left[\frac{I_{\alpha(101)}}{I_{r(110)}} \right]} 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$FA = 100 - \frac{1}{1+0,8 \left[\frac{I_{\alpha(101)}}{I_{r(110)}} \right]} 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

A Equação de Spurr foi desenvolvida por meio de um procedimento analítico baseado nas intensidades de difração de raios X para determinação das porcentagens relativas das fases anatase e rutilo, partindo do pressuposto que as duas formas alotrópicas diferem no comportamento dielétrico (SPURR *et al*, 1957).

Utilizando-se a equação de Spurr, obteve-se, como resultado, 31,7% m/m de rutilo e 68,3% m/m de anatase para o TiO₂ sintetizado pelo método de Pechini adaptado. As porcentagens das fases obtidas são coincidentemente muito próximas aos valores encontrados para o catalisador padrão P-25 da Degussa (70% anatase e 30% rutilo) (SALEIRO *et al*, 2010).

MONTANHERA *et al* (2016) estudaram a influência do percentual de fase anatase/rutilo na eficiência fotocatalítica do TiO₂ sintetizado por uma rota alternativa que consiste em adicionar oxissulfato de titânio e peróxido de hidrogênio em solução aquosa. Os autores concluíram que a amostra com a porcentagem de 24% rutilo apresentou a maior eficiência fotocatalítica. Além disso, nessa mesma condição, houve um acréscimo na eficiência fotocatalítica de aproximadamente 15% em comparação com a amostra de anatase pura. Esses resultados mostram que a rota química foi eficiente para a criação da junção anatase-rutilo, ocorrendo o deslocamento de portadores de carga entre as duas fases cristalográficas. Logo, as cargas fotoexcitadas possuem um maior tempo de vida e, conseqüentemente, aumenta a possibilidade de que elas reajam com moléculas adsorvidas sobre sua superfície. Tudo isso, proporciona uma diminuição na taxa de recombinação elétron/lacuna e conseqüentemente, o material apresentará uma maior eficiência fotocatalítica.

Analisando-se o difratograma do óxido simples Fe₂O₃, verifica-se a formação da fase pura hematita, indexada à ficha cristalográfica JCPDS 73-2234 e pertencente ao grupo espacial R-3c. A geometria encontrada é romboédrica e o valor de tamanho de cristalito encontrado é de 44,4 nm. A razão para a diferença entre os valores dos dados cristalográficos obtidos para os dois difratogramas referentes ao Fe₂O₃

calcinado a 500 °C (Tabelas 3 e 5), está nas condições das análises. Quanto mais dados experimentais obtidos, maior a precisão dos dados cristalográficos obtidos e melhor o ajuste de modelos de refinamento. Logo, o valor de 44,4 nm torna-se mais confiável.

Lassoued *et al* (2017) sintetizaram nanopartículas de hematita utilizando o método de precipitação química e como metal precursor, utilizaram cloreto de ferro hexahidratado. O material obtido foi calcinado a 700°C por 4 horas. Como resultado, concluíram que o tamanho de cristalito da hematita foi influenciado pela concentração do cloreto de ferro; 21 nm utilizando concentração de 0,05 M e 82 nm utilizando concentração de 0,4 M.

A análise do difratograma da estrutura *core-shell* TiO₂@Fe₂O₃ revela que o Fe₂O₃ apresenta duas fases: hematita e maghemita (JCPDS 73-2234 e 39-1346), assim como o TiO₂, fases anatase e rutilo (JCPDS 73-1764 e 78-1510). Os dados cristalográficos são apresentados na Tabela 6.

Calculou-se o percentual das fases rutilo e anatase presentes na estrutura a partir da Equação de Spurr (rutilo - 37% m/m, anatase - 63%). Comparando-se os resultados da estrutura *core-shell* TiO₂@Fe₂O₃ com o óxido simples TiO₂, percebe-se um pequeno aumento da porcentagem da fase rutilo.

Após o recobrimento do TiO₂, o tamanho do cristalito para a fase anatase manteve-se praticamente o mesmo visto que variou de 17,9 para 19,8 nm. ABDELWAHAB *et al* (2017) sintetizaram estruturas *core-shell* 50/50% m/m TiO₂@Fe₂O₃ pelo método sol-gel assistido por ultrassom e verificaram tamanho de cristalito de 12 nm para a fase anatase, valor que se manteve inalterado para a estrutura *core-shell* e para óxido simples TiO₂. YANG *et al* (2017) sintetizaram nanopartículas TiO₂@Fe₂O₃ pelo método solvotermal e obtiveram a formação das fases anatase e hematita com tamanhos de cristalito de 18 e 16 nm, respectivamente. Observa-se, pelos trabalhos citados anteriormente, que o tamanho de cristalito diferiu apenas significativamente para a fase hematita.

Analisando-se o difratograma da estrutura *core-shell* Fe₂O₃@TiO₂, Fe₂O₃ e TiO₂ as únicas fases formadas são hematita (JCPDS 73-2234) e anatase (JCPDS 73-1764). Os dados cristalográficos são apresentados na Tabela 8.

Verifica-se a formação apenas de fase anatase para o TiO₂ nessa estrutura

core-shell. Visto que a energia de superfície da fase rutilo é maior que a da fase anatase (MATIOLI *et al*, 2012), ao se empregar o TiO₂ como material externo (na superfície do nanomaterial), a fase preferencialmente formada será aquela com o menor valor de energia de superfície: fase anatase. Logo, o resultado obtido está condizente com a literatura.

Tabela 8- Tamanhos de cristalito calculados para as fases anatase, rutilo, hematita e maghemita dos catalisadores sintetizados pelo método de Pechini adaptado.

Catalisador	TiO ₂ (tamanho de cristalito nm)		Fe ₂ O ₃ (tamanho de cristalito nm)	
	Anatase	Rutilo	Hematita	Maghemita
Fe ₂ O ₃	-	-	44,4	-
TiO ₂	17,9	26,4	-	-
Fe ₂ O ₃ @TiO ₂	13,9	-	41,5	-
TiO ₂ @Fe ₂ O ₃	19,8	27,1	34,6	28,0

Analisando-se a Tabela 8, identifica-se diferença no que se refere ao tamanho de cristalito das estruturas *core-shell*. A estrutura TiO₂@Fe₂O₃ apresenta o menor tamanho de cristalito para a fase hematita, no entanto, apresenta o maior tamanho de cristalito para a fase anatase. Além disso, foi o único material contendo quatro fases em sua estrutura.

XIA *et al* (2013) sintetizaram estruturas *core-shell* Fe₂O₃@TiO₂ pela rota de crescimento epitaxial para aplicação em fotocatalise heterogênea na degradação do corante Rhodamine B. A síntese foi feita primeiramente pela dispersão de 35 mg de α-Fe₂O₃ por ultrassom em uma mistura com 138 mL de etanol e 20 mL de solução de PVP (Aldrich, K-30) (9,75 mg mL⁻¹) em água deionizada. Em seguida, foram adicionados 25 mL de solução de TiF₄ (0,04 M). A suspensão foi colocada em autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon, aquecida a 180 °C e mantida por 3 horas. Após a autoclave esfriar, o produto foi recolhido por centrifugação e lavado com água deionizada várias vezes. Posteriormente, foi seco a 60 °C *overnight*. Os autores observaram a formação da fase hematita para o Fe₂O₃, e para TiO₂, fase pura de anatase. Além disso, a estrutura *core-shell* obteve maior eficiência de degradação quando comparado aos seus óxidos simples: aproximadamente 60% do corante Rhodamine B foi degradado em 5 horas de irradiação utilizando 7% de catalisador.

YAO *et al* (2016) sintetizaram estruturas *core-shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ pelo método de GLAD (glancing angle deposition), obtendo informações importantes a respeito da temperatura de calcinação das estruturas *core-shell*. Ao calcinar as amostras a 450°C , observaram apenas a formação da estrutura hematita. Ao aumentar a temperatura de calcinação para 650°C , observaram um decréscimo das intensidades dos picos de difração referentes à fase hematita, o que pode dever-se à formação de ligações Fe-Ti-O. Ao calcinar as amostras a 750°C , toda a fase hematita desapareceu. Assim, os autores concluíram que a temperatura de calcinação mais adequada para o material está entre $450 - 550^\circ\text{C}$.

5.4 FTIR

A Figura 22 apresenta os espectros de infravermelho obtidos na faixa de 370 a 3800 cm^{-1} para as amostras de Fe_2O_3 , TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$ calcinadas a 500°C .

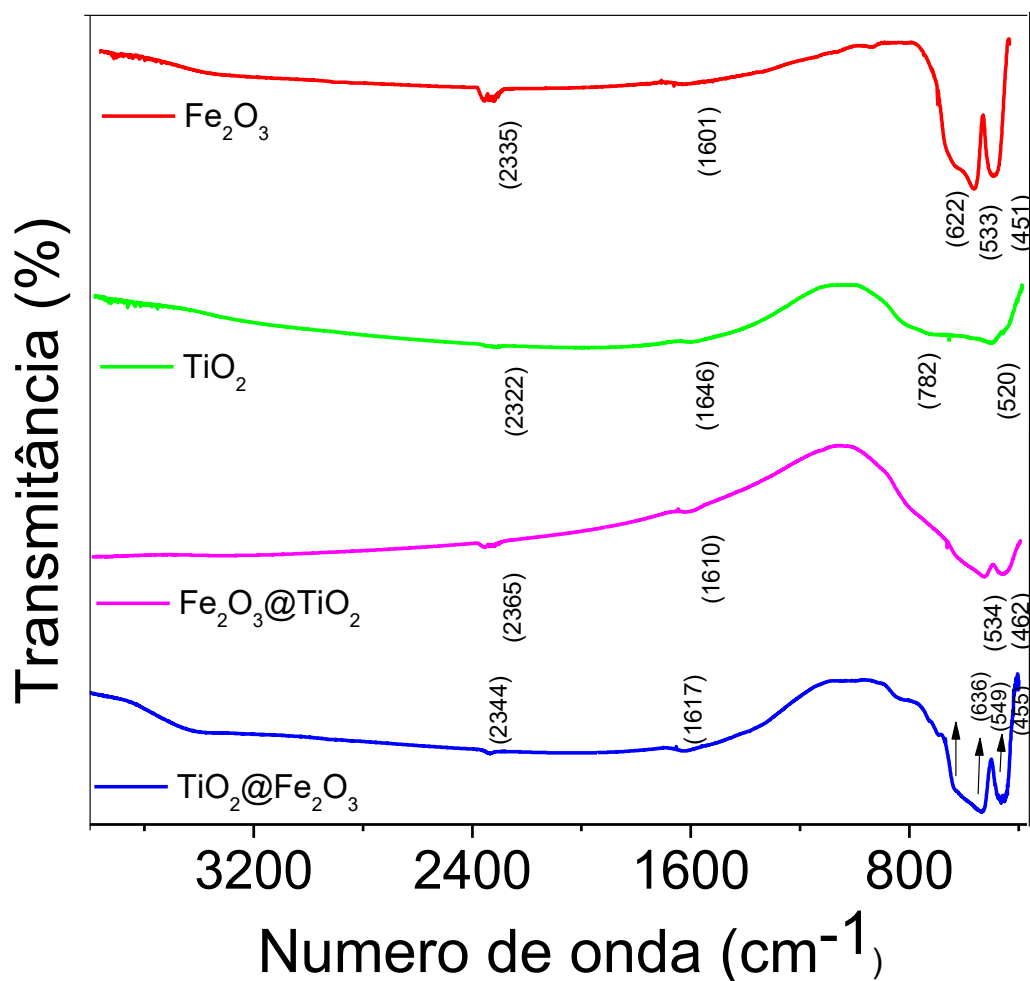


Figura 22- Espectros de Infravermelho referentes às amostras Fe_2O_3 , TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$.
Fonte: autoria própria.

As bandas observados no espectro de infravermelho do Fe_2O_3 em 622 cm^{-1} , 533 cm^{-1} e 451 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento e flexão de vibração, respectivamente, da ligação Fe-O na rede romboédrica de hematita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Além disso, a banda de absorção em aproximadamente 1000 cm^{-1} também está relacionada à vibração do Fe_2O_3 cristalino (SHARMA *et al*, 2018). Resultados semelhantes foram obtidos por Lassoued *et al* (2017) para a amostra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizada pelo método de precipitação, com duas bandas características do ferro em 527 e 434 cm^{-1} .

Nos quatro espectros, observam-se 3 bandas em comum: (i) faixa de $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, que se referem a vibrações C-O de ésteres. Como o método de síntese utilizado

foi o Pechini adaptado, é possível que, mesmo após a calcinação, tenham restado vestígios de espécies orgânicas na amostra resultante da reação de esterificação (ii) bandas em torno de 2300 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à presença de CO_2 devido à atmosfera altamente oxidante utilizada durante o processo de calcinação (iii) bandas em torno de 1600 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a alongamento e flexão O–H da água fisicamente adsorvida ou etilenoglicol, respectivamente (TONG *et al*, 2015).

