

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

**AMANDA ELISA DE CARVALHO
LUIZ HENRIQUE BRISOLA OLIVEIRA SILVA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Fe/TiO₂
MAGNÉTICOS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PONTA GROSSA
2018**

**AMANDA ELISA DE CARVALHO
LUIZ HENRIQUE BRISOLA OLIVEIRA SILVA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Fe/TiO₂
MAGNÉTICOS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como requisito para obtenção do título de Engenheiro(a) Químico na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa para o curso de Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi

**PONTA GROSSA
2018**



TERMO DE APROVAÇÃO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Fe/TiO₂
MAGNÉTICOS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL**

por

Amanda Elisa de Carvalho

Luiz Henrique Brisola Oliveira Silva

Monografia apresentada no dia 23 de novembro de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

Michel Zampieri Fidelis
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientadora

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

RESUMO

DE CARVALHO, Amanda Elisa; Silva, Luiz Henrique Brisola **Preparação e caracterização de catalisadores Fe/TiO₂ magnéticos obtidos pelo método sol-gel.** 2018. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Atualmente uma das maiores preocupações ambientais são os poluentes emergentes. O presente trabalho visa preparar, caracterizar e avaliar a aplicabilidade de fotocatalisadores magnéticos Fe/TiO₂ na redução do selênio (IV), que é considerado um poluente emergente. A partir da preparação de 4 (quatro) catalisadores com diferentes cargas metálicas nominais (2, 8, 14 e 20%), pôde-se comparar por meio da fotocatalise a performance dos que passaram por tratamento térmico com a dos que não passaram e relacionar com suas respectivas cargas metálicas, concluindo então, que o seu desempenho está relacionado com o tratamento térmico e sua respectiva carga metálica nominal, e que o método sol-gel é eficiente para a preparação de fotocatalisadores Fe/TiO₂, pois todos foram cataliticamente ativos.

Palavras chave: Fotocatálise. Meio Ambiente. Redução fotocatalítica. Ferro. Efluentes.

ABSTRACT

DE CARVALHO, Amanda Elisa; Silva, Luiz Henrique Brisola **Preparation and characterization of magnetic Fe / TiO₂ catalysts obtained by the sol-gel method.** 2018. 45 f. Work of Conclusion Course (Graduation in Chemical Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Currently one of the biggest environmental concerns is the emerging pollutants. The present final paper aims to prepare, characterize and evaluate the applicability of Fe/TiO₂ magnetic photocatalysts in the reduction of selenium (IV), which is considered an emerging pollutant. From the preparation of four catalysts with different nominal metal loads (2, 8, 14 and 20%), it was possible to compare by means of photocatalysis their performance of catalysts that were treated thermal or not, relating to their respective metallic loads, concluding that their performance is related to the thermal treatment and their respective nominal metallic load, and that the sol-gel method is efficient for the preparation of Fe/TiO₂ photocatalysts, since all were catalytically active.

Keywords: Photocatalysis; Environment; Photocatalytic reduction; Iron; Titanium dioxide; Wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Esquema representativo da partícula de um semicondutor	13
Figura 2-Rotas possíveis no método sol-gel	21
Figura 3-Esquema de transição sol-gel: (a) formação de gel particulado; (b) formação de gel polimérico	23
Figura 4- Procedimento de Preparação dos Catalisadores pelo Método sol-gel.....	23
Figura 5- Provável Estrutura do Coágulo	24
Figura 6-Difração de raios-X (a) interferência construtiva (b) interferência destrutiva	26
Figura 7- Foto de material utilizado para produção de atmosfera inerte	28
Figura 8- Esquema de preparação de fotocatalisadores	29
Figura 9- Esquema utilizado para evaporação de solventes orgânicos e inorgânicos	30
Figura 10- Catalisadores obtidos pelo método sol-gel	30
Figura 11-Reator batelada de bancada.....	32
Figura 12-Estrutura cristalina tetragonal do TiFeO_4	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	12
Tabela 2- Aplicações do TiO ₂ como catalisador	16
Tabela 3-Aplicações de Ferro como catalisador	17

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1-Rampa de aquecimento utilizada no tratamento térmico	31
Gráfico 2-DRX dos catalisadores não calcinados	34
Gráfico 3-Fotocatálise catalisadores não calcinados	36
Gráfico 4-Fotocatálise catalisadores calcinados	36

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	OBJETIVOS	10
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	10
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1.	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)	11
3.1.1.	Fotocatálise Homogênea	13
3.1.2.	Fotocatálise Heterogênea	13
3.2.	DIÓXIDO DE TITÂNIO	15
3.3.	FERRO.....	16
3.4.	SELÊNIO	17
3.5.	CATALISADORES MAGNÉTICOS	18
3.6.	MÉTODO SOL-GEL.....	21
3.7.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	26
3.8.	CARACTERIZAÇÃO	26
3.8.1.	Difração de Raios X	27
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1.	Preparação do ferrofluido.....	28
4.2.	Preparação do fotocatalisador	28
4.3.	CARACTERIZAÇÃO.....	32
4.3.1.	Difração de raios X (XRD)	32
4.3.2.	Fotocatálise	33
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1.	Difração de raios-X.....	34
5.2.	Adsorção e Testes Fotocatalíticos	35
6.	CONCLUSÃO	39

1. INTRODUÇÃO

Segundo Reis Filho, Luvizotto-Santos & Vieira (2007) “a qualidade ambiental é a base para a preservação da vida das futuras gerações, sendo a água a substância que sustenta e permite a estruturação da sociedade humana”. Porém, desde a revolução industrial, percebeu-se uma modificação significativa no meio ambiente devido a atividades humanas.

O selênio IV é comumente utilizado na produção de vidros, esmaltes para cerâmicas e derivados de aço, na produção de borracha, entre outros, porém, a partir de uma certa concentração, torna-se tóxico, sendo então um importante elemento de estudo para métodos de recuperação do meio ambiente, como a fotocatalise.

A fotocatalise heterogênea é uma grande aliada nos estudos de recuperação ambiental, no entanto ainda se depara com algumas dificuldades de aplicação como a dificuldade de separação catalisador/efluente tratado, sendo este fator importante para seu reuso.

Visando o reuso do fotocatalisador, o processo de imobilização tem sido utilizado, porém, causa uma diminuição no rendimento do mesmo. Como solução para esta perda de atividade catalítica, optou-se por preparar um fotocatalisador heterogêneo de núcleo magnético para posterior separação do meio reacional via magnetização, reduzindo assim etapas necessárias no processo de imobilização.

O dióxido de titânio, vem sendo amplamente aplicado como fotocatalisador por suas características físico-químicas, e custo relativamente baixo quando comparado com outros materiais. Contudo, existe uma busca por catalisadores mais ativos. Neste contexto, promotores (metais) vem sendo adicionados ao TiO_2 para melhorar sua performance catalítica.

Para isso, foram sintetizados fotocatalisadores de Fe/TiO_2 pelo método sol-gel utilizando-se quatro diferentes cargas metálicas nominais de Fe (2, 8, 14 e 20%). Após a síntese, os catalisadores passaram por um tratamento térmico (calcinação). Além disso, os catalisadores foram caracterizados pela técnica de difração de raio x (DRX) e aplicados na fotocatalise para a redução de selênio (IV).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Produzir fotocatalisadores magnéticos com diferentes porcentagens de Ferro suportado em Dióxido de Titânio pelo método sol-gel para redução de selênio (IV) por processo fotocatalítico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o ferrofluido;
- Sintetizar os catalisadores magnéticos pelo método sol-gel com diferentes cargas metálicas nominais de Ferro
- Caracterizar os catalisadores obtidos
- Avaliar a aplicabilidade do fotocatalisador na redução de Se (IV) e os efeitos da incorporação de diferentes quantidades de Ferro no mesmo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A catálise está presente em mais de 85% dos processos industriais de transformações químicas, desempenhando um papel econômico importante dentro do mercado mundial. Ela está presente na indústria química e petroquímica, na geração de energia, na preservação do meio ambiente favorecendo a despoluição de gases e águas e no desenvolvimento de novos materiais (DUPON, 2002; SCHMAL, 2011).

3.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Segundo Schmal (2011), atualmente a catálise ambiental está em grande destaque, tendo como referência os Estados Unidos, que gasta estimativamente cerca de 5 a 7 bilhões de dólares em pesquisas básicas e de desenvolvimento em tecnologia para aplicação industrial. Na catálise ambiental os processos oxidativos avançados (POA) se destacam por reduzir poluentes como metais pesados, corantes, e mais recentemente na degradação de poluentes emergentes.

Os processos oxidativos avançados geram radicais livres, principalmente a hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que possui um poder altamente oxidante e reage rápida e desordenadamente com vários compostos orgânicos, por meio de adição à dupla ligação, ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, gerando radicais orgânicos que reagem com o oxigênio, iniciando a reação de degradação formando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos inócuos, propiciando uma diminuição mais eficaz do poluente em poucos minutos (FIOREZE et al., 2008, SOUZA et al., 2010; TIBURTIUS & PERALTA-ZAMORA, 2004; SENA; 2016).

Os POA's são considerados tecnologias limpas, pois não há formação de lodo e transferência de fase dos poluentes e, além disso, os produtos finais da reação são CO_2 e H_2O , íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos (SOUZA, 2010, página 39).

Os processos oxidativos avançados podem ser feitos por diversas metodologias, como sistemas Fenton e Foto-Fenton, sistemas fundamentados na utilização de ozônio, sistemas envolvendo H_2O_2 , fotocatálise heterogênea, entre outros (FIOREZE, SANTOS, SCHMACHTENBERG, 2018)

Por diversas razões, o processo de tratamento e purificação de água por meio de fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio como catalisador é, hoje em dia, uma das aplicações fotoquímicas que mais tem se destacado na comunidade científica internacional. Por um lado, a fotocatalise heterogênea se diferencia da maioria dos processos fotoquímicos pois não é seletiva e pode ser usada para tratar misturas complexas de contaminantes. Por outro lado, a possibilidade da utilização da radiação solar como fonte primária de energia concede um importante e significativo valor socioambiental; o processo constitui um claro exemplo de tecnologia sustentável (GÁLVEZ et al., 2001, página 51).

Em 1972, o processo de oxidação da água em suspensão de TiO_2 foi descrito por Fujishima e Honda, porém, o termo “Processos Oxidativos Avançados” foi criado apenas em 1973, no Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, no entanto, a primeira publicação referente ao processo de degradação de contaminantes em fase tanto aquosa quanto gasosa, se deu em 1976 (GÁLVEZ et al., 2001; SENA, 2016).

