

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MARIA EDUARDA KOUNARIS FUZIKI**

**APLICAÇÃO DE CATALISADOR *CORE-SHELL* À REDUÇÃO**  
**FOTOCATALÍTICA DE SELÊNIO**

**DISSERTAÇÃO**

**PONTA GROSSA**

**2019**

**MARIA EDUARDA KOUNARIS FUZIKI**

**APLICAÇÃO DE CATALISADOR *CORE-SHELL* À REDUÇÃO  
FOTOCATALÍTICA DE SELÊNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Giane Gonçalves Lenzi

**PONTA GROSSA**

**2019**

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca  
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa  
n.69/19

F996 Fuziki, Maria Eduarda Kounaris

Aplicação de catalisador *core-shell* à redução fotocatalítica de selênio / Maria  
Eduarda Kounaris Fuziki, 2019.  
123 f.; il. 30 cm.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Giane Gonçalves Lenzi

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta  
Grossa, 2019.

1. Oxidação. 2. Metais - Toxicologia. 3. Materiais nanoestruturados. 4.  
Catalisadores. 5. Selênio. I. Lenzi, Giane Gonçalves. II. Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná. III. Título.

CDD 660.2

Elson Heraldo Ribeiro Junior. CRB-9/1413. 29/09/2019.



Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Ponta Grossa  
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**



## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Título de Dissertação **Nº05/2019**

### **APLICAÇÃO DE CATALISADOR CORE-SHELL À REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE SELÊNIO**

por

**Maria Eduarda Kounaris Fuziki**

Esta dissertação foi apresentada às 09 horas do dia **30 de julho de 2019** como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, com área de concentração em Desenvolvimento de Processos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Fabio Souza Toniolo (UFRJ)

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann (UTFPR)

Profª Drª Giane Gonçalves Lenzi  
(UTFPR) - *Orientador*

Profª Drª Erica Roberta Lovo da Rocha  
Watanabe (UTFPR)  
Coordenadora do PPGEQ

A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NO DEPARTAMENTO DE  
REGISTROS ACADÊMICOS DA UTFPR - CÂMPUS PONTA GROSSA

Dedico este trabalho à minha avó,  
Maria, por todo amor e carinho. Não teria  
chegado até aqui sem você.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me concedido a oportunidade da existência e por me guiar amorosamente pelos caminhos da vida.

À minha família, pelo amor e apoio: aos meus irmãos, Ana Júlia e Cassiano, agradeço a companhia de todas as horas; à minha mãe, Rita, agradeço a força, dedicação e sabedoria que me sustentam sempre; ao meu pai, Eduardo, e à minha avó, Maria, agradeço pelo muito que contribuíram em minha jornada. Sei que esse amor sempre vai me acompanhar.

À minha dedicada orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Giane Gonçalves Lenzi, pela generosidade em compartilhar seu conhecimento comigo, por todo auxílio e apoio, por seu carinho e amizade, enfim, por ser um grande exemplo para mim.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Brackmann, por todos os ensinamentos e sugestões, que, com certeza, me fizeram chegar mais longe.

Aos meus colegas de laboratório Lariana, Michel, Eduardo e Luana, pela amizade e ajuda em todos os momentos.

Ao Professores que por diversas vezes me auxiliaram neste trabalho, Prof. Dr. Marcos André Bechlin, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniele Toniolo Dias e Prof. Dr. Matheus Pereira Postigo.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo suporte financeiro e por me proporcionar a oportunidade de realizar este trabalho.

Aos membros da banca avaliadora, Prof. Dr. Fabio Souza Toniolo (UFRJ) e Prof. Dr. Rodrigo Brackmann (UTFPR), por todas as contribuições feitas para este trabalho.

Enfim, a todos que de algum modo contribuíram para realização do presente trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

FUZIKI, Maria Eduarda Kounaris. **Aplicação de catalisador *core-shell* à redução fotocatalítica de selênio**. 2019. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

Neste trabalho, foi realizada a síntese de fotocatalisadores *core-shell*  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel, seguida de sua caracterização e aplicação à redução fotocatalítica de  $\text{Se(IV)}$ . Para orientar tanto a síntese dos catalisadores como a realização dos testes fotocatalíticos, utilizou-se um planejamento experimental composto central do tipo rotacional. Os fatores estudados foram: temperatura de calcinação, concentrações (% v/v) de isopropóxido de titânio em etanol utilizado na síntese do catalisador e pH da solução durante o teste fotocatalítico. As técnicas empregadas para caracterizar os fotocatalisadores foram: medida de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , espectroscopia fotoacústica (PAS), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) e ponto de carga zero (PCZ). Os resultados indicaram que os fatores mais significativos para remoção fotocatalítica do  $\text{Se(IV)}$  são a temperatura de calcinação do fotocatalisador e o pH da solução. As melhores condições para aumentar a remoção de selênio em 2 minutos de fotocatalise consistem no emprego de temperaturas mais baixas (próximo a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) para calcinação e pH próximo de 3,5. O percentual de isopropóxido em etanol usado na síntese apresentou pouca influência tanto na fotorredução do selênio como nas propriedades dos catalisadores. A temperatura de calcinação também afetou significativamente a área superficial específica, *bandgap* e a estrutura dos fotocatalisadores.

**Palavras-chave:** Processo oxidativo avançado. Metais potencialmente tóxicos. *Core-shell*. Catalisador sol-gel.

## ABSTRACT

FUZIKI, Maria Eduarda Kounaris. **Core-shell catalyst applied in the photocatalytic reduction of selenium**. 2019. 123 p. Thesis (Master's Degree in Chemical Engineering) - Federal University of Technology, Ponta Grossa, 2019.

In the present work, the synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  *core-shell* photocatalysts was performed by the sol-gel method, followed by their characterization and application to the Se (IV) photocatalytic reduction. To guide both catalyst synthesis and photocatalytic experiments, a central composite design was applied. The considered factors were: calcination temperature, titanium isopropoxide concentration (% v/v) in ethanol used in catalyst synthesis and pH of the solution used in the photocatalytic test. The techniques applied for the photocatalysts characterization were:  $\text{N}_2$  adsorption-desorption measurement, photoacoustic spectroscopy (PAS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and point of zero charge (PZC) determination. The results indicated that the most significant factors for photocatalytic removal of Se (IV) were the calcination temperature and the pH of the solution. The best conditions for increasing selenium removal within 2 minutes of photocatalysis are lower calcination temperatures (around 300 °C) and pH around 3.5. The percentage of isopropoxide in ethanol used in the synthesis had little influence on both selenium photoreduction and catalyst properties. The calcination temperature also significantly affected the specific surface areas, bandgap and structure of the photocatalysts.

**Keywords:** Advanced oxidation processes. Potentially toxic metals. *Core-shell*. Sol-gel catalyst.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Respresentação da molécula de selenometionina .....	17
Figura 2 - Íons selenito (a) e senelato (b). .....	18
Figura 3- Esquema representativo do mecanismo da fotocatalise considerando-se dióxido de titânio como fotocatalisador.....	19
Figura 4 - Células unitárias do TiO <sub>2</sub> nas formas rutilo (a), anatase (b) e bruquite.....	23
Figura 5 - Representações das estruturas rutilo (a), anatase (b) e bruquita (c). Os átomos de titânio estão representados em branco e os átomos de oxigênio em vermelho. ....	24
Figura 6 - Esquema representativo das reações envolvidas no método de Pechini.....	31
Figura 7 - Representação da estrutura em espinélio (HOUSHIAR et al., 2014).....	32
Figura 8 - Representação de um planejamento composto central de três fatores. Os pontos cúbicos estão indicados em preto, os pontos axiais em vermelho e o ponto central em branco. ....	36
Figura 9 - Representação gráfica dos dois planejamentos experimentais, de dois fatores (à esquerda) e de três fatores (à direita).....	40
Figura 10 - Programa de aquecimento usado para calcinar resina polimérica (precursora da ferrita CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) obtida pelo método de Pechini adaptado.....	42
Figura 11 - Programa de aquecimento para calcinação dos catalisadores conforme planejamento experimental.....	43
Figura 12- Diagrama representativo dos nove catalisadores caracterizados em função da temperatura de calcinação e do percentual de isopropóxido de titânio (v/v) empregados na síntese. ....	49
Figura 13- Fotos da (a) ferrita de cobalto e do (b) dióxido de titânio, puros. ....	50
Figura 14 - Imagens obtidas por MEV de partículas de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (400°C) com diferentes ampliações: (a)50x, (b) 200x, (c) 500x e (d) 1000x. ....	51
Figura 15- Partículas com a mesma temperatura de calcinação (500°C) e diferentes volumes de isopropóxido: (a) 5%, (b) 12,5% e (c) 20% (ampliação de 5000x) .....	52
Figura 16- Partículas com o mesmo volume de isopropóxido (12,5%) e diferentes temperaturas de calcinação: (a) 300°C, (b) 500°C e (c) 700°C. (ampliação de 5000x).....	52
Figura 17 - Espectro do mapeamento da superfície do material <i>core</i> (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) puro por EDS.....	53
Figura 18 - Espectro do mapeamento da superfície do fotocatalisador(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> , 5%, 500°C) por EDS. ....	53

Figura 19 - Espectro do mapeamento da superfície do fotocatalisador( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ , 12,5%, 500°C) por EDS. ....	54
Figura 20 - Espectro do mapeamento da superfície do fotocatalisador( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ , 20%, 500°C) por EDS. ....	54
Figura 21 - Mapeamento da concentração elementar superficial de amostra de fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ (12,5% e 500°C) por EDS.....	55
Figura 22- Difractogramas da (a) ferrita de cobalto e de catalisadores $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ (b-j) produzidos a partir de soluções com diferentes percentuais de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados em diferentes temperaturas. ....	57
Figura 23- Difractogramas da ferrita de cobalto (d) e de catalisadores $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ (a-b) produzidos a partir de soluções com diferentes percentuais de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados a 500°C. ....	58
Figura 24- Difractogramas de catalisadores $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ produzidos a partir de solução com 12,5% de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados em diferentes temperaturas. ....	59
Figura 25 - Percentual de anatase e de rutilo nas amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ .....	61
Figura 26 - Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: Área Superficial Específica, 11 ensaios, MQ erro puro=6,333333. ....	64
Figura 27 - Superfície de resposta para área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) .....	65
Figura 28 - Gráfico de Valores Previsto e Observados do Modelo da Área Superficial.....	67
Figura 29 - Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: PCZ, 11 ensaios, MQ erro puro=0,0401333 .....	67
Figura 30- Comparação dos espectros de absorção normalizados .....	68
Figura 31- Espectro de absorção normalizado para amostra C5. ....	69
Figura 32 - Espectro de absorção normalizado para amostras C6 e C11. ....	69
Figura 33- Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: <i>Band gap</i> , 9 ensaios, MQ resíduos=0,012365. ....	71
Figura 34 - Superfície de resposta para <i>band gap</i> .....	72
Figura 35 - Valores observados <i>versus</i> valores previstos para <i>band gap</i> . ....	73
Figura 36 - Valores observados <i>versus</i> valores previstos para <i>band gap</i> (modelo modificado).....	74
Figura 37 - Comparação do sinal fotoacústico das nove amostras.....	75
Figura 38 - Comparação do sinal fotoacústico de amostras calcinadas a 500°C. ....	76

Figura 39- Comparação do sinal fotoacústico de amostras produzidas utilizando-se solução com 12,5% (v/v) de isopropóxido de titânio. ....	76
Figura 40- Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo, com 60 min de adsorção no escuro seguido de 60 min de fotocatalise. Fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ produzido com solução de 12,5% de isopropóxido de titânio e calcinado a $500^\circ\text{C}$ . Concentração de catalisador= $0,1\text{g.L}^{-1}$ , $\text{pH}=3,5$ .....	79
Figura 41- Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo por fotólise. ....	80
Figura 42 - Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo (a) e em 2 minutos de fotocatalise (b). Catalisador sintetizado empregando-se solução com 12,5% (v/v) de isopropóxido em etanol; Concentração de fotocatalisador = $0,1\text{g.L}^{-1}$ ; $\text{pH}$ da solução de Se(IV) = 3,5.....	81
Figura 43- Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo (a) e em 2 minutos de fotocatalise (b). Catalisador calcinado a $500^\circ\text{C}$ ; Concentração de fotocatalisador = $0,1\text{g.L}^{-1}$ ; $\text{pH}$ da solução de Se(IV) = 3,5. ....	81
Figura 44- Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo (a) e em 2 minutos de fotocatalise (b) em diferentes $\text{pH}$ 's. Catalisador sintetizado empregando-se solução com 12,5% (v/v) de isopropóxido em etanol e calcinado a $500^\circ\text{C}$ ; Concentração de fotocatalisador = $0,1\text{g.L}^{-1}$ .....	82
Figura 45 - Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: Remoção (%) após 2 min de fotocatalise, 19 ensaios, MQ erro puro= $14,883$ . ....	84
Figura 46 - Superfície de resposta para remoção (%) de selênio após 2 minutos de fotocatalise em função de temperatura de calcinação e do % de isopropóxido de titânio; $\text{pH}=0$ ; MQ do Erro Puro= $14,77413$ .....	86
Figura 47 - Superfície de resposta para remoção (%) de selênio após 2 minutos de fotocatalise em função do % de isopropóxido em etanol usado na síntese e o $\text{pH}$ da solução usada no teste de fotocatalise; $T=0$ ; MQ do Erro Puro= $14,77413$ .....	87
Figura 48 - Superfície de resposta para remoção (%) de selênio após 2 minutos de fotocatalise em função do $\text{pH}$ da solução usada na fotocatalise e da temperatura de calcinação ( $^\circ\text{C}$ ); % Isop.=0; MQ do Erro Puro= $14,77413$ .....	88
Figura 49 - Comparação entre valores observados experimentalmente <i>versus</i> valores previstos pelo modelo para remoção de Se(IV) após 2 minutos de exposição à radiação.....	90
Figura 50- Gráfico de valores observados e previstos em função da temperatura. ....	91
Figura 51 - Gráfico que representa a contribuição de cada ensaio para a soma quadrática de falta de ajuste. ....	92
Figura 52 - Concentração de Se(IV) ao longo de cinco ciclos de fotocatalise.....	93
Figura 53 - Remoção de Se(IV) por fotocatalise após 10 minutos de irradiação em cada ciclo. ....	94
Figura 54 - Separação magnética de partículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ em água por ação de um imã. ....	94

Figura 55 - Separação magnética de partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recobertas com  $\text{TiO}_2$  dispersas em água por ação de um ímã. Catalisador C10 (12,5% de Isop. e calcinação a  $700^\circ\text{C}$ ). .....95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de referência para ingestão de selênio. ....	16
Tabela 2 - Fatores e Níveis do Planejamento Experimental de Dois Fatores .....	37
Tabela 3 - Matriz de Planejamento para Dois Fatores.....	38
Tabela 4- Fatores e Níveis do Planejamento Experimental de Três Fatores .....	38
Tabela 5 -Matriz de planejamento para três fatores. ....	39
Tabela 6 - Fotocatalisadores sintetizados. ....	40
Tabela 7 - Tamanho médio dos cristalitos para diferentes fases calculado a partir da equação de Scherrer.....	59
Tabela 8 - Efeitos estimados para o tamanho médio dos cristalitos de ferrita de cobalto.....	60
Tabela 9 - Efeitos estimados para o tamanho médio dos cristalitos de anatase. ....	60
Tabela 10 - Efeitos estimados para percentual de anatase nos fotocatalisadores.....	62
Tabela 11 - Valores de área superficial específica e ponto de carga zero para cada catalisador.....	62
Tabela 12 - Efeitos estimados para área superficial específica. ....	63
Tabela 13 -Coeficientes do modelo quadrático ajustado para área superficial específica. ....	64
Tabela 14 - ANOVA Área Superficial Específica.....	66
Tabela 15- Valores de <i>band gap</i> determinados para os nove catalisadores pelo método linear. ....	70
Tabela 16- Efeitos estimados para <i>band gap</i> .....	71
Tabela 17- ANOVA para <i>band gap</i> .....	73
Tabela 18 - Resultados de remoção de Se(IV) para 19 ensaios em diferentes condições. Remoção (%) após 30 min de adsorção no escuro e após 2 minutos de iluminação.....	78
Tabela 19 - Efeitos estimados para remoção de selênio após 2 minutos de fotocátalise. ....	85
Tabela 20- Coeficientes do modelo para remoção de selênio após 2 minutos de fotocátalise. ....	89
Tabela 21 - Tabela ANOVA para remoção de selênio após 2 minutos de fotocátalise .....	89

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1 SELÊNIO .....	16
3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	18
3.2.1 Fotocatálise Heterogênea do Selênio .....	20
3.2.2 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) como Fotocatalisador .....	23
3.3 CATALISADORES <i>CORE-SHELL</i> .....	27
3.4 SÍNTESE DE CATALISADORES .....	29
3.5 FERRITAS .....	31
3.5.1 Ferrita de Cobalto.....	33
3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	34
<b>4 METODOLOGIA .....</b>	<b>37</b>
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES.....	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	43
4.3.1 Difractometria de Raios X (DRX) .....	43
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) .....	45
4.3.3 Medidas de Adsorção-Dessorção de N <sub>2</sub> e Método de Brunauer, Emmet e Teller ou Método BET .....	45
4.3.4 Experimento dos 11 Pontos.....	46
4.3.5 Espectroscopia Fotoacústica .....	46
4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS .....	47
4.4.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (EAA-GH).....	48

<b>5 RESULTADOS .....</b>	<b>49</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	49
5.1.1 Difractometria de Raios X .....	55
5.1.2 Área Superficial e Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	62
5.1.3 Espectroscopia Fotoacústica .....	68
5.2 TESTES DE FOTOCATÁLISE.....	77
5.2.1 Curvas de Remoção de Se(IV): Efeito da Temperatura de Calcinação, Percentual (v/v) de Isopropóxido de Titânio e pH da Solução.....	80
5.2.2 Análise dos Efeitos e Superfície de Resposta para Remoção de Se(IV) após 2 Minutos de Fotocatálise.....	83
5.2.3 Teste de Reuso .....	93
5.3 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA .....	94
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE A - Espectros de EDS.....</b>	<b>109</b>
<b>APÊNDICE B - Gráficos pH Inicial Versus pH Final (Experimento dos 11 Pontos).....</b>	<b>115</b>
<b>APÊNDICE C - Espectros de Absorção (Espectroscopia Fotoacústica) .....</b>	<b>121</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O selênio é um nutriente essencial para a saúde humana desde que consumido em quantidades adequadas. Se ingerido em altas concentrações, porém, pode ser tóxico, acarretando problemas no sistema nervoso, perda de cabelo e unhas, irritação e fadiga. Esse fato justifica a preocupação com relação ao aumento de sua concentração no solo e na água decorrente de atividades humanas, tais como queima de carvão, mineração e agricultura. Tal situação é ainda agravada pela bioacumulação desse elemento nas cadeias alimentares.

Nesse contexto, tecnologias de tratamento de água, como os processos oxidativos avançados e, em particular a fotocatalise heterogênea, recebem mais importância. A fotocatalise faz uso de pares de elétrons e lacunas, que se formam na superfície do fotocatalisador quando este é exposto à radiação luminosa, para reduzir ou oxidar espécies contaminantes presentes no meio reacional. Estudos mostram que esse processo pode ser utilizado para reduzir as formas inorgânicas do selênio, Se(IV) e Se(VI), à sua forma elementar. Entretanto, ainda há muito a ser explorado no que diz respeito à aplicação da fotocatalise heterogênea à redução do selênio, principalmente no que se refere ao tipo de catalisador usado.

Na grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura, o dióxido de titânio é empregado como catalisador, dado que sua adequada atividade fotocatalítica já é amplamente conhecida. A dificuldade de separação e recuperação do  $\text{TiO}_2$  quando em suspensão, porém, é um obstáculo à sua aplicação em processos em grande escala. Alternativas vêm sendo estudadas e, mais recentemente, o desenvolvimento das estruturas *core-shell* tem possibilitado a síntese de partículas de fotocatalisadores com núcleos magnéticos, separáveis pela aplicação de um campo magnético externo.

No presente trabalho, catalisadores *core-shell* com núcleo magnético de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recoberto por dióxido de titânio foram sintetizados e aplicados à redução fotocatalítica do selênio. A síntese foi realizada empregando-se metodologia sol-gel. Os catalisadores foram tratados termicamente e caracterizados por diferentes técnicas. Fez-se uso de um planejamento experimental composto central rotacional para investigar a influência de três fatores (razão volumétrica isopropóxido de titânio/etanol usada na etapa de síntese, temperatura de calcinação e pH durante a fotocatalise) na redução fotocatalítica do Se(IV).



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo a síntese de catalisadores *core-shell*  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  por meio de um procedimento sol-gel e sua aplicação à redução fotocatalítica de  $\text{Se(IV)}$ .

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, foram considerados os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de um planejamento experimental do tipo composto central rotacional para orientar tanto a síntese dos catalisadores como a realização dos testes fotocatalíticos;
- Síntese dos catalisadores: síntese do material *core*, recobrimento com material *shell* e tratamento térmico;
- Caracterização dos catalisadores por diferentes técnicas: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raio X (EDS), medidas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  e método de Brunauer, Emmet e Teller (BET), determinação do ponto de carga zero (PCZ) e espectroscopia fotoacústica (PAS);
- Testes de fotólise e de adsorção do selênio na superfície catalítica;
- Testes de fotocatalise, empregando os diferentes catalisadores e diferentes condições experimentais;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 SELÊNIO

O selênio é um elemento traço fundamental para a síntese proteica e atividade metabólica do corpo humano, que pode ser encontrado em diversos alimentos, como castanhas, sementes, vegetais e cogumelos. A quantidade adequada de selênio na dieta de um indivíduo varia de acordo com a fase da vida, conforme indica a Tabela 1, porém, sabe-se que tanto a ingestão deficitária como excessiva desse elemento podem trazer prejuízos à saúde (PRABHU; LEI, 2016; TORRES-VEGA et al., 2012).

**Tabela 1** - Valores de referência para ingestão de selênio.

	EAR <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{dia}^{-1}$ )	RDA <sup>2</sup> ( $\mu\text{g}/\text{dia}^{-1}$ )	UL <sup>3</sup> ( $\mu\text{g}/\text{dia}^{-1}$ )
1-3 anos	17	20	90
4 - 8 anos	23	30	150
9 - 13 anos	35	40	280
14 anos ou mais	45	55	400

**Fonte:** Institute of Medicine (2000).

Trabalhos realizados com roedores indicaram que a deficiência ou excesso de Se na dieta podem afetar o crescimento normal dos pelos (HWANG et al., 2011) ou a qualidade do esperma dos animais (ZHOU et al., 2017). Em seres humanos, a intoxicação crônica por selênio, também chamada de selenose, tem como sintomas fadiga, irritação, queda de unha e cabelo e problemas nervosos (PRABHU; LEI, 2016). Alguns estudos realizados com um grupo de moradores de uma cidade no norte da Itália sugerem que o consumo a longo prazo de água contendo elevados níveis de Se (VI) pode estar relacionado ao aumento da incidência de certos tipos de câncer e doenças neurodegenerativas (VINCETI et al., 2010, 2016, 2018). É importante destacar que a toxicidade do selênio tem relação com a forma com que é ingerido, já que o selênio inorgânico é muito mais tóxico que a forma orgânica selenometionina (PRABHU; LEI, 2016), indicada na Figura 1. Segundo a Portaria de Consolidação nº5 do

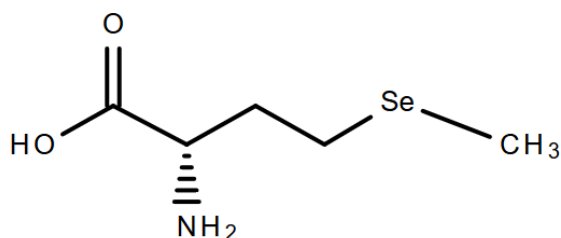
<sup>1</sup> *Estimated average requirement* ou necessidade média estimada. Valor de ingestão diária capaz de suprir às necessidades de metade dos indivíduos saudáveis de um grupo de mesmo gênero e fase da vida (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000).

<sup>2</sup> *Recommended dietary allowance* ou ingestão dietética recomendada. Nível de ingestão capaz de atender às necessidades de 97 a 98% dos indivíduos saudáveis de um grupo de mesmo gênero e fase da vida (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000).

<sup>3</sup> *Tolerable upper intake level* ou limite superior tolerável de ingestão. Corresponde ao nível mais alto de ingestão que não oferece risco de causar reações adversas em quase todos os indivíduos da população em geral (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000).

Ministério da Saúde, da data de 28 de setembro de 2017, o nível máximo permitido de selênio em água para o padrão de potabilidade é de  $0,01 \text{ mgL}^{-1}$  (BRASIL, 2017).