Pela análise do espectro de infravermelho do TiO_2 , na faixa de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, observam-se bandas características do alongamento de vibração Ti-O (ABDEL-WAHAB *et al*, 2017). Sharma *et al* (2018) obtiveram bandas nessa mesma região para o TiO_2 sintetizado pelo método de moinho de bolas.

Os espectros de FTIR são interessantes para a caracterização de superfícies devido à baixa penetração da radiação infravermelha nos sólidos cristalinos, o que faz com que a refletância da radiação enfatize as características químicas da superfície do material (MATIOLI *et al*, 2012). Logo, ao se analisar os espectros das estruturas *core-shell*, verifica-se que o resultado de cada um está majoritariamente relacionado com o material que se encontra mais externamente na amostra (*shell*). Assim, pode-se sugerir um possível recobrimento dos materiais - formação de estruturas *core-shell*.

5.5 MEV-EDS

Com o intuito de se analisar a morfologia da superfície, a distribuição dos elementos na superfície e a composição elementar das amostras sintetizadas, análises de MEV-EDS foram realizadas e as micrografias obtidas serão apresentadas a seguir.

5.5.1 Fe_2O_3

A Figura 23 apresenta as imagens de MEV obtidas para o óxido simples Fe_2O_3 .

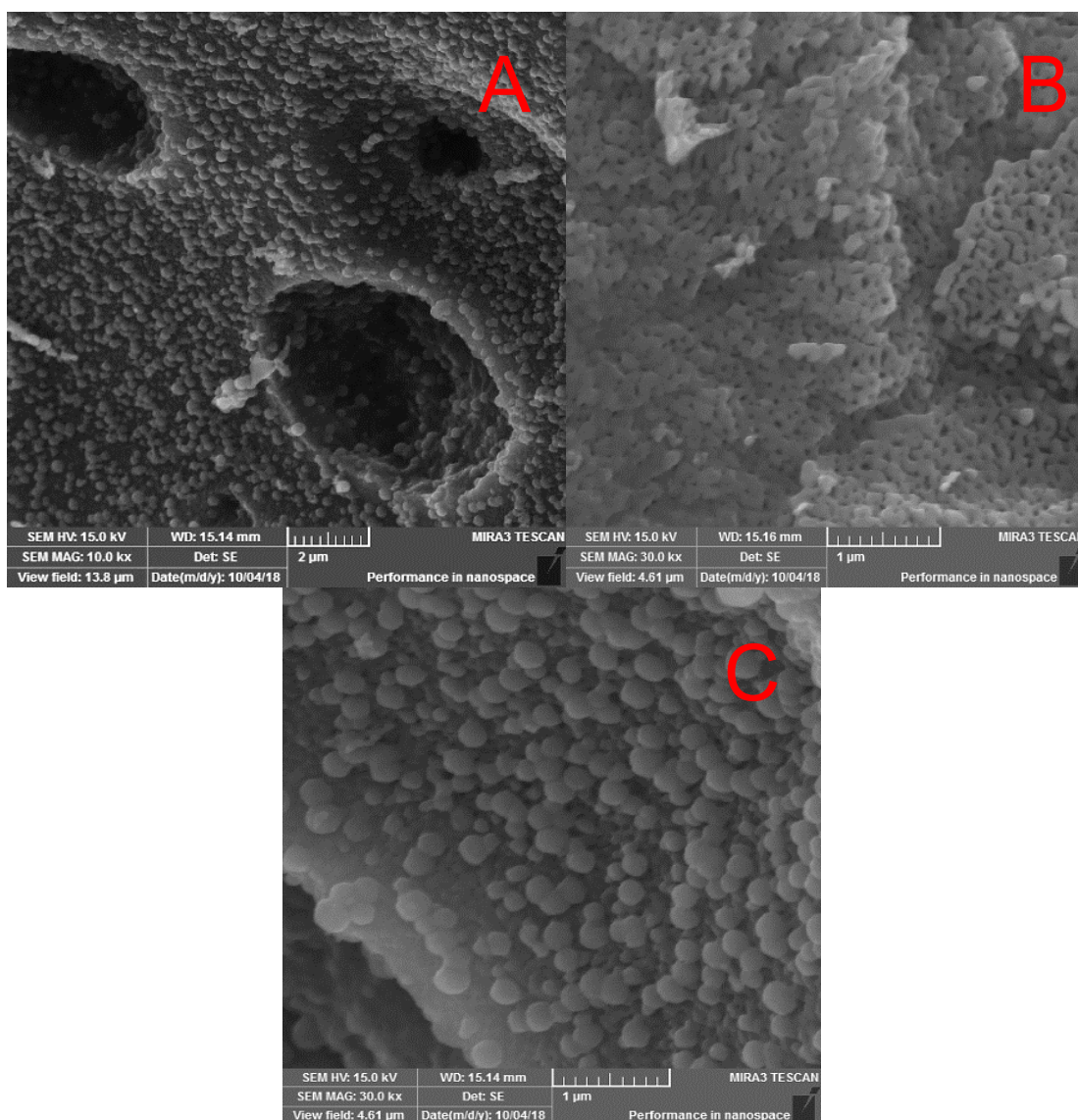


Figura 23- Imagens de MEV para o óxido simples Fe₂O₃.
Fonte: autoria própria.

Verifica-se que as nanopartículas de hematita apresentam forma esférica com distribuição de tamanho uniforme (Figura 23-c). Além disso, os aglomerados apresentados na Figura 23-b são característicos do método de síntese utilizado, o método de Pechini adaptado, podendo ser atribuídos à etapa de calcinação uma vez que, no processo de pirólise do polímero, uma grande quantidade de calor é liberada durante a eliminação do material orgânico, causando um superaquecimento localizado, favorecendo, assim, o estabelecimento desses aglomerados (ALBARICI *et al*, 2005).

A composição elementar semi-quantitativa na superfície de uma partícula de Fe_2O_3 foi determinada por EDS cujo espectro é apresentado na Figura 24.

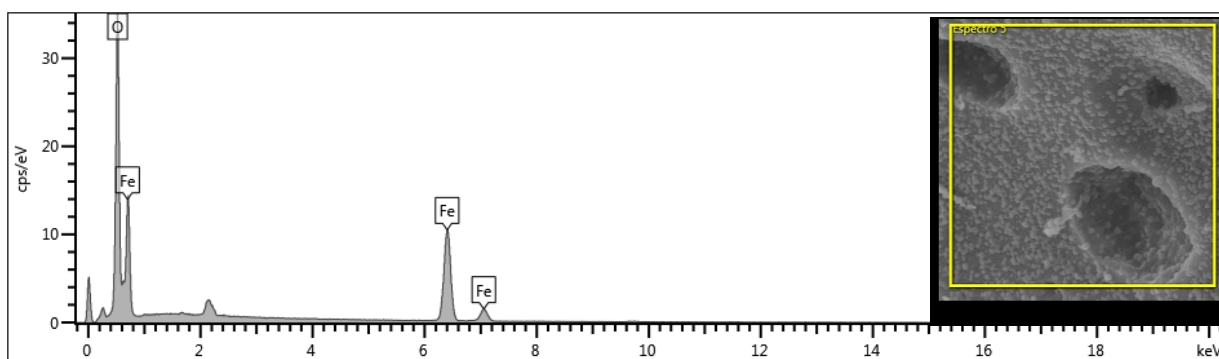


Figura 24- Espectro de EDS para o óxido simples Fe_2O_3 obtido para a partícula apresentada no espectro.

Fonte: autoria própria.

A amostra preparada apresenta em seu espectro EDS apenas picos de ferro e oxigênio. Nenhum outro pico pôde ser identificado, o que sugere a presença unicamente de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristalinas.

5.5.2 TiO_2

A Figura 25 apresenta imagens de MEV do óxido simples TiO_2 . Observa-se a formação de agregados na forma de placas irregulares heterogêneas constituídos de partículas finas interligadas.

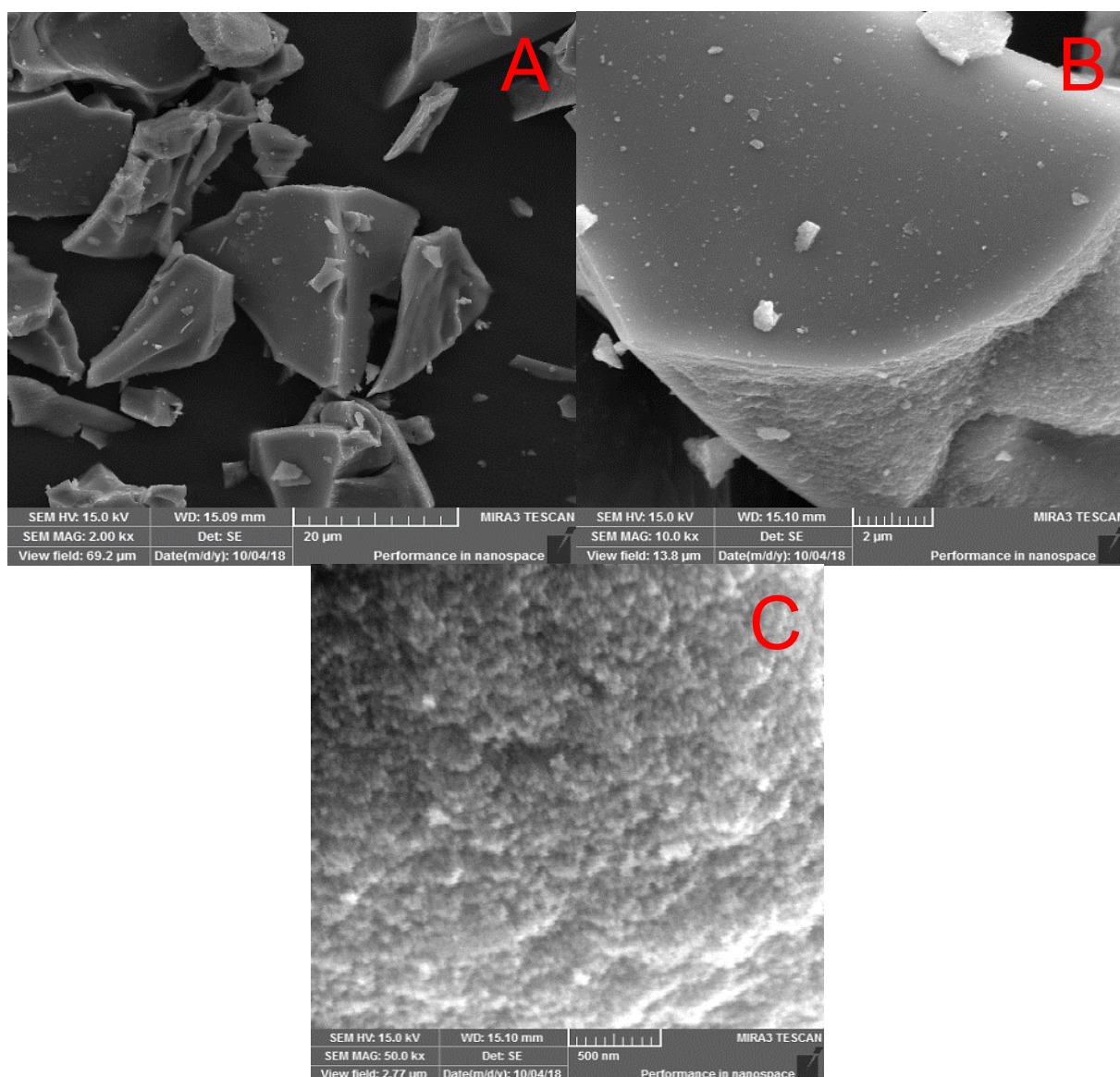


Figura 25- Imagens de MEV do óxido simples TiO₂.
Fonte: autoria própria.

Pode-se observar, na Figura 25-c, a formação de aglomerados com significativa diferença de tamanho entre si, o que comprova que os aglomerados apresentam tamanhos bastante heterogêneos. Observou-se experimentalmente que os aglomerados de TiO₂ obtidos pelo método Pechini são de características moles (formados por forças fracas de Van der Waals), pois são facilmente desaglomerados em almofariz. Resultados semelhantes foram obtidos por Costa *et al* (2006), que também sintetizaram TiO₂ pelo método de Pechini.

A composição elementar semi-quantitativa na superfície de uma partícula de TiO_2 foi determinada por EDS. O espectro é apresentado na Figura 26.