Os processos fotocatalíticos podem ser divididos em homogêneo e heterogêneo, que diferem entre si de acordo com a substância utilizada para a formação da hidroxila, sendo que no sistema heterogêneo o catalisador é apresentado no estado sólido (SENA, 2016).

TABELA 1 - SISTEMAS TÍPICOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
Sem irradiação	O ₃ /HO ⁻ O ₃ /H ₂ O ₂ Reativo de Fenton	O ₃ /catalisador

Fonte: SOUZA, 2010

3.1.1. Fotocatálise Homogênea

Existem diversos métodos de aplicar a fotocatálise homogênea, porém, o método mais estudado é o que utiliza H_2O_2/UV . O peróxido de hidrogênio possui diversas aplicações quando utilizado na fotocatálise, podendo auxiliar na prevenção de odores de sulfetos de unidades de coleta e tratamento, na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, etc. Porém, seu potencial de oxidação aumenta drasticamente na presença de luz UV, formando radicais hidroxila em excesso, gerando um processo de inibição. Além disso, pode haver a presença de "scavengers", ~~que são~~ espécies que podem capturar os radicais hidroxilas fotoquimicamente gerados (RODRIGUES, 2001).

3.1.2. Fotocatálise Heterogênea

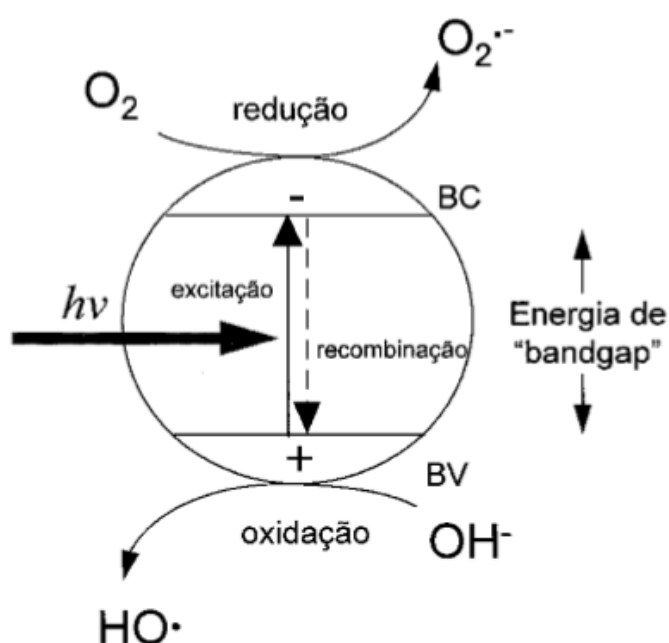
A fotocatálise heterogênea é uma técnica que abrange uma grande variedade de reações, como oxidações parciais ou totais, desidrogenação, deposição metálica, desintoxicação de água, tratamento de poluentes gasosos, entre outros (HERRMANN, 1999). Nas duas últimas aplicações citadas, a fotocatálise heterogênea pode ser considerada como uma das tecnologias mais promissoras de todos os processos oxidativos avançados (POA's) (RODRIGUES, 2001).

Essa técnica pode ser aplicada em diversas condições como, fase gasosa, orgânica líquida pura ou soluções aquosas. Segundo Herrmann (1999), a fotocatálise heterogênea, assim como uma catálise clássica, pode ser descrita em cinco etapas independentes, sendo elas: transferência para a superfície dos reagentes que anteriormente estavam em fase fluida, adsorção de pelo menos um dos reagentes, reação que ocorre na fase adsorvida, dessorção do(s) produto(s) obtido(s) na reação e remoção do(s) produto(s) da região de interface, respectivamente. A reação fotocatalítica ocorre na fase de adsorção (terceira etapa). A diferença primordial entre a fotocatálise e catálise é o modo de ativação do catalisador onde a ativação térmica é substituída por uma ativação fotônica (HERRMANN, 1999).

Segundo Silva (2007) o mecanismo de uma fotocatálise heterogênea é basicamente a excitação eletrônica de um semicondutor criando sítios oxidativos e redutores na superfície. Semicondutores, como o TiO_2 , podem ser classificados como um material em que a banda de valência (BV) possui menor energia que a banda de

condução (BC), essa diferença de energia entre BV e BC é denominada energia de “band gap” (E_g). Se um fóton ($h\nu$) que possui energia maior ou igual a energia de “band gap”, incidir sobre o semicondutor e for absorvido, um elétron da banda de valência é deslocado para a banda de condução. Esse deslocamento gera uma lacuna na banda de valência e ao mesmo tempo um excesso de elétrons na banda de condução como mostra a Figura 1:

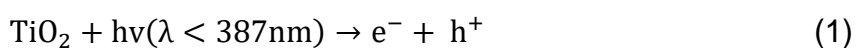
Figura 1- Esquema representativo da partícula de um semicondutor

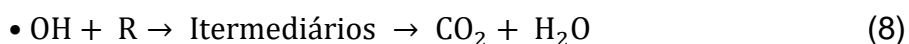
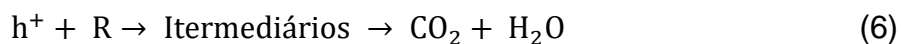


Fonte: NOGUEIRA; JARDIM; 1998.

A excitação promove a formação do conjunto elétron/lacuna que por sua vez pode oxidar ou reduzir diretamente compostos de interesse, ainda pode ocorrer uma interação com o meio por diferentes vias reacionais degradando poluentes, indiretamente, pela formação de radicais hidroxila.

O mecanismo de degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise com TiO_2 pode ser representado por oito equações, onde R é o composto orgânico a ser degradado (AHMED et al., 2011; AJMAL et al., 2014):





As equações de (1) à (8) podem ser descritas, respectivamente, como reação de formação de pares elétron/coluna, reação dos elétrons da banda de condução com o O_2 presente na solução ou outro aceptor de elétrons (como H_2O_2) para a formação de radicais superóxidos (O_2^{\bullet}), protonação dos radicais superóxidos, formando radicais hidroperóxidos (HO_2^{\bullet}), formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dissociação do peróxido em radicais hidroxila, oxidação dos poluentes via direta, oxidação da água adsorvida na forma do íon OH^{-} , formando radicais hidroxila ($\bullet OH$) e interação dos radicais $\bullet OH$ formados com os componentes orgânicos, produzindo intermediários que por sua vez reagem com $\bullet OH$ até sua completa mineralização. As reações (7) e (8) representam a via de reação indireta da fotocatalise (AJMAL et al., 2014; RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011).

3.2. DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, porém, em forma de óxido, pode ser encontrado em apenas três formas: rutilo, anatase e broquite, entretanto, apenas os dois primeiros são utilizados na produção de catalisadores, sendo a anatase a forma cristalina que apresenta maior atividade fotocatalítica, sendo favorecida a baixas temperaturas (<600°C) (ABREU, 2008).

Em ambas as estruturas, cada átomo de titânio está rodeado por seis átomos de oxigênio, numa configuração octaédrica mais ou menos distorcida. As estruturas diferenciam-se pelas distorções dos seus octaedros e pela disposição dos mesmos. No caso do rutilo cada octaedro está em contato com dez octaedros vizinhos, enquanto na estrutura da anatase cada octaedro encontra-se em contato com oito octaedros vizinhos. Estas diferenças estruturais resultam em densidades e estruturas de bandas electrónicas variadas (ABREU, 2008 apud DIEBOLD, 2003).

O dióxido de titânio, também conhecido como titânia, é amplamente usado no processo de fotocatalise heterogênea, devido a sua alta estabilidade fotoquímica em uma ampla faixa de pH, baixo custo e ausência de toxicidade (COLPINI, 2008). Deste modo, possui várias aplicações como catalisador, sendo algumas delas listadas da Tabela 2.

Tabela 2 - Aplicações do TiO₂ como catalisador

Aplicações	Referência
Tratamento de esgoto sanitário secundário	FERREIRA, 2005
Tratamento de efluentes para a preservação ambiental da água	JIANG, WANG, FENG, 2012
Descontaminação tanto em fase aquosa como gasosa	NOGUEIRA & JARDIM, 1997
Degradação de contaminantes orgânicos	GAYA, ABSULLAH, 2008
Degradação do inseticida dimetil-2,2,2-tricloro-1-hidroxietilfosfato (DEP), e das substâncias ácido monocloroacético e fenol	TANAKA, ABE, HISANAGA, 1996
Degradação de fármacos em efluentes	SARKAR, CHAKRABORTY, BHATTACHARJEE, 2015.
Degradação do corante amaranço tóxico	GUPTA et al, 2012.
Degradação de fenóis	ALALM, TAWFIC, OOKAWARA, 2014.
Remoção de vários tipos de poluentes da água	HERMANN, 1999.

Fonte: Autoria própria

3.3. FERRO

O ferro é um metal de transição, considerado o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Na forma de óxido, é comumente encontrado como

hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4). A incorporação de metais de transição no catalisador eleva a atividade catalítica da mesma, promovendo o aumento das bandas de absorção da luz na região do visível, formando um maior número de espécies oxidantes (SILVA et al, 2007, URIO et al, 2014). O ferro é muito utilizado para este fim devido ao seu baixo custo. A combinação Fe/TiO₂ apresenta diversas aplicações, sendo algumas delas citadas da Tabela 3.

TABELA 3-APLICAÇÕES DE FERRO COMO CATALISADOR

Aplicação	Referência
Degradação de n-Decano na fase gasosa	SILVA et al, 2014
Descoloração de soluções de azocorantes reativos têxteis	URIO et al, 2014
Degradação do alaranjado de metila	WANG et al, 2006
Degradação de rodamina B	YANG et al, 2009
Degradação de fenóis	KHASHMAN, BISHARAT, 2010
Degradação de compostos orgânicos diluídos em água	YAMASHITA et al, 2003

Fonte: Autoria própria

3.4. SELÊNIO

O selênio pertence ao grupo 16 (VI A) da tabela periódica. Em seu estado elementar, pode ser encontrado em 3 (três) formas: selênio cinza, vermelho e preto, que diferem entre si pela sua forma alotrópica, as quais são: cristalina hexagonal, monoclinica e amorfa, respectivamente. Sendo a primeira, a mais estável.

As principais fontes de selênio são, todavia, os minérios de cobre, dos quais o selênio é recuperado como subproduto a partir dos processos de flash smelting e/ou refinação eletrolítica. Por outro lado, alguns tipos de petróleo, produzidos a partir de formações geológicas marinhas, frequentemente, contêm níveis elevados de selênio. Acredita-se que, em virtude da similaridade química entre os elementos enxofre e selênio, esse elemento esteja presente no óleo cru sob formas análogas às dos compostos de enxofre (RIZZO et al, 2007, p.10).