**Figura 1-** Representação da molécula de selenometionina



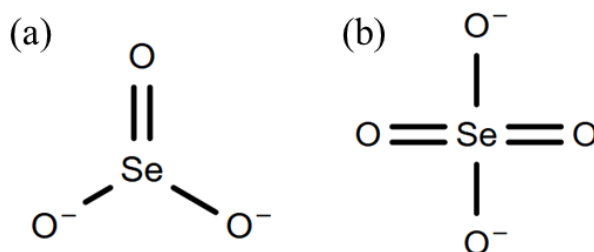
**Fonte:** Royal Society of Chemistry (2019).

Apesar da existência de um ciclo natural do selênio, a atividade humana, principalmente a atividade industrial, tem afetado a concentração desse elemento em determinados locais. As principais fontes de poluição de selênio estão relacionadas à mineração, à agricultura e à queima de combustíveis fósseis, como o carvão (CORDOBA; STAIKU, 2018; LEMLY, 2004). Um estudo realizado na China, em região próxima a três usinas de energia à base de carvão, indicou elevados níveis de selênio no solo ( $2,37 \text{ mgkg}^{-1}$  na superfície) e em águas usadas na irrigação (entre  $0,002$  e  $0,29 \text{ mgL}^{-1}$ ), o que afetou a concentração de Se no arroz produzido na região (HUANG et al., 2009). Em ambientes aquáticos, a contaminação com selênio pode ser potencialmente perigosa, devido a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar (LEMLY, 2004). Em um lago localizado no Condado de Mercer, Kentucky, que fica próximo a uma usina a carvão, deformidades espinhais e craniofaciais em peixes jovens foram atribuídas à alta concentração de selênio nos tecidos desses animais (em média,  $7,1 \text{ mgkg}^{-1}$ ) (LEMLY, 2018).

A preocupação com o aumento da poluição por selênio tem estimulado o desenvolvimento de diferentes técnicas físicas, químicas e biológicas para remoção desse contaminante (HE et al., 2018; TAN et al., 2016). A fotocatalise heterogênea é uma dessas tecnologias. Sabe-se que o selênio é um elemento químico do grupo 16 e que pode apresentar diferentes estados de oxidação ( $-2$ ,  $0$ ,  $+2$ ,  $+4$  e  $+6$ ) (LEE, 2013), sendo comumente encontrado em solução sob a forma dos íons seleneto ( $\text{Se}^{-2}$ ), selenito ( $\text{SeO}_3^{-2}$ ) e selenato ( $\text{SeO}_4^{-2}$ ), ou sob a forma de seus respectivos ânions protonados, a depender do pH. A fotocatalise heterogênea já se mostrou capaz de reduzir as formas Se(IV) e Se(VI) a selênio elementar, removendo, desse modo, Se do meio aquoso (NGUYEN; BEYDOUN; AMAL, 2005). As formas não

protonadas dos íons Se(IV) (selenito) e Se(VI) (selenato) estão indicadas na Figura 2a e na Figura 2b, respectivamente.

**Figura 2** - Íons selenito (a) e selenato (b).



Fonte: Royal Society of Chemistry (2019).

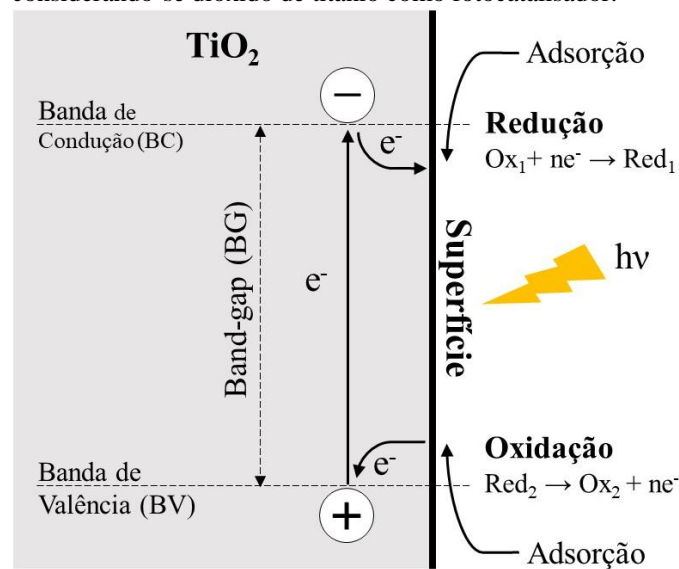
### 3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Em linhas gerais, a fotocatalise heterogênea consiste na aplicação de um fotocatalisador, o qual, ao absorver fótons com energia suficiente, é capaz promover reações de oxirredução de substâncias adsorvidas em sua superfície (PRADO et al., 2008). Atualmente, suas aplicações incluem a produção de hidrogênio (JING et al., 2010), purificação de ar (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2018), tratamento de água para remoção de corantes (NGUYEN; FU; JUANG, 2018), poluentes de preocupação emergente (ARFANIS et al., 2017; BERNABEU et al., 2011), metais pesados (FONTANA et al., 2018a) e outros poluentes, sendo possível aplicar fotocatalisadores até mesmo na síntese de polímeros e em reações orgânicas (CORRIGAN et al., 2016).

A fotocatalise heterogênea faz parte de um conjunto de técnicas chamadas de Processos Oxidativos Avançados (POAs), que se caracterizam pela geração de radicais bastante reativos no meio reacional. Esses radicais atuam como agentes oxidantes capazes de degradar substâncias perigosas ou de convertê-las a formas possivelmente menos tóxicas. Existe uma grande variedade de POAs, tanto homogêneos como heterogêneos, fotoquímicos e não-fotoquímicos, englobando processos como a ozonização, Fenton e foto-Fenton, a sonólise e a própria fotocatalise heterogênea. Dentre eles, esta última se destaca por permitir a recuperação e reutilização do catalisador, em virtude da natureza heterogênea do processo, e por ser um processo fotoquímico que pode ser conduzido sob ação da luz solar (BORA; MEWADA, 2017; BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; DE LA CRUZ et al., 2012; FARROKHI; FEIZPOUR; ASAADZADEH, 2019).

Para que a fotocatalíse possa ocorrer, inicialmente é necessário que o fotocatalisador absorva fótons com energia igual ou superior a do seu *bandgap*<sup>4</sup> (BG). Isso torna possível que elétrons ( $e^-$ ) da banda de valência (BV) do semiconductor sejam promovidos para a banda de condução (BC), originando as chamadas lacunas ( $h^+$ ) na BV. Uma vez que se estabelece, na superfície do catalisador, o par elétron/lacuna, este pode tanto se recombinar, liberando energia, como pode promover reações de fotorredução ou de foto-oxidação de substâncias adsorvidas. Tais reações envolvem a transferência de elétrons do fotocatalisador para espécies oxidantes ( $Ox_1$ ) e a doação de elétrons de espécies redutoras ( $Red_2$ ) para as lacunas formadas, levando à formação de seus respectivos produtos ( $Red_1$  e  $Ox_2$ ), conforme indicado na Figura 3. Os radicais formados nesta etapa podem ainda reagir com poluentes presentes no meio, degradando-os (BORA; MEWADA, 2017; PRADO et al., 2008).

**Figura 3-** Esquema representativo do mecanismo da fotocatalíse considerando-se dióxido de titânio como fotocatalisador.



**Fonte:** Adaptado de Herrmann (2010b).

Sendo a formação do par elétron/lacuna na superfície do fotocatalisador uma condição fundamental para o processo de fotocatalíse, é interessante que elétrons e lacunas estejam disponíveis para reação pelo período de tempo mais longo possível. Assim, é possível empregar na fotocatalíse compostos que dificultam a recombinação dos pares de elétrons e lacunas, com o intuito de se favorecer a ocorrência de reações de fotorredução ou foto-oxidação. No caso em que se deseja promover a foto-oxidação, empregam-se os chamados “*electron scavengers*”, como o oxigênio, que capturam os elétrons formados, evitando sua

<sup>4</sup> *Band gap* corresponde à diferença entre as energias da banda de valência e da banda de condução do semiconductor (KALAM et al., 2018).

recombinação com as lacunas, que, por sua vez, ficam livres para participar de reações de oxidação. Já para se favorecer a redução fotocatalítica, faz-se uso de compostos classificados como “*hole scavengers*”, que atuam como doadores de elétrons para as lacunas formadas, permitindo que elétrons dos pares estejam disponíveis para promover reações de redução. (CHEN; RAY, 2001; MURRINI; LEYVA; LITTER, 2007). O emprego de *hole scavengers* é de grande importância para a fotorredução de metais poluentes, sendo comum o uso de compostos orgânicos, como ácido fórmico e EDTA, com essa finalidade. Supõe-se que a ação desses aditivos orgânicos ocorra tanto de forma direta como indireta: no primeiro caso, os elétrons do composto orgânico são transferidos diretamente para as lacunas formadas, promovendo taxas maiores de redução, enquanto que no segundo caso, as lacunas são consumidas por meio da formação de radicais hidroxila, que por sua vez reagem com os compostos orgânicos presentes no meio, o que leva à taxas de redução não tão rápidas (CHEN; RAY, 2001; PRAIRIE et al., 1993).

Além da etapa de reação na superfície descrita anteriormente, o mecanismo da fotocatalise heterogênea inclui também etapas de transporte de substâncias pela fase fluida e adsorção/dessorção de espécies na superfície do fotocatalisador (BORA; MEWADA, 2017). Desse modo, o processo fotocatalítico depende, simultaneamente, da absorção de radiação luminosa de modo eficiente e da adsorção de reagentes pelo fotocatalisador (HERRMANN, 2010b). Essa importância da etapa de adsorção para o processo justifica a expressiva influência do pH sobre a cinética fotocatalítica. Sabe-se que o pH do meio reacional afeta a carga superficial dos catalisadores (DODOO-ARHIN et al., 2018), que, por sua vez, impacta diretamente no fenômeno da adsorção, graças às interações eletrostáticas entre as cargas dos reagentes e da superfície (JALLOULI et al., 2017). A cinética fotocatalítica pode, ainda, ser afetada por outros fatores, tais como massa de catalisador empregada, comprimento de onda da radiação, fluxo radiante, concentração inicial dos reagentes e temperatura (HERRMANN, 2010a, 2010b).

### 3.2.1 Fotocatálise Heterogênea do Selênio

No caso do selênio, estudos realizados a respeito de sua remoção fotocatalítica indicaram que o processo pode ser realizado utilizando-se dióxido de titânio como fotocatalisador, em condições de pH ácido e com a adição de ácido fórmico. Tan et al. (2002), por exemplo, foram capazes de fotorreduzir Se(IV) e Se(VI) à selênio elementar empregando TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, 80% de anatase e 20% de rutilo) como fotocatalisador, em pH igual a 2,6

e utilizando purga de N<sub>2</sub>. Ao final do processo, os autores puderam observar uma mudança na cor da suspensão, que passou de branco para um tom alaranjado, em decorrência da deposição de selênio na superfície do fotocatalisador. Essa mudança somente ocorreu nos testes em que foram empregados, simultaneamente, radiação UV, 1,1g de fotocatalisador e adição de ácido fórmico. É importante destacar que, em tais condições experimentais e utilizando-se uma concentração inicial de 20ppm dos íons do selênio, foi possível atingir 100% e 91,6% de remoção de Se(IV) e Se(VI), respectivamente, após 60 minutos de irradiação (TAN et al., 2002).

Em estudo posterior, Tan, Beydoun e Amal (2003a) comprovaram a importância do uso de aditivos orgânicos na fotorredução do selênio. Foram testados seis compostos orgânicos (metanol, etanol, ácido acético, ácido salicílico, ácido fórmico e sacarose), porém, apenas três se mostraram capazes de promover o processo de fotorredução dos íons selenito e selenato, quais sejam, em ordem decrescente de velocidade de remoção, ácido fórmico, metanol e etanol. O estudo considerou ainda o efeito do pH na remoção do selênio e os resultados demonstraram que, quando metanol ou etanol foram utilizados como aditivos, a redução do selênio foi máxima no menor pH testado (2,2), enquanto que no caso do ácido fórmico, a remoção encontrou seu valor ótimo em pH igual a 3,5 e 4,0 para Se(VI) e Se(IV), respectivamente. Segundo os autores, isso pode indicar que o metanol e o etanol apresentam uma atuação diferente do ácido fórmico na fotocatalise. Testes de adsorção realizados mostraram que, dentre os compostos orgânicos estudados, apenas o ácido fórmico foi capaz de ser adsorvido pelo fotocatalisador na presença dos íons selenito e selenato. Nos demais casos, os íons do selênio foram adsorvidos preferencialmente, levando à uma adsorção insignificante dos aditivos orgânicos. A partir deste fato, os autores concluíram que, possivelmente, a ação do metanol e do etanol na promoção da fotorredução do selênio envolve, principalmente, a reação entre esses dois compostos e os radicais hidroxila gerados pela fotocatalise. Sendo assim, a máxima redução do selênio se deu no pH mais baixo, porque nesta condição a adsorção do selenito e do selenato é máxima, em virtude das interações eletrostáticas entre esses ânions e a superfície positivamente carregada do fotocatalisador. Quanto ao ácido fórmico, seu melhor desempenho como aditivo na fotorredução do selênio se justificaria pela sua facilidade em ser mineralizado e por sua ação como *hole scavenger*<sup>5</sup>, tanto de maneira direta, quando adsorvido na superfície do fotocatalisador, como de modo

---

<sup>5</sup> *Hole scavengers* são compostos que atuam como doadores de elétrons para as lacunas formadas no fotocatalisador, permitindo que os respectivos elétrons do par estejam disponíveis para promover reações de fotorredução. (CHEN; RAY, 2001; MURRUNI; LEYVA; LITTER, 2007).

indireto, ao reagir com os radicais hidroxila formados durante a fotocatalise (TAN; BEYDOUN; AMAL, 2003a). A eficiência do processo depende, portanto, da adsorção simultânea dos íons formato e selenito e/ou selenato. Com base nesse princípio, Tan, Beydoun e Amal (2003b) encontraram como razão ideal de adsorção a proporção de 3 mol de íons formato para 1 mol de íons Se(VI) (TAN; BEYDOUN; AMAL, 2003b).

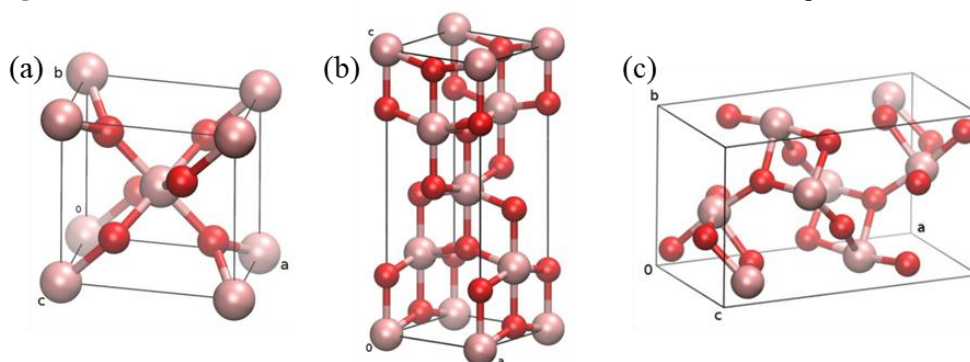
Em estudo mais detalhado a respeito dos mecanismos da fotorredução do selênio, Nguyen, Beydoun e Amal (2005) observaram que a fotorredução do selenato e do selenito a selênio elementar resultava tanto na formação de depósitos de Se(0) na superfície do fotocatalisador, como na formação de partículas discretas de Se(0) no meio. A partir disso, os autores concluíram que a fotorredução do selenito pode se dar tanto pela redução direta promovida pelos elétrons gerados pelo fotocatalisador (levando à formação de depósitos) como pela reação entre o Se(IV) e os íons Se(2-) produzidos pela redução de Se(0) (NGUYEN; BEYDOUN; AMAL, 2005). Outros trabalhos trouxeram, ainda, importantes contribuições com enfoque no tipo de fotocatalisador utilizado. Nguyen, Amal e Beydoun (2005), por exemplo, comparam o desempenho do fotocatalisador Degussa P-25 com outros dois fotocatalisadores, compostos predominantemente pela fase anatase do dióxido de titânio, e o melhor resultado foi obtido empregando-se Millennium PC500, material de maior área superficial e que promoveu a maior adsorção dos íons selenito e selenato (NGUYEN; AMAL; BEYDOUN, 2005). Tan et al. (2003) estudaram o efeito de depósitos de nanopartículas de prata em TiO<sub>2</sub> para a remoção de selênio, e os resultados demonstraram que tanto o dióxido de titânio puro como o modificado pela adição de prata são capazes de fotorreduzir o selênio de modo eficiente. A maior diferença entre eles foi observada na geração de H<sub>2</sub>Se, que, na presença de Ag-TiO<sub>2</sub>, ocorreu simultaneamente à redução do Se(VI) (TAN et al., 2003). Aman et al. (2011), por sua vez, utilizaram dióxido de titânio e outros óxidos binários (óxidos mistos de titânia/sílica e titânia/zircônia) na redução simultânea de Cu(II) e Se(IV) por fotocatalise, obtendo com isso resultados satisfatórios de remoção. Empregando-se ácido fórmico como *hole scavenger*, os autores puderam atingir percentuais de remoção em torno de 90% em 22 minutos de fotocatalise, para uma solução com concentração inicial de 50 ppm de Se(IV), tendo TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador em pH igual a 3. Na comparação entre diferentes *hole scavengers*, ácido fórmico e EDTA apresentaram os melhores resultados, sendo que o ácido fórmico se mostrou mais eficiente para remoção do Se(IV) puro, enquanto que o EDTA teve ação mais efetiva na redução simultânea dos dois metais.



### 3.2.2 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) como Fotocatalisador

Fotocatalisadores são materiais que, ao serem expostos à radiação luminosa com energia adequada, são capazes de promover reações de oxirredução sem serem consumidos durante o processo. Esse fenômeno decorre da excitação de elétrons do material, no caso um semicondutor, promovida pela absorção de fótons (HERRMANN, 2010a; WEINBERGER; GARBER, 1995). Entre os semicondutores, o dióxido de titânio é o mais amplamente utilizado graças à sua estabilidade química, baixo *bandgap* (3,2 eV) e custo acessível. Sua atividade fotocatalítica se manifesta sob ação de radiação UV<sup>6</sup> ou próxima do UV (MARQUES et al., 2013; PRADO et al., 2008). O TiO<sub>2</sub> apresenta ainda algumas propriedades interessantes que melhoram sua atividade fotocatalítica, tais como o aumento de sua hidrofiliabilidade promovida pela exposição à radiação UV e a capacidade de formar hidrocolóides em água (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005; PRADO et al., 2008). Esse semicondutor pode apresentar diferentes fases, sendo as mais comuns anatase, rutilo e bruquita (BANERJEE et al., 2014). A bruquita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica enquanto que as fases anatase e rutilo apresentam estrutura tetragonal, sendo a primeira de hábito bipiramidal e a segunda de hábito prismático (AKPAN; HAMEED, 2009). As células unitárias dessas estruturas estão representadas na Figura 4 (MOELLMANN et al., 2012).

**Figura 4** - Células unitárias do TiO<sub>2</sub> nas formas rutilo (a), anatase (b) e bruquita.



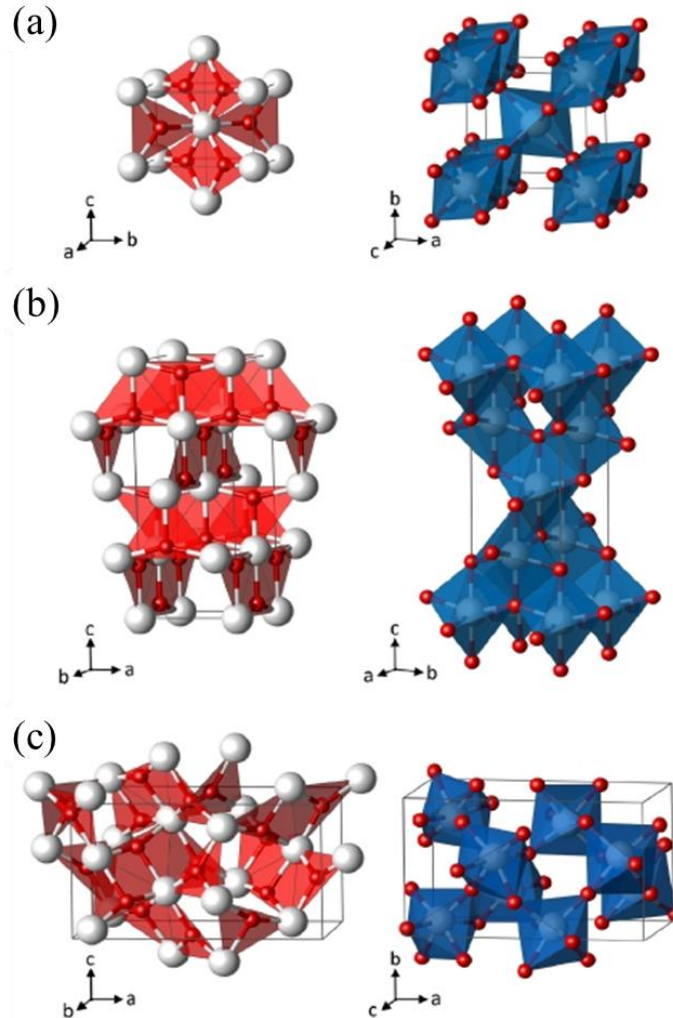
**Fonte:** Moellmann et al. (2012).

Estas três estruturas podem ainda ser vistas em duas representações complementares na Figura 5. À esquerda da figura, tem-se a visão das estruturas cristalinas tendo-se como referência unidades menores de construção de estrutura trigonal plana (planos destacados em

<sup>6</sup> A radiação ultravioleta (UV) corresponde à radiação eletromagnética com comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 100 e 400nm. A luz visível, por sua vez, tem seu comprimento de onda variando entre 400 e 700 nm (BORA; MEWADA, 2017; FONDRIEST ENVIRONMENTAL INC., 2014)

vermelho) e de fórmula  $Ti_3O$ , em que os átomos de oxigênio (vermelho) se encontram coordenados com três átomos de titânio (branco).

**Figura 5** - Representações das estruturas rutilo (a), anatase (b) e bruquita (c). Os átomos de titânio estão representados em branco e os átomos de oxigênio em vermelho.



**Fonte:** Landmann; Rauls; Schmidt (2012).

No caso da fase rutilo, as unidades  $Ti_3O$  apresentam uma conformação semelhante à letra Y, enquanto que na anatase, essa conformação exibe uma angulação diferente entre os átomos, levando a uma maior semelhança com a letra T. Já na bruquita, tanto unidades  $Ti_3O$  do tipo “Y” como do tipo “T” podem ser encontradas. A representação mais comum para as estruturas do dióxido de titânio, porém, corresponde à visão complementar apresentada à direita da Figura 5. Nesta representação, toma-se como referência unidades de construção em forma de octaedros ( $TiO_6$ , faces destacadas em azul) unidos por seus vértices e/ou arestas e que apresentam átomos de oxigênio em seus vértices e um átomo de titânio no interior.

Entretanto, tais blocos de construção  $\text{TiO}_6$  não apresentam a simetria  $O_h$  de octaedros ideais. A fase rutilo apresenta uma simetria local do tipo  $D_{2h}$  uma vez que as ligações Ti-O contidas no plano equatorial formam entre si dois ângulos diferentes de  $90^\circ$  e apresentam comprimento diferente das ligações axiais. Na fase anatase, o deslocamento dos átomos de oxigênio para fora do plano equatorial leva a uma simetria do tipo  $D_{2d}$ . Já a bruquita apresenta distorções em suas estruturas e todos os ângulos e comprimentos de ligação variam ligeiramente entre si, fazendo com que a simetria da estrutura seja do tipo  $C_1$  (ASAHI et al., 2000; LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012).

A formação de cada uma das fases do dióxido de titânio é afetada por parâmetros do processo de síntese do catalisador, tais como a metodologia empregada, condições de tratamento térmico, taxa de aquecimento, presença de impurezas, dentre outros (HANAOR; SORRELL, 2011). Em seu trabalho, Reyes-Coronado et al. (2008) obtiveram partículas de anatase, rutilo e bruquita puras a partir do tratamento hidrotérmico do dióxido de titânio amorfo, variando-se a temperatura ( $175$  ou  $200^\circ\text{C}$ ) e o tipo e concentração do ácido utilizado ( $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético,  $3$  ou  $4 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl) (REYES-CORONADO et al., 2008). Em outro caso, Agartan et al. (2015) observaram que a razão água/precursor metálico e a temperatura de calcinação empregadas na produção do  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel podem favorecer ou prejudicar a formação de rutilo em detrimento da fase anatase (AGARTAN et al., 2015).