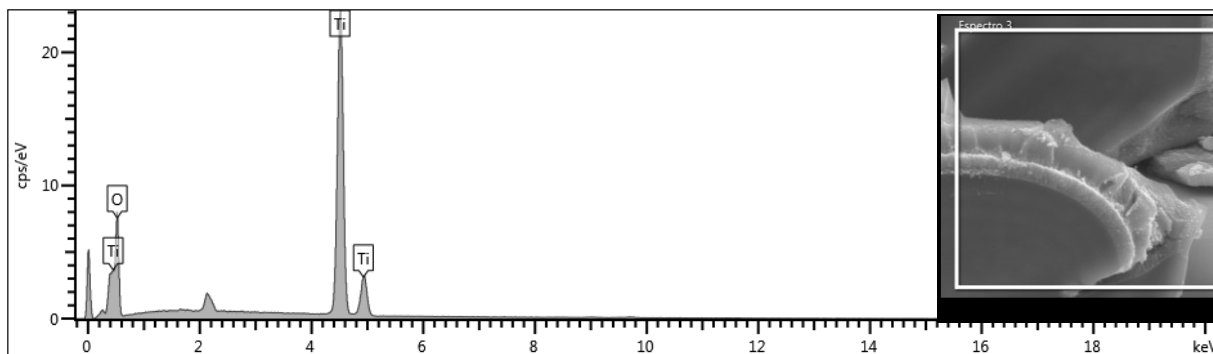


Figura 26- Espectro de EDS do óxido simples TiO_2 obtido para a partícula apresentada no espectro.

Fonte: autoria própria.

A amostra de TiO_2 analisada apresenta em seu espectro EDS apenas picos de titânio e oxigênio. Nenhum outro pico pôde ser determinado, o que sugere a presença apenas de nanopartículas de TiO_2 cristalinas.

5.5.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$

A Figura 27 apresenta imagens de MEV da estrutura *core-shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$. Verifica-se que, ao recobrir o Fe_2O_3 com o TiO_2 , a superfície do material resultante não apresentou uma forma definida. Nas Figuras 27-b e 27-e, percebe-se claramente a mistura superficial que ocorre entre os dois materiais: Fe_2O_3 com nanopartículas esféricas e TiO_2 com placas irregulares heterogêneas constituídos de partículas finas interligadas.

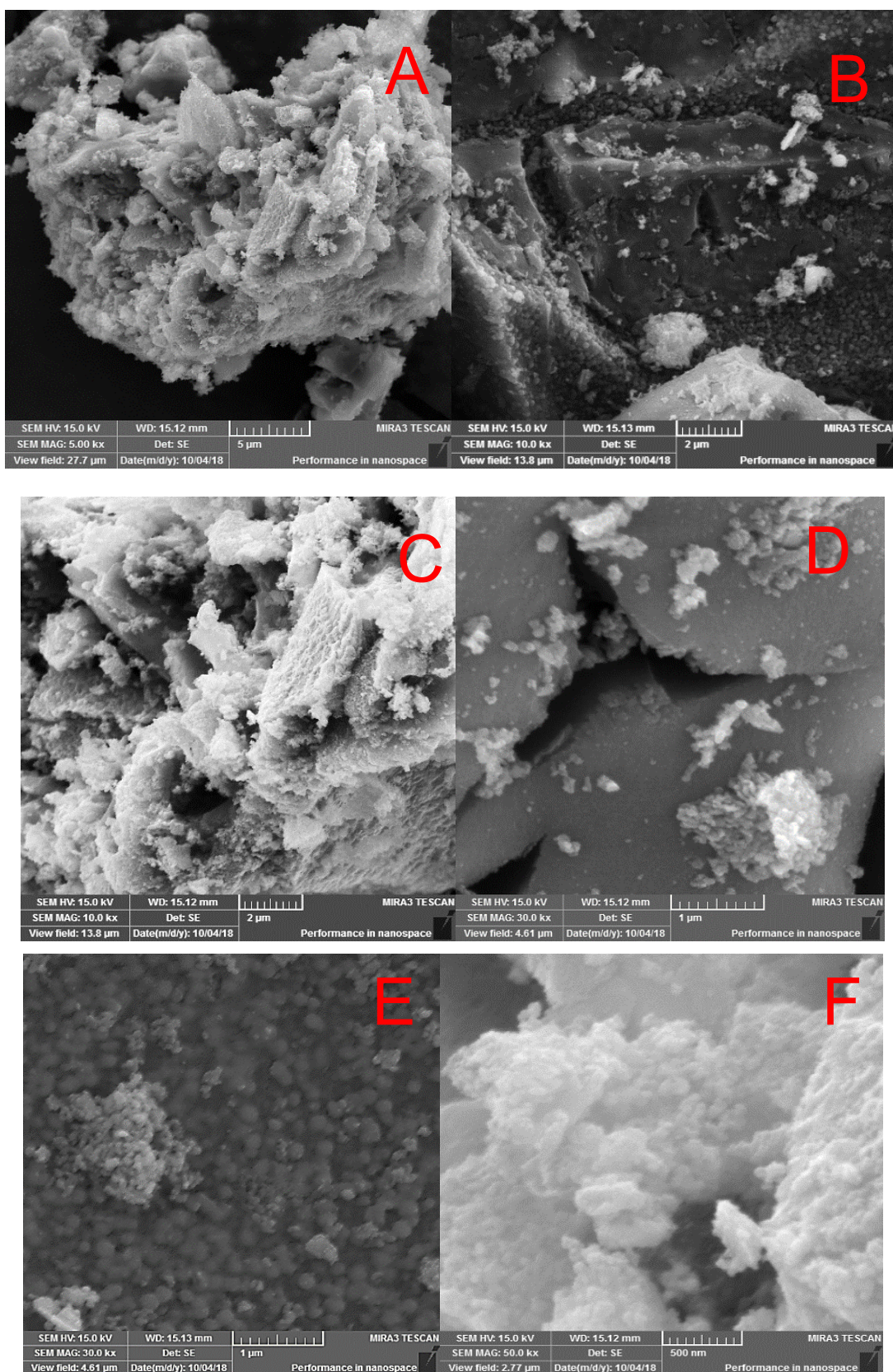


Figura 27- Imagens de MEV da estrutura *core-shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$.
Fonte: autoria própria.

A Figura 28 apresenta os mapas de distribuição dos elementos Ti, Fe e O obtidos por MEV-EDS na superfície de uma partícula da estrutura *core-shell* Fe₂O₃@TiO₂.

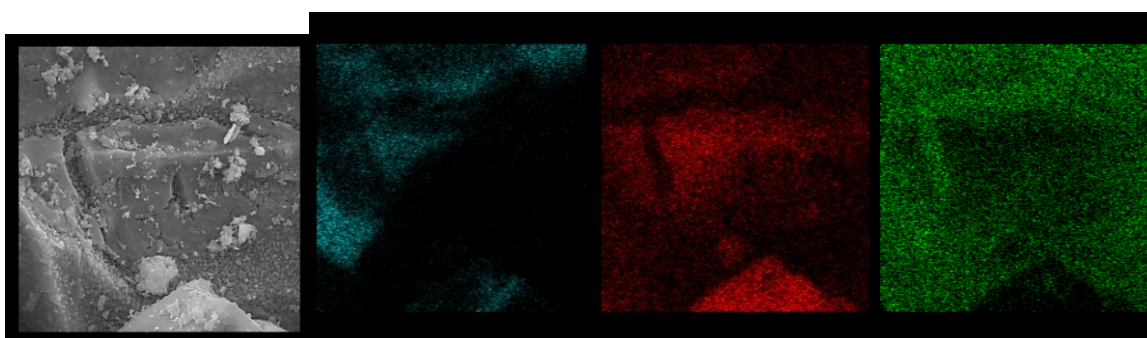


Figura 28- Imagens de MEV-EDS da estrutura *core-shell* Fe₂O₃@TiO₂ sintetizada pelo método de Pechini adaptado. Em azul, oxigênio; em vermelho, titânio; em verde, ferro. Fonte: autoria própria.

Observa-se uma distribuição não homogênea de titânio e ferro na imagem obtida, com regiões de predominância variada. Esse resultado não era o esperado uma vez que o intuito era que o titânio recobrisse as nanopartículas de Fe₂O₃.

A composição elemental semi-quantitativa na superfície de uma partícula de Fe₂O₃@TiO₂ foi determinada por EDS cujo espectro é apresentado na Figura 29.

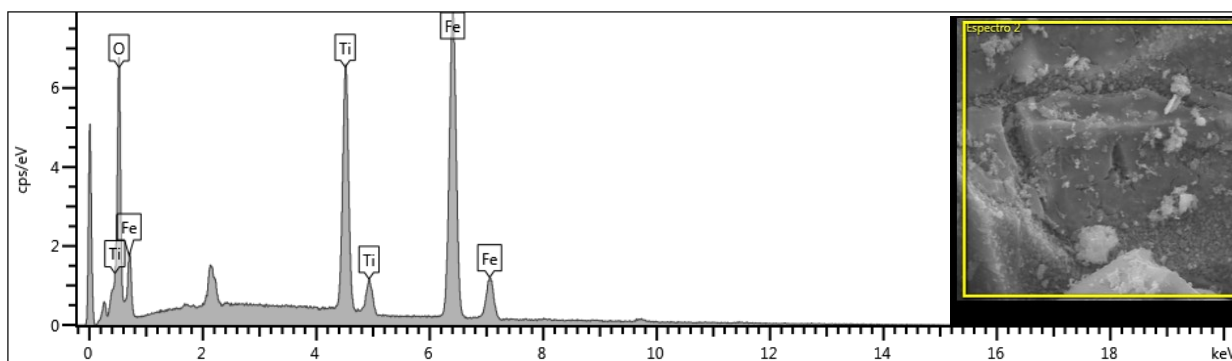


Figura 29- Espectro de EDS da estrutura *core-shell* Fe₂O₃@TiO₂ obtido para a partícula apresentada no espectro. Fonte: autoria própria.

A amostra da estrutura *core-shell* analisada apresentou, em seu espectro de EDS, apenas picos relacionados aos elementos titânio, ferro e oxigênio. Nenhum outro pico pôde ser identificado, o que sugere a presença apenas de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ cristalinas.

O valor nominal esperado para a razão mássica entre os metais titânio e ferro (Ti/Fe), considerando-se 50/50% m/m das fases TiO_2 e Fe_2O_3 , era de 1,71. No entanto, o valor real obtido para a razão Ti/Fe foi 0,39. Assim, conclui-se que a quantidade de titânio na superfície da partícula analisada está abaixo do esperado. Mesmo com a tentativa de recobrir a superfície do material com TiO_2 , obteve-se uma quantidade superior de Fe_2O_3 na superfície. A partir dessa observação, pode-se concluir que o óxido de ferro tende a se localizar na superfície, o que está de acordo com a propriedade de facilidade de recobrimento de superfícies por ele apresentada (SILVA, F. M. *et al.*, 2015).

5.5.4 $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$

A Figura 30 apresenta imagens de MEV da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$.

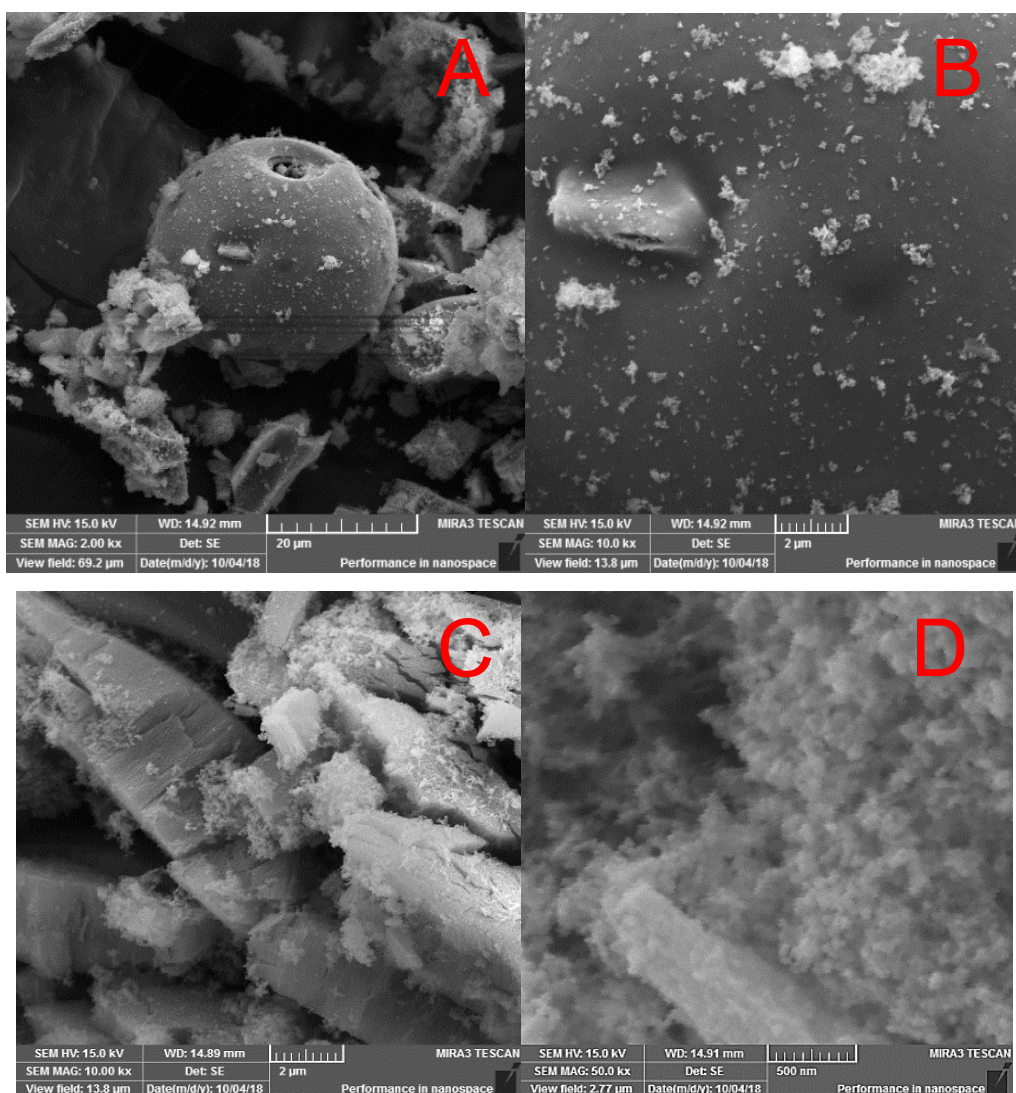


Figura 30- Imagens de MEV da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$.
Fonte: autoria própria.