O selênio pode ser encontrado de diversas maneiras no nosso dia-a-dia, como na produção de vidros, de esmaltes para cerâmicas e derivados de aço, na produção de borracha, entre outros. A sua presença tem papel fundamental na bioquímica de inúmeros microrganismos, sendo essenciais para os seres humanos, porém, em grande quantidade, pode se tornar tóxico e cancerígeno.

O selênio se torna tóxico e cancerígeno quando associado a algumas de suas formas orgânicas e, se consumido em quantidades elevadas. A ingestão diária recomendada para adultos é de 55-70 µg; enquanto a ingestão de mais de 400 µg pode provocar efeitos tóxicos severos” (RIZZO et all, 2007, p.11).

Atualmente são utilizadas algumas técnicas para a degradação do selênio, por via física, biológica e química. A remoção física consiste em adsorção, troca iônica e processos com membranas seletivas. Esses métodos consistem basicamente em concentrar os compostos formados por selênio tornando a disposição desses compostos concentrados ainda um problema. A remoção por via biológica consiste na redução dos compostos de selênio para sua forma elementar usando colônias de bactérias, a principal dificuldade em relação a via biológica é a necessidade de um alto controle do meio para fornecer um crescimento da colônia devido ao efeito inibitório do selênio na sua forma elementar, ou seja, o próprio produto de degradação prejudica o meio de cultura. A remoção por via química normalmente envolve um alto custo de tratamento (TAN, BEYDOUN, AMAL, 2003). A fotocatalise vem se revelando como uma tecnologia promissora na degradação de compostos formados por selênio sendo uma alternativa para as tecnologias já citadas.

3.5. CATALISADORES MAGNÉTICOS

Devido a perda da eficiência do catalizador imobilizado após a reutilização do mesmo, fez-se necessário o estudo de novos métodos para a separação do catalisador e do produto formado na reação. Alguns pesquisadores desenvolveram então a configuração *core-shell*, que representa o uso de nanopartículas compostas por um núcleo magnético e uma superfície composta por um material cataliticamente ativo.

Na natureza, qualquer substância apresenta características magnéticas, podendo ser classificadas em paramagnética, ferromagnética, antiferromagnética,

ferrimagnética e diamagnética, diferenciando-se conforme sua formação e arranjo dos dipolos magnéticos, com presença ou não de um campo magnético externo (FRANCISQUINI, SCHOENMAKER, SOUZA, 2015; CICCOTTI, 2014).

O magnetismo está associado à capacidade de um material atrair ou repelir outros materiais. Esta capacidade, de repulsão e atração entre os materiais, está relacionada com a existência de dois polos diferentes em um material. Esses polos, norte e sul, ou dipolo magnético, não ocorrem isoladamente e podem ter alinhamento paralelo ou antiparalelo. O alinhamento dos momentos magnéticos de dois átomos vizinhos tende a ocorrer devido à existência de uma força de origem quântica chamada de força de troca ou supertroca (NASCIMENTO, 2013, p. 30, 31).

Os materiais chamados de paramagnéticos, são aqueles que apresentam dipolos magnéticos orientados aleatoriamente, mas na presença de um campo magnético externo, possui um alinhamento de seus dipolos sendo fracamente atraído pelo campo. Os diamagnéticos não possuem dipolos na ausência de um campo magnético exterior, porém, na presença de um, apresenta uma formação de dipolos que se repelem do campo. Os materiais denominados como ferromagnéticos, antiferromagnético e ferrimagnéticos apresentam dipolos magnéticos mesmo na ausência de um campo externo, sendo apresentados de maneira aleatória com sentido paralelo, antiparalelo e antiparalelo com diferentes momentos magnéticos, respectivamente (JEONG et al, 2007).

Em partículas muito pequenas pode ocorrer o chamado superparamagnetismo, onde o tamanho da partícula é igual ou menor ao diâmetro crítico, fazendo com que o domínio magnético possa coincidir com o tamanho da partícula, criando o chamado monodomínio. Quando isto ocorre, a nanopartícula se comporta de tal maneira, que na presença de um campo magnético externo há apenas a rotação dos seus spins, proporcionando um momento magnético extremamente alto, porém, quando o campo externo é retirado, o momento magnético da partícula é nulo, comportando-se então como paramagnéticos (JEONG et al, 2007; RIDI et al, 2014).

A utilização de nanopartículas magnéticas em catalisadores, faz com que etapas como centrifugação e filtração sejam dispensadas após o término da reação, diminuindo o custo do processo. Além de facilitar o processo de reutilização do catalisador devido as propriedades superparamagnéticas das nanopartículas (CICCOTTI, 2014).

A síntese de nanopartículas superparamagnéticas é consideravelmente complexa, devido ao seu comportamento coloidal. Para o preparo de catalisadores

magnéticos, normalmente utiliza-se nanopartículas na forma de ferrofluido (FF). Os ferrofluidos são suspensões coloidais com partículas magnéticas de um único domínio com dimensões de aproximadamente 10nm, dispersas em um líquido carregador, que pode ser polar ou apolar. Os FF são opticamente isotrópicos, porém, quando excitados por um campo magnético externo, apresentam birrefringência induzida, que também pode ser provocada em camadas finas de FF por meio de molhagem de substratos particulares. Para que não haja aglomeração das partículas magnéticas, as mesmas devem ser revestidas com materiais apropriados, que podem ser materiais surfactantes ou iônicos (casca elétrica). A preparação dessas nanopartículas podem ser realizadas por diversos métodos, como redução de tamanho por moagem, coprecipitação em microemulsão, sol-gel, decomposição de compostos de coordenação, decomposição por sonificação e redução de íons metálicos (SCHERER & NETO, 2005; FRANCISQUINI, SCHOENMAKER, SOUZA, 2014).

A estabilidade coloidal deste fluido depende das dimensões das partículas, que devem ser suficientemente pequenas para evitar a precipitação devido as forças gravitacionais. Depende também das propriedades físico-químicas da superfície, que influenciam as repulsões estéricas e eletrostáticas (CICCOTTI, p.56, 2014).

O método utilizado para a preparação das nanopartículas deve ser escolhido conforme a aplicação de interesse, pois determinam propriedades como: tamanho da partícula, morfologia, comportamento magnético, atividade catalítica e características superficiais (NASCIMENTO, 2013).

O dióxido de titânio, como dito anteriormente, é deveras utilizado na fotocatalise heterogênea, podendo ser empregado também, como suporte de catalisadores magnéticos, pois seu núcleo magnético além de colaborar na separação do catalisador com o meio reacional, também contribui com a absorção de comprimentos de onda na região do visível, diminuindo o “band gap” do material. Porém, normalmente utiliza-se a configuração *core-shell* para que não haja interação eletrônica entre a superfície do TiO₂ e o núcleo magnético, normalmente feito por meio de uma camada de sílica não ativa revestindo o núcleo magnético e assim, evitando a diminuição da atividade catalítica do TiO₂ (HE et al, 2008; CICCOTTI, 2014).

Dentre os óxidos de ferro conhecidos, a maghemita (γ -Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄) são as formas que possuem magnetização espontânea a temperatura ambiente (CORNELL, SCHWERTMANN, 1996). Os óxidos de ferro são os mais utilizados na preparação de catalisadores magnéticos devido a sua baixa toxicidade

(WANG et al, 2009), podendo ser empregados em diversas aplicações, como na terapia de tumores (HE et al, 2008), na degradação de poluentes emergentes (ÁLVAREZ et al, 2010), limpeza de água poluídas (WANG et al, 2009), entre outros.

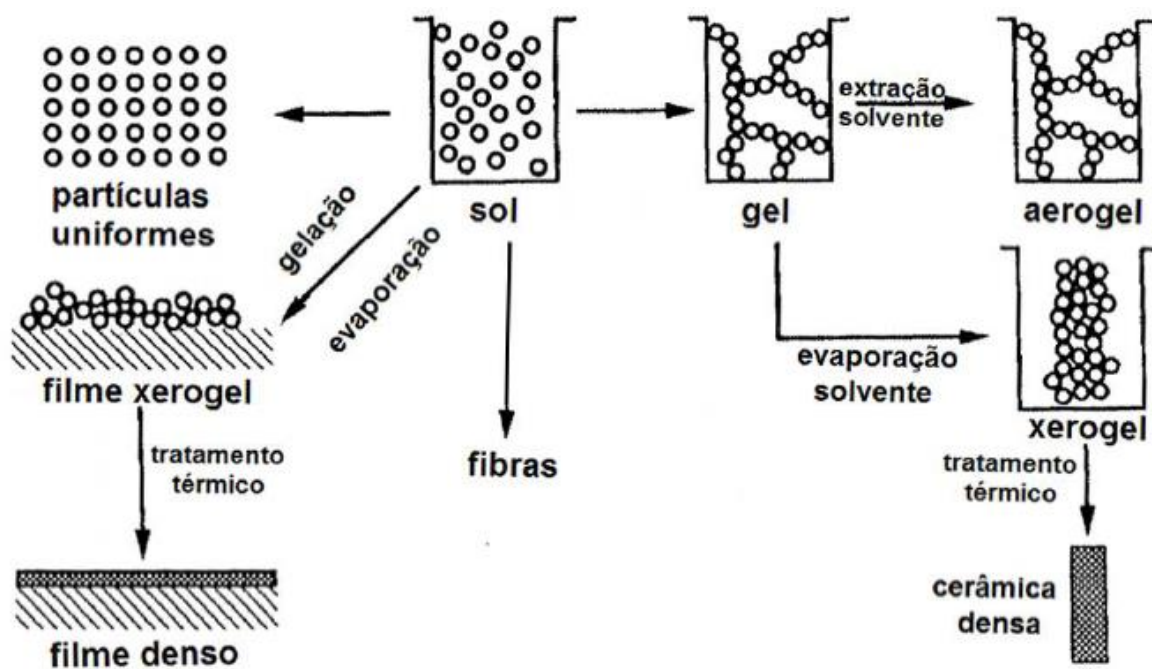
3.6. MÉTODO SOL-GEL

Segundo Brinker (1990) o primeiro metal alcóxido foi obtido a partir de SiCl_4 e álcool, por Jacques Joseph Ebelmen, em 1846, o qual descobriu que a solução gelatinizava ao ficar exposta a atmosfera. No entanto, esses materiais se mantiveram de interesse apenas de químicos durante quase um século, sendo usado industrialmente somente em 1939 pela Schott Glass, uma companhia de vidros alemã, para deposição de camadas delgadas sobre vidros (BRADLEY; MEHROTRA; GAUR, 1978). Em 1932, Kistler desenvolveu o processo de secagem supercrítica para produção de aerogéis com o objetivo de demonstrar a existência de um esqueleto estrutural no gel e estudar a estrutura desse esqueleto (BRINKER; SCHERER, 1990).