De modo geral, a calcinação do dióxido de titânio afeta sua cristalinidade e promove a transformação do material amorfo em anatase, que, por sua vez, é convertida em rutilo em temperaturas mais elevadas (DODOO-ARHIN et al., 2018). Singh e Mehata (2019) produziram dióxido de titânio por uma metodologia sol-gel e puderam transformar o material, inicialmente amorfo, em anatase pelo aquecimento a  $400^\circ\text{C}$ , em uma mistura de anatase e rutilo pelo aquecimento a  $600^\circ\text{C}$  e, finalmente, em rutilo elevando a temperatura a  $900^\circ\text{C}$  (SINGH; MEHATA, 2019). Kandiel et al. (2013) sintetizaram nanopartículas de anatase e de bruquita e as transformaram em rutilo por meio da calcinação. Segundo os autores, a anatase começa a se transformar em rutilo a partir dos  $600^\circ\text{C}$ , enquanto que a bruquita inicia sua transformação a partir dos  $700^\circ\text{C}$  (KANDIEL et al., 2013). Prasad et al. (2010), comparando duas metodologias sol-gel, a primeira convencional e a segunda assistida por ultrassom, constataram que a temperatura necessária para obtenção de nanopartículas de rutilo puras diminuiu de  $800$  para  $750^\circ\text{C}$  quando o ultrassom foi empregado (PRASAD et al., 2010). Isso indica que o tipo de metodologia utilizada na síntese do fotocatalisador pode alterar a temperatura em que uma fase muda para outra.

A transformação entre fases que se observa em função do aquecimento tem relação direta com o aumento do tamanho dos cristalitos provocado pela elevação da temperatura, dado que o tamanho dos cristais altera a estabilidade das fases (KANDIEL et al., 2013). Gribb e Banfield (1997) constataram essa relação em seu trabalho, e sugeriram que, para tamanhos de cristalito muito pequenos, a estabilidade das fases se inverte e a anatase passa a ser a forma mais estável. Dados obtidos experimentalmente demonstraram também que os cristalitos de rutilo tendem a ser maiores que os cristalitos de anatase coexistentes. Além disso, os autores observaram o aumento da velocidade de crescimento dos cristais com a elevação da temperatura, destacando, porém, que para maioria dos experimentos, a fase rutilo apresentou velocidades maiores que a anatase (GRIBB; BANFIELD, 1997). Zhang e Banfield (1998), estudando a estabilidade das fases por meio de análises termodinâmicas, chegaram à conclusão de que a anatase começa a se transformar em rutilo quando o tamanho dos cristalitos se torna maior que 14nm (ZHANG; BANFIELD, 1998). Em estudo posterior, Zhang e Banfield (2000) concluíram que, partículas de anatase menores que 11 nm são mais estáveis que partículas de rutilo e bruquita de mesmo tamanho. Na faixa de 11 a 35nm, porém, a fase bruquita se torna mais estável, enquanto que em tamanhos maiores de 35 nm, rutilo tem maior estabilidade (ZHANG; BANFIELD, 2000).

Sabe-se que composição do dióxido de titânio, no que se refere ao tipo de fase presente, pode afetar sua atividade como fotocatalisador (HANAOR; SORRELL, 2011) e, por esse motivo, aplicações das formas do dióxido de titânio em processos de fotocatalise têm sido objeto de vários estudos (CHEN et al., 2015; KANDIEL et al., 2013; PELAEZ et al., 2012; VARSHNEY et al., 2016). Singh e Mehata (2019) compararam a atividade de nanopartículas de anatase e rutilo puras, bem como partículas formadas por uma mistura delas, e os resultados mostraram que para degradação fotocatalítica do corante Rodamina B, a mistura das duas fases foi a que apresentou melhor resultado, seguida da fase anatase pura, enquanto que a fase rutilo apresentou baixa remoção (SINGH; MEHATA, 2019). Kandiel et al. (2013) estudaram a atividade fotocatalítica de nanopartículas de anatase e bruquita na oxidação de metanol, e os resultados indicaram partículas de bruquita pura foram as que apresentaram maior atividade (KANDIEL et al., 2013). Para a fotorredução do selênio, estudos demonstraram que esse elemento pode ser eficientemente removida da água empregando-se P25, que consiste de uma mistura de 80% de anatase e 20% de rutilo, ou fotocatalisadores ricos em anatase, não havendo, porém, estudo específico sobre a atividade fotocatalítica do rutilo (AMAN et al., 2011; NGUYEN; AMAL; BEYDOUN, 2005; NGUYEN; BEYDOUN; AMAL, 2005; TAN et al., 2003).

Entretanto, apesar de ser vantajoso em diversos aspectos, o  $\text{TiO}_2$  tem sua aplicação em fotocatalise limitada pela dificuldade e custos associados à filtração e reutilização do catalisador. Como alternativa ao seu uso em suspensão, a imobilização do semicondutor em diversos suportes vem sendo explorada por pesquisadores (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010). Recentemente, o emprego de estruturas *core-shell* com núcleo magnético tem se mostrado como mais uma possibilidade para favorecer a recuperação dos fotocatalisadores (NERIS et al., 2018).

### 3.3 CATALISADORES *CORE-SHELL*

Partículas do tipo *core-shell* vêm ganhando atenção nos últimos anos graças à diversidade de propriedades e aplicações que podem apresentar. É possível empregar materiais *core-shell* em baterias (LU et al., 2019), na área biomédica, seja como biosensores, agentes de contraste ou veículos para fármacos (CHATTERJEE et al., 2014; ESQUIVEL-CASTRO et al., 2019; GAO et al., 2007; RAJKUMAR; PRABAHARAN, 2019) e como catalisadores heterogêneos na reforma de metano (ZHENG et al., 2014), em células combustíveis (MUTHUSWAMY et al., 2013; WANG et al., 2017), na oxidação de poluentes (PHAM; KIM; KO, 2018), bem como em processos fotocatalíticos (ÁLVAREZ et al., 2010; LI et al., 2017; SUN et al., 2016).

Como o próprio nome sugere, partículas *core-shell* apresentam uma estrutura formada por um núcleo (*core*), de um dado material interno, revestido por uma casca de outro material (*shell*) (GHOSH CHAUDHURI; PARIÁ, 2012). Em um sentido bastante amplo, essa definição pode englobar diferentes estruturas, desde as mais simples, com um núcleo sólido e uma única camada externa, até estruturas com múltiplas cascas, múltiplos núcleos, núcleos ocos ou espaços vazios em seu interior (LU et al., 2019). Comumente, na notação utilizada para se referir a um material *core-shell*, indica-se a composição de cada uma das camadas, do interior para o exterior, separadas pelo símbolo “@” (SCHILEO, 2013).

Essas partículas podem, portanto, ser formadas por materiais variados e apresentar estruturas diversas para atender às particularidades de sua finalidade (GHOSH CHAUDHURI; PARIÁ, 2012). Na área biomédica, por exemplo, a presença de uma camada *shell* de revestimento pode solucionar o problema de instabilidade ou toxicidade de certas partículas, ou ainda, núcleos ocos podem ser vantajosos no caso de partículas destinadas a conter medicamentos (CHATTERJEE et al., 2014). Para fotocatalise, estruturas *core-shell* podem ser particularmente vantajosas em casos tais como a produção de  $\text{H}_2$ , em que a

permeabilidade seletiva da camada externa do catalisador pode prevenir a ocorrência da reação reversa à decomposição da água (TAKATA et al., 2015) ou ainda, no caso de catalisadores com núcleos magnéticos revestidos por materiais com atividade fotocatalítica, que podem ser facilmente recuperados do meio reacional pela aplicação de um campo magnético externo (KHASHAN et al., 2017; SUN et al., 2013).

Além disso, diversos trabalhos relatam que fotocatalisadores *core-shell* apresentam alterações no *bandgap* e na banda de absorção, em comparação com catalisadores puros. Liu et al. (2018) sintetizaram fotocatalisadores de CdS@CoO<sub>x</sub> e observaram que a associação entre os dois materiais melhorou a absorção de luz, diminuiu o *bandgap* e favoreceu a separação dos pares elétron/lacuna, melhorando a produção de H<sub>2</sub> por fotocátalise. Os autores também destacaram que, na comparação entre os catalisadores *core-shell* e o catalisador com CoO<sub>x</sub> aleatoriamente disperso na superfície, os primeiros apresentaram atividade fotocatalítica superior (LIU et al., 2018). Du et al. (2019) observaram que o recobrimento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com uma camada de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deslocou a banda de absorção de 389 para 460nm e reduziu o *bandgap* de 3,19 para 2,70eV. Essas alterações, juntamente com um aumento na área superficial das partículas, contribuíram para uma melhora considerável na remoção fotocatalítica do corante alaranjado de metila pelo catalisador TiO<sub>2</sub>@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em comparação com TiO<sub>2</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isoladamente (DU et al., 2019). Zeng et al. (2019), ao sintetizarem nanocatalisadores de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ZnO, também notaram uma melhor absorção da luz visível e uma alteração no valor do *bandgap*, que passou a ser de 4,51eV, em comparação com os valores de 4,60 e 3,20eV, referentes ao Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ao ZnO, respectivamente. Tudo isso resultou em maior remoção da Rodamina B por fotocátalise (ZENG et al., 2019).

Em se tratando de fotocatalisadores *core-shell*, é preciso considerar ainda que a espessura das camadas tem forte influência sobre o desempenho do catalisador. Fu et al. (2005) notaram que o aumento do teor de TiO<sub>2</sub> levou a uma diminuição da magnetização específica dos catalisadores de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>, mas também foi responsável por melhorar a atividade fotocatalítica do composto na degradação do corante vermelho Procion MX-5B (FU et al., 2005). Dentre os catalisadores α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> sintetizados por Fu et al. (2018), aquele com menor camada de dióxido de titânio foi o que apresentou maior atividade fotocatalítica para degradação de corante alaranjado de metila, a despeito de sua menor área superficial (FU et al., 2018). No caso dos catalisadores CdS@CoO<sub>x</sub>, produzidos por Liu et al (2018), o aumento da quantidade de CoO<sub>x</sub> até um dado ponto favoreceu o processo de fotocátalise. Entretanto, uma camada muito espessa de co-catalisador reduziu a atividade

fotocatalítica do material, o que foi atribuído pelos autores à dificuldade de absorção de radiação pelo núcleo de CdS (LIU et al., 2018).

Esses efeitos observados têm relação com a interação entre os materiais semicondutores que formam a estrutura *core-shell*. Basicamente, existem interações de dois tipos. No Tipo I, um dos semicondutores apresenta energia de *bandgap* maior, ou seja, sua banda de condução (BC) apresenta energia mais elevada que a BC do outro material, e sua banda de valência (BV) tem energia mais baixa que a BV do outro material. No caso em que a camada *shell* apresenta maior valor de *bandgap*, os pares elétron/lacuna tendem a permanecer no *core* e o aumento da espessura da camada *shell* geralmente reduz a atividade fotocatalítica do material. Já no caso em que o material *core* é o que possui maior valor de *bandgap*, elétrons e lacunas se encontram deslocalizados na camada *shell*, cuja espessura afeta seu comprimento de onda de absorção. No Tipo II, um dos materiais, que pode ser *core* ou *shell*, apresenta tanto a banda de valência como a de condução com energias menores que as respectivas bandas do outro material. Esse tipo de configuração favorece a separação das cargas em diferentes lados da heterojunção, a diminuição do *bandgap* específico e permite acesso a novos comprimentos de onda (GHOSH CHAUDHURI; PARIJA, 2012).

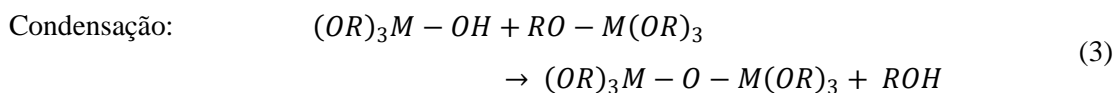
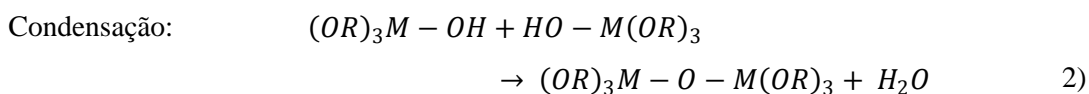
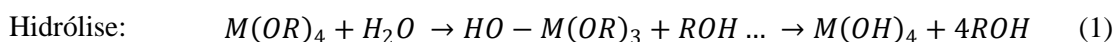
### 3.4 SÍNTESE DE CATALISADORES

O processo de síntese afeta diversas propriedades dos catalisadores, tais como atividade, resistência mecânica, estabilidade, seletividade, entre outras. Por esse motivo, a escolha da metodologia para a produção de um catalisador depende das características finais desejadas para o material, bem como do tipo de matéria-prima a ser utilizada (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015).

Para síntese de catalisadores *core-shell*, é possível empregar métodos variados, tanto para formação do núcleo como do revestimento, tais como os métodos de precipitação (SALEHI; ESHAGHI; TAJZADEGAN, 2019), hidrotérmico (ZHAO et al., 2017), solvotérmico (XIN et al., 2014), sol-gel (NADRAH; GABERŠČEK; SEVER ŠKAPIN, 2017), de Pechini (NERIS et al., 2018), entre outros.

Dentre os métodos existentes, o processo sol-gel se destaca por sua versatilidade, simplicidade e por possibilitar o fácil controle da composição, homogeneidade, textura e estrutura do catalisador sintetizado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015). O processo se inicia

com a formação de um sol<sup>7</sup>, por meio de reações de hidrólise e condensação, que se seguem até a formação de um gel<sup>8</sup>. A remoção do solvente contido no gel leva então à formação do xerogel (ALFAYA; KUBOTA, 2002; ESQUIVEL-CASTRO et al., 2019; OWENS et al., 2016). Nas Equações (1) a (3) (CARUSO; ANTONIETTI, 2001) estão representadas as reações de hidrólise e condensação para o caso em que se emprega como precursor o alcóxido de um metal ( $M$ ).



Castro et al. (2016) utilizaram o método sol-gel para síntese de catalisador de  $Nb_2O_5$ , que foi aplicado na degradação fotocatalítica do herbicida Paraquat (CASTRO et al., 2016). Behrad et al. (2015) utilizaram um método sol-gel (Método de Stöber) para recobrir nanopartículas magnéticas com dióxido de titânio, e assim obter partículas com estrutura *core-shell* passíveis de serem aplicadas em fotocatalise heterogênea (BEHRAD et al., 2015). Falk et al. (2016), empregando o método sol-gel coloidal, sintetizaram nanopartículas de  $Nb_2O_5$ , que foram utilizadas na degradação fotocatalítica do azul de metileno (FALK et al., 2016). Em trabalho mais recente, Falk et al (2018) prepararam, por meio da rota sol-gel coloidal, um óxido misto de nióbio e titânio ( $TiNb_2O_7$ ) e avaliaram sua estrutura e atividade fotocatalítica (FALK et al., 2018).

O processo sol-gel sofre influência de diversos parâmetros do processo, como tipo e concentração do precursor, teor de água, tipo de solvente utilizado, catálise da reação, temperatura de calcinação, entre outros. Tais condições de síntese podem afetar características do catalisador produzido, como cristalinidade, morfologia e *bandgap* (AGARTAN et al., 2015; ĆURKOVIĆ et al., 2014; KINOSHITA; KAMIZATO; SHIMOYAMA, 2018; THOMPSON; PERIER; MAROTO-VALER, 2018; WIRANWETCHAYAN et al., 2017).

O Método de Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, é um tipo de síntese sol-gel, baseado no processo descrito em 1967 por Pechini. As vantagens

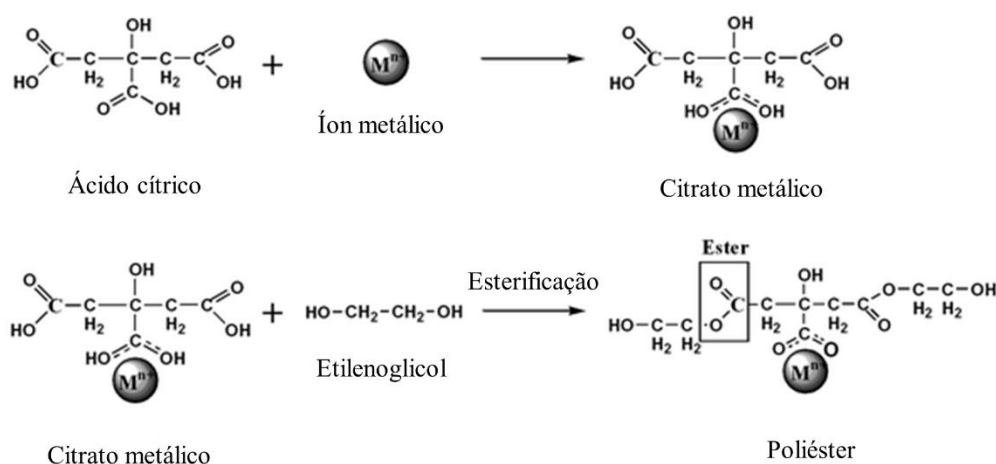
<sup>7</sup> Denomina-se sol um sistema estável em que partículas coloidais entre 1 e 100 nm se acham dispersas em um fluido (ALFAYA; KUBOTA, 2002; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

<sup>8</sup> Denomina-se gel um sistema em que a fase líquida permanece contida nos interstícios de uma estrutura rígida tridimensional, que pode ser formado de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas (ALFAYA; KUBOTA, 2002; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).



do emprego dessa metodologia incluem a homogeneidade e mistura uniforme a nível molecular, bem como a facilidade do controle da estequiometria dos reagentes. O método consiste primeiramente na formação de quelatos metálicos, pela reação de íons metálicos com um ácido carboxílico, como ácido cítrico, seguida de uma etapa de poliesterificação pela adição de poliálcoois, como etileno glicol (CHANG et al., 2002; GHARIBSHAHIAN; NOURBAKHS; MIRZAEI, 2018; LEE et al., 2003; PECHINI, 1967). Essas reações estão ilustradas na Figura 6. Como fonte de metais para a síntese, podem ser empregados oxalatos (CAFÉ et al., 2018), cloretos (CASTRO et al., 2016; GRAÇA et al., 2013), nitratos (GHARIBSHAHIAN; NOURBAKHS; MIRZAEI, 2018), entre outros.

**Figura 6** - Esquema representativo das reações envolvidas no método de Pechini



**Fonte:** Adaptado de Lee et al. (2003).

É possível obter, pelo método dos precursores poliméricos, óxidos como  $TiO_2$  (ARAÚJO; CRISTINA; DINIZ, 2018),  $ZnO$  (COSTA et al., 2007) e  $Nb_2O_5$  (GRAÇA et al., 2013). O Método de Pechini também possibilita a síntese de ferritas (DANG et al., 2016; VLAZAN; STOIA, 2018), que são interessantes por suas propriedades magnéticas. Usando esse mesmo método, é possível ainda recobrir partículas desses materiais magnéticos com  $TiO_2$ , por exemplo, obtendo fotocatalisadores *core-shell* mais fáceis de serem recuperados ao final do processo (NERIS et al., 2018).

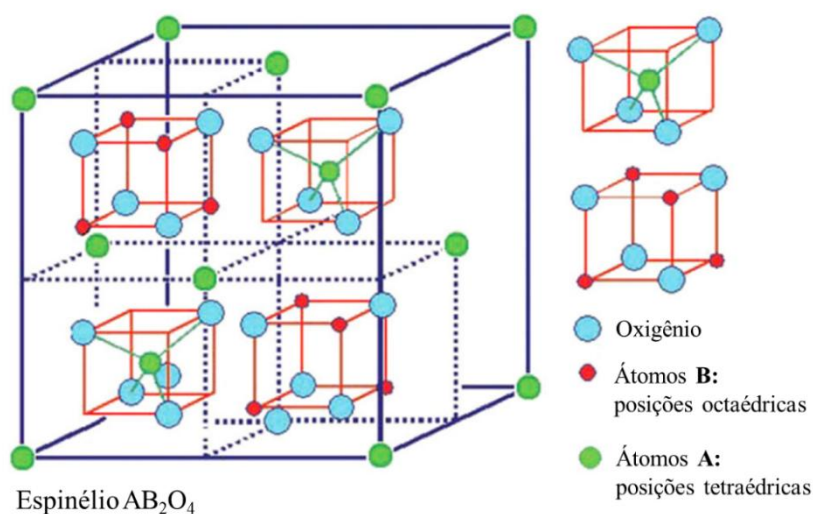
### 3.5 FERRITAS

Ferritas são materiais que se destacam por suas propriedades ferrimagnéticas. Sua composição consiste de uma mistura de óxidos, com predomínio dos óxidos de ferro ( $Fe_2O_3$  e  $FeO$ ), os quais podem ser parcialmente substituídos por óxidos de metais de transição

(MOHALLEM et al., 2012). Pode-se citar, como exemplo, a magnetita, uma ferrita de ocorrência natural já bastante conhecida (JASWAL; SINGH, 2014). Uma importante propriedade magnética das ferritas é sua força coercitiva<sup>9</sup>. Com base nela, as ferritas são divididas em duras ou moles por apresentarem maior ou menor coercividade, respectivamente. De acordo com sua estrutura, as ferritas podem ainda ser classificadas como sendo do tipo espinélio, granada, hexaferritas ou ortoferritas (AMIRI; SALAVATI-NIASARI; AKBARI, 2019).

Recentemente, ferritas do tipo espinélio vêm ganhando aplicações na área biomédica (AMIRI; SALAVATI-NIASARI; AKBARI, 2019) e no tratamento de água (KEFENI; MAMBA; MSAGATI, 2017; REDDY; YUN, 2016). Sua utilização se justifica por suas interessantes propriedades magnéticas e composição simples (KEFENI; MAMBA; MSAGATI, 2017). Esse tipo de ferrita pode ser representado pela fórmula geral  $AB_2O_4$ , em que A e B correspondem a cátions que ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Essa estrutura está representada na Figura 7.

**Figura 7-** Representação da estrutura em espinélio (HOUSHIAR et al., 2014).



**Fonte:** Adaptado de Houshiar et al. (2014).

Os cátions que ocupam essa estrutura são o íon Fe(III), principal componente das ferritas, e íons divalentes de metais, como Co, Zn, Mg, Mn, Fe ou Ni. Dependendo da distribuição desses cátions nos diferentes sítios, a estrutura em espinélio pode ser ainda classificada em normal, inversa ou mista (EBRAHIMI et al., 2014; KEFENI; MAMBA;

<sup>9</sup> Força coercitiva, coercividade ou campo coercitivo corresponde à intensidade do campo magnético negativo que precisa ser aplicado para retornar a magnetização de uma amostra a zero (LESLIE-PELECKY; RIEKE, 1996).

MSAGATI, 2017; SCHILEO, 2013). A diferenciação fica por conta da localização dos cátions metálicos divalentes, aqui indicados por M(II). Se estes se encontram em sítios tetraédricos, tem-se a estrutura normal, caso se restrinjam aos sítios octaédricos, tem-se a estrutura invertida, e, se estiverem distribuídos nas duas posições, tem-se a estrutura mista (HOUSHIAR et al., 2014). No espinélio do tipo normal, enquanto M(II) ocupam exclusivamente os sítios tetraédricos, os íons Fe(III) se encontram restritos aos sítios octaédricos. Já no caso do espinélio invertido, metade dos cátions Fe(III) ocupa os sítios tetraédricos e o restante deles ocupa sítios octaédricos, juntamente com M(II). Por fim, na estrutura mista, tanto Fe(III) como M(II) estão aleatoriamente distribuídos em ambos os sítios (KEFENI; MAMBA; MSAGATI, 2017).

### 3.5.1 Ferrita de Cobalto

A ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) é uma ferrita dura, com estrutura em espinélio invertido e que se caracteriza por sua dureza mecânica, estabilidade química e elevada coercividade (MOHALLEM et al., 2012; VLAZAN; STOIA, 2018). Em função de suas propriedades magnéticas, esse material tem se mostrado uma boa opção para ser utilizado como núcleo de fotocatalisadores *core-shell*. Fu et al. (2005) produziram catalisadores pelo recobrimento de partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com anatase e os aplicaram satisfatoriamente à degradação fotocatalítica de corante vermelho Procion. Os autores ainda destacaram a possibilidade de separação magnética desse catalisador (FU et al., 2005). Sun et al. (2013) também utilizaram catalisador de ferrita de cobalto recoberta com titânia na degradação de corante alaranjado de metila (SUN et al., 2013). Harraz et al. (2014) alcançaram 98,3% de remoção de azul de metileno em 40 minutos de fotocatalise empregando catalisador *core-shell* com núcleo de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recoberto com mistura de titânia e sílica (HARRAZ et al., 2014). É interessante salientar que o recobrimento de partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com materiais inertes, como a sílica, melhora sua biocompatibilidade e contribui para que este material apresente aplicações também na área médica (GHARIBSHAHIAN; MIRZAEI; NOURBAKHSH, 2017).