Observa-se a presença de uma nanopartícula esférica (Figura 30-a) em cuja superfície verifica-se uma saliência em uma de suas faces (Figura 30-b). Ao se comparar a Figura 30-d com as imagens de MEV dos óxidos simples, percebe-se que, na superfície das estruturas *core-shell*, ocorre uma mescla entre as partículas esféricas definidas do Fe_2O_3 com as partículas finas e interligadas do TiO_2 . Nesse sentido, verifica-se um contato íntimo entre Fe_2O_3 e TiO_2 , o que é bastante interessante para materiais utilizados em fotocatalise devido ao fenômeno de heterojunção, fenômeno esse que foi explicado na seção 3.4.

A Figura 31 apresenta mapas de cores referentes à distribuição dos elementos Ti, Fe e O na superfície de uma partícula da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ obtidos por MEV-EDS.

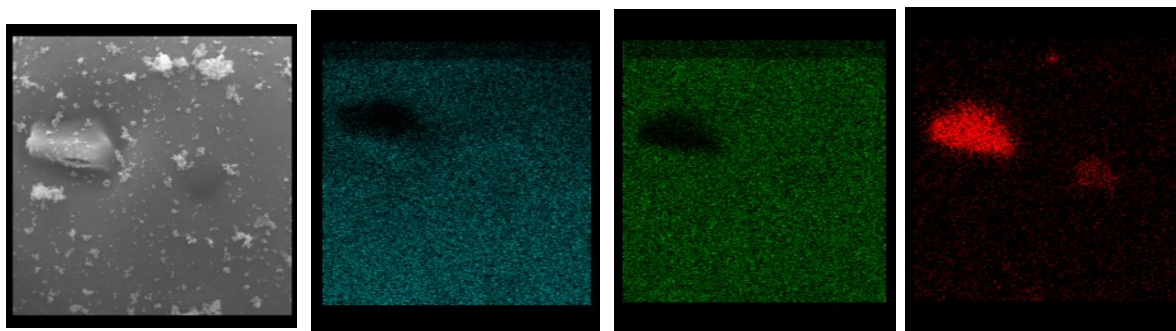


Figura 31- Imagens de MEV-EDS da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ sintetizada pelo método de Pechini adaptado. Em azul, oxigênio; em vermelho, titânio; em verde, ferro. Fonte: autoria própria.

Observa-se, nas imagens de MEV-EDS, que, predominantemente, na superfície dessa estrutura tem-se Fe_2O_3 . Já o TiO_2 está presente em maior abundância nas saliências criadas na superfície da esfera. Visualmente, presume-se que estas saliências estão sendo geradas partindo do interior para o exterior da esfera. Pode-se sugerir, assim, que, no interior da esfera, encontra-se o TiO_2 ao passo que sua superfície foi recoberta por Fe_2O_3 , evidenciando a formação da estrutura *core-shell* em algumas partículas.

Essa possível conclusão de formação das estruturas *core-shell* é muito positiva, pois atende à formação inicial desejada para a estrutura: dióxido de titânio na região interna e óxido de ferro na região externa. No entanto, para confirmar essa hipótese, é necessário realizar análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que comprovarão a formação ou não das estruturas *core-shell*.

A Figura 32 apresenta a imagem de uma partícula obtida por MEV, a qual apresenta duas regiões marcadas. Abaixo, estão apresentados os espectros de EDS das duas regiões.

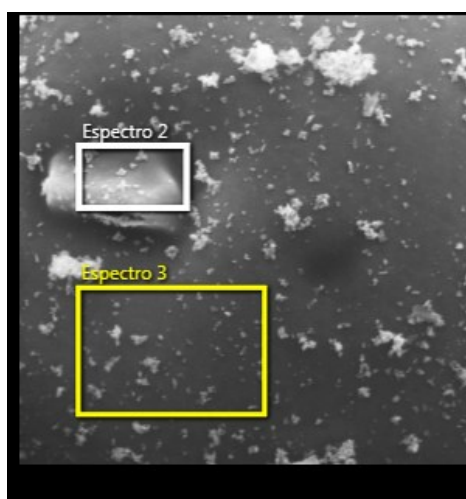


Figura 32- Imagem de MEV da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$.
Fonte: autoria própria.

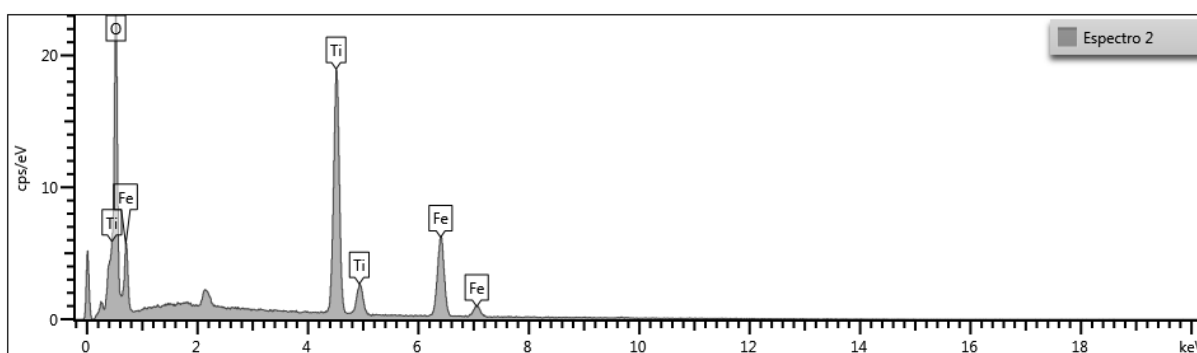


Figura 33- Espectro de EDS da "região 2" (Fig.32) da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$.
Fonte: autoria própria.

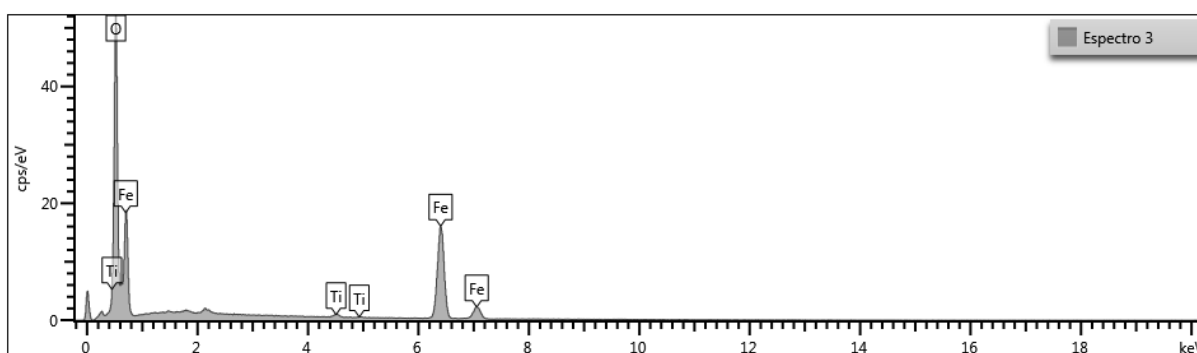


Figura 34- Espectro de EDS da "região 3" (Fig.32) da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$.
Fonte: autoria própria.

O valor nominal esperado para a relação mássica Ti/Fe considerando-se 50/50% m/m das fases TiO_2 e Fe_2O_3 era de 1,71, igualmente para as duas estruturas *core-shell*. O valor real obtido na região demarcada pelo "Espectro 2" para a relação mássica Ti/Fe foi 1,45, enquanto que o valor real obtido na região demarcada pelo "Espectro 3" foi de 0,014. Verifica-se que, na região demarcada por "Espectro 2", a quantidade de titânio é levemente superior a de ferro, enquanto que na região demarcada por "Espectro 3", a quantidade de ferro é muito superior a de titânio. Assim, há a hipótese de que a saliência na esfera está partindo da parte interna para a externa, pois a quantidade de ferro manteve-se alta. Já na outra região lisa, tem-se quase que unicamente ferro, comprovando que a esfera apresenta sua superfície recoberta com ferro.

5.6 BET

Os valores de área específica das amostras foram obtidos a partir do método BET (Brunauer-Emmet-Teller), à medida que o volume de poros e tamanho médio de poros foram determinados por meio de método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Além disso, um breve estudo acerca da distribuição de tamanho de poros a partir do método BJH também foi realizada. Os resultados são apresentados na Figura 35 e Tabela 9.

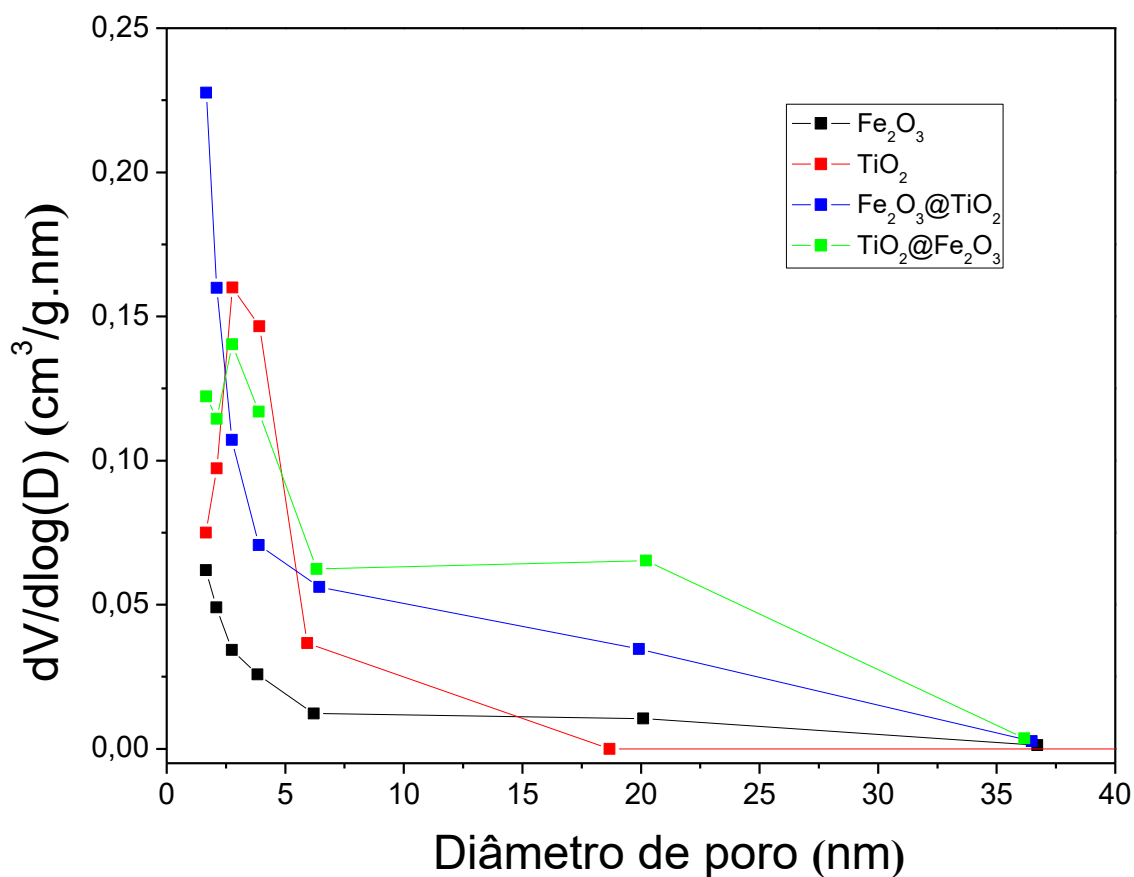


Figura 35- Distribuição BJH de volume de poros.