A indústria de cerâmica interessou-se em géis no final dos anos sessenta e início dos anos setenta. Hidrólise e condensação controladas de alcóxidos para preparar vidros multicomponentes eram desenvolvidos simultaneamente e independentemente por Levene & Thomas e Dislich (BRINKER; SCHERER, 1990).

O método sol-gel vem obtendo maior relevância pela versatilidade no resultado quanto a forma do material final podendo se apresentar na forma de partículas, filmes, cerâmicas ou ainda fibras, como demonstrado na Figura 2.

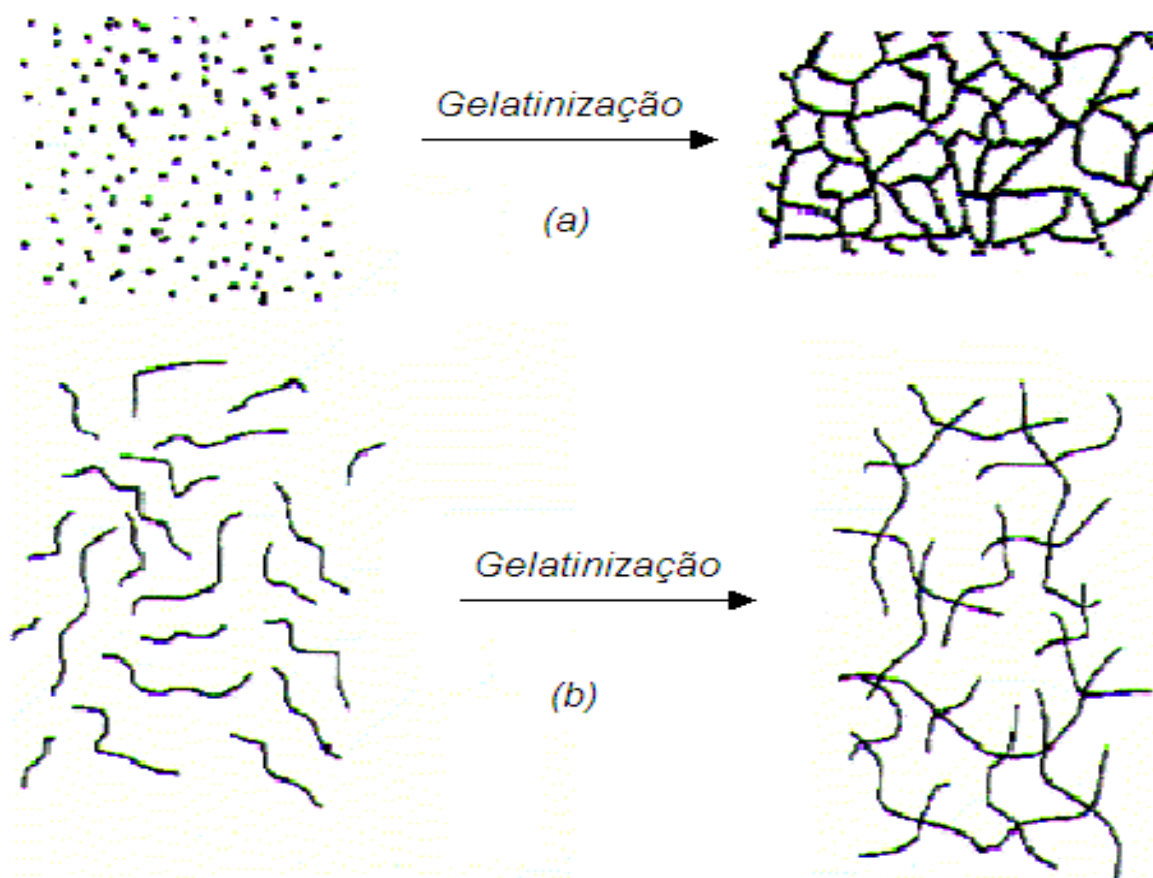
Figura 2 - Rotas possíveis no método sol-gel



Fonte: Brinker, 1990

O gel pode ser classificado em gel coloidal, quando formado pela fase líquida imobilizada em interstícios de estruturas rígidas das partículas coloidais, ou gel polimérico quando a fase líquida é imobilizada por cadeias poliméricas (HENCH; WEST, 1990).

FIGURA 3- ESQUEMA DE TRANSIÇÃO SOL-GEL: (A) FORMAÇÃO DE GEL PARTICULADO; (B) FORMAÇÃO DE GEL POLIMÉRICO

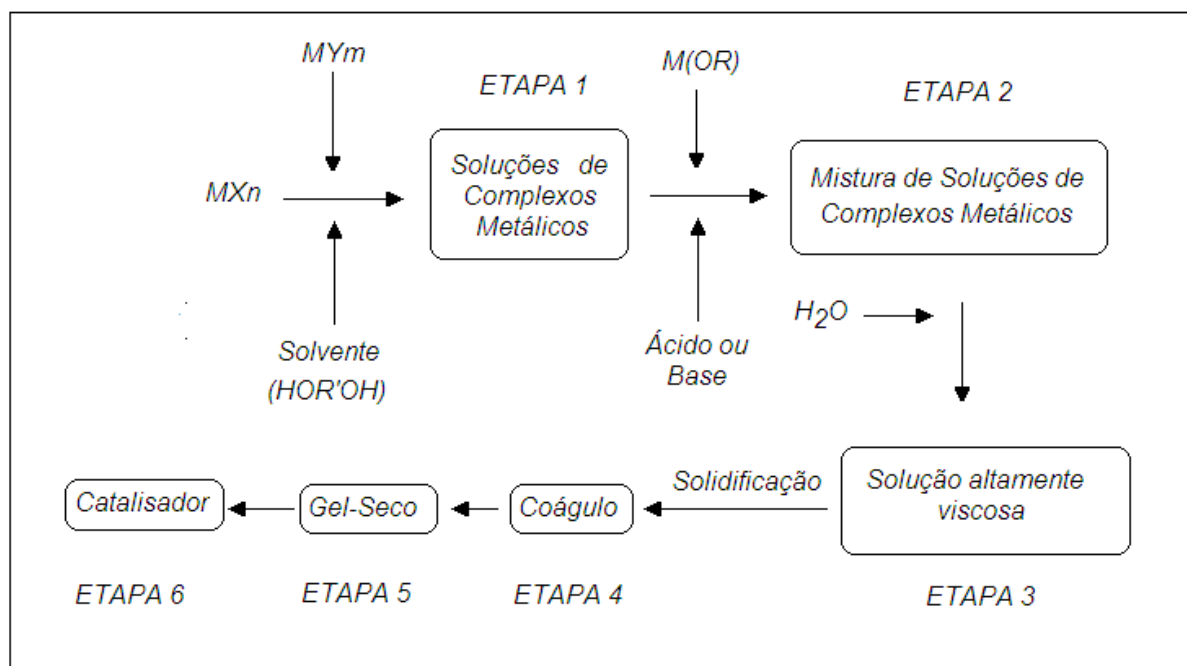


Fonte: HIRATSUKA et. al. 1995

A palavra sol, em um fluido, é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais (de 1 a 100 nm), enquanto gel é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais. Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, como visto na Figura 3 (a), onde ocorre a alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Porém, quando o gel obtido é proveniente de reações de polimerização, este é denominado gel polimérico, ilustrado na Figura 3 (b), onde a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (HIRATSUKA et. al. 1995).

O método sol-gel proposto por MIZKAMI et. al. (1987), consiste nas seguintes etapas: complexação, solidificação, secagem e ativação. Estas, podem ser representadas pela Figura 4.

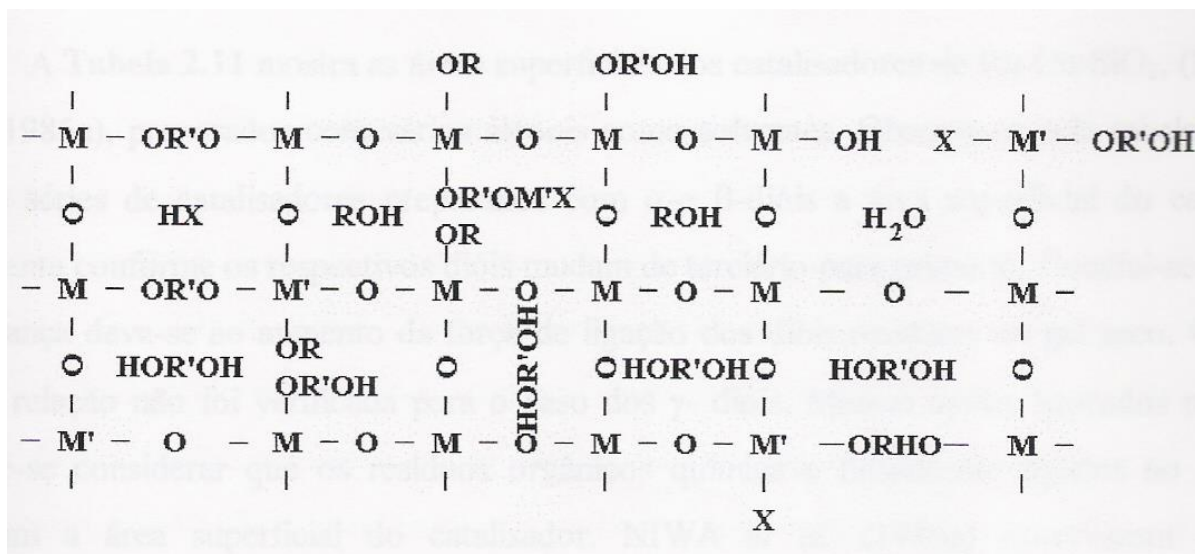
FIGURA 4 - PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES PELO MÉTODO SOL-GEL



Fonte: MIZUKAMI et. al., 1987

A razão pela qual o método sol-gel produz compostos sólidos relativamente homogêneos pode ser explicada como segue: nas etapas de complexação e de solidificação por resfriamento (gelificação), diferentes componentes estão uniformemente incorporados uns com os outros em um polímero coloidal contendo solvente; finalmente um coágulo com estrutura tri-dimensional, como demonstrado na Figura 5, é produzido através deste polímero bidimensional. Em tais polimerizações, a homogeneidade da composição do estado líquido parece ser mantida no gel e, finalmente refletida no catalisador sólido (MIZUKAMI et.al., 1987). O coágulo obtido parece ter uma pequena quantidade de água não reagida, grandes quantidades de diol e monoálcool fisicamente adsorvidos e absorvidos na estrutura tridimensional e alguma quantidade de resíduo orgânico não hidrolisado quimicamente ligado na estrutura. A maioria dos materiais fisicamente adsorvidos e absorvidos podem ser eliminados facilmente pela secagem a $100^{\circ}C$ em pressão reduzida, ao contrário a maioria dos resíduos orgânicos ligados quimicamente permanecem inalterados nestas condições. A quantidade e forma dos resíduos orgânicos afetam a superfície e estrutura de poros do catalisador final (NIWA et. al., 1986).