É possível produzir a ferrita de cobalto por diferentes metodologias (HOUSHIAR et al., 2014; VLAZAN; STOIA, 2018). Quando sintetizada pelo método de Pechini, sabe-se que diversos parâmetros do processo, como as razões entre os reagentes e a temperatura de calcinação, afetam as características da ferrita obtida. Isso ficou demonstrado em estudo feito por Medeiros et al. (2015) a respeito da síntese de pigmento de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pelo método de

Pechini, seguindo um planejamento experimental fatorial fracionário. Os resultados indicaram que todos os cinco fatores considerados, quais sejam, razão entre ácido cítrico e metais, tempo de pré-calcinação, temperatura de calcinação, tempo de tratamento térmico e taxa de aquecimento, são significativos para o processo (MEDEIROS et al., 2015). A temperatura usada no tratamento térmico pode afetar a aglomeração das partículas, o tamanho dos cristalitos, a coercividade e magnetização da ferrita de cobalto. Entretanto, essa ferrita, mesmo quando calcinada em temperaturas elevadas, até 1000 °C, ainda preserva suas propriedades magnéticas (GHARAGOZLOU, 2009; VLAZAN; STOIA, 2018).

### 3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Quando se estuda o processo de fotocatalise, é comum que se investigue como as condições de operação afetam a cinética fotocatalítica, o que geralmente é feito por meio de experimentos em que os parâmetros sob análise são variados um a um, enquanto os demais permanecem constantes. Essa abordagem, também conhecida como metodologia “*one-factor-at-time*” (OFAT) ou “um fator por vez”, embora possa ser encontrada em diversos trabalhos da área, apresenta certas limitações, notadamente por não considerar a interação entre os fatores<sup>10</sup>. Por esse motivo, metodologias de planejamento experimental vêm se difundindo no ramo da fotocatalise uma vez que podem ser muito úteis para aumentar a eficiência na aquisição de informações a respeito do processo, normalmente reduzindo tempo e custos associados à realização de ensaios (MONTGOMERY, 2012; SAKKAS et al., 2010).

As técnicas de planejamento experimental utilizam princípios estatísticos para orientar os experimentos e, com isso, obter o maior número de informações a partir do menor número possível de testes (NETO; SCARMINO; BURNS, 2010). Com base nessas metodologias, pode-se variar simultaneamente diversos fatores do processo e com isso avaliar não apenas os efeitos dessas variações, mas também as interações que ocorrem entre os fatores (MONTGOMERY, 2012; NETO; SCARMINO; BURNS, 2010). Fernández et al. (2002), por exemplo, utilizando um planejamento composto central, puderam constatar que há uma interação entre pH e quantidade de fotocatalisador utilizado na degradação de corante Laranja II, de modo que a concentração de TiO<sub>2</sub> deixa de ser significativa para a descoloração quando o pH da solução é menor que 3 (FERNÁNDEZ et al., 2002).

---

<sup>10</sup> Fatores, no contexto do planejamento experimental, correspondem às variáveis de entrada que afetam a resposta do sistema e que podem ser manipuladas pelo experimentador (NETO; SCARMINO; BURNS, 2010).

O planejamento de experimentos permite, ainda, o desenvolvimento de modelos empíricos capazes de descrever a resposta<sup>11</sup> do sistema e de determinar condições ótimas de operação (MONTGOMERY, 2012; NETO; SCARMINO; BURNS, 2010). Isso foi feito por Soleymani et al. (2015) que, utilizando um planejamento experimental para modelar um processo de degradação fotocatalítica de corante vermelho, puderam estabelecer as melhores condições de pH, concentração de corante e de catalisador para maior eficiência de descoloração (SOLEYMANI et al., 2015).

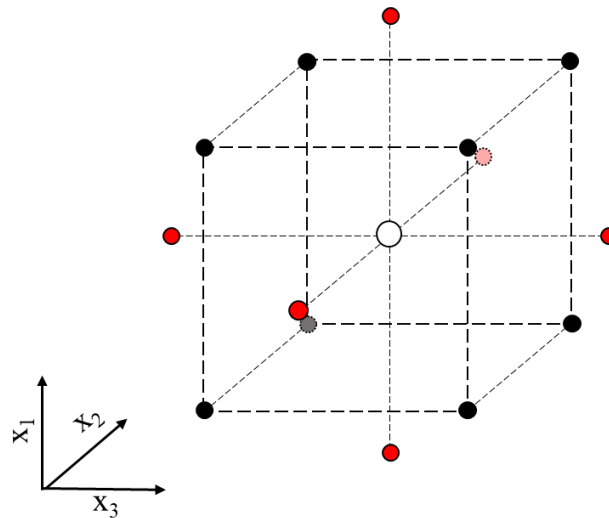
No estudo da fotocatalise, frequentemente considera-se como resposta do planejamento experimental o percentual ou taxa de remoção/degradação de poluentes. Já como fatores, pode-se considerar o tempo de reação, características e concentração do catalisador, concentração de reagentes, pH, temperatura, tipo de radiação usada, entre outros (SAKKAS et al., 2010). Nos casos em que os fotocatalisadores apresentam estrutura *core-shell*, é possível ainda tomar a proporção entre as camadas *core* e *shell* do material como sendo um dos fatores do processo (ABSALAN; NIKAZAR, 2016). Esse caso pode ser ilustrado pelo trabalho de Absalan et al. (2016), que utilizaram uma metodologia de superfície de resposta para otimizar a temperatura de calcinação e as razões mássicas de Si/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de Ti/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de fotocatalisador *core-shell* aplicado à degradação de azul de metileno.

Para situações em que se tem como objetivo otimizar condições de operação de um processo que depende de múltiplos fatores, é conveniente que se opte por metodologias de superfície de resposta (MSR) para a realização do planejamento experimental (MONTGOMERY, 2012). Dentre os métodos existentes, o planejamento composto central (PCC) é o mais amplamente utilizado por permitir a construção de modelos de segunda ordem para a superfície de resposta (SAKKAS et al., 2010). Em um PCC, cada fator ( $x_1, \dots, x_k$ ) apresenta cinco níveis, representados em variáveis codificadas como sendo  $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  e  $+\alpha$ . O planejamento, então, compreende uma parte cúbica ou fatorial, uma parte axial e os pontos centrais. Um planejamento de três fatores está representado na Figura 8.

---

<sup>11</sup> Respostas são variáveis de saída do sistema cuja análise interessa ao experimentador (NETO; SCARMINO; BURNS, 2010).

**Figura 8-** Representação de um planejamento composto central de três fatores. Os pontos cúbicos estão indicados em preto, os pontos axiais em vermelho e o ponto central em branco.



**Fonte:** Autoria própria.

Na parte fatorial, estão os pontos com coordenada  $x_k = -1$  ou  $+1$ , o que leva a um total de  $2^k$  pontos cúbicos, sendo  $k$  o número de fatores. Nos pontos centrais, tem-se que  $x_1 = \dots = x_k = 0$ . As repetições do ponto central normalmente variam entre 3 e 5, e servem para determinação do erro experimental. Por fim, tem-se a parte axial, em que os pontos têm todas as coordenadas nulas, exceto uma que tem valor  $-\alpha$  ou  $+\alpha$ , totalizando  $2k$  pontos axiais. Quando o conceito de rotabilidade<sup>12</sup> é aplicado ao planejamento, tem-se que  $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$  (MONTGOMERY, 2012; SAKKAS et al., 2010).

<sup>12</sup> O conceito de rotabilidade, proposto por Box e Hunter (1957), garante que todos os pontos localizados a uma mesma distância do centro de um planejamento rodável apresentam a mesma variância de suas estimativas (MONTGOMERY, 2012; NETO; SCARMINO; BURNS, 2010).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foram desenvolvidos dois planejamentos experimentais: um destinado ao estudo das propriedades dos catalisadores *core-shell*  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  e outro com o objetivo de se avaliar a aplicação desses mesmos catalisadores à fotorredução do selênio (IV) em diferentes valores de pH. O primeiro planejamento avaliou os efeitos de dois parâmetros de síntese (percentual volumétrico de isopropóxido de titânio em etanol e temperatura de calcinação) sobre as propriedades do catalisador. As respostas consideradas para análise por meio de metodologia de superfície de resposta foram área superficial específica, ponto de carga zero e energia de *bandgap*. Já o segundo planejamento considerou não apenas os efeitos dos dois fatores citados anteriormente, mas também a influência do pH do meio na fotocatalise de redução do selênio (IV), tomando-se como resposta o percentual de remoção de Se(IV) após 2 minutos de fotocatalise. Esse tempo de exposição à radiação foi escolhido como referência porque nele foi possível observar mais claramente as variações na remoção de Se(IV), sendo que, para tempos maiores, essa variação foi mínima em alguns casos.

Em resumo, foram utilizados dois planejamentos compostos centrais rotacionais: um de dois e outro de três fatores, tendo  $\alpha$  igual a 1,44 e 1,68, respectivamente. Tais valores foram determinados a partir do conceito de rotabilidade. Para análise dos resultados, foi utilizado o software *Statistica*.

Os níveis considerados para as variáveis e os fotocatalisadores sintetizados segundo o planejamento de dois fatores estão indicados na Tabela 2 e na Tabela 3, respectivamente.

**Tabela 2** - Fatores e Níveis do Planejamento Experimental de Dois Fatores

Variáveis (Fatores)	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
$x_1$ : T de Calcinação ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	359	500	641	700
$x_2$ : % Isopropóxido de titânio em etanol (v/v)	5,0	7,25	12,5	17,75	20

**Fonte:** Autoria própria.

**Tabela 3** - Matriz de Planejamento para Dois Fatores

Ensaio / Catalisador	T de Calcinação (°C)	% Isopropóxido de titânio em etanol (v/v)
1 / C5	359 (-1)	7,25 (-1)
2 / C6	641 (+1)	7,25 (-1)
3 / C7	359 (-1)	17,75 (+1)
4 / C8	641 (+1)	17,75 (+1)
5 / C9	300 (- $\alpha$ )	12,5 (0)
6 / C10	700 (+ $\alpha$ )	12,5 (0)
7 / C11	500 (0)	12,5 (0)
8 / C12	500 (0)	5,0 (- $\alpha$ )
9 / C13	500 (0)	20,0 (+ $\alpha$ )

**Fonte:** Autoria própria.

Já os níveis considerados no planejamento de três fatores estão indicados na Tabela 4. É importante destacar que os níveis máximos e mínimos (- $\alpha$  e + $\alpha$ ), bem como os pontos centrais (0), foram escolhidos de modo a coincidir nos dois planejamentos. A diferença entre eles se restringe aos níveis -1 e +1 das variáveis. Essa opção foi feita para garantir que os dois planejamentos experimentais cobrissem a mesma faixa de condições para síntese dos catalisadores e, assim, permitir que os resultados obtidos em um planejamento pudessem ser relacionados aos resultados do outro.

**Tabela 4**- Fatores e Níveis do Planejamento Experimental de Três Fatores

Variáveis (Fatores)	Níveis				
	- $\alpha$	-1	0	1	+ $\alpha$
$x_1$ : T de Calcinação (°C)	300	381	500	619	700
$x_2$ : % Isopropóxido de titânio em etanol (v/v)	5,0	8,0	12,5	17,0	20
$x_3$ : pH	2,0	2,61	3,5	4,39	5,0

**Fonte:** Autoria própria.

Os ensaios realizados para os testes fotocatalíticos, conforme planejamento composto central de três fatores, estão indicados na Tabela 5.



**Tabela 5** - Matriz de planejamento para três fatores.

Ensaio / Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	% Isopropóxido de titânio em etanol (v/v)	pH
1 / C1	381 (-1)	8,0 (-1)	2,61 (-1)
2 / C2	619 (+1)	8,0 (-1)	2,61 (-1)
3 / C3	381 (-1)	17,0 (+1)	2,61 (-1)
4 / C4	619 (+1)	17,0 (+1)	2,61 (-1)
5 / C1	381 (-1)	8,0 (-1)	4,39 (+1)
6 / C2	619 (+1)	8,0 (-1)	4,39 (+1)
7 / C3	381 (-1)	17,0 (+1)	4,39 (+1)
8 / C4	619 (+1)	17,0 (+1)	4,39 (+1)
9 / C9	300 (- $\alpha$ )	12,5 (0)	3,50 (0)
10 / C10	700 (+ $\alpha$ )	12,5 (0)	3,50 (0)
11 / C12	500 (0)	5,0 (- $\alpha$ )	3,50 (0)
12 / C13	500 (0)	20,0 (+ $\alpha$ )	3,50 (0)
13 / C11	500 (0)	12,5 (0)	2,00 (- $\alpha$ )
14 / C11	500 (0)	12,5 (0)	5,00 (+ $\alpha$ )
15 / C11	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)
16 / C11	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)
17 / C11	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)
18 / C11	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)
19 / C11	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)

**Fonte:** Autoria própria.

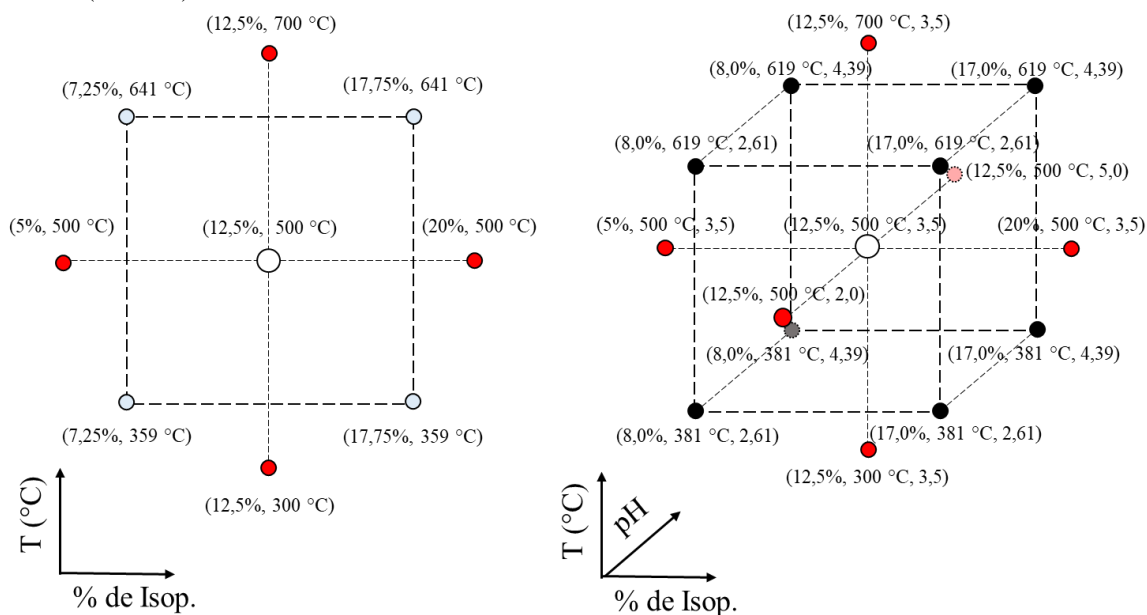
Em resumo, na Tabela 6, estão relacionados todos os 13 catalisadores sintetizados para atender aos dois planejamentos experimentais desenvolvidos. Os catalisadores C1 a C4 são aplicados apenas no planejamento de três fatores, os catalisadores C5 a C8 são exclusivos do planejamento de dois fatores, enquanto que os demais catalisadores são comuns aos dois planejamentos. Também é possível observar uma representação gráfica dos dois planejamentos na Figura 9.

**Tabela 6** - Fotocatalisadores sintetizados.

Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	% Isopropóxido de titânio em etanol (v/v)
C1	381	8,00
C2	619	8,00
C3	381	17,00
C4	619	17,00
C5	359	7,25
C6	641	7,25
C7	359	17,75
C8	641	17,75
C9	300	12,50
C10	700	12,50
C11	500	12,50
C12	500	5,00
C13	500	20,00

**Fonte:** Autoria própria.

**Figura 9** - Representação gráfica dos dois planejamentos experimentais, de dois fatores (à esquerda) e de três fatores (à direita).



**Fonte:** Autoria própria.

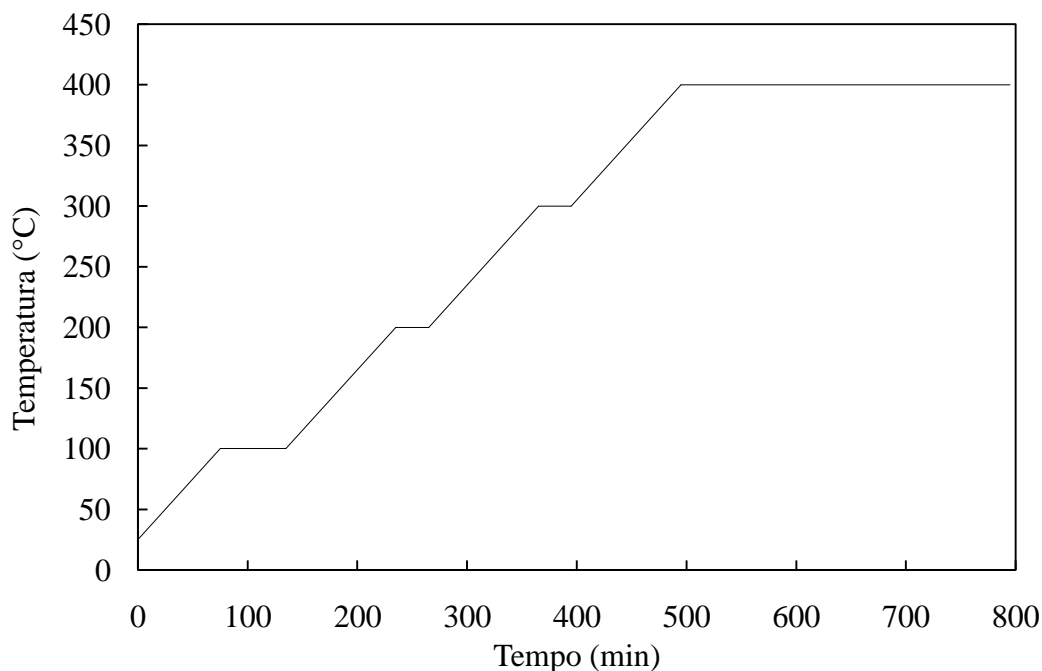
## 4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

A síntese dos fotocatalisadores *core-shell* iniciou-se com o preparo do material *core*, que foi a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Esse material foi escolhido como núcleo em virtude de suas excelentes propriedades magnéticas e por preservá-las mesmo quando aquecido (até  $1000^\circ\text{C}$ ) (GHARAGOZLOU, 2009; VLAZAN; STOIA, 2018), o que viabilizou o tratamento térmico dos fotocatalisadores sem prejuízo da possibilidade de separação magnética dos mesmos. As partículas de ferrita sintetizadas foram, então, recobertas com dióxido de titânio, por meio de um processo sol-gel. Por fim, os catalisadores obtidos passaram por tratamento térmico em diferentes temperaturas. A proporção volumétrica isopropóxido de titânio: etanol e a temperatura de calcinação foram determinadas pelo planejamento experimental de dois fatores anteriormente descrito.

Os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores foram nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98% Synth), nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98% Synth), isopropóxido de titânio (IV) 97% (Aldrich), ácido cítrico anidro, 99,5% (Perquim), monoetilenoglicol (99,5%, Dinâmica) e etanol absoluto, ( $\geq 99,9$ , Honeywell).

Para síntese do material *core*, optou-se por um processo de Pechini adaptado. Como precursores dos metais, foram utilizados  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Esses reagentes foram diluídos em água em uma proporção molar Co:Fe de 1:2. Ácido cítrico dissolvido em água ultrapura foi adicionado à solução de íons metálicos, na razão de 3 mols de AC para cada 1 mol de metais. A temperatura da mistura foi elevada a  $60^\circ\text{C}$  e assim permaneceu durante 30 minutos, sob agitação magnética. Após esse tempo, etileno glicol (EG) foi adicionado à solução, na proporção mássica de 40:60 de EG:AC. A temperatura foi elevada a  $85^\circ\text{C}$  e mantida até a formação de uma resina polimérica escura, de tom avermelhado. Durante o processo, observou-se a redução considerável do volume da mistura e o aumento de sua viscosidade, a formação de bolhas nas etapas finais de reação e o desprendimento de um vapor castanho, motivo pelo qual todo procedimento de síntese da resina precursora foi realizado dentro da capela. A resina foi então transferida para um cadinho e tratada termicamente em forno mufla conforme programa de aquecimento apresentado na Figura 10. A resina foi aquecida a uma taxa de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  e permaneceu por 5h na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Ao final da calcinação, o material foi mantido no interior da mufla até atingir a temperatura ambiente e, por fim, foi triturado e armazenado para as etapas seguintes.

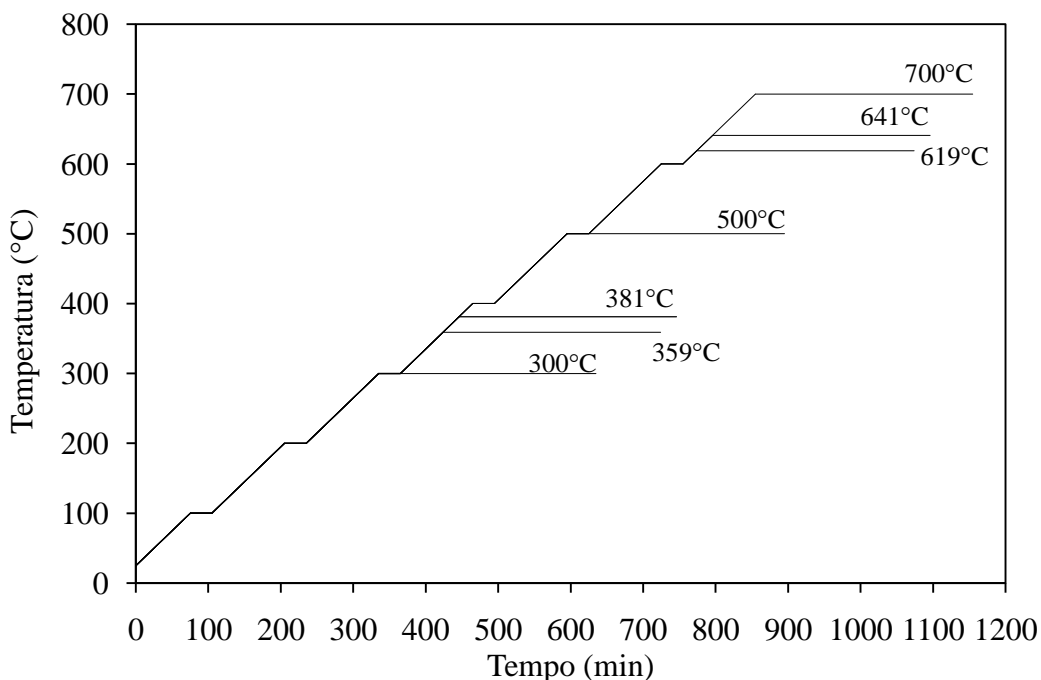
**Figura 10** - Programa de aquecimento usado para calcinar resina polimérica (precursora da ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) obtida pelo método de Pechini adaptado.



**Fonte:** Autoria própria.

Para o recobrimento do material *core*, um processo sol-gel baseado no trabalho de (LI et al., 2008) foi empregado. As partículas obtidas na etapa anterior foram dispersas em misturas com diferentes razões de etanol/isopropóxido de titânio, mantendo-se a proporção de 0,100 g de partículas de *core* para 40 mL da mistura. A suspensão foi sonicada por 8 minutos. Então, uma mistura de etanol e água ultrapura 5:1 foi adicionada gota a gota à suspensão, mantida sob agitação, até que se atingisse a relação de 12 mL de mistura água/etanol para cada 0,100 g de *core*. A suspensão foi mantida sob agitação por 12h, a 25 °C e 200 rpm. Após esse tempo, o precipitado foi separado magneticamente, empregando-se para isso um ímã composto por uma liga de neodímio-ferro-boro, de dimensões 40mmX40mmX30mm, campo magnético aproximado de 0,5 Tesla (a 5mm), com força capaz de levantar 69kg de ferro. O fotocatalisador foi, então, seco em uma estufa e, em seguida, calcinado em diferentes temperaturas. A rampa de aquecimento usada na calcinação foi de 1 °Cmin<sup>-1</sup>, conforme mostra a Figura 11. A cada 100 °C, a temperatura era mantida constante por 30min, e, após esse tempo, o aquecimento era retomado na mesma taxa anteriormente descrita. Ao ser atingida a temperatura de calcinação desejada para o material, conforme planejamento experimental desenvolvido, a temperatura era mantida por 5h no mesmo valor. Ao término desse período, o material era deixado para resfriar naturalmente.