Tabela 9- Propriedades texturais dos catalisadores determinadas por fisissorção de N₂ a -196 °C.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho médio de poros (nm)
Fe ₂ O ₃	19	0,029	1,65
TiO ₂	27	0,069	2,78
Fe ₂ O ₃ @TiO ₂	45	0,099	1,66
TiO ₂ @Fe ₂ O ₃	20	0,1158	1,67

Segundo Leofanti *et al* (1998), os poros dos materiais são classificados conforme o tamanho: microporos apresentam tamanho menor que 2 nm, mesoporos apresentam tamanho entre 2 e 50 nm e macroporos apresentam tamanho maior que 50 nm. Pelos valores apresentados na tabela acima, verifica-se que as duas estruturas

core-shell são classificadas como materiais microporosos. Entretanto, ao observar a distribuição de tamanho de poros nota-se diferença, pois as estruturas mostram-se materiais mesoporosos ao longo da curva. Percebe-se uma maior mesoporosidade na estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$.

De acordo com a tabela, o TiO_2 é o único dos catalisadores sintetizados classificado como material mesoporoso. No entanto, ao observar a distribuição de tamanho de poros nota-se novamente diferença; o óxido simples TiO_2 é o material menos mesoporoso dentre os quatro.

Visto que os materiais mesoporosos são promissores para utilização como fotocatalisadores pois estão associados à elevada área específica e volume de poros (SANCHES, 2013), os materiais microporosos obtidos não se mostram muito interessantes.

Os resultados da Tabela 9 demonstram que o acréscimo de TiO_2 ao Fe_2O_3 manteve o valor de tamanho médio de poros praticamente inalterado. No entanto, houve um aumento significativo da área específica e do volume de poros. Isso pode se dar em função do tamanho das nanopartículas de TiO_2 adicionadas; partículas de TiO_2 bastante pequenas obtendo-se, conseqüentemente, área superficial elevada, ainda maior que a do suporte Fe_2O_3 . Logo um aumento na área total superficial é observado (ABDEL-WAHAB *et al*, 2017). Zhang *et al* (2014), sintetizando $Fe_2O_3@TiO_2$ por um método de revestimento controlado por cinética, obteve partículas com valores de área superficial semelhantes de, em média, $42,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Ao acrescentar Fe_2O_3 ao TiO_2 em nosso trabalho, houve uma diminuição da área específica e tamanho de poros. No entanto, houve um significativo aumento do volume de poros.

Resultados semelhantes foram encontrados por Palasinamy *et al* (2013) na degradação de 4-clorofenol utilizando como fotocatalisador estruturas *core-shell* $Fe_2O_3@TiO_2$. Os autores obtiveram um melhor desempenho fotocatalítico com o catalisador cuja área específica obtida não era tão alta quando comparada aos outros materiais sintetizados. No entanto, o volume de poros se destacava entre os mais elevados.

Em geral, as propriedades texturais do catalisador dependem do método de síntese utilizado (LEOFANTI *et al*, 1998). Abdel-Wahab *et al* (2017) sintetizaram

estruturas *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ pelo método de flor magnética e obtiveram áreas específicas para as estruturas de até $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Narisian et al (2017), sintetizando estruturas *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ utilizando síntese térmica assistida por UV, obtiveram valores de área superficial de $98,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

5.7 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

As Figuras 36 a 39 apresentam os gráficos de um tratamento matemático realizado com os dados de absorvância obtidos em função da energia. A reta que intercepta o eixo das abcissas de cada gráfico refere-se ao valor de energia de *band-gap* daquele material. A escolha da região para a extrapolação da reta se deu por alguns motivos; os dados com baixíssimas absorvâncias podem incluir a absorção de defeitos e omitir dados e os dados com altas absorvâncias apresentam a transmissão tão baixa que a medição é ruidosa.

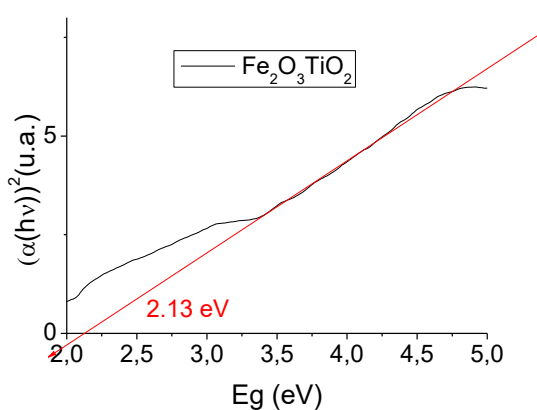


Figura 37- Aplicação do método linear nos espectros de absorção fotoacústica da estrutura *core-shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@TiO_2$.

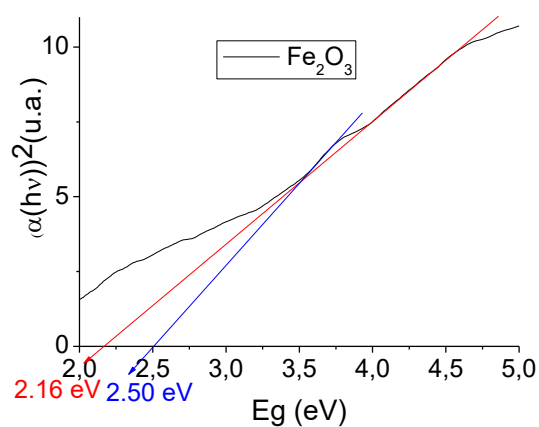


Figura 36- Aplicação do método linear nos espectros de absorção fotoacústica do óxido simples Fe_2O_3 .

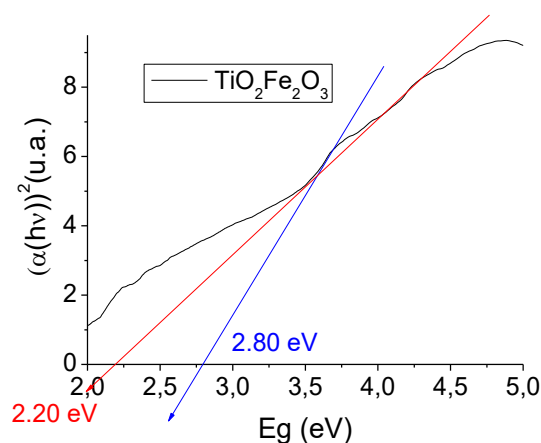


Figura 39- Aplicação do método linear nos espectros de absorção fotoacústica da estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$.

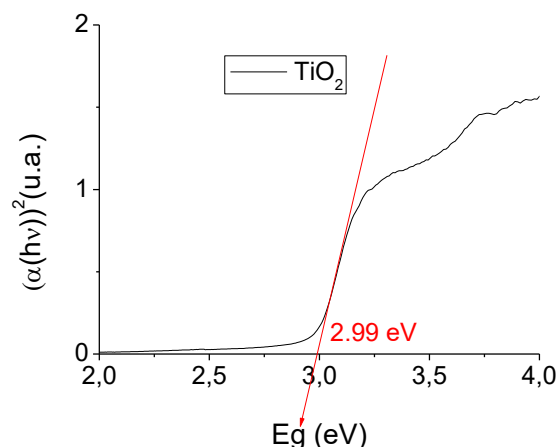


Figura 38- Aplicação do método linear nos espectros de absorção fotoacústica do óxido simples TiO_2 .

Tabela 10- Valores de *band-gap* obtidos utilizando o método linear para os catalisadores TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$, $\text{Fe}_2O_3@TiO_2$ sintetizados pelo método de Pechini.

Amostra (literatura)	Método Linear E_g (eV)
TiO_2 (3.2 eV)	2,99
Fe_2O_3 (2.1 eV)	2,16 e 2,50
$\text{TiO}_2@Fe_2O_3$	2,20 e 2,80
$\text{Fe}_2O_3@TiO_2$	2,13

Pela análise da tabela, percebe-se que os valores obtidos no presente trabalho estão em concordância com os valores investigados na literatura. Além disso, dentre as duas estruturas *core-shell*, espera-se que a de menor valor de *band gap* tenha uma maior eficiência fotocatalítica, visto que uma menor energia é necessária para que ocorra a excitação eletrônica.

Sharma *et al* (2018) obtiveram valor de *band-gap* para a heterojunção $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sintetizada pelo método hidrotermal de 3,2 eV. Xia *et al* (2013) obtiveram valor de *band-gap* para a estrutura *core-shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@TiO_2$ sintetizada via rota de crescimento heteroepitaxial usando fuso de Fe_2O_3 como molde rígido no valor de 2,08

eV. Em frente a esses resultados obtidos por outros autores, pode-se perceber semelhança com os valores de *band-gap* obtidos no presente trabalho.

5.8 TESTES FOTOCATALÍTICOS

5.8.1 Adsorção Dos Catalisadores Em As (III)

Afim de se estudar a adsorção de As (III) em cada material sintetizado, analisou-se, por um intervalo de 30 minutos, o poder de remoção de As (III) somente pela adsorção do elemento na superfície dos catalisadores sob ausência de radiação. A Figura 40 apresenta os resultados de adsorção As (III), considerando como o tempo zero, o início da fotocatalise.

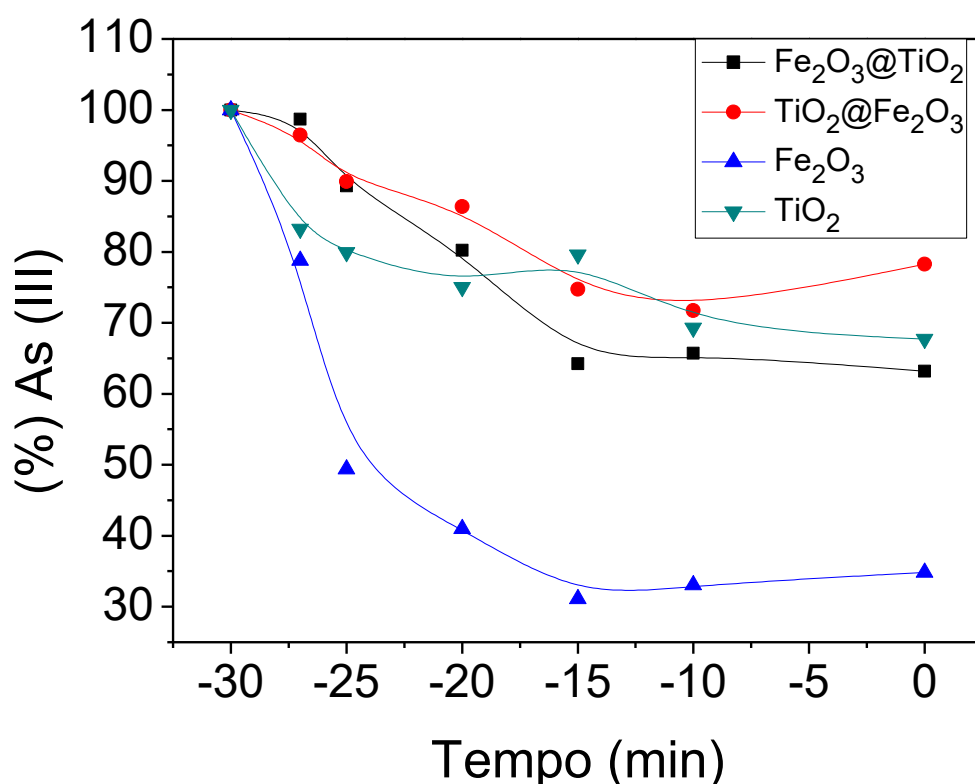


Figura 40- Porcentagem de As (III) em solução durante testes de adsorção.
Fonte: autoria própria.

Após um período de 30 minutos de adsorção na ausência de qualquer radiação, as porcentagens adsorvidas de As (III) pelos catalisadores foram de 36,8; 21,72; 65,18 e 32,29 % utilizando-se os materiais $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 e TiO_2 , respectivamente.

Analisando-se a Figura 40, verifica-se que o Fe_2O_3 é o melhor adsorvente de arsênio (III) dentre os quatro catalisadores testados, pois a porcentagem adsorvida foi a maior.

A adsorção foi favorecida para o Fe_2O_3 tendo em vista que a adsorção do arsênio em ferro é uma reação superficial em que o arsênio forma um fenômeno de complexação esférica da superfície interna com o ferro (CHANG *et al*, 2010). Essa reação de complexação esférica interna ocorre quando os íons se ligam diretamente à superfície sem moléculas de água intermediárias, sendo que diversos estudos matemáticos estão sendo feitos para o melhor entendimento desse fenômeno que é fortemente dependente das interações eletrostáticas ocorridas e de fatores do meio, como pH (SVERJENSKY *et al*, 2006).

Seára (2016) estudou a oxidação de As (III) utilizando fotocatalise heterogênea empregando TiO_2 comercial como catalisador. Antecedendo a fotocatalise, testes de adsorção foram realizados. Como resultado, obteve apenas 15% de adsorção dos íons pela massa de catalisador em um intervalo de 90 minutos.