FIGURA 5 - PROVÁVEL ESTRUTURA DO COÁGULO



Fonte: MIZUKAMI et. al., 1987

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica envolvendo um precursor, geralmente um alcóxido ou sal inorgânico, que após reações de hidrólise e condensação, conduz à formação de partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares.

O método sol-gel, além de possibilitar a obtenção de novos materiais, permite a combinação de uma fase orgânica na matriz, a qual pode melhorar as propriedades físicas e mecânicas do material obtido. A utilização apenas de reagentes inorgânicos nessas sínteses pode levar, em alguns casos, à obtenção de materiais extremamente porosos com propriedades mecânicas limitadas (KING e LI, 1996).

As características físicas e químicas dos materiais obtidos pelo método sol-gel, como tamanho de partícula, área superficial e propriedades mecânicas, podem ser bem variadas dependendo da temperatura de trabalho, condições de operação e do próprio precursor utilizado. Porém, de um modo geral, pode-se dizer que a rota sol-gel possibilita a obtenção de materiais muito particulados, com área superficial elevada e propriedades mecânicas superiores quando comparada com outras rotas sintéticas (WANG & LIN, 1998).

3.7. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Segundo Schmal (2011), “os efeitos do processo de calcinação são significativos nas mudanças texturais e morfológicas, afetando a área superficial, o volume de poros e a estrutura”.

Segundo um experimento realizado por YU et al (2006) em nanotubos de TiO_2 , verificou-se a relação entre fase cristalina, tamanho do cristalito, morfologia, área superficial específica, estruturas dos poros e atividade catalítica com a temperatura de calcinação. Observando-se então que em temperaturas inferiores a 400°C as amostras não apresentavam atividade catalítica, devido à ausência ou fraca cristalização da fase anatase. Em temperaturas entre 400 e 600°C foi alcançado valores máximos de atividade catalítica, que posteriormente decaiu com temperaturas entre 700 e 900°C , devido a formação da fase rutilo, a sinterização (aglomeração de cristais) e ao crescimento dos cristais de TiO_2 , diminuindo a área superficial específica da superfície e o volume dos poros.

Kim et. al. (2002) analisaram a influência da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais e ópticas em filmes de TiO_2 preparados pelo método sol-gel, verificando que os filmes calcinados em temperatura de 400 a 900°C apresentavam apenas a fase anatase, sendo que a fase rutilo manifestava-se com aproximadamente 1000°C . A diferença de temperatura de transformação de fases deve-se a diferença de concentração do catalisador utilizado.

3.8. CARACTERIZAÇÃO

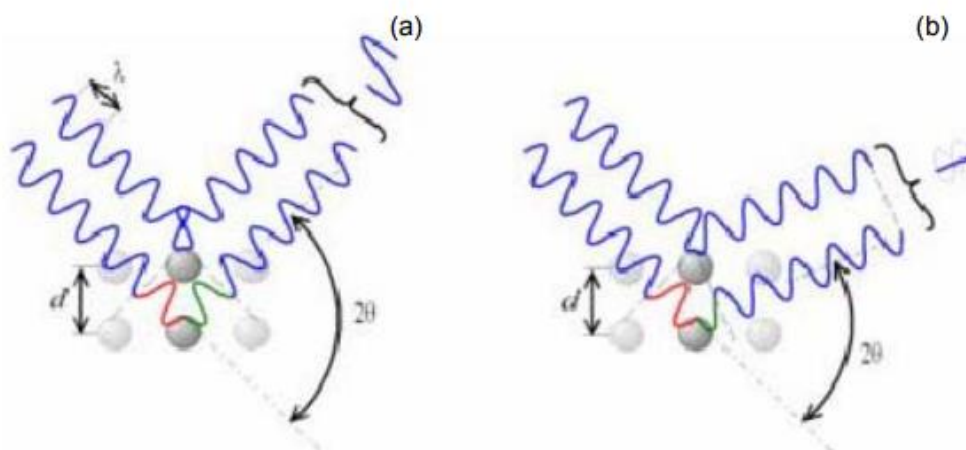
A caracterização pode explicar e prever algumas propriedades dos catalisadores, tais como atividade, seletividade e estabilidade. Podendo desta forma relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com o método empregado em sua preparação. Para isto, é essencial obtermos informações sobre a sua estrutura, caracterizando suas fases ativas.

3.8.1. Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos em 8 de novembro de 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen quando o realizava experimentos com os raios catódicos. Ele deu esse nome por não saber do que se tratava a natureza desses raios, até que mais tarde se descobriu que se tratava de ondas eletromagnéticas.

A difração de um feixe de raios-X por um material cristalino é constituída pelo processo de interferência construtiva causada pela incidência de um feixe de raios-X em direção a um material com estrutura atômica periodicamente arranjada. Essa interferência construtiva ocorre apenas nas direções de espalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg, quando o espalhamento e a radiação incidente possuem o mesmo comprimento de onda.

FIGURA 6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (A) INTERFERÊNCIA CONSTRUTIVA (B) INTERFERÊNCIA DESTRUTIVA



Fonte: Dhanjal, Young & Storer P, 2006

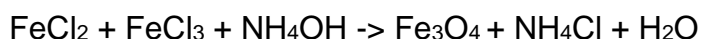
A Lei de Bragg diz que a difração ocorrerá quando a diferença dos caminhos, d , percorridos por dois feixes distintos for um múltiplo do comprimento de onda. A interferência construtiva ocorre quando o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe difratado, θ , satisfaz a lei de Bragg: $\lambda = 2d \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética e d é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada. A medida da direção de

espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades fundamentais de materiais no estado cristalino, bem como das propriedades da unidade celular do cristal e sua simetria. Baseados na descoberta desta técnica sugeriram dois campos de estudo em análise de materiais: mono-cristal e difração do pó.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação do ferrofluido

Com o auxílio de uma balança analítica previamente calibrada, pesou-se aproximadamente 7g de FeCl_2 e 68g de FeCl_3 para então mistura-los com uma solução de NH_4OH , resultando na seguinte reação:



Após o término da reação, colocou-se um ímã de Neodímio na parte externa do fundo do béquer que continha a solução, acelerando a decantação da magnetita (Fe_3O_4). O excesso de NH_4Cl e H_2O foram descartados, e fez-se várias lavagens com água destilada e aquecida à 80°C até a clarificação da água de lavagem.

Em seguida, a magnetita obtida foi solubilizada em uma solução oleica (azeite de oliva), sendo aquecida até 80°C com a utilização de uma manta aquecedora, e agitada por aproximadamente 1 (uma) hora.

4.2. Preparação do fotocatalisador

Na preparação do fotocatalisador duas soluções foram preparadas separadamente. A primeira contendo 24g de álcool etílico, e ferrofluido, no qual a sua massa estava relacionada com a porcentagem de ferro requerido no catalisador, ou seja, para os catalisadores de 2%, 8%, 14% e 20% foram adicionados 0,73g, 2,88g, 5,06g e 7,20g de ferrofluido, respectivamente.

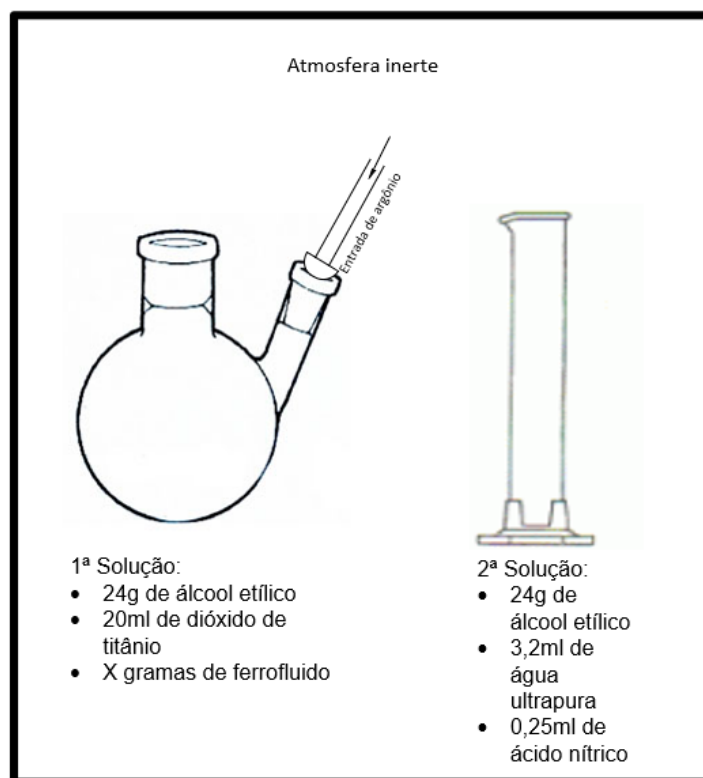
Esta primeira solução foi introduzida em um balão de duas bocas no interior de um saco plástico lacrado, e adicionado 20ml de dióxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$), em atmosfera inerte, produzida com o auxílio de gás argônio.

FIGURA 7 - FOTO DE MATERIAL UTILIZADO PARA PRODUÇÃO DE ATMOSFERA INERTE

Fonte: Autoria Própria

A segunda solução foi preparada com 24 g de álcool etílico, 3,2 ml de água ultrapura e 0,25 ml de ácido nítrico, que foi adicionada no balão da primeira solução gota-a-gota, até a formação de um gel, ou seja, até a hidrólise da solução. Após este procedimento, o gel foi envelhecido por aproximadamente 24h.

FIGURA 8 - ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DE FOTOCATALISADORES



Fonte: Autoria própria

Para a remoção completa dos solventes orgânicos e inorgânicos, após o envelhecimento, secou-se o gel em estufa por aproximadamente 24 h a 100 °C, para posteriormente efetuar-se a secagem total em rotaevaporador por uma hora e meia a 100 °C.