**Figura 11** - Programa de aquecimento para calcinação dos catalisadores conforme planejamento experimental.



**Fonte:** Autoria própria.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), medidas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (método BET), determinação do ponto de carga zero (PCZ) utilizando-se método do “experimento dos 11 pontos” e espectroscopia fotoacústica (PAS).

#### 4.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Trata-se de uma técnica muito relevante para caracterização de materiais, pois permite obter informações a respeito da estrutura da amostra, identificar e quantificar as fases presentes, determinar a cristalinidade e tamanho dos cristalitos. Ao incidir sobre um material, as ondas de raios X interagem com as cargas elétricas do mesmo, que passam a oscilar e emitir radiação que se espalha em todas as direções. As ondas espalhadas pelos elétrons que compõem estrutura interferem umas nas outras de maneira construtiva ou destrutiva, pela diferença de fase que existe entre elas. Tal discordância de fase é decorrente da variação na distância percorrida pelas ondas entre os diferentes planos. Pela lei de Bragg (Equação 4), é

possível então relacionar a distância entre os planos ( $d$ ) e o ângulo de incidência da radiação ( $\theta$ ) (SCHMAL, 2011).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Os difratogramas correspondem aos padrões de difração obtidos pelo registro da intensidade em função da variação no ângulo de incidência da radiação ( $2\theta$ ) (SCHMAL, 2011). A técnica de DRX foi empregada neste trabalho para determinar as fases cristalinas dos materiais obtidos. Utilizou-se equipamento MiniFlex 600 (corrente de 15 mA e tensão de 40 kV), com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram registrados em intervalo de varredura de  $2\theta = 5 - 90^\circ$ , em modo *step scan*, com passo de  $0,05^\circ$  e tempo por passo de 2 segundos. As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Pato Branco.

A indexação das fases foi realizada por meio da comparação dos difratogramas obtidos com o banco de dados ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*).

O tamanho dos cristalitos foi calculado por meio da equação de Scherrer (Equação 5) (BOND, 1987; THOMPSON; PERIER; MAROTO-VALER, 2018):

$$d_m = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\emptyset) \cdot L} \quad (5)$$

Em que  $d_m$  é o tamanho médio do cristalito,  $k$  é uma constante adimensional (constante de Scherrer), que depende da forma do cristalito (assumida 0,893),  $\lambda$  é o comprimento de onda em nanômetros,  $\emptyset$  representa o ângulo de difração em radianos e  $L$  é largura à meia altura do pico, também comumente denominada de FWHM ou (*full width at half maximum*), dada em radianos (BOND, 1987; THOMPSON; PERIER; MAROTO-VALER, 2018).

Já a fração entre as fases anatase e rutilo foi determinada a partir da Equação de Spurr e Myers (Equação 6) (SPURR; MYERS, 1957; THOMPSON; PERIER; MAROTO-VALER, 2018)

$$f_A = \frac{1}{\left(1 + 1,265 \frac{I_R}{I_A}\right)} \quad (6)$$

Na Equação (6),  $f_A$  corresponde à fração de anatase na amostra, enquanto que  $I_A$  e  $I_R$  são, respectivamente, as intensidades dos picos de difração (101) da anatase e (110) do rutilo.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura permite caracterizar a morfologia e topografia superficial de um material por meio de imagens eletrônicas de alta resolução. Esta resolução pode variar entre cerca 10 nm, para equipamentos convencionais, e 1 a 2 nm para equipamentos de maior resolução. A imagem obtida por MEV se forma a partir da interação entre os átomos da superfície do material e o feixe de elétrons que incide sobre a amostra. Essa interação provoca a emissão e espalhamento de radiação como elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X (contínuos, secundários e característicos). Graças aos raios X característicos gerados, é possível, ainda, obter espectros de EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) e, assim, realizar a microanálise e mapeamento da composição química elementar da superfície do material (SCHMAL, 2011).

Para análise dos fotocatalisadores sintetizados, foi empregado o microscópio eletrônico de varredura Tescan, Vega 3 LMU equipado com detector de energia dispersiva (EDS) Oxford, AZTec Energy X-Act.

#### 4.3.3 Medidas de Adsorção-Dessorção de N<sub>2</sub> e Método de Brunauer, Emmet e Teller ou Método BET

Métodos de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> são importantes por permitirem a determinação da área superficial, volume e distribuição de poros de materiais sólidos. Experimentalmente, mede-se a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio, para uma temperatura constante, em função da pressão parcial ( $P/P_0$ ), produzindo as chamadas isotermas de adsorção. Com base no modelo proposto por Brunauer, Emmet e Teller, é possível, então, determinar área superficial específica do material a partir das medidas experimentais de adsorção (SCHMAL, 2011). Para o presente trabalho, as amostras foram tratadas a 150 °C por 3 h sob vácuo antes da realização das análises para remoção de água dos poros. As medidas de adsorção foram conduzidas a 77 K utilizando equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA touch LX2, e o software TouchWin versão 1.0 para análise de dados.

#### 4.3.4 Experimento dos 11 Pontos

O ponto de carga zero, que corresponde ao valor de pH no qual a superfície do catalisador tem carga nula, é uma propriedade importante para o processo fotocatalítico. Em valores de pH menores do que o PCZ, a superfície do fotocatalisador tende a ficar positivamente carregada, enquanto que, em valores maiores do que o PCZ, a superfície se torna negativamente carregada (DODOO-ARHIN et al., 2018).

Para determinação do ponto de carga zero dos fotocatalisadores, foram realizados testes conforme metodologia denominada “experimento dos 11 pontos”. Inicialmente, 11 Erlenmeyers de 125 mL contendo, cada um, 50 mL de água destilada tiveram seu pH ajustado para diferentes valores (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Para o ajuste do pH, foi empregado um pHmetro de bancada e soluções de HCl e NaOH com diferentes concentrações. Feito isso, cerca de 50 mg do fotocatalisador cujo PCZ se desejava determinar foram adicionados a cada Erlenmeyer. As suspensões foram mantidas em um agitador orbital a 25 °C e 150 rpm por 24h. Após esse tempo, determinou-se o pH final das amostras. Por meio de um gráfico pH final *versus* pH inicial, foi possível determinar o PCZ como sendo a média dos valores de pH final que tendem a um mesmo valor, independentemente do valor inicial de pH (GUILARDUCI et al., 2006).

#### 4.3.5 Espectroscopia Fotoacústica

As medidas de espectroscopia fotoacústica nas regiões espectrais UV-Vis foram realizadas em laboratório. Para obtenção de luz monocromática, foram utilizados uma lâmpada de arco de xénon de 1000 W (66926, Newport Corporation/Oriel) e um monocromador (74100, Newport Corporation/Oriel). O feixe de luz foi modulado usando um ajustador mecânico (SR540, Stanford Research Systems). Uma célula fotoacústica de laboratório em alumínio foi projetada para ter um volume muito reduzido, armazenando amostras com dimensões de até 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. Com isso, foi possível que a luz penetrasse através de uma janela de quartzo transparente de 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

Foram utilizados também um microfone capacitivo (4953, Brüel & Kjaer) de 12 mm de diâmetro, com ganho de 50 mV/Pa, uma frequência de resposta entre 3 e 10 kHz, posicionado a 15 mm da câmara, e um amplificador lock-in (SR830, Stanford Research System). Todos os espectros fotoacústicos foram obtidos de 23Hz e registrados entre 225 e



700 nm. Os dados foram adquiridos usando um computador pessoal, e os espectros de PAS foram normalizados em relação ao sinal do carvão.

#### 4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS

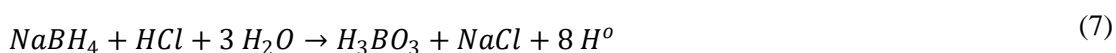
Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em uma câmara fotocatalítica de corpo metálico, que contém, em seu interior, uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, o reator, que consistia de um béquer de vidro de 600 mL envolto por uma mangueira de borracha por onde passava água do banho ultratermostático ( $T_{\text{água}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), e um agitador magnético, em alta velocidade de agitação. No béquer, foram misturados 250 mL de solução de Selênio (IV), com concentração de  $500\mu\text{g L}^{-1}$ , preparada a partir de padrão de  $1000\text{mg L}^{-1}$ , e  $0,0250\text{ g}$  de fotocatalisador ( $0,1\text{ g L}^{-1}$ ). A essa mistura, foram acrescentados  $50\mu\text{L}$  de ácido fórmico 85%. O pH da mistura foi ajustado para valores entre 2 e 5 (de acordo com o planejamento experimental) utilizando-se soluções aquosas de HCl e NaOH. Após a adição do catalisador, a suspensão foi mantida no escuro por 30 minutos, antes que a lâmpada fosse ligada. Amostras foram coletadas ao longo do tempo de exposição à radiação, filtradas com auxílio de filtros de seringa com poros de  $0,22\text{ }\mu\text{m}$ , diluídas em solução de HCl 10%, de modo a adequar sua concentração à curva de calibração, e armazenadas para determinação da concentração de selênio por espectrofotometria de absorção atômica com geração de hidretos. Esta metodologia é descrita com mais detalhes na Seção 4.4.1. Para estimativa do erro, foram consideradas as cinco replicatas do ponto central, com 95% de confiança no teste t de Student.

Também foram realizados testes de adsorção e de fotólise a fim de se averiguar a extensão desses processos na redução fotocatalítica do Se(IV). As condições experimentais utilizadas foram semelhantes às descritas anteriormente, com a diferença de que, no teste de adsorção, a suspensão foi mantida no escuro (sem radiação), enquanto que no teste de fotólise, não houve a adição de catalisador à solução.

Por fim, foi realizado um teste de reuso do catalisador. Foram realizados cinco ciclos de fotocatalise de 10 minutos cada um, replicando-se as condições do teste do planejamento experimental que apresentou o melhor resultado. Ao final de cada ciclo, acrescentava-se à solução uma determinada quantidade de padrão de Se(IV) e de ácido fórmico, considerando-se a redução do volume reacional provocado pela coleta de amostras, com o intuito de se reestabelecer a concentração inicial de selenito para o início de um novo ciclo. Entre os ciclos, não se realizou uma etapa de adsorção na ausência de radiação.

#### 4.4.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (EAA-GH)

A espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos é uma técnica de análise comumente usada na determinação da concentração de elementos como antimônio, arsênio, selênio e mercúrio, e que tem como princípio a separação do elemento de interesse (analito) de uma matriz por meio da formação de seu hidreto volátil (CAMPBELL, 1992). O processo inicia-se com a liberação do hidreto por meio da reação entre o analito, presente na amostra, e o agente redutor, normalmente borohidreto de sódio (TOLEDO, 2006). Tal reação é conduzida em meio ácido e está representada pelas Equações (7) e (8), em que  $X$  representa o elemento de interesse, e  $m$  pode ou não ser igual  $n$  (TAKASE et al., 2002).



Uma vez que o hidreto se forma, ele é transferido para fase gasosa e, então, transportados por uma gás de purga até o atomizador (TOLEDO, 2006). É possível obter bons níveis de detecção pela combinação dessa técnica com o uso de tubo de quartzo aquecido como atomizador. Além disso, a EAA-GH se mostra muito adequada para análise de elementos traço, como o selênio e arsênio, uma vez que a determinação da concentração dos mesmos é feita em comprimentos de onda menores que 200nm, região em que ocorrem interferências espectrais provocadas pelos radicais produzidos pelo método de espectroscopia de absorção atômica de chama convencional (CAMPBELL, 1992; MOHAMMED; MOHAMMED; MOHAMMED, 2018).

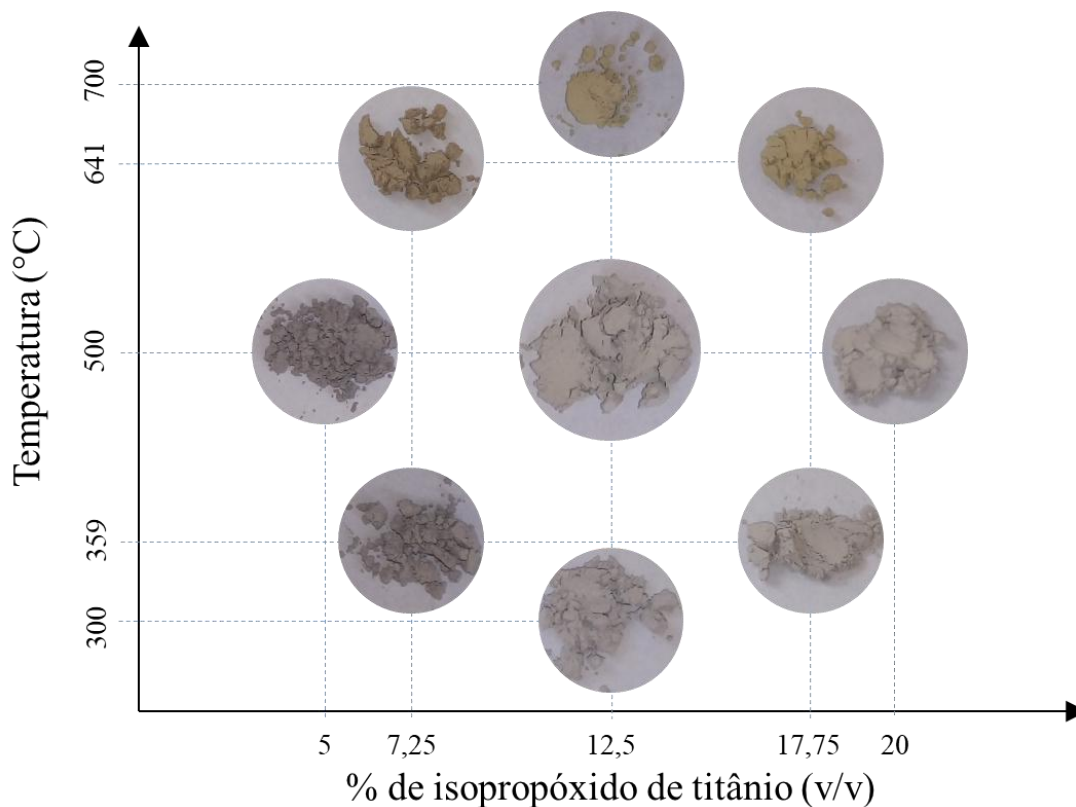
No presente trabalho, os instrumentos utilizados foram o espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo AAnalyst 700 equipado com sistema de geração de hidretos FIAS 100. Utilizou-se uma solução ácida de HCl 10% (v/v) e como agente redutor empregou-se uma solução de borohidreto de sódio (0,2%, m/v) e hidróxido de sódio (0,05%, m/v). Argônio foi usado como gás para o transporte do hidreto formado. Durante as análises, as leituras da concentração de selênio (selenito) foram feitas em triplicata para cada amostra.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Com base nos dois planejamentos experimentais desenvolvidos, sintetizou-se um total de 13 catalisadores de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , empregando-se, para isso, 7 diferentes concentrações de isopropóxido de titânio em etanol e 7 temperaturas de calcinação. Para a etapa de caracterização, porém, somente foram considerados os catalisadores sintetizados conforme o planejamento experimental de dois fatores. Desse modo, apenas 9 catalisadores, indicados na Figura 12, foram caracterizados por meio das técnicas citadas no item 4.3.

**Figura 12-** Diagrama representativo dos nove catalisadores caracterizados em função da temperatura de calcinação e do percentual de isopropóxido de titânio (v/v) empregados na síntese.

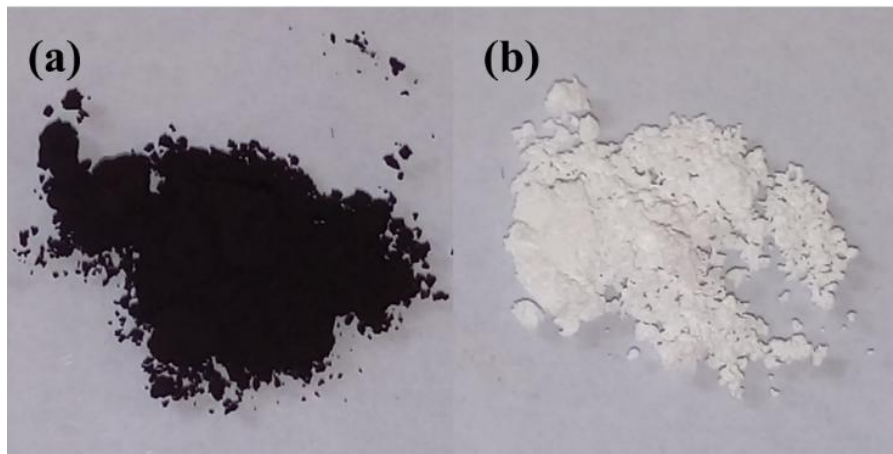


**Fonte:** Autoria própria.

Observando-se a Figura 12, é possível notar uma alteração na cor dos catalisadores, variando de tons mais escuros a mais claros, com o aumento do percentual de isopropóxido, e de cores acinzentadas para amareladas, conforme a temperatura de calcinação foi elevada. A obtenção de catalisadores com cor intermediária entre as cores do *core* e do *shell* puros é um resultado esperado do recobrimento da ferrita de cobalto (Figura 13a) com uma camada de

dióxido de titânio (Figura 13b). Naturalmente, camadas mais espessas de  $\text{TiO}_2$  produzem catalisadores de cor mais próxima ao branco.

**Figura 13-** Fotos da (a) ferrita de cobalto e do (b) dióxido de titânio, puros.

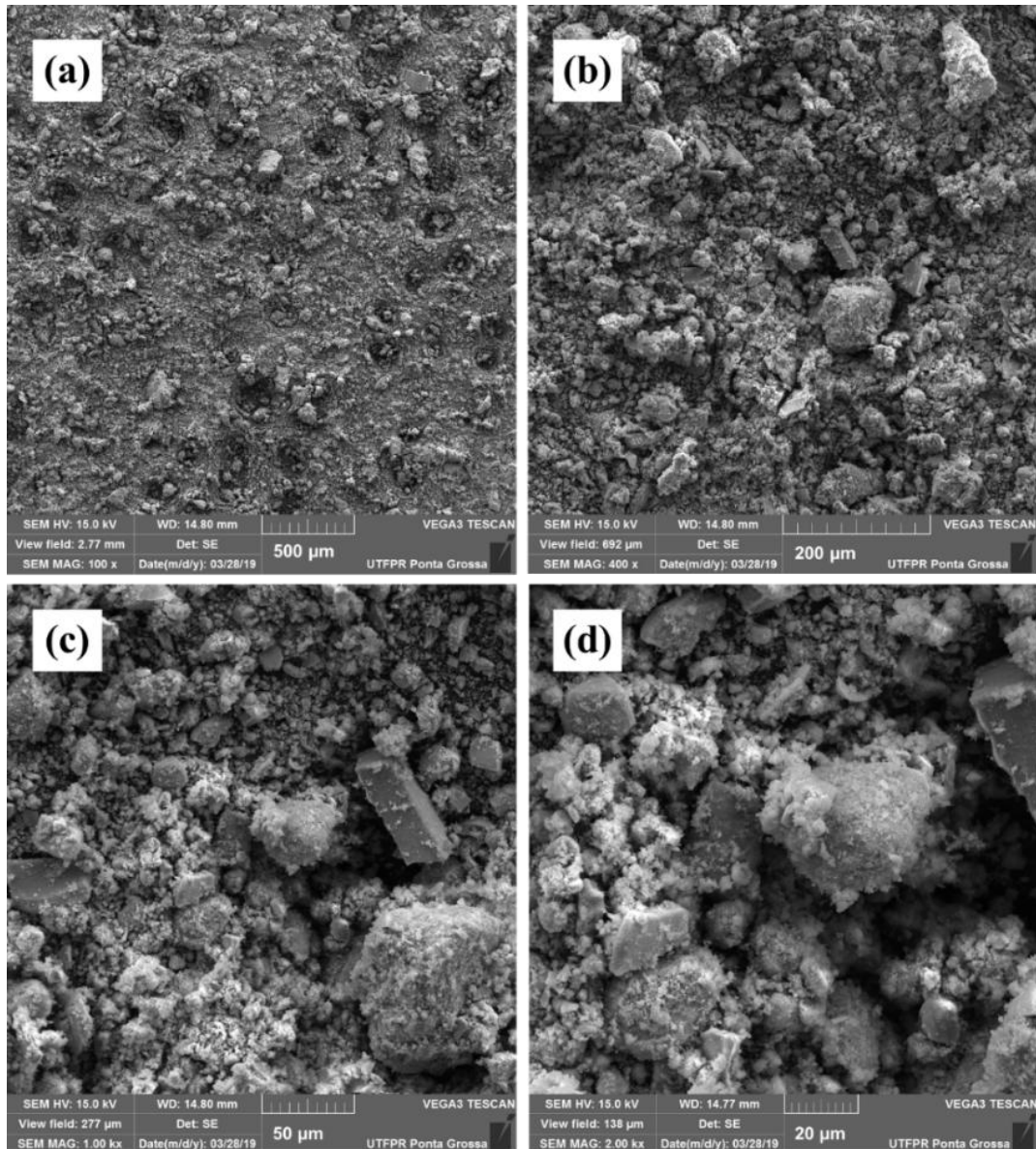


**Fonte:** A autoria própria.

Quanto à mudança de cor para tons mais amarelados, tem-se que, segundo Cavalcante et al. (2009), é possível obter pigmentos amarelos dopando-se dióxido de titânio com metais de transição, como Cr, Cd e Co. Estes íons, ao serem adicionados à estrutura, ampliam a resposta espectral do  $\text{TiO}_2$ , estendendo-a à região da luz visível. Dentre as formas do dióxido de titânio, a fase rutilo é a mais comumente usada para produção de pigmentos cerâmicos, uma vez que se mostra capaz de produzir cores mais intensas ao ser dopada com metais de transição (CAVALCANTE et al., 2009). Este último fato justificaria a mudança de cor para tons amarelados com o aumento da temperatura, uma vez que a calcinação em temperaturas mais altas promove a formação da fase rutilo, o que é discutido mais detalhadamente na Seção 5.1.1

Imagens da superfície dos catalisadores obtidas por MEV mostram que as partículas do material *core* puro (Figura 14) apresentaram tamanho e forma bastante irregulares.

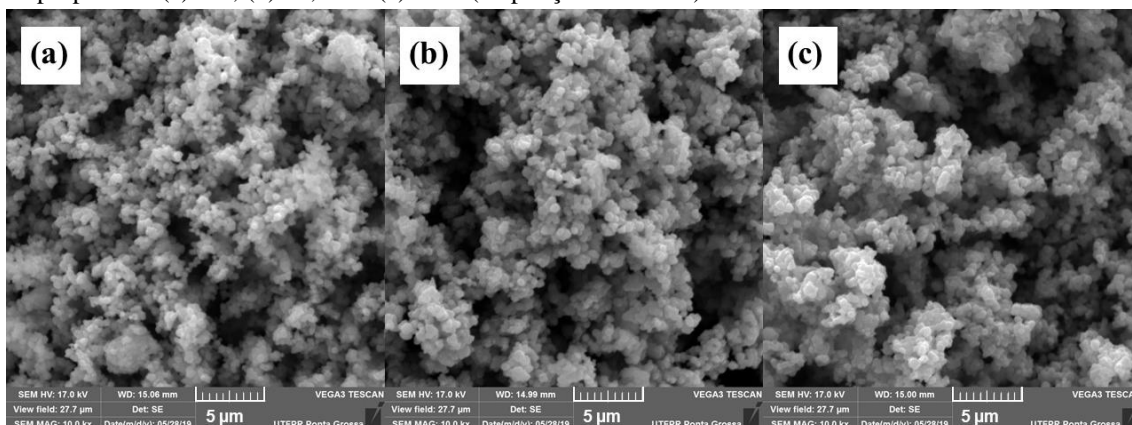
**Figura 14** - Imagens obtidas por MEV de partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (400°C) com diferentes ampliações: (a) 50x, (b) 200x, (c) 500x e (d) 1000x.