Na literatura, encontram-se diversos trabalhos que conduzem estudos sobre o uso de óxidos de ferro para adsorção de arsênio. Dentre eles:

- (1) Chang *et al* (2010) estudaram a preparação de carvão ativado granular impregnado de ferro para remoção de arsênio de água potável;
- (2) Goldberg *et al* (2001) estudaram mecanismos de adsorção de arsênio em óxidos amorfos usando medições macroscópicas, espectroscopia vibracional e modelagem de complexação de superfícies;
- (3) Li *et al* (2013) estudaram a adsorção sinérgica de As (V) a partir de solução aquosa sobre sílica mesoporosa decorada ordenadamente com nanopartículas de Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

5.8.2 Atividade Fotocatalítica Dos Catalisadores Em Oxidação De As (III)

A reação de degradação fotocatalítica depende de muitos fatores, dentre eles a adsorção do material a ser removido na superfície do catalisador, a energia de *band gap*, a área superficial, o tamanho da partícula, a cristalinidade e a taxa de recombinação de elétron/lacuna (ZHANG *et al*, 2011). Para as estruturas *core-shell* sintetizadas, a atividade fotocatalítica depende principalmente do valor de *band gap* e da relação entre a taxa de recombinação elétron/lacuna, que compete diretamente com as reações que ocorrem para oxidar o arsênio.

Após o estudo da adsorção de As (III) nos materiais, a fonte de radiação UV foi acionada e o estudo de fotocatalise foi iniciado. A Figura 41 e a Tabela 11 apresentam dados que englobam todo o processo, desde a adsorção até a finalização do processo de fotocatalise.

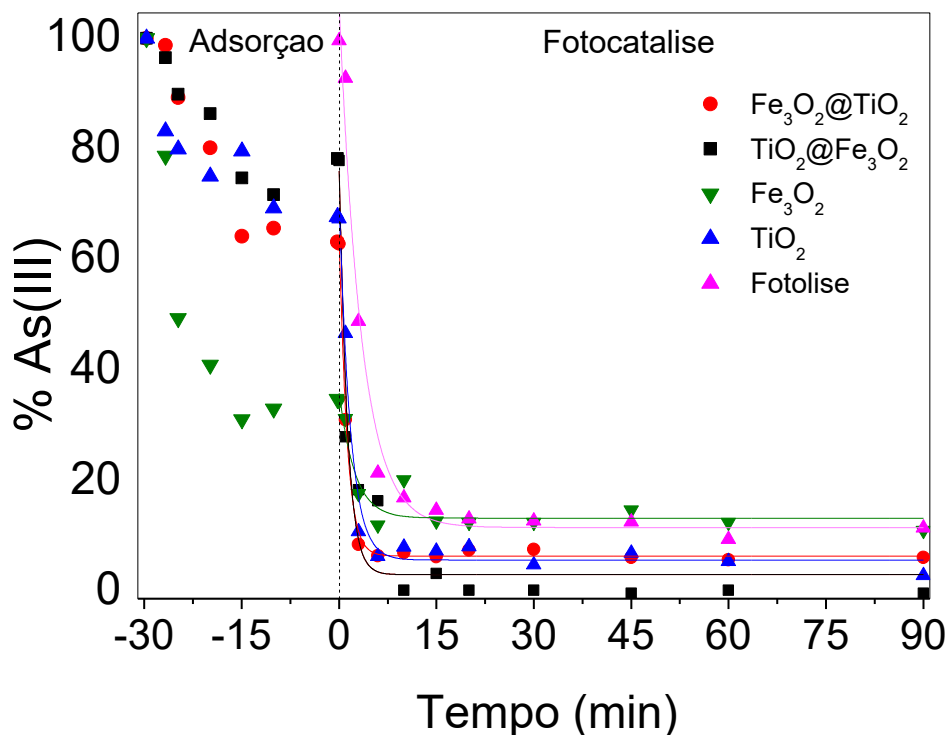


Figura 41- Adsorção e fotocatalise para remoção de As (III) em solução utilizando os catalisadores Fe₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃@TiO₂ e TiO₂@Fe₂O₃.
Fonte: autoria própria.

Tabela 11- Porcentagem de As (III) remanescente em solução após oxidação na presença de radiação UV e catalisadores.

Tempo (min)	Fotólise (% As (III))	Fe ₂ O ₃ (% As (III))	TiO ₂ (% As (III))	TiO ₂ @Fe ₂ O ₃ (% As (III))	Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ (% As (III))
0	100	34,81481	67,70992	78,28283	63,19648
1	93,20088	31,60494	47,0229	28,28283	31,3783
3	49,18322	18,02469	11,14504	18,68687	8,79765
6	21,72185	12,34568	6,64122	16,66667	6,74487
10	17,21854	20,49383	8,32061	0,50505	7,33138
15	15,01104	13,08642	7,63359	3,53535	6,59824
20	13,42163	12,83951	8,39695	0,50505	7,77126
30	13,06843	12,83951	5,1145	0,50505	7,91789
45	12,89183	15,06173	7,25191	0	6,45161
60	9,71302	12,83951	5,72519	0,50505	6,01173
90	11,78808	11,35802	3,20611	0	6,45161

Para verificar a influência da fotólise na oxidação de As (III), experimentos foram realizados sem os catalisadores e na presença de radiação. Percebe-se que a reação de oxidação ocorre mesmo na ausência de catalisadores, mas de maneira lenta.

Analisando-se figura e a tabela acima, observa-se que a fotólise foi bastante eficiente na oxidação de As (III), restando apenas 11% do composto após os 90 minutos de processo. No entanto, o processo oxidativo foi ineficiente utilizando o catalisador Fe₂O₃, pois a porcentagem residual de arsênio (III) em solução foi a mesma da fotólise. Já para o TiO₂ e estruturas *core-shell*, os catalisadores aceleraram o processo de oxidação, diminuindo efetivamente a porcentagem de As (III) em um intervalo de 90 minutos.

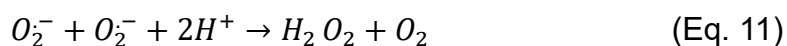
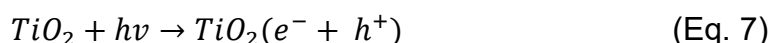
Em 20 minutos de reação, as porcentagens oxidadas de arsênio foram de 63,12, 87,60, 87,70 e 99,355% utilizando como catalisadores Fe₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃@TiO₂ e TiO₂@Fe₂O₃, respectivamente. Logo, percebe-se que, com as estruturas *core-shell*, obtiveram-se os melhores resultados de oxidação, sendo que, com a estrutura

TiO₂@Fe₂O₃, foi possível alcançar 100% de oxidação do As (III) em 45 minutos do processo fotocatalítico.

Fontana *et al* (2018) compararam a fotocatalise e a fotólise para oxidação de arsênio em água utilizando radiação e UV e catalisador TiO₂ (Sigma-Aldrich) nas formas anatase e rutilo e também na sua forma comercial (P25). Como resultado, obtiveram uma oxidação de 90% de As (III) em 20 minutos de exposição, sem diferença significativa com a fotólise.

Mendes *et al* (2009) avaliaram a fotocatalise heterogênea utilizando filmes de TiO₂ e radiação UV para oxidação de arsênio e sua posterior remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. Como resultado de 30 minutos de exposição, obtiveram uma redução de 98% na concentração inicial de As (III).

Lee e Choi (2002) estudaram a oxidação de As (III) sob radiação UV na presença de TiO₂ em suspensão. Os autores sugerem que, na utilização do fotocatalisador TiO₂, os radicais ·OH e superóxidos tais como O₂⁻ atuam como as espécies oxidantes dominantes, sendo que o As (III) é inicialmente oxidado ao intermediário As (IV), que é rapidamente convertido a As (V) pelo O₂ dissolvido. Além disso, a lacuna da banda de valência e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) podem também contribuir para oxidação (Eq. 7 a 11).



Para as estruturas *core-shell*, os possíveis processos de fotoexcitação e transferência de cargas podem ser observadas na Figura 42.

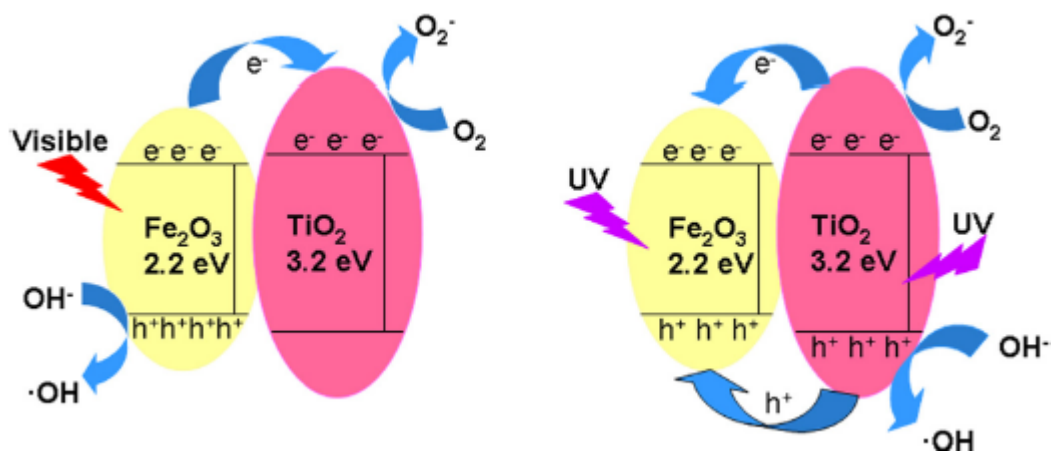


Figura 42- Diagrama esquemático de transferência de cargas na fotoativação das estruturas core-shell.

FONTE: ZHANG *et al* (2014).

Ao se tratar de heterojunções, deve-se ter em mente que, como cada material semicondutor apresenta uma faixa de energia proibida característica, tem-se, na heterojunção, obrigatoriamente descontinuidades nas bandas de valência e/ou condução (SWART, 2008).

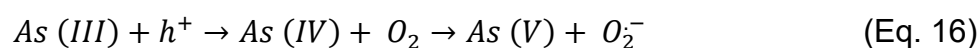
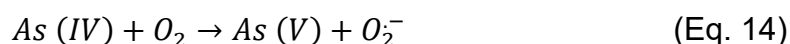
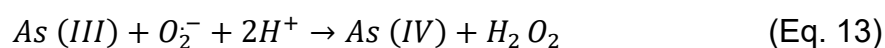
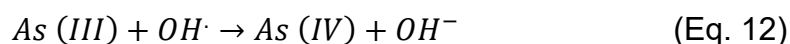
No estudo em questão, o nível de Fermi do TiO₂ e Fe₂O₃ estará alinhado em equilíbrio devido à presença da heterojunção Fe₂O₃/TiO₂ (LITTER *et al*, 1996).

Sob fonte de radiação visível, apenas os elétrons do Fe₂O₃ são capazes de sofrer excitação e gerar o par elétron/lacuna. Seguidamente, os elétrons foto gerados migram da banda de condução do Fe₂O₃ para a banda de condução do TiO₂ sob a ação do campo elétrico embutido e do gradiente de concentração, enquanto as lacunas foto geradas se acumulam na banda de valência do Fe₂O₃ devido ao menor valor de *band gap* do material (XIA *et al*, 2013). Assim, os elétrons da banda de condução do TiO₂ irão reagir com O₂ para formar o ânion superóxido O₂⁻ e radicais hidroxila (·OH).

Sob fonte de radiação ultravioleta, ambos TiO₂ e Fe₂O₃ são capazes de ser fotoativados, gerando pares elétron/lacuna. Nesse caso, os elétrons da banda de condução do TiO₂ serão transferidos para o Fe₂O₃, e as lacunas da banda de valência do TiO₂ também serão transferidas para o Fe₂O₃. Logo, o Fe₂O₃ age sob essas condições como centros de recombinação elétron/lacuna, pois absorverá a maior

parte da irradiação eletromagnética e promoverá uma condição favorável para tal (ZHANG *et al*, 2014).

As reações (descritas anteriormente) que ocorrem durante o processo de oxidação do As (III) são apresentadas abaixo (LEE e CHOI, 2002):



5.8.3 Reuso Dos Catalisadores

Afim de analisar o efeito do reuso dos catalisadores na eficiência da oxidação, foram realizados quatro ciclos com todos os materiais. A Figura 43 apresenta, ordenados da esquerda para a direita, os gráficos dos quatro ciclos efetuados.