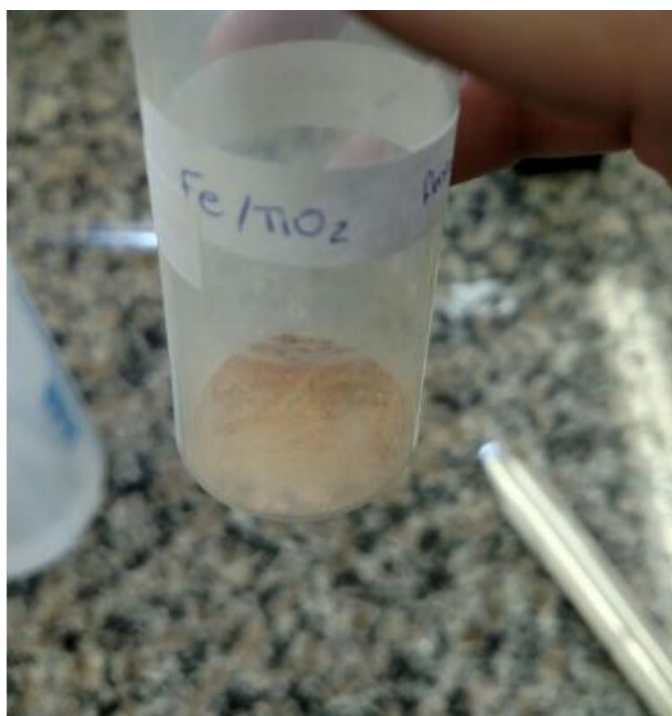
FIGURA 9 - ESQUEMA UTILIZADO PARA EVAPORAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS



Fonte: Autoria Própria

Após a rotaevaporação foram obtidos os catalisadores na forma de pó.

FIGURA 10 - CATALISADORES OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL

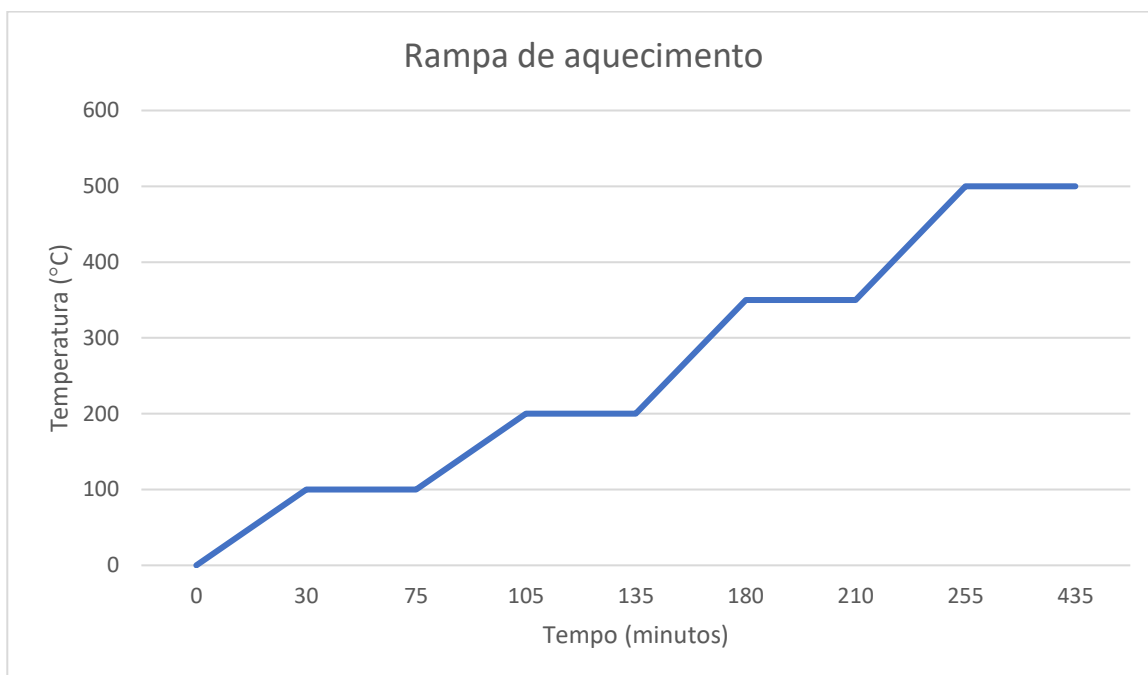


Fonte: Autoria Própria

Sendo posteriormente separado uma parte de cada fotocatalisador para o tratamento térmico (calcinação), em mufla. Para a calcinação, foi utilizado uma rampa de aquecimento, como mostra o Gráfico 1, com 30 minutos de aquecimento e 45

minutos de estabilidade térmica, para as temperaturas de 100, 200 e 350°C. Para a temperatura de 500°C foi estabilizado termicamente por 180 minutos, obtendo-se assim oito fotocatalisadores com quatro concentrações diferentes de Fe sendo quatro deles calcinados e quatro não calcinados.

GRÁFICO 1 - RAMPA DE AQUECIMENTO UTILIZADA NO TRATAMENTO TÉRMICO



Fonte: Autoria própria

4.3. CARACTERIZAÇÃO

Com o fotocatalisador pronto, as caracterizações foram realizadas para uma previsão das propriedades dos catalisadores, por meio dos métodos apresentados a seguir.

4.3.1. Difração de raios X (XRD)

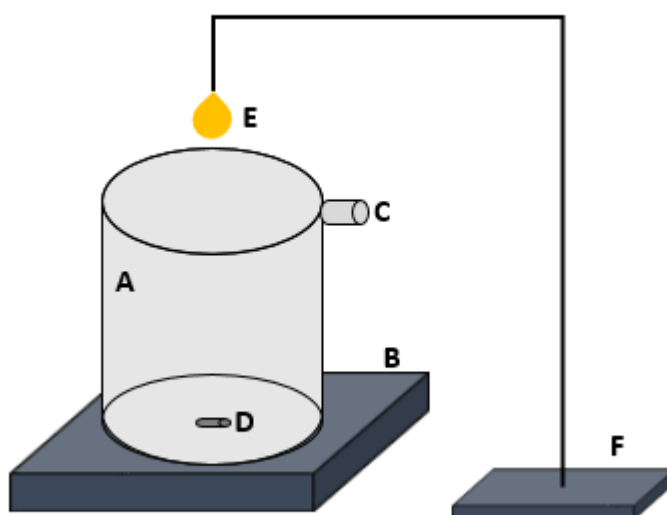
O equipamento utilizado nesta técnica de caracterização foi um difratômetro D8 Advance (Bruker), com θ inicial de 5 e teta θ final de 80, degrau de 0,018 e 0,59 s

por etapa. Os padrões obtidos foram então comparados com os cartões de dados de difração do Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) [22].

4.3.2. Fotocatálise

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em um reator de bancada, conforme apresentado na Figura 13, onde “A” representa o reator batelada, “B” a base para agitação magnética, “C” a saída para liquido de resfriamento, “D” o agitador magnético, “E” a lâmpada para radiação UV e “F” o suporte para a lâmpada.

FIGURA 11 - REATOR BATELADA DE BANCADA



Fonte: Autoria própria

Para os ensaios em batelada utilizou-se 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. Utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W, sem o bulbo protetor. Para realizar a degradação fotocatalítica, preparou-se 250 mL de solução Selênio (IV) de 500 $\mu\text{g/L}$ a partir do padrão. Adicionou-se 50 μL de ácido fórmico concentrado e ajustou-se o pH para 3,3 com NaOH. A massa de catalisador foi alterada em 0,5 e 1,0 g/L. Foram retirados 2 mL de amostra nos tempos 0; 1; 3; 5; 10; 15; 20; 30 ;40 minutos.

As amostras foram centrifugadas a 5000 rpm, em uma centrífuga (Excelsa Baby II 206-R), por 5 minutos. Após este procedimento foi retirado 1 mL do sobrenadante e completado para 10 mL com HCl 10% (v/v).

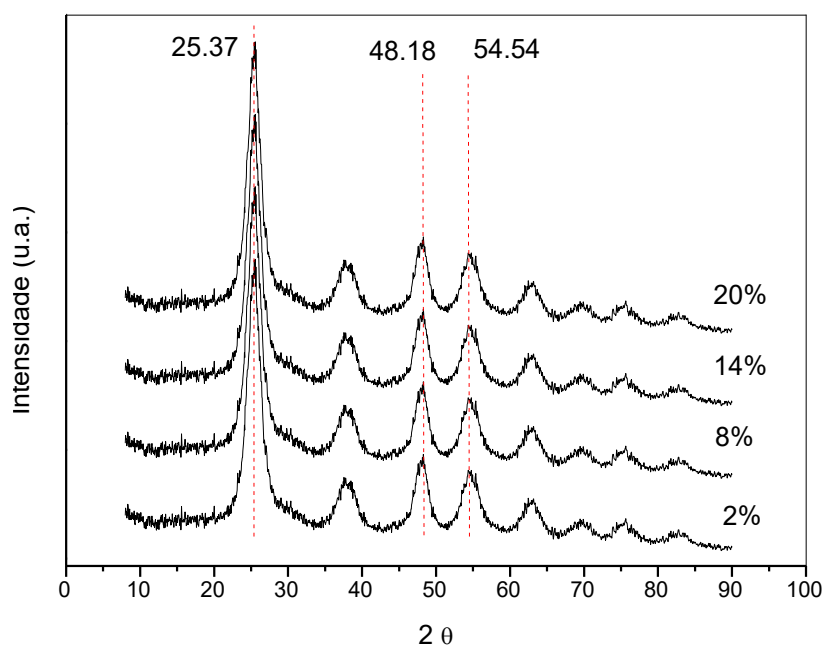
As análises de concentração foram realizadas em um *Espectrômetro de absorção atômica* (SHIMADZU, modelo: 6200).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração de raios-X

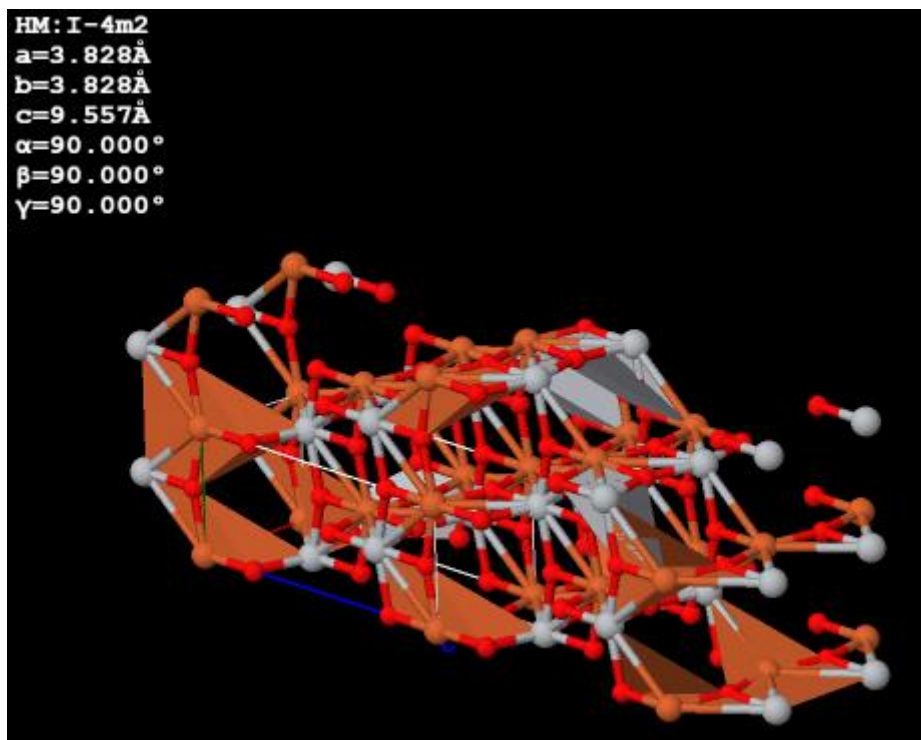
O Gráfico 2, indica os difratogramas obtidos com a difração de raios-X realizada nos catalisadores de 2, 8, 14, 20% Fe/TiO₂ não calcinados, preparados pelo método da mistura química.