**Fonte:** Autoria própria.

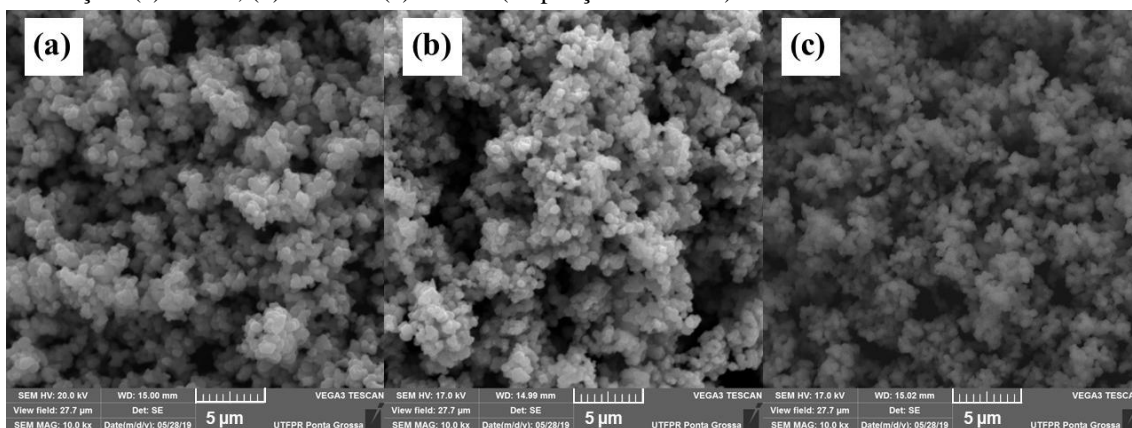
A partir do recobrimento, a superfície do catalisador passou a apresentar aspecto poroso e rugoso. Variações na temperatura de calcinação (Figura 15) e no teor de isopropóxido (Figura 16) não parecem ter alterado visualmente o aspecto granulada superfície do catalisador, como é possível perceber na comparação das imagens de MEV.

**Figura 15-** Partículas com a mesma temperatura de calcinação (500°C) e diferentes volumes de isopropóxido: (a) 5%, (b) 12,5% e (c) 20% (ampliação de 5000x)



Fonte: Autoria própria.

**Figura 16-** Partículas com o mesmo volume de isopropóxido (12,5%) e diferentes temperaturas de calcinação: (a) 300°C, (b) 500°C e (c) 700°C. (ampliação de 5000x)

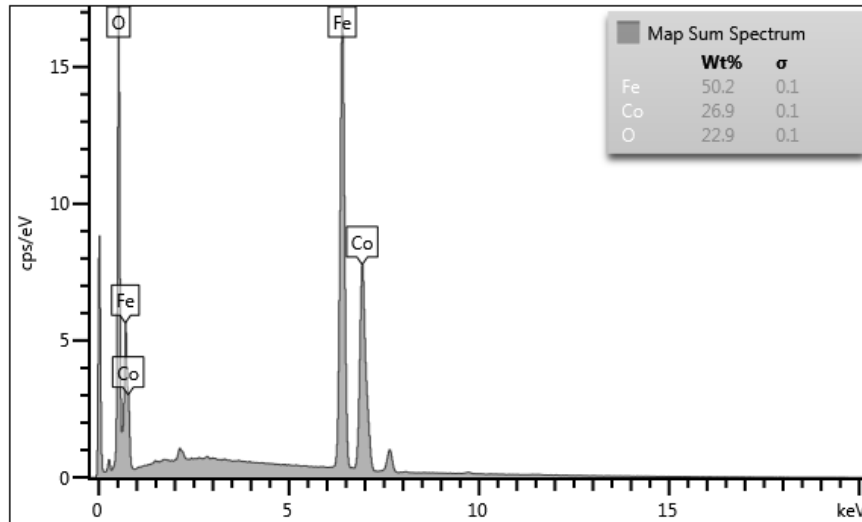


Fonte: Autoria própria.

As partículas também tiveram sua superfície caracterizada por metodologia de EDS. O mapeamento da composição elementar superficial das partículas do material *core* (Figura 17) indicou a presença exclusiva de ferro, cobalto e oxigênio, em sequência decrescente de ordem de abundância. Já no caso das partículas *core-shell*, observou-se a presença de grande percentual de titânio (Ti), seguido por oxigênio e, em menor quantidade, ferro e cobalto. Era esperado encontrar maior concentração de titânio na superfície do catalisador, em virtude do recobrimento com dióxido de titânio. Os percentuais em massa de cada elemento variaram de uma amostra para outra, conforme mostram as figuras presentes no Apêndice A. De modo geral, o aumento do percentual de isopropóxido resultou em um aumento da concentração de titânio, exceção feita à amostra C11 (ponto central) (Figura 19), que apresentou percentual de Ti muito acima das demais amostras (Figura 18 e Figura 20). Essa variação pode ter sido causada em função da região da amostra que foi escolhida para análise por EDS, que é

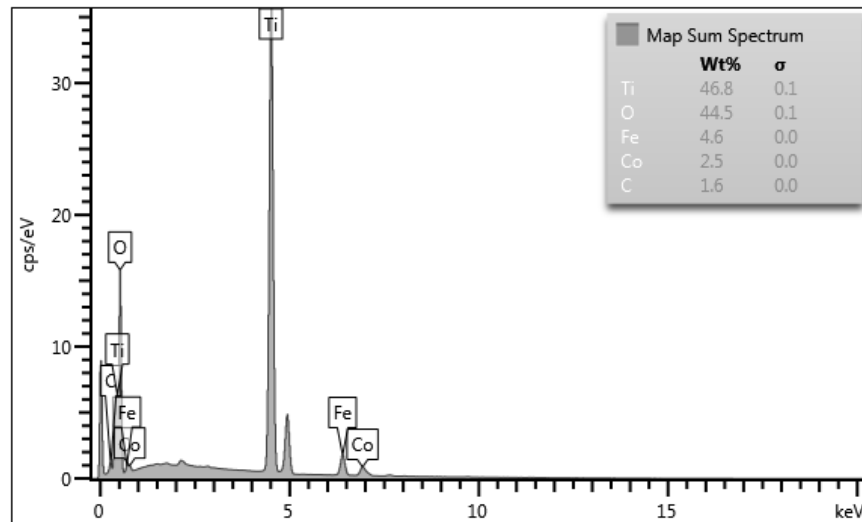
pequena em relação ao todo, e que, por esse motivo, pode não ser representativa das propriedades do fotocatalisador.

**Figura 17-** Espectro do mapeamento da superfície do material *core* ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) puro por EDS.



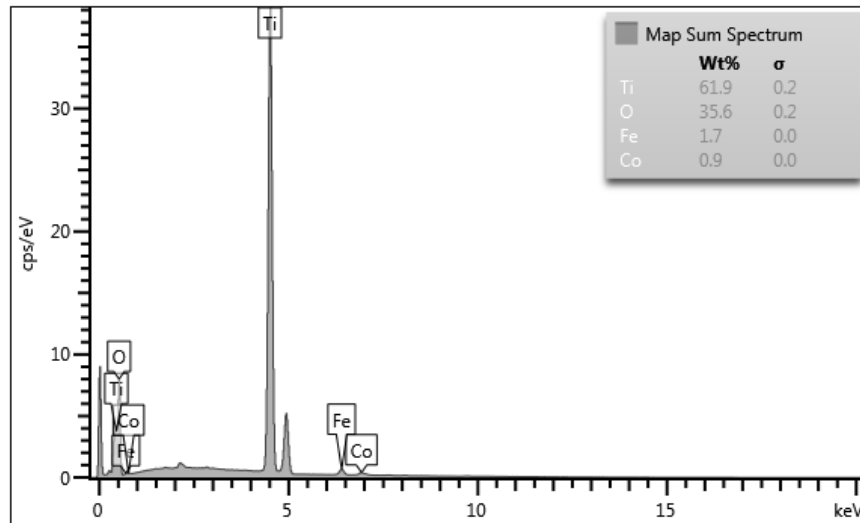
**Fonte:** Autoria própria.

**Figura 18** - Espectro do mapeamento da superfície do fotocatalisador ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ , 5%, 500°C) por EDS.



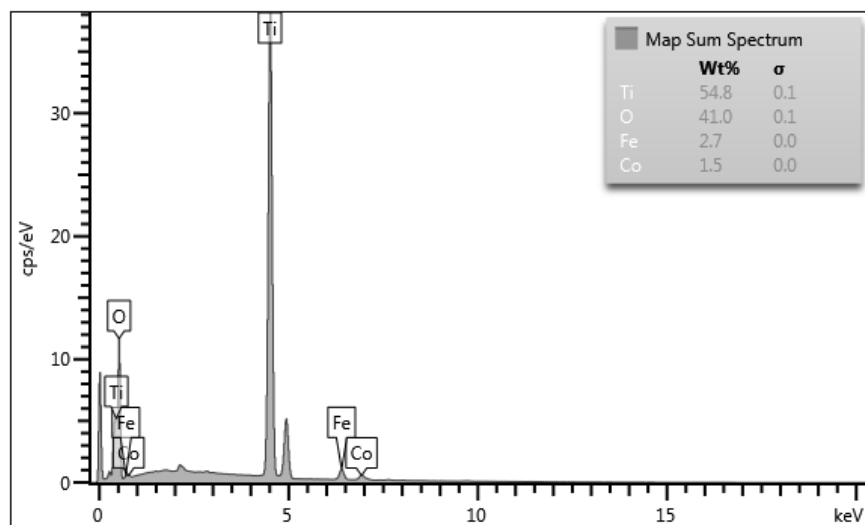
**Fonte:** Autoria própria.

**Figura 19** - Espectro do mapeamento da superfície do fotocatalisador ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , 12,5%, 500°C) por EDS.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 20** - Espectro do mapeamento da superfície do fotocatalisador ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , 20%, 500°C) por EDS.

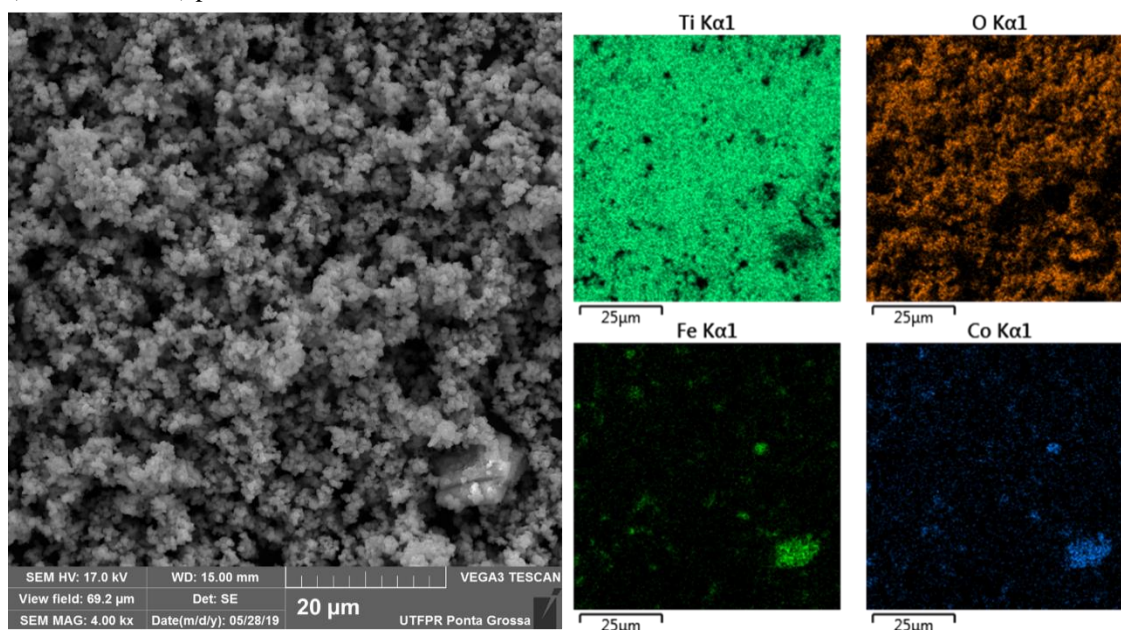


Fonte: Autoria própria.

Quanto à eficácia do recobrimento, o que se conclui das imagens do mapeamento é que houve um recobrimento de quase toda amostra de modo homogêneo, excetuando-se partículas maiores que acabaram não sendo devidamente recobertas. Isso pode ser observado na **Figura 21**, pela presença de um ponto de maior concentração de ferro e cobalto no canto inferior direito da amostra, que indica a presença de uma partícula de ferrita de cobalto não recoberta completamente com  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 21** - Mapeamento da concentração elementar superficial de amostra de fotocatalisador  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  (12,5% e  $500^\circ\text{C}$ ) por EDS.



**Fonte:** Autoria própria.

### 5.1.1 Difractometria de Raios X

Os difratogramas do material *core* e dos nove catalisadores caracterizados por difratometria de raios X se encontram representados na Figura 22.

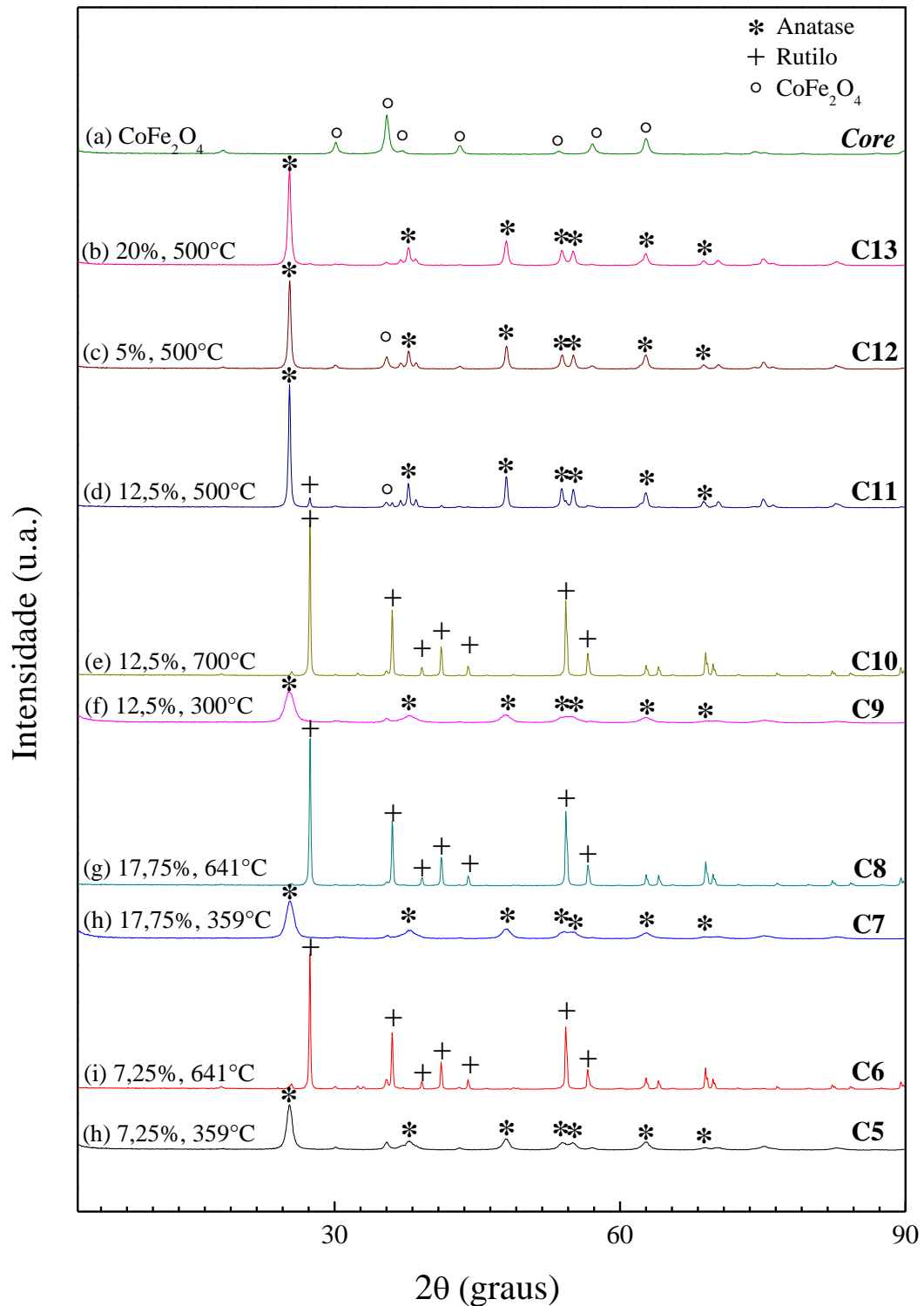
Pela análise do difratograma do material *core* sintetizado (Figura 22a), é possível identificar os picos característicos da ferrita de cobalto em espinélio (ICSD 00-022-1086), indicando que o método de Pechini adaptado, conforme foi aplicado, é adequado para obtenção de tal estrutura. Fu et al. (2005), ao avaliarem o difratograma de partículas não calcinadas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por co-precipitação e recobertas com  $\text{TiO}_2$ , observaram a ocorrência dos mesmos picos nos valores de  $2\theta$  iguais a  $30,1$ ,  $35,4$ ,  $37,1$ ,  $43,1$ ,  $53,4$ ,  $56,9$  e  $62,6^\circ$ , e os associaram, respectivamente, às reflexões dos planos (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) da estrutura em espinélio da ferrita de cobalto. Difratogramas semelhantes também foram obtidos por Houshiar et al. (2014) para amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  produzidas por diferentes métodos de síntese, quais sejam precipitação, co-precipitação e combustão (HOUSHIAR et al., 2014). Desse modo, é possível concluir que o método de Pechini adaptado permite obter partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com estrutura semelhante às produzidas pelos métodos anteriormente citados.

O recobrimento das partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com  $\text{TiO}_2$  levou a uma redução considerável na intensidade dos picos característicos da ferrita (Figura 22 b-j), sendo possível

notar ainda um sinal bastante reduzido do pico de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em torno de  $35^\circ$ . Esse sinal é mais perceptível em amostras que foram sintetizadas empregando-se concentrações menores de isopropóxido de titânio (IV) e temperaturas de calcinação mais baixas. Essa diminuição da intensidade dos picos com o recobrimento das partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  já era esperada e foi inclusive observada por Fu et al. (2005) em amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  com diferentes teores de dióxido de titânio. Entretanto, mesmo partículas com 70% de  $\text{TiO}_2$  em massa, produzida pelos autores, ainda exibiam picos intensos para a ferrita de cobalto, em comparação com os picos de anatase, o que indica que as partículas produzidas no presente trabalho possivelmente apresentam concentrações de  $\text{TiO}_2$  superiores a 70%. Para obtenção de partículas com teores menores de dióxido de titânio, seria necessário reduzir o percentual de isopropóxido em etanol (abaixo de 5%) ou alterar a relação de 0,100g de material *core* para 40 mL de mistura de isopropóxido e etanol, aumentando-se a massa de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Foi possível identificar um pico mais intenso em  $25^\circ$  (1 0 1), e outros menos intensos referentes aos planos (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4) e (1 1 6) da fase anatase (ICSD 01-071-1167) do dióxido de titânio (FU et al., 2005) nos catalisadores calcinados em temperaturas iguais ou inferiores a  $500^\circ\text{C}$ , independentemente do percentual de isopropóxido utilizado, conforme é possível perceber nas Figura 22b-d, f, h e j. Esses resultados estão de acordo com o descrito no trabalho de Fu et al. (2005), cujas nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  sintetizadas apresentaram fase anatase quando calcinadas em temperaturas a partir de  $300^\circ\text{C}$ . Já a fase rutilo (ICSD 01-076-0318) foi identificada em catalisadores calcinados em temperaturas mais elevadas, pela presença dos picos referentes aos planos cristalinos (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (1 1 1), (2 1 0), (2 1 1) e (2 2 0) localizados em valores de  $2\theta$  iguais a  $27,3$ ,  $35,9$ ,  $39,2$ ,  $41,2$ ,  $43,7$ ,  $54,4$  e  $56,5^\circ$ , respectivamente (KRIVEC et al., 2013). No difratograma referente ao catalisador sintetizado empregando-se solução com 12,5% de isopropóxido e calcinado a  $500^\circ\text{C}$ , é possível perceber a formação de uma pequena fração de rutilo, pela presença de picos de baixa intensidade em  $2\theta=27,3$  e  $35,9^\circ$ .

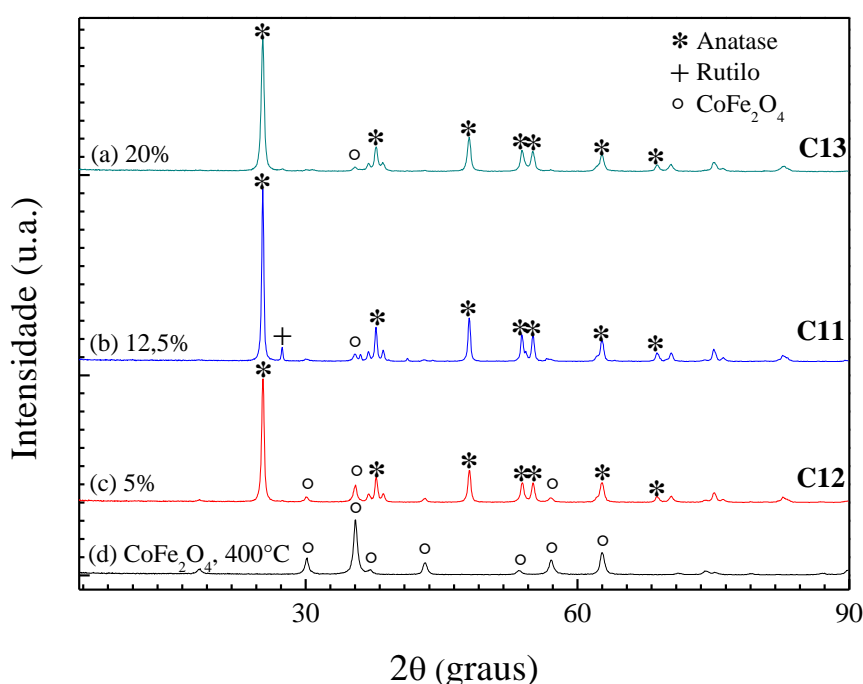
**Figura 22-** Difratogramas da (a) ferrita de cobalto e de catalisadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  (b-j) produzidos a partir de soluções com diferentes percentuais de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Nas Figura 23a-c estão destacados os catalisadores calcinados à mesma temperatura e produzidos a partir de soluções com diferentes porcentagens de isopropóxido de titânio (IV). Nela é possível observar, com melhor detalhamento, a redução no sinal da ferrita de cobalto com o aumento da concentração de isopropóxido de titânio. Essa variação observada, porém, é bastante sutil, de modo que é possível concluir que a concentração de isopropóxido de titânio, dentro da faixa utilizada neste trabalho (5 a 20%), não tem grande impacto sobre a intensidade do sinal da ferrita de cobalto em comparação ao dióxido de titânio.

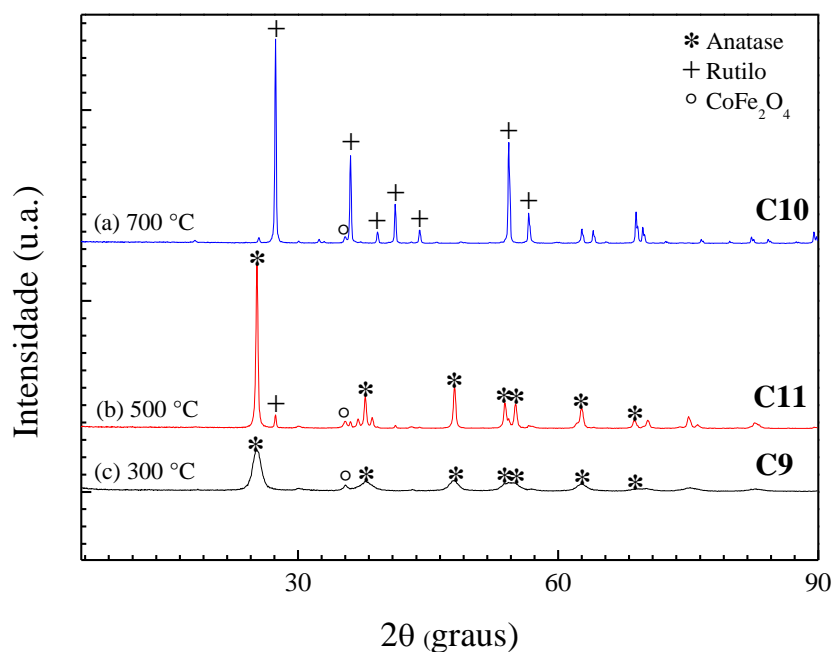
**Figura 23-** Difratogramas da ferrita de cobalto (d) e de catalisadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  (a-b) produzidos a partir de soluções com diferentes percentuais de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .



**Fonte:** Autoria própria.

Quanto ao efeito da temperatura de calcinação (Figura 24), dentro da faixa que vai de  $300$  a  $700^\circ\text{C}$ , é possível observar que este fator apresenta impacto mais acentuado sobre a estrutura do catalisador. O aumento da temperatura provoca a conversão da fase anatase a rutilo, de modo que a  $700^\circ\text{C}$  a casca do catalisador é formada quase que apenas por rutilo. Também se nota a redução da intensidade dos picos referentes à ferrita de cobalto com a elevação de temperatura de  $300$  para  $500^\circ\text{C}$ . Outro aspecto interessante é o aumento da cristalinidade do  $\text{TiO}_2$  com o aquecimento do material, o que é evidenciado pelo estreitamento dos picos do difratograma (FU et al., 2005).