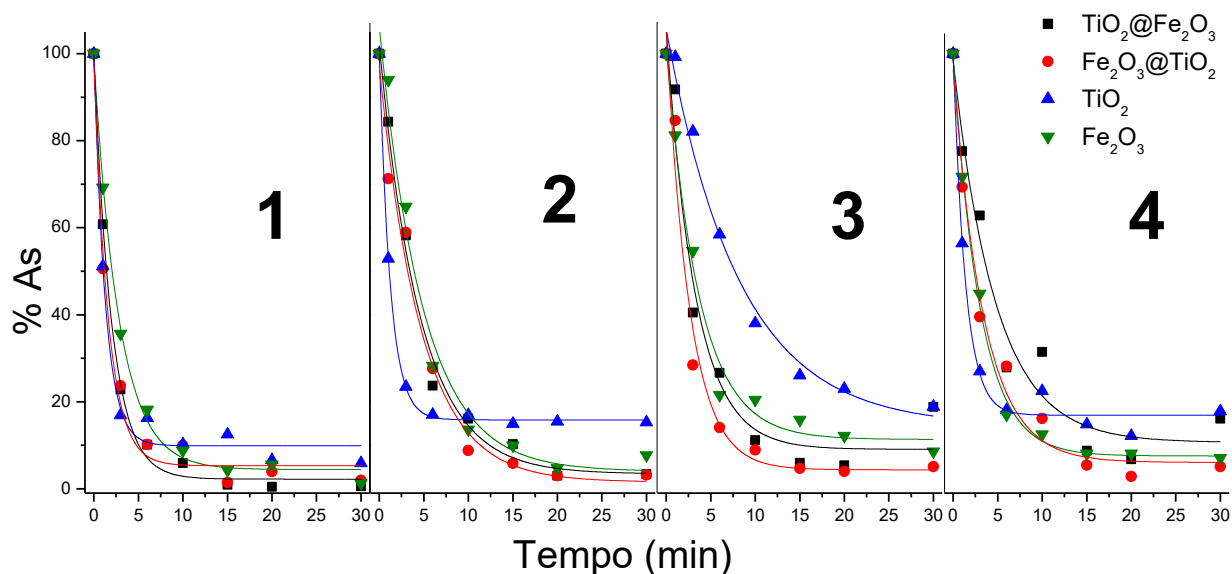


Figura 43- Reuso dos catalisadores utilizados para oxidação de As (III) via fotocatalise heterogênea.

Fonte: autoria própria.

Considerando que a etapa de adsorção não foi realizada nos ciclos, observa-se também que a porcentagem de As (III) foi significativamente reduzida quando utilizado, como catalisador, o Fe_2O_3 , sendo que, quando o processo de adsorção foi efetuado antes de ligar-se a fonte de radiação, os resultados não foram tão positivos. Pode-se sugerir que, nesse período de 30 minutos de fotocatalise, o processo de adsorção foi somado ao de fotocatalise. Por isso, esse catalisador obteve resultados bastante positivos, considerando que é um ótimo adsorvente de arsênio.

O catalisador com melhores resultados no seu primeiro uso foi a estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$. Analisando-se os gráficos de ciclo, observa-se que, a cada reuso, essa estrutura foi perdendo eficiência gradativamente. Por outro lado, a outra estrutura *core-shell* $Fe_2O_3@TiO_2$ foi o catalisador que resultou na menor porcentagem de As (III) residual após os últimos três reusos.

A Tabela 12 apresenta as porcentagens remanescentes de As (III) em função do tempo de fotocatalise para cada catalisador.

Tabela 12- Ciclos utilizando os catalisadores $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ (TF), $Fe_2O_3@TiO_2$ (FT), TiO_2 (T), Fe_2O_3 (F), sendo ciclo 1 (cor preta), ciclo 2 (cor vermelha), ciclo 3 (cor azul), ciclo 4 (cor amarela).

Nas colunas, tem-se % de As(III) remanescente nos tempos 0, 1, 3, 6, 10, 15, 20, 30.

t	TF	FT	T	F	TF	FT	T	F	TF	FT	T	F	TF	FT	T	F
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	60,75	50,55	51,16	69,25	84,34	71,28	52,89	93,96	77,58	69,37	56,43	71,71	91,78	84,65	99,28	81,21
3	22,79	23,68	16,92	35,61	58,24	58,93	23,46	64,85	62,78	39,51	26,99	44,84	40,47	28,44	82,09	54,69
6	10,11	10,18	16,24	18,18	23,69	27,61	17,04	28,28	27,87	28,12	18,12	17,03	26,66	14,07	58,46	21,54
10	5,88	9,93	10,25	8,79	16,07	8,78	16,95	13,60	31,46	16,13	22,48	12,50	11,19	8,89	38,04	20,44
15	0,91	1,42	12,47	4,26	10,22	5,85	14,93	9,94	8,76	5,43	14,79	8,12	5,95	4,69	26,05	15,88
20	0,45	3,92	6,57	5,55	3,02	3,00	15,46	4,73	6,75	2,84	12,13	8,12	5,35	4,00	23,00	12,15
30	0,55	1,96	5,89	1,28	3,34	3,16	15,28	7,69	16,09	5,09	17,82	7,03	18,80	5,08	18,88	8,56

Tabela 13- Porcentagem de As (III) oxidada em quatro reusos para os quatro catalisadores.

Catalisador	Reuso 1 (% oxidada)	Reuso 2 (% oxidada)	Reuso 3 (% oxidada)	Reuso 4 (% oxidada)
TiO₂@Fe₂O₃	99,45	96,66	83,91	81,2
Fe₂O₃@TiO₂	98,04	96,84	94,91	94,92
TiO₂	94,11	84,72	82,18	81,12
Fe₂O₃	98,72	92,31	92,97	91,44

Observando-se a Tabela 13, verifica-se que o TiO₂ foi o catalisador com menor eficiência de oxidação nos reciclos, sendo que, ao longo dos reciclos, sua eficiência foi cada vez menor. Segundo Lee e Choi (2002), as espécies de As (V) se apresentam na forma de ânions e têm caráter ácido em pH normal no ambiente aquático. Observando-se as isotermas de adsorção apresentada pelos mesmo autores, conclui-se que a adsorção do As (V) na superfície do TiO₂ aumenta com a queda de pH. Essa explicação também pode ser sugerida para o observado nesse trabalho. Resultados semelhantes ao do TiO₂ foram observados nesse trabalho para o catalisador TiO₂@Fe₂O₃, que também teve eficiência cada vez menor com o decorrer dos ciclos. No entanto, é necessário estudo de isotermas de adsorção associadas ao pH para possibilitar conclusões.

Observando o quarto reciclo, percebe-se uma eficiência de oxidação de As (III) de 81,12%, 81,2%, 91,44% e 94,92% e para TiO₂, TiO₂@Fe₂O₃, Fe₂O₃ e Fe₂O₃@TiO₂, respectivamente. Analisando-se esses resultados, verifica-se que todos os catalisadores apresentaram elevado desempenho na fotocatalise mesmo após sua quinta utilização no processo, ou seja, puderam ser utilizados em vários ciclos catalíticos sem perder sua eficiência.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, foram sintetizados os óxidos simples Fe_2O_3 e TiO_2 e as estruturas *core-shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Pechini para aplicação na oxidação de As (III) a As (V) via fotocatalise heterogênea. O método de Pechini mostrou-se muito eficiente na síntese dos óxidos mistos no que se refere à composição química visto que as proporções finais obtidas entre as fases TiO_2 e Fe_2O_3 foram muito próximas à estequiometria predefinida.

A estrutura $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ apresentou as fases hematita e anatase e valor de *band gap* de 2,13 eV. Ao recobrir-se o Fe_2O_3 com o TiO_2 , a superfície do material resultante não apresentou uma forma definida, e sim uma mistura superficial entre os dois materiais: nanopartículas esféricas de Fe_2O_3 e placas irregulares heterogêneas constituídas de partículas finas interligadas TiO_2 . O acréscimo de TiO_2 ao Fe_2O_3 manteve o valor de tamanho de poros praticamente inalterado, havendo um aumento significativo na área específica e volume de poros.

A estrutura $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentou as fases hematita, maghemita, anatase e rutilo e valores de *band gap* de 2,20 e 2,80 eV. Observou-se um contato íntimo entre Fe_2O_3 e TiO_2 nessa estrutura. Além disso, observou-se a formação de uma partícula esférica recoberta predominantemente com ferro. Pode-se supor a formação de uma estrutura *core-shell*, porém são necessários mais estudos para corroborar essa hipótese. Observou-se alta mesoporosidade nessa estrutura analisando pela distribuição de tamanho de poros. O acréscimo de Fe_2O_3 ao TiO_2 provocou uma diminuição da área específica e tamanho de poros. Porém, houve um significativo aumento do volume de poros.

Em relação à aplicação dos fotocatalisadores na oxidação de As (III) a As (V), a fotólise foi muito eficiente na oxidação do As (III), seguida pelo TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$. As duas estruturas *core-shell* foram os catalisadores que demonstraram maior eficiência no processo, fato que pode ser justificado pelo fenômeno de heterojunção, que reduziu o fenômeno de recombinação elétron-lacuna. O Fe_2O_3 , no entanto, mostrou-se como um bom adsorvente de As (III).

Quanto aos reusos dos catalisadores, obtiveram-se também valores muito positivos, sendo que todos os catalisadores obtiveram eficiência de oxidação maior que 80% no último reuso. Verificou-se que o TiO_2 perdeu eficiência com o passar dos

ciclos, bem como a estrutura *core-shell* $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$. No entanto, o Fe_2O_3 destacou-se muito nos processos de reciclo, bem como a estrutura *core-shell* $Fe_2O_3@TiO_2$, que obteve a maior porcentagem de oxidação nos últimos reusos.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-WAHABA, A., AL-SHIRBINIB, A., MOHAMEDA, O., NASRA, O. (2017). Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 347 186–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.030>
- AGNALDO, J. S., CRESSONI, J. C., and VISWANATHAN, G. M. (2006) Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 77–84. https://doi.org/v28_77
- ALBARICI, V.C., ESCOTE, M.T., ORHAN, E., LIMA, R.C., VARELA, J.A., LONGO, E., LEITE, E.R. (2005). Influência do método de síntese na obtenção de pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ ” *Cerâmica* 51, 289.
- AMARAL, R. N. P. (2016) Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Nanoestruturados de TTNT e Ag_3PO_4 Ativos no Espectro Visível. *Projeto de graduação - Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Available at: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10017966.pdf>.
- ANDRADE, D. F., ROCHA, M. S. (2016). A toxicidade do Arsenio e sua natureza. *Revista Acadêmica Oswaldo Cruz*. ISSN 2357-81873
- ARAUJO, F. V. F. (2008). Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. *Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro*.
- AZEVEDO, C. K. S., REIS, E. A., GERMINO, J. C., MORETO, J. A., AILTON, J. T., and QUITES, F. J. (2017) Novos híbridos baseados em oxihidróxido de ferro (III) e nanopartículas de ouro (AuNPS/ FeOOH) como catalisadores para a redução de poluentes orgânicos ambientais. *Química Nova* 32, (3) 567–570
- BLEDOWSKI, M., WANG, L., RAMAKRISHNAN, A., KHAVRYUCHENKO, O. V., KHAVRYUCHENKO, V. D., RICCI, P. C., STRUNK, J., CREMER, T., KOLBECK, C., and BERANEK, R. (2011) Visible-light photocurrent response of TiO_2 -polyheptazine hybrids: evidence for interfacial charge-transfer absorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, (48) 21511. <https://doi.org/10.1039/c1cp22861g>
- BOND, G. C.,(1987). *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*, 2 ed. New York: Clarendon Press-Oxford.
- BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R. and CAVALCANTI, J. A. (2004). Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Rem: Rev. Esc. Minas* [online]. Vol.57, n.1, pp.45-51. ISSN 0370-4467. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672004000100009>.
- BRACKMANN, R., TONIOLO, S.F., FILHO, S.E., ALVES, C.O., GOMES, S.M.A.,

WOYAMES, B.C., SCHMAL, M. (2018) Characterization of CeO₂-Fe₂O₃ Mixed Oxides: Influence of the Dopant on the Structure. *Topics in Catalysis* <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1031-1>

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., and TELLER, E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, (2) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

CHANG, Q., LIN, W., WING, W. (2010). Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 184 515–522. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.066.

CHAUDHURI, R. G., and PARIJA, S. (2011) *Core/Shell* Nanoparticles: Classes , Properties , Synthesis Mechanisms , Characterization , and Applications. *Chemical Reviews* (August 2015) 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>

CHAUDHURI, R. G., AND PARIJA, S. (2012) *Core/Shell* Nanoparticles: Classes , Properties , Synthesis Mechanisms , Characterization , and Applications. *Chemical Reviews* 2373–2433

CHEN, X., and MAO, S. S. (2007) Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews* 107, (7) 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>

CHENG, S., JANG, J. H., DEMPSEY, B. A., and LOGAN, B. E. (2011) Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. *Water Research* 45, (1) 303–307. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.054>

CORNELL, R. M., and SCHWERTMANN, U. (2003) *The Iron Oxides*.

COSTA, A. C. F. M., VILAR, M. A., LIRA, H. L., KIMINAMI, R. H. G. A., and GAMA, L. (2006) Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica* 52, (324) 255–259. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132006000400007>

DE SANTANA, H., BONANCÊA, C. E., and TAKASHIMA, K. (2003). Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova* 26, (6) 807–811

FELTRIN, J., SARTOR, M. N., JR DE NONI , A., BERNARDIN, A. M., HOTZA, D., LABRINCHA, J. A. (2013). Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica* 59. 620-632.