GRÁFICO 2 -DRX DOS CATALISADORES NÃO CALCINADOS



Fonte: Autoria própria

O resultado do DRX foi comparado com a base de dados *materialsproject* concluindo que o fotocatalisador é composto por TiFeO₄ e possui uma estrutura cristalina tetragonal como mostrado na Figura 15:

FIGURA 12 - ESTRUTURA CRISTALINA TETRAGONAL DO TiFeO_4 

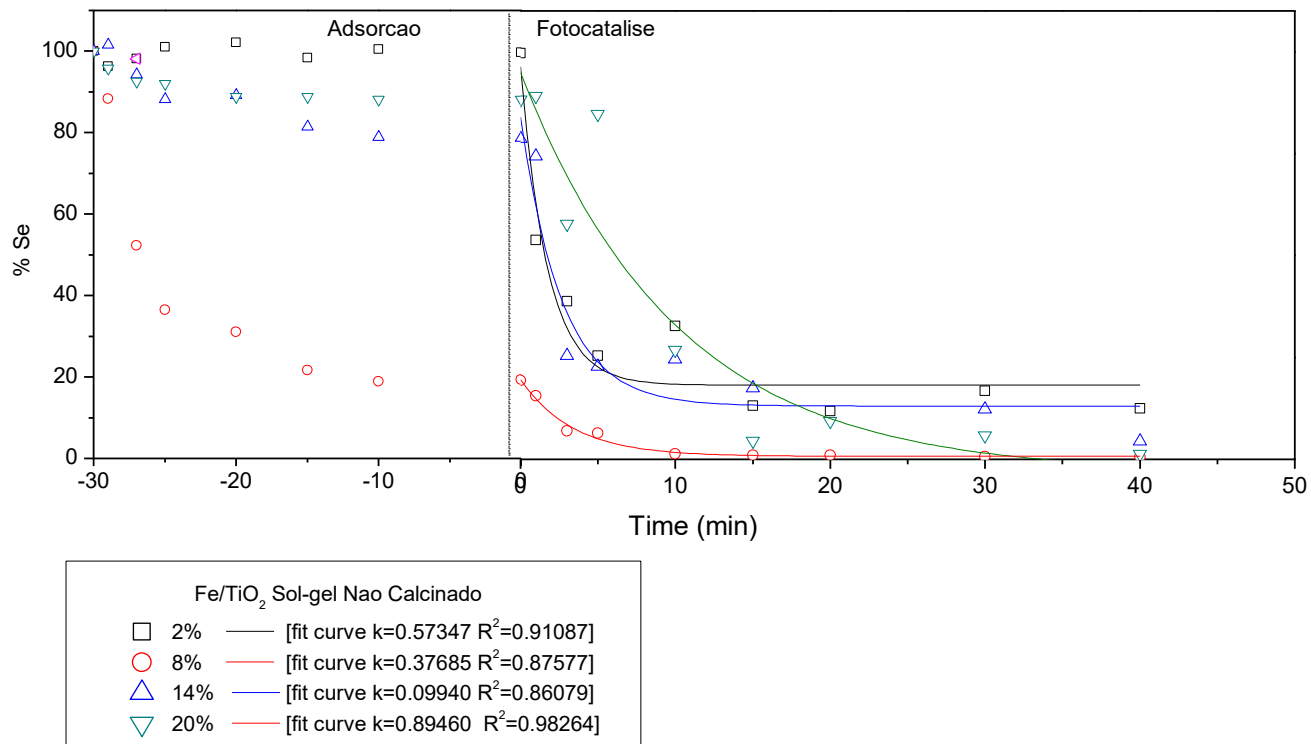
Fonte: *materialsproject*

A estrutura cristalina tetragonal é caracterizada pela forma polimorfa do TiO_2 denominada anatase sendo o polimorfo de maior fotoatividade (Diebold, 2003).

5.2. Adsorção e Testes Fotocatalíticos

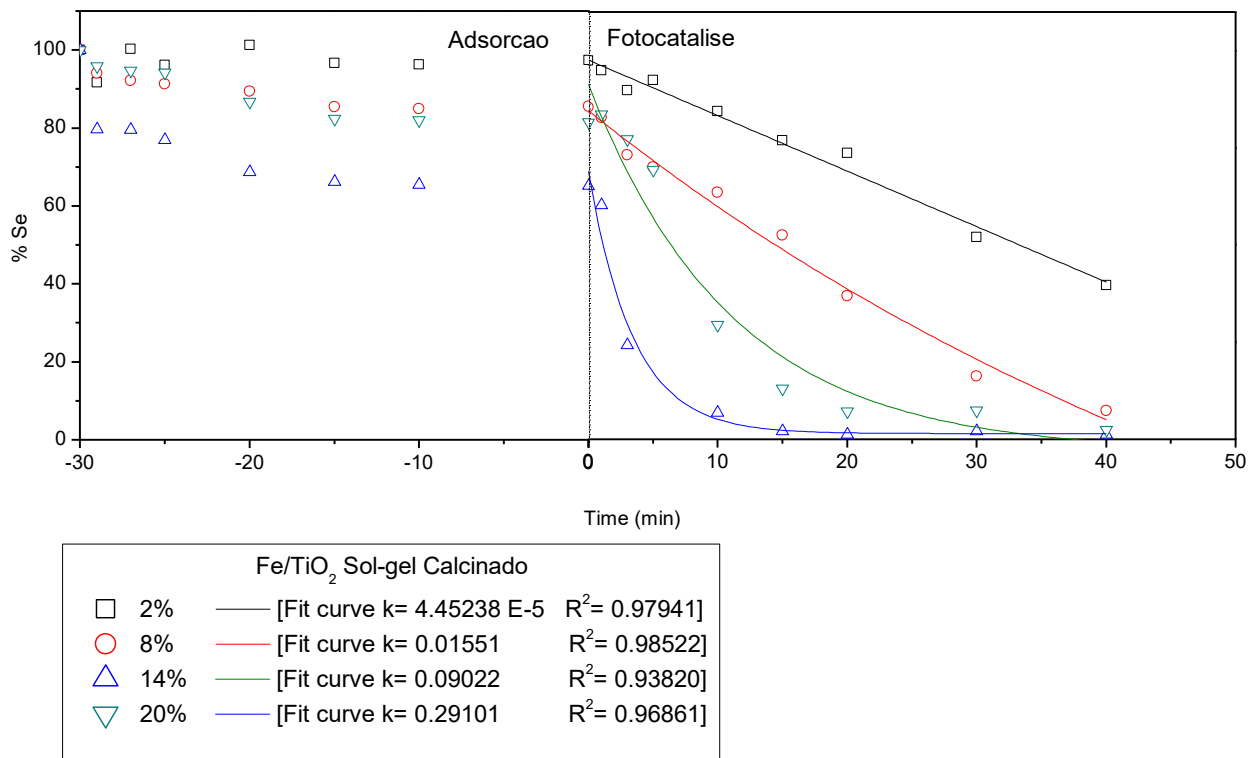
Por meio da fotocatalise, foi obtido a relação entre % de redução de Selênio IV em função do tempo, conforme indica o Gráfico 3, para os catalisadores não calcinados, e o Gráfico 4 para os catalisadores calcinados.

GRÁFICO 3 - FOTOCATÁLISE CATALISADORES NÃO CALCINADOS



Fonte: Autoria própria

GRÁFICO 4 - FOTOCATÁLISE CATALISADORES CALCINADOS



Fonte: Autoria própria

Conforme os resultados apresentados no Gráfico 3, percebe-se que durante o processo de adsorção, o catalisador não calcinado de 8% destacou-se, obtendo uma maior porcentagem de Selênio adsorvida em sua superfície. Este fato, possivelmente pode ser explicado devido a diferenças estruturais do catalisador. Ressaltando também que uma das características do método da mistura química é a alta área superficial dos catalisadores, o que pode ter influenciado na adsorção.

Apesar de esta etapa (adsorção superficial) ter sido rápida, indicando que a difusão externa possivelmente não é a etapa limitante do processo, sua constante de velocidade não foi a maior obtida.

Os outros catalisadores estudados (2, 14 e 20% de Fe) apresentaram baixa adsorção de selênio em sua superfície. Para todos os catalisadores estudados, quando o processo fotocatalítico foi iniciado, uma rápida redução de selênio foi obtida. A redução de selênio foi observada conforme a sequência: 8% (100% em 15min) > 20% (100% em 40 min) > 14% (~98% em 40 min) > 2% (95% em 40 min). Observa-se que o Fe agiu como promotor, indicando que o catalisador é eficiente. Percebe-se que os catalisadores Comparando com o trabalho realizado por Nguyen et al. (2005), os catalisadores preparados no presente trabalho apresentam ótimos resultados, já que no trabalho comparativo foi observado uma redução total de selênio [utilizando: TiO_2 P25 degussa, $1,5\text{gL}^{-1}$, adsorção de 20 min, ácido fórmico e pH 3,5 e concentração de selênio de 20mg L^{-1}] em aproximadamente 180 min.

Um dos motivos pelos quais os catalisadores não calcinados de 2, 8 e 14% possuem uma constante de velocidade mais baixa do que a esperada, pode ser explicada pela insuficiência do promotor (ferro), que auxilia no processo fotocatalítico.

O catalisador não calcinado de 20% apresenta uma taxa de adsorção mais baixa, porém, sua constante de velocidade foi a mais alta quando comparada com todos os catalisadores preparados.

Os resultados obtidos para os catalisadores calcinados (Gráfico 4), também indicaram catalisadores eficientes, contudo com um outro tipo de comportamento. Observou-se um comportamento mais linear, se comparado com os não calcinados. A adsorção do Se na superfície do catalisador 8% Fe- TiO_2 calcinado, decresceu acentuadamente, de aproximadamente 80% para 20%, devido a mudança de estrutura após o tratamento térmico.