**Figura 24-** Difratogramas de catalisadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  produzidos a partir de solução com 12,5% de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados em diferentes temperaturas.



**Fonte:** Autoria própria.

O tamanho médio dos cristallitos para as fases anatase e rutilo e para a ferrita de cobalto foi determinado a partir da Equação de Scherrer (Equação 5), conforme descrito na Seção 4.3.1. Os valores calculados para cada uma das 10 amostras caracterizadas por DRX são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Tamanho médio dos cristallitos para diferentes fases calculado a partir da equação de Scherrer.

AMOSTRA	Cristalito (nm)		
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (113)	Anatase (101)	Rutilo (110)
Ferrita de cobalto (400°C)	17,6	-	-
C5 (359°C, 7,25%)	18,6	12,2	-
C6 (641°C, 7,25%)	55,1	26,9	98,0
C7 (359°C, 17,75%)	26,2	8,8	-
C8 (641°C, 17,75%)	54,3	54,9	84,6
C9 (300°C, 12,5%)	22,1	7,5	-
C10 (700°C, 12,5%)	58,0	49,5	95,9
C11 (500°C, 12,5%)	28,1	36,1	56,4
C12 (500°C, 5,0%)	19,7	28,2	-
C13 (500°C, 20,0%)	21,3	23,0	-

**Fonte:** Autoria própria.

Avaliando-se os efeitos dos fatores por meio do planejamento experimental, tem-se que apenas o efeito linear da temperatura de calcinação é significativo para o tamanho dos cristalitos da ferrita de cobalto (Tabela 8) e da anatase (Tabela 9) no fotocatalisador  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ . Em ambos os casos, obteve-se um efeito linear positivo, demonstrando um aumento do tamanho dos cristalitos com a elevação da temperatura de calcinação.

**Tabela 8** - Efeitos estimados para o tamanho médio dos cristalitos de ferrita de cobalto.

Fatores	Efeito	Erro Padrão Erro Puro	t(2)	P	Limite de confiança, - 95, %	Limite de confiança, +95, %
Média/ Interação	28,10000	7,380882	3,807133	0,031850	4,6107	51,58926
(1) % de Isop. (L)	2,26569	5,219072	0,434117	0,693530	-14,3437	18,87510
% de Isop. (Q)	-3,46250	8,654852	-0,400065	0,715892	-31,0061	24,08110
(2) T (°C) (L)	28,84257	5,219072	5,526378	0,011673	12,2332	45,45198
T (°C) (Q)	16,08750	8,654852	1,858784	0,160023	-11,4561	43,63110
(1) por (2)	-4,20000	7,380882	-0,569038	0,609145	-27,6893	19,28926

**Fonte:** Autoria própria.

**Tabela 9** - Efeitos estimados para o tamanho médio dos cristalitos de anatase.

Fatores	Efeito	Erro Padrão Erro Puro	t(2)	P	Limite de confiança, - 95, %	Limite de confiança, +95, %
Média/ Interação	36,1000	6,621244	5,45215	0,012121	15,0282	57,17175
(1) % de Isop. (L)	4,3115	4,681926	0,92089	0,425025	-10,5885	19,21150
% de Isop. (Q)	-11,1750	7,764097	-1,43932	0,245666	-35,8838	13,53382
(2) T (°C) (L)	30,0492	4,681926	6,41814	0,007665	15,1493	44,94922
T (°C) (Q)	-8,2750	7,764097	-1,06580	0,364678	-32,9838	16,43382
(1) por (2)	15,7000	6,621244	2,37116	0,098401	-5,3718	36,77175

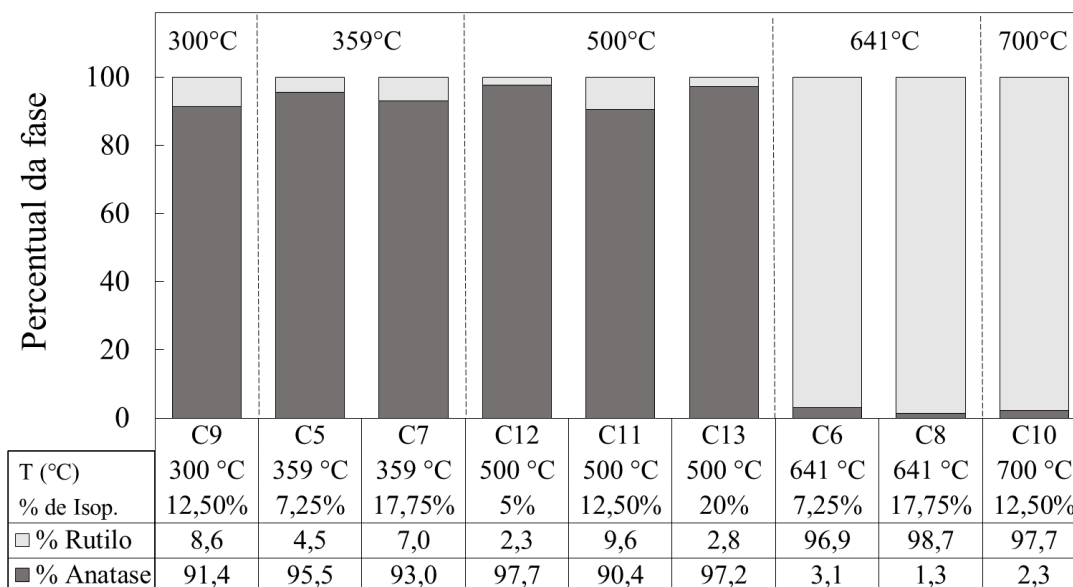
**Fonte:** Autoria própria.

Quanto à fase rutilo, destaca-se o fato de seus cristalitos serem maiores que os cristalitos da fase anatase coexistente, o que está de acordo com informações presentes na literatura (GRIBB; BANFIELD, 1997).

O percentual de anatase e de rutilo nos fotocatalisadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  foi determinado por meio da Equação de Spurr e Myers (Equação 6), conforme descrição presente na Seção 4.3.1. Os resultados estão organizados na Figura 25, em ordem crescente de temperatura de calcinação da esquerda para a direita. É possível notar como a elevação da

temperatura do tratamento térmico provoca um aumento considerável no percentual de rutilo, que se mostrou a fase predominante nos fotocatalisadores calcinados a 641 e 700°C. Esses resultados estão de acordo com o que havia sido observado experimentalmente por Kandiel et al. (2013) e Singh e Mehata (2019), segundo os quais já seria possível obter rutilo a partir de anatase em temperaturas iguais ou superiores de 600°C.

**Figura 25** - Percentual de anatase e de rutilo nas amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$



**Fonte:** Autoria própria.

Quanto ao percentual de isopropóxido usado na síntese, este não apresentou grande impacto no percentual das fases, não sendo possível determinar uma relação clara entre esse fator e a quantidade de anatase e rutilo das amostras. Isso pode ser observado comparando-se catalisadores sintetizados a mesma temperatura. Neles é possível notar que o aumento na concentração do precursor provocou tanto o aumento na quantidade de rutilo nas amostras (C5/C7, C6/C8, C12/C11) como a diminuição no percentual dessa fase (C12/C13). Para se comprovar essas constatações, foram utilizadas as ferramentas estatísticas de planejamento de experimentos, e os resultados indicaram que apenas o efeito linear da temperatura foi significativo, como mostra a Tabela 10.

**Tabela 10** - Efeitos estimados para percentual de anatase nos fotocatalisadores.

Fatores	Efeito	Erro Padrão Erro Puro	t(2)	P	Limite de confiança, - 95, %	Limite de confiança, +95, %
Média/ Interação	90,4000	22,86397	3,95382	0,028872	17,637	163,1633
(1) % de Isop. (L)	-1,2518	16,16726	-0,07743	0,943159	-52,703	50,1997
% de Isop. (Q)	-4,9125	26,81038	-0,18323	0,866301	-90,235	80,4101
(2) T (°C) (L)	-77,5266	16,16726	-4,79528	0,017254	-128,978	-26,0752
T (°C) (Q)	-55,5125	26,81038	-2,07056	0,130172	-140,835	29,8101
(1) por (2)	0,3500	22,86397	0,01531	0,988748	-72,413	73,1133

**Fonte:** Autoria própria.

Os modelos ajustados aos dados não se mostraram adequados, tendo em vista que o modelo quadrático não se mostrou significativo ( $p=0,0876 > 0,05$  e  $F(\text{calculado})=5,89 < F_{0,05,5,3}(\text{tabelado})= 9,01$ ), com  $R^2$  igual a 0,9076 e  $R^2$  ajustado de 0,7535, enquanto que o modelo linear, apesar de significativo ( $p=0,0247 < 0,05$  e  $F(\text{calculado})=7,3 > F_{0,05,2,6}(\text{tabelado})= 5,14$ ), apresentou um valor de  $R^2$  consideravelmente baixo (0,7088).

### 5.1.2 Área Superficial e Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os resultados obtidos para área superficial e os valores de PCZ dos catalisadores estão indicados na Tabela 11. As curvas utilizadas na determinação do PCZ podem ser encontradas no Apêndice B.

**Tabela 11** - Valores de área superficial específica e ponto de carga zero para cada catalisador.

Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	% Isopropóxido de titânio em etanol (v/v)	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	PCZ
C5	359 (-1)	7,25 (-1)	78	6,78
C6	641 (+1)	7,25 (-1)	14	7,41
C7	359 (-1)	17,75 (+1)	119	6,75
C8	641 (+1)	17,75 (+1)	17	7,31
C9	300 (-α)	12,50 (0)	130	7,35
C10	700 (+α)	12,50 (0)	51	7,06
C11	500 (0)	12,50 (0)	29	6,69
C12	500 (0)	5,00 (-α)	40	7,07
C13	500 (0)	20,00 (+α)	51	6,95
C11	500 (0)	12,5 (0)	24	7,09
C11	500 (0)	12,5 (0)	26	6,91

**Fonte:** Autoria própria.



Os valores de área superficial específica dos nove catalisadores caracterizados variaram entre 14 e 130 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Já a ferrita pura apresentou área superficial de 49 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Isso indica que o recobrimento do *core* com TiO<sub>2</sub> alterou a área superficial do material. Lenzi et al. (2011), empregando metodologia sol-gel, obtiveram dióxido de titânio com área superficial de 311 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>(não calcinado), 85 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>(calcinado a 350 °C) e 17m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>(calcinado a 500 °C) (LENZI et al., 2011). Sendo assim, as áreas superficiais específicas dos catalisadores encontram-se próximas da faixa de valores que podem ser obtidos na síntese de TiO<sub>2</sub> sol-gel.

Em linhas gerais, é possível depreender dos resultados que tanto a temperatura como o percentual de isopropóxido em etanol utilizados na etapa de síntese afetam a área superficial do catalisador, ocasionando grande variação nos valores dessa propriedade. Entretanto, a avaliação dos efeitos de cada fator na resposta considerada demanda uma análise mais detalhada uma vez que é possível notar tanto a ocorrência de interação entre fatores como uma relação não linear entre área superficial e os dois parâmetros de síntese.

Desse modo, os resultados foram, então, avaliados conforme princípios de planejamento experimental, e os valores de efeitos e demais parâmetros calculados estão descritos na Tabela 12.

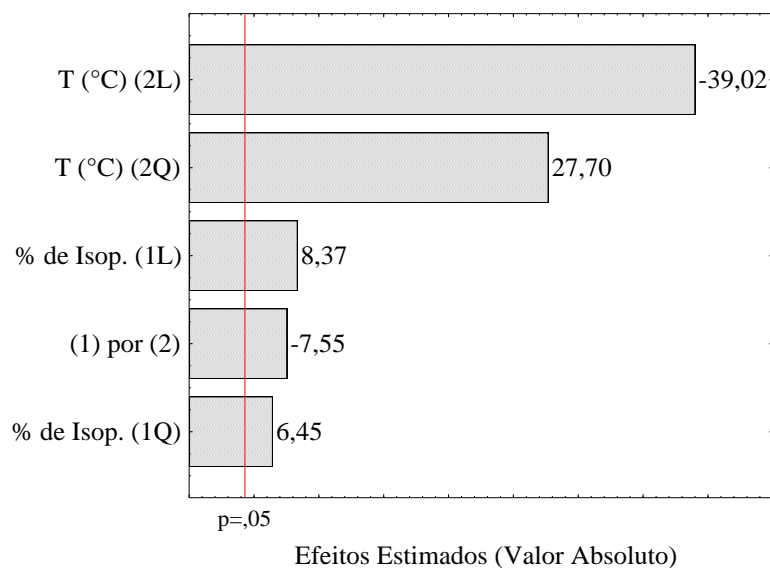
**Tabela 12** - Efeitos estimados para área superficial específica.

Fatores	Efeito	Erro Padrão Erro Puro	t(2)	P	Limite de confiança, - 95, %	Limite de confiança, +95, %
Média/ Interação	26,3333	1,452966	18,1238	0,003031	20,0817	32,5849
(1) % de Isop. (L)	14,8891	1,779513	8,3669	0,013986	7,2325	22,5457
% de Isop. (Q)	13,6667	2,118044	6,4525	0,023186	4,5535	22,7799
(2) T (°C) (L)	-69,4307	1,779513	-39,0167	0,000656	-77,0873	-61,7741
T (°C) (Q)	58,6667	2,118044	27,6985	0,001301	49,5535	67,7799
(1) por (2)	-19,0000	2,516611	-7,5498	0,017095	-29,8281	-8,1719

**Fonte:** Autoria própria.

Considerando-se 95% de confiança, todos os efeitos considerados são significativos. Isto fica claro pela análise do gráfico de Pareto apresentado na Figura 26.

**Figura 26** - Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: Área Superficial Específica, 11 ensaios, MQ erro puro=6,333333.



**Fonte:** Autoria própria.

Os coeficientes do modelo ajustado aos dados estão indicados na Tabela 13.

**Tabela 13** - Coeficientes do modelo quadrático ajustado para área superficial específica.

Fatores	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	Limite de confiança, -95, %	Limite de confiança, +95, %
Média/ Interação	26,3333	1,452966	20,0817	32,5849
(1) % de Isop. (L)	7,4445	0,889757	3,6162	11,2729
% de Isop. (Q)	6,8333	1,059022	2,2767	11,3899
(2) T (°C) (L)	-34,7154	0,889757	-38,5437	-30,8870
T (°C) (Q)	29,3333	1,059022	24,7767	33,8899
(1) por (2)	-9,5000	1,258306	-14,9141	-4,0859

**Fonte:** Autoria própria.

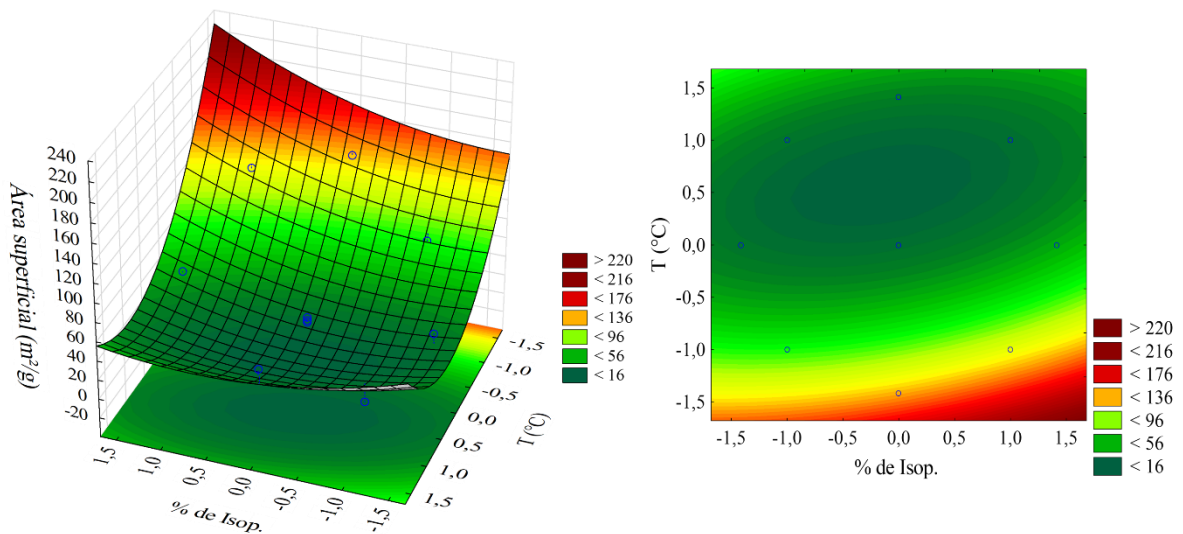
Pela análise dos efeitos e coeficientes, nota-se que a área superficial apresenta uma relação linear com a temperatura e o percentual de isopropóxido, diminuindo com o aumento da temperatura e aumentando com o uso de concentrações mais altas de isopropóxido, sendo o efeito da temperatura o mais significativo. Entretanto, os valores mínimos de área superficial não são encontrados nos extremos do planejamento experimental e sim em valores intermediários, o que justifica a presença de termos não-lineares no modelo com coeficientes positivos para ambos os fatores. Além disso, há interação entre os fatores, como pode ser visto pela comparação dos valores de área superficial das amostras C5 a C8. O efeito do

aumento da temperatura é mais pronunciado quando o percentual de isopropóxido usado é maior (C5/C6 e C7/C8). Já o efeito do percentual de precursor é mais intenso em temperaturas menores (C5/C7 e C6/C8).

A produção de catalisadores com maior área superficial pelo emprego de concentrações mais altas de isopropóxido pode ser justificada pelo aumento da rugosidade da superfície pela maior deposição de  $\text{TiO}_2$  na superfície das partículas. Conforme discutido anteriormente, é possível notar pelas imagens obtidas por MEV que o recobrimento do material *core* (Figura 14) confere um aspecto granular ao catalisador (Figura 15) contribuindo para aumentar a área superficial do mesmo. Já a redução da área superficial específica com o aumento da temperatura é conseqüente da sinterização e do crescimento dos cristalitos que ocorre em temperaturas mais altas (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

A superfície de resposta obtida (Figura 27) demonstra esse comportamento descrito anteriormente, com ocorrência de um ponto mínimo para área superficial na região central do planejamento.

**Figura 27** - Superfície de resposta para área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )



**Fonte:** Autoria própria.

Quanto ao modelo ajustado, indicado pelos coeficientes da Tabela 13, a validade de sua aplicação pôde ser avaliada por meio de metodologia ANOVA (Tabela 14). O modelo quadrático considerado apresentou valor de  $R^2$  igual a 0,95451 e  $R^2$  ajustado igual a 0,90901, se mostrando significativo, conforme é possível comprovar tanto pela análise do valor de  $p$  ( $p=0,0106 < 0,05$ ), como pelo teste do parâmetro  $F$ , dado pelo seguinte cálculo:

$$F(\text{calculado}) = \frac{MQ_M}{MQ_R} = \frac{3064,90}{144,81} = 21,17 > F_{0,05,5,5}(\text{tabelado}) = 5,05$$

**Tabela 14** - ANOVA Área Superficial Específica

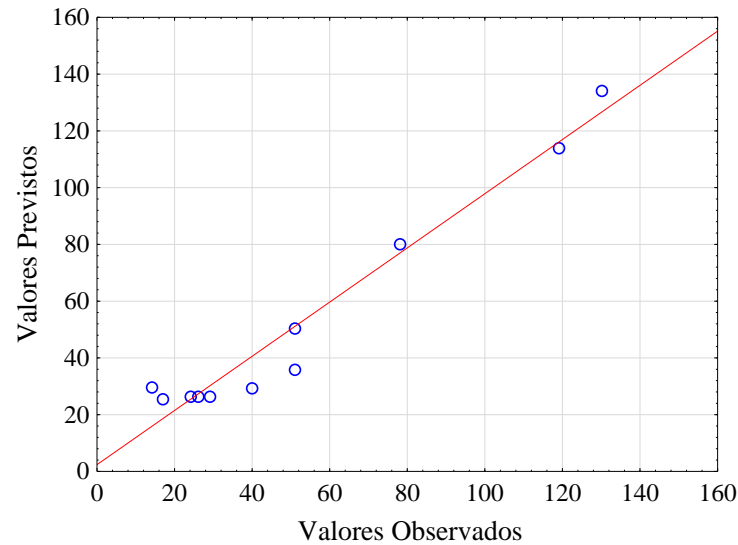
Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
Modelo	15324,50	5	3064,90	21,17	0,0022
(1) % de Isop. (L)	443,37	1	443,370	70,006	0,013986
% de Isop. (Q)	263,69	1	263,686	41,635	0,023186
(2) T (°C) (L)	9641,25	1	9641,249	1522,302	0,000656
T (°C) (Q)	4858,98	1	4858,980	767,207	0,001301
(1) por (2)	361,00	1	361,000	57,000	0,017095
Resíduos	724,05	5	144,81		
Falta de ajuste	711,38	3	237,127	37,441	0,026126
Erro puro	12,67	2	6,333		
Total da soma quadrática	16048,55	10			

**Fonte:** Autoria própria.

Entretanto, os resultados obtidos pela metodologia ANOVA também indicam que a falta de ajuste se mostrou significativa ( $p=0,030354 < 0,05$ ), o que é indesejável. Isso leva à conclusão de que modelo não se encontra perfeitamente ajustado aos dados, fazendo com que não seja completamente adequado para realização de previsões.

Essa adequação do modelo também pode ser avaliada pela comparação entre valores observados e previstos (Figura 28), que aponta desvios consideráveis nos valores previstos para algumas amostras. Entretanto, apesar de tais desvios, o modelo ainda se mostra satisfatório para observação de algumas tendências no comportamento da resposta com relação a variações dos fatores considerados.

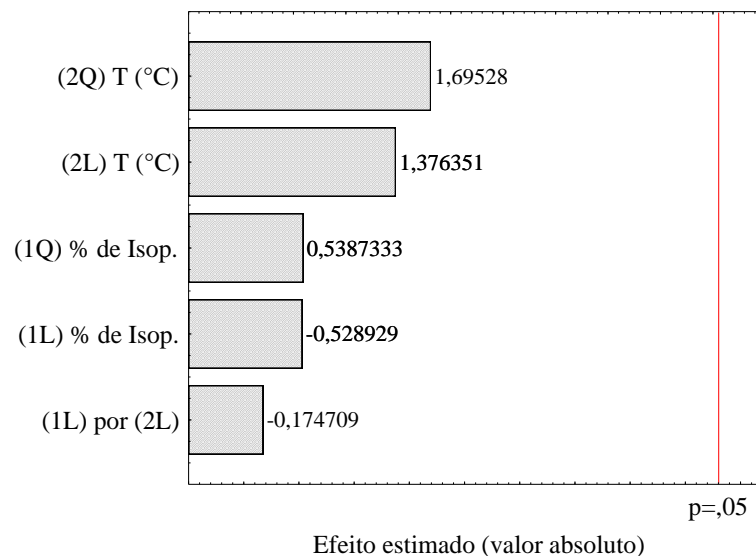
**Figura 28** - Gráfico de Valores Previsto e Observados do Modelo da Área Superficial



**Fonte:** Autoria própria

Já os valores de ponto de carga zero obtidos experimentalmente variaram de 6,69 a 7,41 (Tabela 11), com valor médio de 7,03. Na literatura, o PCZ do dióxido de titânio apresenta pequenas variações de um trabalho para outro, apresentando valores como 6,4 (FONTANA et al., 2018b), 6,8 (DODOO-ARHIN et al., 2018) e 6,95 para Degussa TiO<sub>2</sub> P-25 (FERNÁNDEZ et al., 2002). Avaliando-se os efeitos dos fatores temperatura de calcinação e percentual de isopropóxido no valor do ponto de carga zero, conclui-se que, para 95% de confiança, nenhum dos efeitos é significativo, como mostra o diagrama de Pareto (Figura 29)

**Figura 29** - Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: PCZ, 11 ensaios, MQ erro=0,0401333



**Fonte:** Autoria própria

Esse resultado leva à conclusão de que os dois fatores considerados, dentro da faixa utilizada nos experimentos, não afetam o ponto de carga zero do fotocatalisador. Sendo assim, as variações percebidas para o valor dessa propriedade podem ter sido provocadas por erros experimentais durante sua determinação.