FILHO, R. B. S. (2007) Estudo de caracterização de rotas de síntese de Dióxido de Titânio. *Dissertação mestrado - USP*

FIOL, N., and VILLAESCUSA, I. (2009) Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters* 7, (1) 79–84.

<https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>

FLAK, D., CHEN, Q., MUN, S.B., LIU, Z., REKAS, M., BRAUN, A. (2018). In situ ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Applied Surface Science*, (June). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.002>

FONTANA, K. B., LENZI, G. G., SEÁRA, E. C. R., and CHAVES, E. S. (2018) Comparison of photocatalysis and photolysis processes for arsenic oxidation in water. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 151, (January) 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.001>

FOX, M. A., and DULAY, M. T. (1993) Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews* 93, (1) 341–357. <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>

GAWANDE, M. B., GOSWAMI, A., ASEFA, T., GUO, H., BIRADAR, A. V., PENG, D., ZBORIL, R., and VARMA, R. S. (2015) Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 44, (21) 7540–7590. <https://doi.org/10.1039/C5CS00343A>

GOLDBERG, S., JOHNSTON, T.C. (2001). Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 204–216. doi:10.1006/jcis.2000.7295

GONZÁLEZ-BARRERO, P. P., SATO, F., BAESSO, A. N. M. L., BENTO, A. C., BALDISSERA, G., PERSSON, C., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G. e FERREIRA DA SILVA, A. (2010); "Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film", *App.Phys. Let.*, 96, 061909.

HANDOKO, A. D., LI, K., and TANG, J. (2013) Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2, (2) 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.12.003>

HE, Q., ZHANG, Z., XIONG, J., XIONG, Y., and XIAO, H. (2008) A novel biomaterial — Fe₃O₄ : TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity. *Optical Materials* 31, (2) 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.05.011>

JEON, S., YOON, B., KIM, K., and KANG, S. L. (2014) Effects of core / shell volumetric ratio on the dielectric-temperature behavior of BaTiO₃. (1) 76–82. <https://doi.org/10.1007/s40145-014-0096-y>

JESUS, J.R., DUQUE, J.G.S., MENESES, C.T., LIMA, R.J.S., MOURA, K.O. (2017). Anisotropic growth of α -Fe₂O₃ nanostructures. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.068>

KARKARE, M. M. (2014) Estimation of *Band Gap* and Particle size of TiO₂ nanoparticle synthesized using Sol gel technique. *International Conference on Advances in Communication and Computing Technologies Estimation* (lv) 2–6. <https://doi.org/10.1109/EIC.2015.7230747>

KINAST, E. J. (2000) Método Rietveld : Implementação E Ensaio Com O Programa Fullprof. *Dissertação Mestrado - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL* 1–64

LASSOUED, A., DKHIL, B., GADRI, A., AMMAR, S. (2017) Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in Physics* 7 3007–3015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066>

LAUHON, L. J., GUDIENSEN, M. S., WANG, D., and LIEBER, C. M. (2002) Epitaxial core – shell and core – multishell nanowire heterostructures. *Nature* 415, (2001) 57–61

LEE, H., CHOI, W. (2002). Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: kinetics and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3872–3878.

LEE, S., KIM, K., CHOI, H., and TAKAHASHI, Y. (2015) Simultaneous photooxidation and sorptive removal of As(III) by TiO₂ supported layered double hydroxide. *Journal of Environmental Management* 161 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.049>

LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41 207±219.

LI, G., LAN, J., LIU, J., JIANG, G. (2013). Synergistic adsorption of As(V) from aqueous solution onto mesoporous silica decorated orderly with Al₂O₃ and Fe₂O₃ nanoparticles. *Colloid and interface science*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.055>

LITTER, M.I., NAVIO, J.A. (1996). Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. V 98. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04343-2](https://doi.org/10.1016/1010-6030(96)04343-2).

MAGALHÃES, F. (2008) Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos Belo Horizonte Fabiano Magalhães Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Red. *Tese de doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais*

MATIOLI, A., MIAGAVA, J., GOUVÊA, D. (2012). Modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO₂ nanométrico pelo excesso de superfície de SnO₂. *Cerâmica* 58 53-57.

MAZEINA, L.; NAVROTSKY, A (2007). Enthalpy of Water Adsorption and Surface

Enthalpy of Goethite (α -FeOOH) and Hematite (α -Fe₂O₃). *Chem. Mater*, v.19, 825-833.

MELO, D. (2007), Pigmentos pretos à base de Cobaltitas de Lantânio. *Dissertação de Mestrado*, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil.

MELO, R. S.; NETO, I S. DOS S.; PINHEIRO, R DE S.; MOURA K. R. M., SILVA, F. C.; MACIEL A. P. (2012). Obtenção De Catalisadores Heterogêneos De Nióbio Modificado Para Conversão De Sebo Bovino Em Biodiesel. *Cadernos de Pesquisa PPPGI (Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação)*. Universidade Federal do Maranhão.

MENDES, G., BELLATO, R.C., NETO, M.O.J (2009). fotocatalise heterogênea com TiO₂ para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1471-1476.

MENG, L. Z., LI, D., GUO, Y. F., DENG, T. L. (2011), Stable phase equilibrium of the aqueous quaternary system (MgCl₂ + MgSO₄ + MgB₆O₁₀ + H₂O) at 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 5060-5065.

MOELLMANN, J., EHRLICH, S., TONNER, R., GRIMME, S. (2012) A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter* 24, (42) 424206. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/42/424206>

MUTUMA, K. B., SHAO, N. G., KIM, D. W., KIM, T. H. (2015). Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 442 (2015) 1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>

NERIS, A. M. (2014) Dissertação de Mestrado Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema *core-shell*. *Tese de mestrado - Universidade Federal da Paraíba*.

NOGUEIRA, M. R. C. (2014). Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol. *Tese de doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina*.

NOGUEIRA, R. F. P., and JARDIM, W. F. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quimica Nova* 2, (1) 69-72

NOSSOL, A. B. S., ROSA, S. M. C., NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., and PERALTA-ZAMORA, P. (2016) Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito tio₂ /óxido de grafeno. *Quimica Nova* 39, (6) 686-690. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160081>

NRC (National Research Council) (1999). Arsenic in drinking water. Washington, DC. National Academic Press. 310p

NUNES, A. P. B. (2011) Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados. *Dissertação Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande*

do Sul 81. Available at: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/40483>.

O'REGAN, B., and GRATZEL, M. (1991) A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* 353, (6346) 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D. ., and PEREIRA, M. C. (2013) Óxidos De Ferro e Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. *Química Nova* 36, (1) 123–130. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100022>

PAN, H. (2016) Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 584–601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12>.

PANTA, P. C. (2013). Obtenção de nanopertículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético. *Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul*

PATAKA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S (2005). Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescências de raios-X por energia dispersiva. *Quim. Nova*. Vol. 28. Nov. 4 pag. 579-582.

PECHINI, M.P. (1967) Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. US Patent No. 3330697.

PEREIRA, I. V. L. (2005) Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Tese de doutorado - USP*

PEREIRA, M. C., GARCIA, E. M., CÂNDIDO DA SILVA, A., LORENÇON, E., ARDISSON, J. D., MURAD, E., FABRIS, J. D., MATENCIO, T., DE CASTRO RAMALHO, T., and ROCHA, M. V. J. (2011) Nanostructured δ-FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry* 21, (28) 10280. <https://doi.org/10.1039/c1jm11736j>

RAZPOTNIK, T., and MAČEK, J. (2007) Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method. *Journal of the European Ceramic Society* 27, (2–3) 1405–1410. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.059>

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. (2004) The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois: Chicago.

RIBEIRO, M. A., NEIVA, L. S., MAIA, D. F., DE OLIVEIRA, J. B. L., GAMA, L. (2012). Síntese do TiO₂ dopado com Zr por meio do método Pechini: Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.7.2. 111 – 116 ISSN 1809-8797.

SANCHES, G.S. (2013). Síntese e caracterização de fotocatalisadores baseados em materiais mesoporosos para a produção fotocatalítica de H₂ a partir da água. *Tese de Doutorado - PUC-Rio*.

SANTANA, H., EDUARDO, C., and TAKASHIMA, K. (2003) Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova* 26, (6) 807–811

SALEIRO, G. T., CARDOSO, S. L., TOLEDO, R., HOLANDA, J. N. F. (2010). Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica* 56 162-167.

SCHWARZENBACH, R.P.; THOMAS, E.; THOMAS, B.; HOFSTETTER, U.V.G.; BERNHARD, W. (2010). "Global water pollution and human health." *Annual Review of Environment and Resources*. 35: 109–136.

SHARMA, B., BORUAH, K. P., YADAV, A., DAS, R. M. (2018) TiO₂-Fe₂O₃ nanocomposite heterojunction for superior charge separation and the photocatalytic inactivation of pathogenic bacteria in water under direct sunlight irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.025>

SILVA, F. M., PINEDA, A. E. G., and BERGAMASCO, R. (2015) Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Química Nova* 38, (3) 393–398

SILVA, P. D. G. (2016) Síntese e Caracterização do core-shell ZrO₂:Y₃₊@TiO₂. *Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Goiás*

SPURR, A.R., MYERS, H. (1957). Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*. Vol. 29.

SVERJENSKY, A.D., FUKUSHI, K. (2006). A predictive model (ETLM) for As(III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 3778–3802. doi:10.1016/j.gca.2006.05.012.

SWART, W. J. (2008). *Materiais Elétricos – Cap.08 – p.39*.

TEIXEIRA, C.P.A.B. e JARDIM, W.F. (2004). *Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos. Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA.*

THANKACHAN, R. M., RANEESH, B., MAYEEN, A., KARTHIKA, S., VIVEK, S., NAIR, S. S., THOMAS, S., and KALARIKKAL, N. (2018) Room temperature magnetoelectric coupling effect in CuFe₂O₄-BaTiO₃ core-shell and nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* 731 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.309>

THORNTON, I., FARAGO, M. (1997). The geochemistry of arsenic. In: C.O. Abernathy;

R.L. CALDERON, W.R. Chappell. (eds.) Arsenic Exposure and health effects. New York: Chapman & Hall. cap. 1, p.1-16.

TONG, G., LIU, Y., WU, T., YEA, Y., TONGA, C. (2015) High-quality elliptical iron glycolate nanosheets: selective synthesis and chemical conversion into Fe_xO_y nanorings, porous nanosheets, and nanochains with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Royal Society of Chemistry*. DOI: 10.1039/C5NR03689E

USEPA (2000). National Primary Drinking Water Regulations, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. Federal Register, v. 65, n. 121, p.38888-38983.

WANG, H., ZHANG, L., CHEN, Z., HU, J., LI, S., WANG, Z., LIU, J., and WANG, X. (2014) Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews* 43, (15) 5234. <https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>

WU, Y., WANG, X. (2011). Preparation and characterization of single-phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-powders by Pechini sol-gel method. *Materials Letters*. doi: 10.1016/j.matlet.2011.04.004.

XIA, Y., YIN, L. (2013). Core-Shell Structured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@TiO_2$ Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity in Visible Light Region. *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI: 10.1039/C3CP53178C.

YANG, Y., ZHANG, Q., DENG, Y., ZHU, C., WANG, D., LI, Z. (2017) Synthesis of Nano $TiO_2\text{-Fe}_2O_3$ Photocatalyst and photocatalytic degradation properties on oxytetracycline hydrochloride. *Advances in Engineering Research*, v. 128.

YAO, K., BASNET, P., SESSIONS, H., LARSEN, G. K., MURPH, S. E. ., and ZHAO, Y. (2016) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ core-shell nanorod arrays for visible light photocatalytic applications. *Catalysis Today* 270 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.026>

YU, M., LIN, J., and FANG, J. (2005) Silica Spheres Coated with $YVO_4 : Eu^{3+}$ Layers via Sol - Gel Process : A Simple Method To Obtain Spherical Core - Shell Phosphors. *CHEM. MATER.* (15) 1783–1791

ZHANG, N., LIU, S., FU, X., XU, Y. (2011). Synthesis of $M@TiO_2$ (M = Au, Pd, Pt) Core-Shell Nanocomposites with Tunable Photoreactivity. *The journal of physical chemistry*. <dx.doi.org/10.1021/jp2009989>

ZHANG, X., XIE, Y., CHEN, H., GUO, J., MENG, A., LI, C. (2014) One-dimensional mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3@TiO_2$ core-shell nanocomposites: Rational design, synthesis and application as high-performance photocatalyst in visible and UV light region. *Applied surface science*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.099>.

ZHOU, T. , WUA, B., and XING, D. (2012). Bio-modified Fe_3O_4 core/Au shell nanoparticles for targeting and multimodal imaging of cancer cells. *Journal of Materials*

Chemistry.

ZOCCAL, J. V. M. (2010) Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico. *Programa de pós-graduação em engenharia química síntese - universidade federal de são carlos* 660–661 385–390. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.385>