Neste contexto, os catalisadores calcinados perderam suas propriedades magnéticas após o tratamento térmico, o que segundo Oliveira, Fabris & Pereira,

2013, pode acontecer com alguns óxidos de ferro com temperaturas acima de 200°C, dependendo de sua estrutura química.

6. CONCLUSÃO

A síntese do catalisador magnético Fe-TiO₂ com diferentes cargas metálicas nominais (2, 8, 14 e 20%), pelo método da mistura química sol-gel, foi eficiente. Os catalisadores não calcinados mantiveram as propriedades magnéticas. Por outro lado, após a calcinação, perdeu-se estas propriedades. Este fato é descrito na literatura, como Oliveira, Fabris & Pereira, 2013, no qual diz que óxidos de ferro podem perder suas propriedades magnéticas a partir de 200°C dependendo de sua estrutura.

A aplicação dos catalisadores no âmbito ambiental, ou seja, na redução do selênio via fotocatalise heterogênea foi realizada. Todos os catalisadores foram ativos cataliticamente. Os catalisadores que tiveram um melhor desempenho foram 8% FeTiO₂ não calcinado (redução total do selênio em aproximadamente 10 minutos) e 14% FeTiO₂ calcinado (redução total do selênio em aproximadamente 20 minutos). Neste sentido, pode-se dizer que há uma influência significativa na % da carga metálica e tratamento térmico, no desempenho dos catalisadores.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. R. F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil: aplicação de TiO₂ nanoestruturado dopado com metais de transição.** Tese (Mestrado) – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.
- AGUADO, M. A; ANDERSON, M. A; HILL JR, C. G. Influence of light intensity and membrane properties on the photocatalytic degradation of formic acid over TiO₂ ceramic membranes, **Journal of molecular catalysis**, p.165-178, nov. 1993.
- AHMANN, F. da S. **Degradação fotocatalítica de NH₃ em manta de poliéster com carvão ativado nanoestruturada com TiO₂.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.
- ADAMEK, E.; BARAN, W.; ZIEMIANSKA, J.; SOBCZAK, A.; The Comparison of Photocatalytic Degradation and Decolorization Process of Dyeing Effluents. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 1-11, 2013.
- AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRIS, H.; NADEEM, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based on photocatalysts: a comparative overview, **RSC advances**, v. 4, n. 70, p. 37003, 2014.
- ALALM, M. G; TAWFIL, A; OOKAWARA, S. Solar photocatalytic degradation of phenol by TiO₂/AC prepared by temperature impregnation method, **Journal Taylor & Francis**, 2014.
- ÁLVAREZ, P. M.; JARAMILLO, J.; LÓPEZ-PIÑERO, F.; PLUCINSKI, P. K. Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water, **Applied Catalysis B: Environmental**, 2010.
- BRADLEY, D. C; MEHROTRA, R. C; GAUR, D. P. Metal Alkoxides, **Academic Press**, London, 1978.
- BRINKER, C.J; SCHERER, G.W. **Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, San Diego, 1990.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases, **Journal Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723–1732, 1940.

CICCOTTI, L. **Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatalise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes.** Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2014.

COLPINI, L. M. S.; ALVES, H. J.; DOS SANTOS, O. A. A.; COSTA, C. M. M. Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalyst obtained by the sol-gel method, **Dyes and Pigments**, 2008.

CORNELL, R. M; SCHWERTMANN, U. The iron oxide: structure, properties, reaction, occurrence and uses, **Wiley- VCH**, Weinheim, 1996.

DHANJAL, Sanjiv K.; YOUNG, L.; STORER, P. Automatic control of cement quality using on-line XRD. In: **Cement Industry Technical Conference, 2006. Conference Record. IEEE.** IEEE, 2006. p. 17 pp.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DUPON, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: Uma história de sucesso, **Revista Química Nova**, vol. 25, p.12-13, 2002.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatalise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, 2005.

FIGLIOLINI, M; DOS SANTOS, E. P; SCHMACHTENBERG, N. **Fotocatalise em processos de produção têxtil: aplicação de TiO₂ nanoestruturado dopado com metais de transição.** Tese (Mestrado) – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.

FRANCISQUINI, E; SCHOENMAKER, J; SOUZA, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações, **Química Supramolecular e Nanotecnologia**, 1 ed, São Paulo, Atheneu, p. 269-288, 2014.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocatalisis heterogênea: estado del arte**, Buenos Aires, 2001.

GAYA, U. I; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, **Journal of Photochemistry and Photobiology**, 2008.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; MITTAL, A.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SIKARWAR, S. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions, **Journal Materials Science & Engineering: C**, 2012.

HE, Q.; et al. A novel biomaterial – Fe₃O₄:TiO₂ Core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity, **Revista Optical Materials**, 2008.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, **Revista Catalysis Today**, 1999.

HIRATSUKA, R. S; SANTILLI, C. V; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química, **Química nova**, p. 171-180, 1995.

KHASHMAN, O. A.; BISHARAT, G. I. Photocatalytic degradation of phenol using Fe-TiO₂ by different illumination sources, **International Journal of Chemistry**, 2010.

KING, T.A; LI, X. Spectroscopic studies of sol-gel-derived organically modified Silicates, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.204, pp.235, 1996.

JEONG, U.; TENG, X.; WANG, Y.; YANG, H.; XIA, Y. Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications, **Revista Advanced Materials**, p.33-60, 2007.

JIANG L; WANG Y; FENG C. Application of photocatalytic technology in environmental safety. In: **International Symposium on Safety Science and Technology**, 2012.

KIM, D. J.; HAHN, S. H.; OH, S. H.; KIM, E. J. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating, **Revista Materials Letters**, 2002.

MIZUKAMI, F.; NIWA, S.; TOBA, M.; TSUCHIYA, T.; SHIMIZU, K.; IMAI, S.; IMAMURA, J. Preparation and Properties of the Catalysts by a Chemical Mixing Procedure. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 31, p. 45-54, 1987.

NAGATANI, T. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system, **Scanning Microscopy**, v.11, 901-909, 1987.

NASCIMENTO, U. M. **Preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocatalisador magnético (Fe₃O₄/TiO₂) na degradação de um poluente modelo: acid blue 9**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2013.

NIWA, S. I.; MIZUKAMI, F.; ISOYAMA, S.; TSUCHIYA, T.; SHIMIZU, K.; IMAI, S.; IMAMURA, J. Partial hydrogenation of Benzene with Ruthenium Catalysts Prepared by a Chemical Mixing Procedure: Preparation and Properties of Catalysts, **J. Chem. Tech. Biotchnol**, v.36, p.236-246, 1986.

NOGUEIRA, R. F. P; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Revista Química Nova**, 1998.

OLIVEIRA, L.; FABRIS, J.; PEREIRA, M. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão, **Revista Química Nova**, vol. 36, p.123-130, 2013.

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

REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007

RIDI, F; BONINI, M; BAGLIONI, P. Magneto-responsive nanocomposites: Preparation and Integration of magnetic nanoparticles into films, capsules, and gels, **Journal Advances in Colloid and Interface Science**, 2013.

RIZZO, A.; MILLIOLI, V.; LEMOS, J. L. S.; VALDMAN, E.; DOS SANTOS, R. L. Série Tecnologia Ambiental - Processos Biológicos de Remoção de Selênio de Efluentes. Rio de Janeiro, 2007.

RODRIGUES, M. B. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

SABATE, J.; ANDERSON, M. A.; KIKKAWA, H.; EDWARDS, M.; HILL JR, C. G.A kinetic study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO₂ membranes supported on glass, **Journal of Catalysis**, p.167-177, 1991.

SANTOS, V. C.; KONDO, M. M. Imobilização de TiO₂ em concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol, **Química Nova**, Vol.29, 251-255, 2006.

SARKAR, S; CHAKRABORTY, S; BHATTACHARJEE, C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR), **Journal Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2015.
SCHERER, C; FIGUEIREDO NETO, A. M. Ferrofluids: properties and application, **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, 2005.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**, Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2011.

SENA, M. C. Estudo da degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea TiO₂/O₂/UV, 2016.

SHAWABKEH, R. A; KHASHMAN, O. A; BISHARAT, G. I. Photocatalytic degradation of phenol using Fe-TiO₂ by different illumination sources, **International Journal of Chemistry**, v. 2, 2010.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. Dissertação (Pós-Graduação) – Universidade de São Paulo, 2007.

SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

TAN, Timothy TY; BEYDOUN, Donia; AMAL, Rose. Photocatalytic reduction of Se (VI) in aqueous solutions in UV/TiO₂ system: importance of optimum ratio of reactants on TiO₂ surface. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 202, n. 1-2, p. 73-85, 2003.

TANAKA, K; ABE, K; HISANAGA, T. Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation, **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, p.85-87, 1996.

TIBURTIUS, E. R. L; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados, **Revista Química Nova**, v.27, p.441-446, 2004.

URIO, M. B.; ALVES, H. J.; LENZI, G. G.; MENECHINI NETO, R.; COLPINI, L. M. S. Caracterização e aplicação de Fe/TiO₂ obtido pelo método sol-gel na descoloração de soluções de azocorantes reativos têxteis. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; KANG, L.; WANG, X.; GAO, R. Magnetic (γ-Fe₂O₃SiO₂)_nTiO₂ functional hybrid nanoparticles with activated photocatalytic ability, **Journal Physical Chemistry**, v.113, p.4008-4011, 2009.

WANG, X. H.; LI, J. G.; KAMIYAMA, H.; MORIYOSHI, Y.; ISHIGAKI, T. Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron (III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation, **Journal Physical Chemistry**, v.110, p.6804-6809, 2006.

WANG, Z. M; LIN, Y. S. Sol-Gel Synthesis of Pure and Copper Oxide Coated Mesoporous Alumina Granular Particles, **Journal of Catalysis**, v.174, pp.43, 1998.

YAMASHITA, H.; HARADA, M.; MISAKA, J.; TAKEUCHI, M.; NEPPOLIAN, B.; ANPO, M. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysis: Fe ion-implanted TiO₂, **Journal Catalysis Today**, v. 84, p.191-196, 2003.

YANG, X.; CAO, C.; ERICKSON, L.; HOHN, K.; MAGHIRANG, R.; KLABUNDE, K. Photo-catalytic degradation of rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO₂ under visible-light irradiation, **Journal Applied Catalysis B: Environmental**, v.91, p.657-662, 2009.

YU, J.; YU, H.; CHENG, B.; TRAPALIS, C. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.249, p.135-142, 2006.