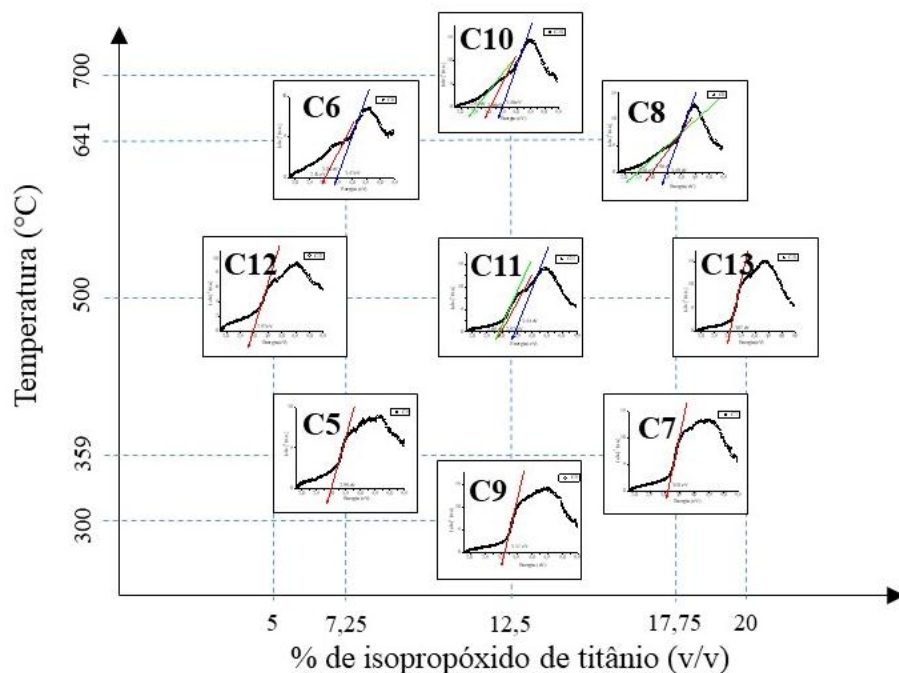
### 5.1.3 Espectroscopia Fotoacústica

A partir dos espectros de absorção normalizados (Apêndice C), empregou-se o método linear de determinação do *bandgap*. Nesse método, o valor de *bandgap* é obtido pela interseção da extrapolação da reta dada pela Equação (9) com o eixo x, sendo  $E_g$  a energia de *band gap*,  $h\nu$  a energia do fóton e  $a$  o coeficiente de absorção.

$$(a(h\nu))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

Comparando-se os espectros de absorção normalizados (Figura 30), é possível perceber dois tipos de comportamento. Para as amostras C5, C7, C9, C12 e C13, verifica-se que os espectros apresentam uma única banda mais larga, enquanto que, para as amostras C6, C8 e C10, os espectros apresentam uma banda mais intensa. Já a amostra C11 apresenta um comportamento intermediário entre esses dois grupos.

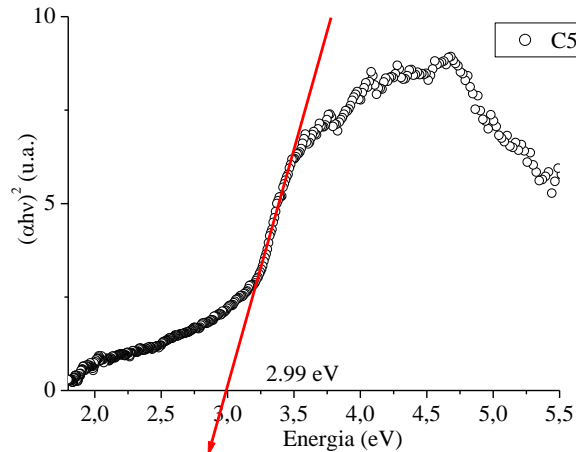
**Figura 30-** Comparação dos espectros de absorção normalizados



**Fonte:** Autoria própria

Esses dois comportamentos diferentes observados nos espectros das amostras têm reflexo direto nos valores de *bandgap* determinados. Para as amostras do primeiro grupo (C5, C7, C9, C12 e C13), é possível identificar claramente um único valor de *bandgap*, conforme exemplificado para amostra C5 (Figura 31).

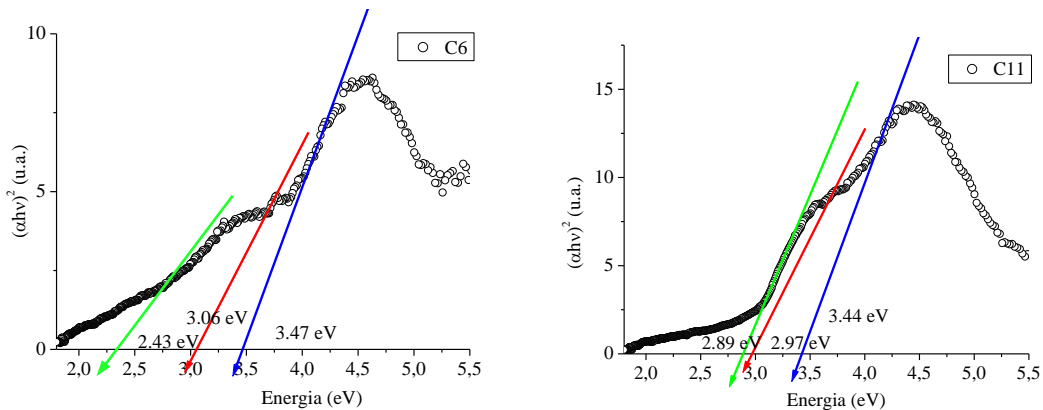
**Figura 31-** Espectro de absorção normalizado para amostra C5.



Fonte: Autoria própria

Para amostras do segundo grupo (C6, C8 e C10) e amostra C11, porém, é possível identificar mais de um valor de *bandgap* pela extrapolação das retas, conforme mostra a Figura 32.

**Figura 32 -** Espectro de absorção normalizado para amostras C6 e C11.



Fonte: Autoria própria

Com base nisso, foram determinados os valores de *bandgap* para as nove amostras, conforme mostra a Tabela 15.

**Tabela 15-** Valores de *band gap* determinados para os nove catalisadores pelo método linear.

Amostra	Temperatura de Calcinação (°C)	% Isopropóxido de titânio em etanol (v/v)	Método Linear Eg (eV)
C5	359 (-1)	7,25 (-1)	2,99
C6	641 (+1)	7,25 (-1)	2,43; 3,06; e <b>3,47</b>
C7	359 (-1)	17,75 (+1)	3,10
C8	641 (+1)	17,75 (+1)	2,46; 2,96; e <b>3,49</b>
C9	300 (- $\alpha$ )	12,50 (0)	3,11
C10	700 (+ $\alpha$ )	12,50 (0)	2,54; 3,06; e <b>3,48</b>
C11	500 (0)	12,50 (0)	<b>2,89</b> ; 2,97; e 3,44
C12	500 (0)	5,00 (- $\alpha$ )	2,97
C13	500 (0)	20,00 (+ $\alpha$ )	3,07

**Fonte:** Autoria própria.

Na literatura, os valores de *bandgap* para  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  puros são descritos como sendo 3,2 e 2,31 eV, respectivamente (KEFENI; MAMBA; MSAGATI, 2017). A maioria dos valores de *bandgap* observados para os 9 catalisadores caracterizados se encontram compreendidos entre esses dois extremos, o que é algo esperado em decorrência da combinação dos dois materiais. Apenas algumas amostras apresentaram valores de *bandgap* maiores do que o *bandgap* do dióxido de titânio puro. Isso pode indicar algum tipo de interação entre os materiais, produzindo um efeito além da simples combinação entre os dois (combinação sinérgica). Além disso, a temperatura parece desempenhar um papel importante nesse comportamento uma vez que valores de *bandgap* maiores do que 3,2 eV são exibidos por catalisadores calcinados em temperaturas mais elevadas.

Para análise dos resultados pelo método da superfície de resposta, nos casos em que mais de um valor de *bandgap* pôde ser observado, estabeleceu-se que o valor representativo seria aquele obtido a partir da reta que tangencia o maior número de pontos da curva do espectro. Os valores escolhidos estão destacados em negrito na Tabela 15. A partir disso, os efeitos estimados foram calculados e estão apresentados na Tabela 16. Uma vez que não foram feitas replicatas do ponto central, utilizaram-se os resíduos da soma quadrática para cálculo dos erros. O gráfico de Pareto é apresentado na Figura 33.

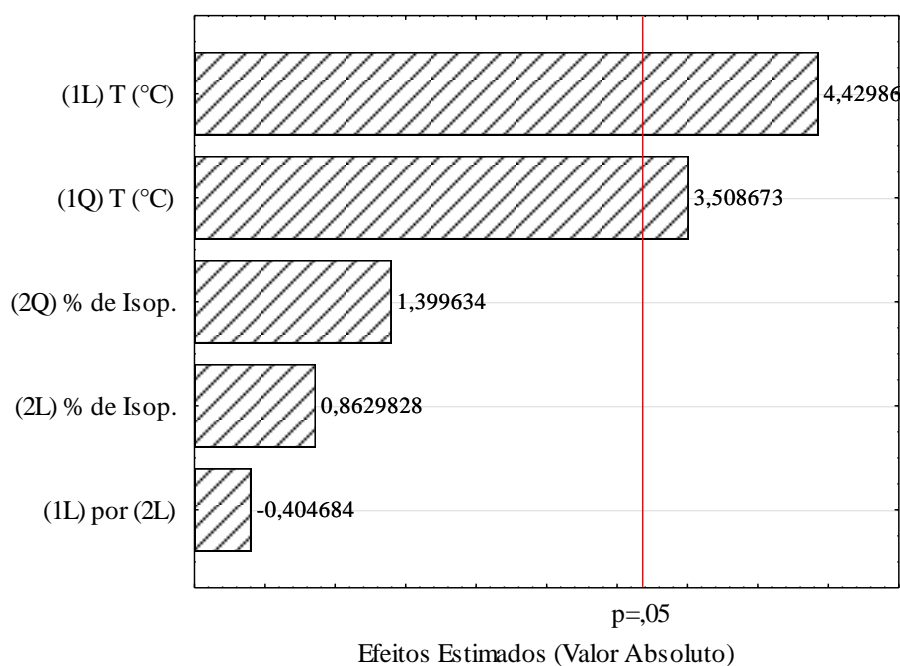


**Tabela 16-** Efeitos estimados para *band gap*.

Fatores	Efeito	Erro Padrão Erro Puro	t(2)	p	Limite de confiança, - 95, %	Limite de confiança, +95, %
Média/ Interação	2,890000	0,111198	25,98968	0,000125	2,536118	3,243882
(1) % de Isop. (L)	0,067855	0,078629	0,86298	0,451618	-0,182377	0,318087
% de Isop. (Q)	0,182500	0,130391	1,39963	0,256106	-0,232463	0,597463
(2) T (°C) (L)	0,348315	0,078629	4,42986	0,021373	0,098083	0,598547
T (°C) (Q)	0,457500	0,130391	3,50867	0,039235	0,042537	0,872463
(1) por (2)	-0,045000	0,111198	-0,40468	0,712836	-0,398882	0,308882

Fonte: Autoria própria

**Figura 33-** Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: *Band gap*, 9 ensaios, MQ resíduos=0,012365.

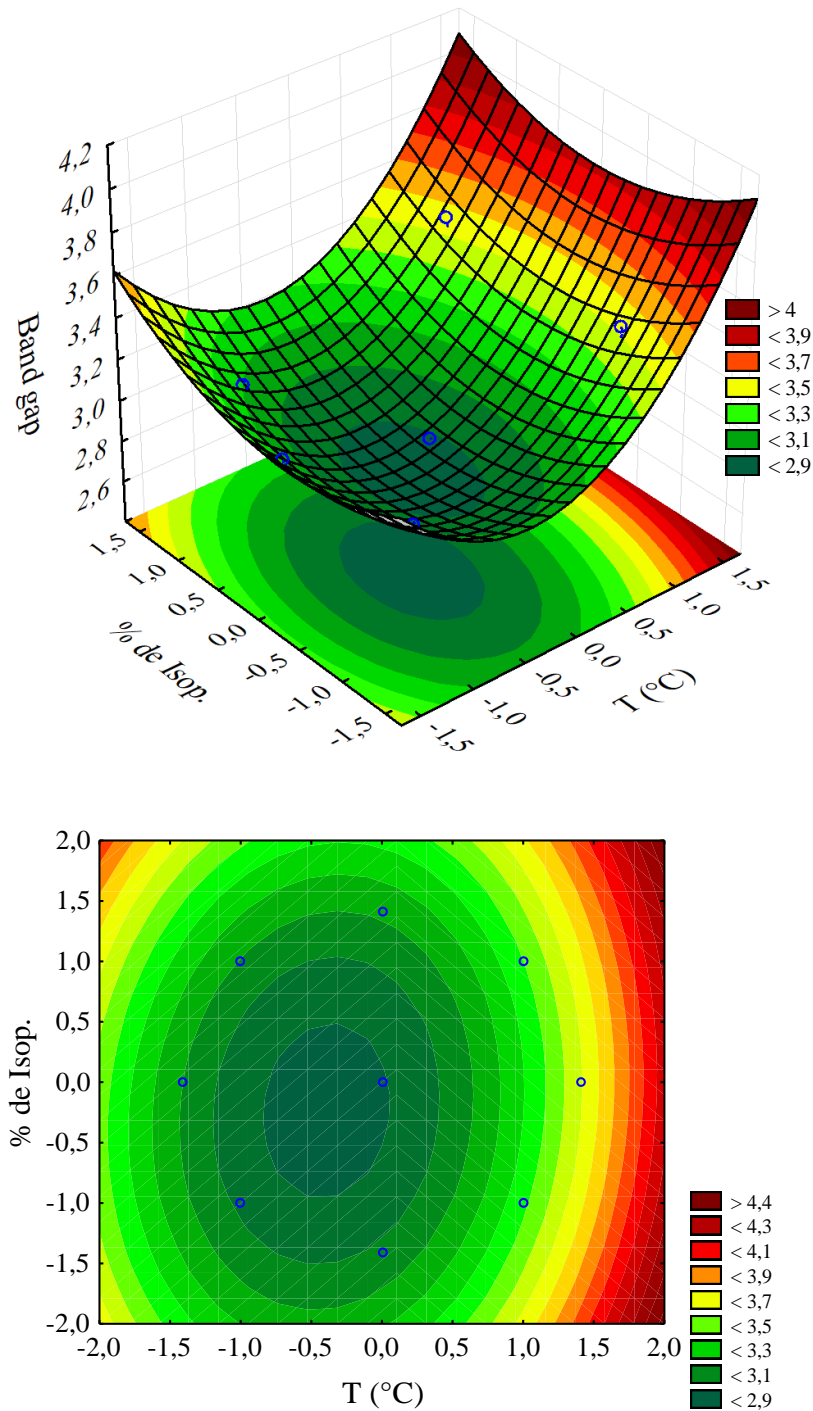


Fonte: Autoria própria.

Apenas os efeitos da temperatura, linear e quadrático, foram significativos para resposta do *bandgap*. Isso fica mais evidente pela análise do gráfico de Pareto (Figura 33). O efeito linear positivo da temperatura indica que uma elevação nesse fator provoca aumento da resposta *bandgap*. Esta constatação está de acordo com o que se observa nas amostras que foram calcinadas em 641 e 700 °C, que exibiram valores maiores de *bandgap*. Tal efeito da temperatura pode ser observado inclusive pela análise dos espectros das amostras. O grupo que apresenta comportamento similar (C6, C8 e C10), com uma banda mais acentuada e múltiplos valores de *bandgap* é composto por catalisadores calcinados em temperaturas mais

elevadas. Isso evidencia que o tratamento térmico (calcinação) afeta consideravelmente as propriedades do catalisador. Além disso, o efeito quadrático positivo indica a existência de um vale na superfície de resposta (Figura 34), que se justifica pelo menor valor do *bandgap* na região central do planejamento (amostra C11).

**Figura 34** - Superfície de resposta para *band gap*



**Fonte:** Autoria própria.

A tabela ANOVA é apresentada na Tabela 17. Tem-se que o valor de  $R^2$  para o modelo foi de 0,91894 e  $R^2$  ajustado de 0,78384. O modelo, entretanto, não se mostrou significativo ( $p=0,0727 > 0,05$  e  $F(\text{calculado})=6,80 < F_{0,05,5,3}(\text{tabelado})= 9,01$ ), para um nível de confiança de 95%.

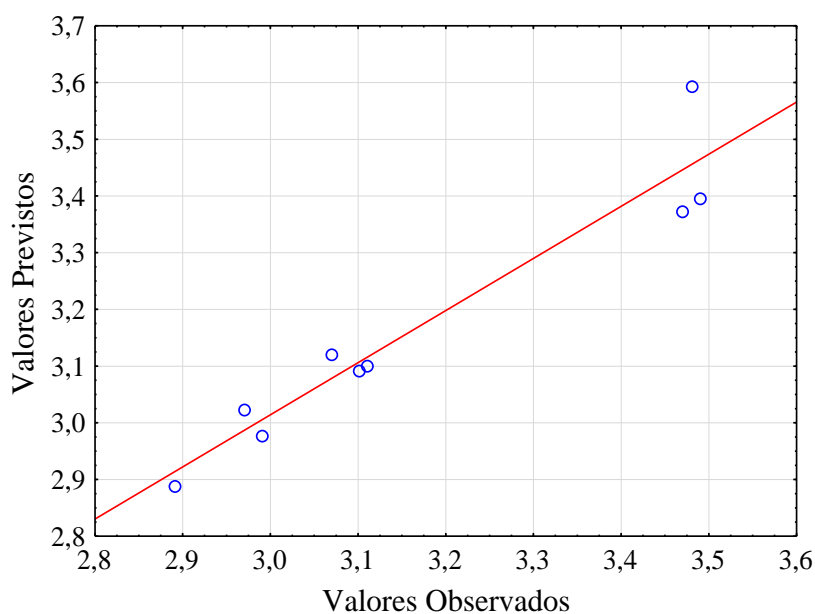
**Tabela 17-** ANOVA para *band gap*.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
Modelo	0,4205	5	0,0841	6,80146	0,0727
(1) % de Isop. (L)	0,009209	1	0,009209	0,74474	0,451618
% de Isop. (Q)	0,024223	1	0,024223	1,95898	0,256106
(2) T (°C) (L)	0,242646	1	0,242646	19,62366	0,021373
T (°C) (Q)	0,152223	1	0,152223	12,31078	0,039235
(1) por (2)	0,002025	1	0,002025	0,16377	0,712836
Erro	0,037095	3	0,012365		
Total da soma quadrática	0,457622	8			

**Fonte:** Autoria própria.

A comparação entre valores observados experimentalmente e previstos pelo modelo pode ser vista na Figura 35.

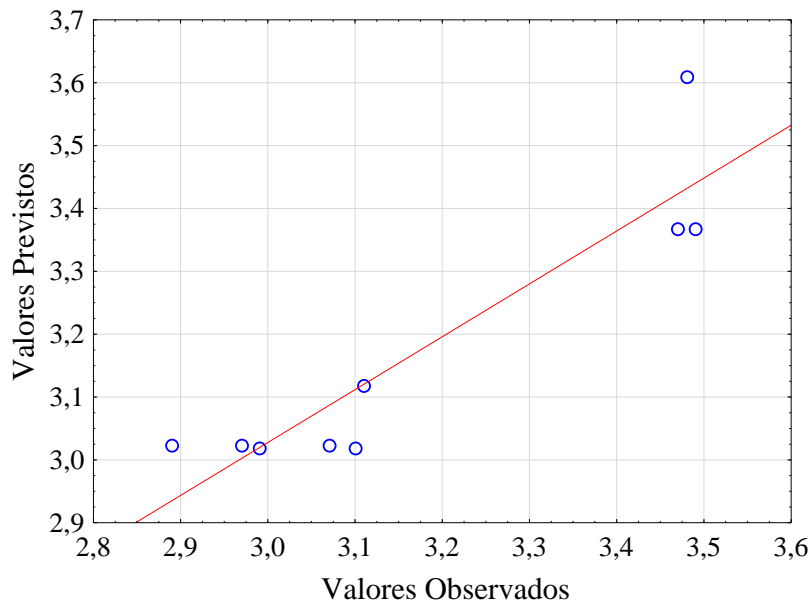
**Figura 35 -** Valores observados *versus* valores previstos para *band gap*.



**Fonte:** Autoria própria.

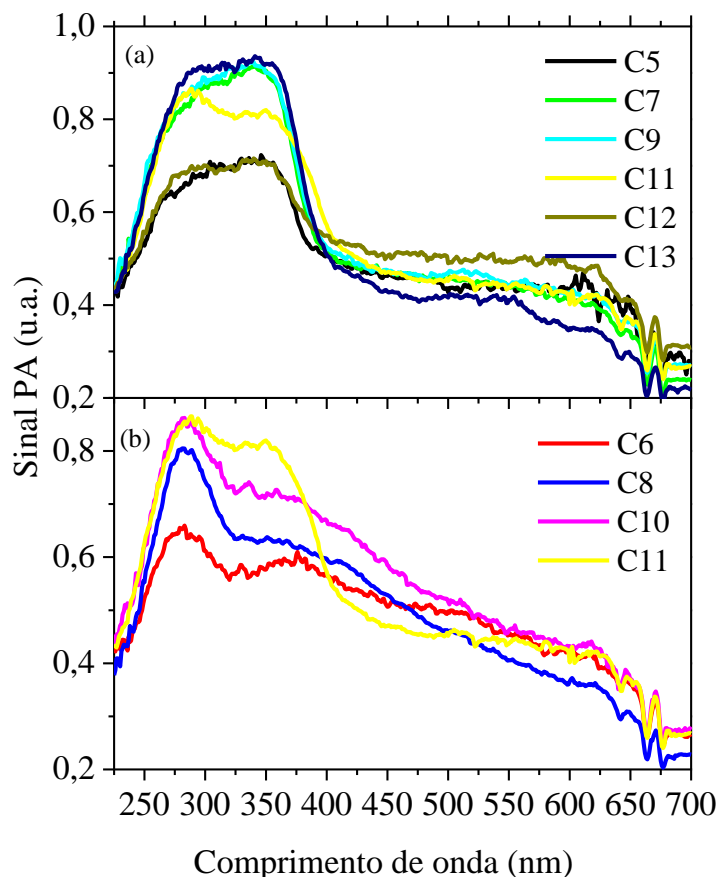
A remoção dos termos não significativos da equação torna o modelo significativo para 95% de confiança ( $p=0,0049 < 0,05$  e  $F(\text{calculado})= 15,92 > F_{0,05,2,6}(\text{tabelado})=5,14$ ) e leva a um pequeno aumento no valor de  $R^2$  ajustado de 0,7838 para 0,7886, diminuindo, porém, o valor de  $R^2$  de 0,9189 para 0,8415 e acarretando desvios maiores nos valores previstos (Figura 36).

**Figura 36** - Valores observados *versus* valores previstos para *band gap* (modelo modificado)



**Fonte:** Autoria própria.

Avaliando-se o sinal fotoacústico das amostras (Figura 37), é possível, novamente, observar a existência de dois grupos de amostras similares, com um comportamento intermediário para a amostra C11. O primeiro grupo (C5, C7, C9, C12 e C13) apresenta uma banda larga entre 225 e 400nm (Figura 37a), enquanto que o segundo grupo (C6, C8 e C10) exibe uma banda em torno de 280nm e um ombro largo a partir de 325nm (Figura 37b).

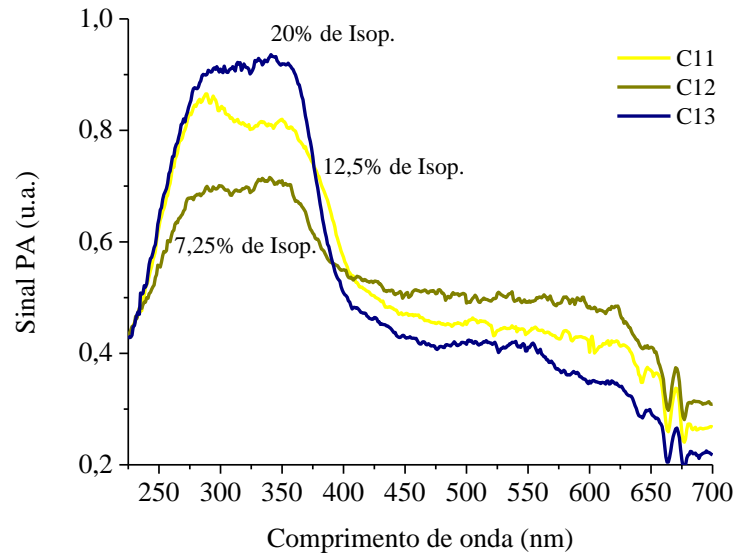
**Figura 37** - Comparação do sinal fotoacústico das nove amostras

**Fonte:** Autoria própria.

Para as amostras do primeiro grupo (C5, C7, C9, C12 e C13) (Figura 37a), o sinal fotoacústico parece ser mais fortemente influenciado pela concentração de isopropóxido na solução usada na etapa sol-gel já que, independentemente da temperatura, amostras produzidas empregando-se maior percentual de isopropóxido (C7, C9 e C13) apresentaram maior intensidade no sinal do que as amostras produzidas com menor percentual desse precursor (C5 e C12). Já no segundo grupo (C6, C8 e C10), além do efeito do percentual de isopropóxido, é possível observar uma maior influência da temperatura, com aumento do sinal com a elevação da temperatura de calcinação.

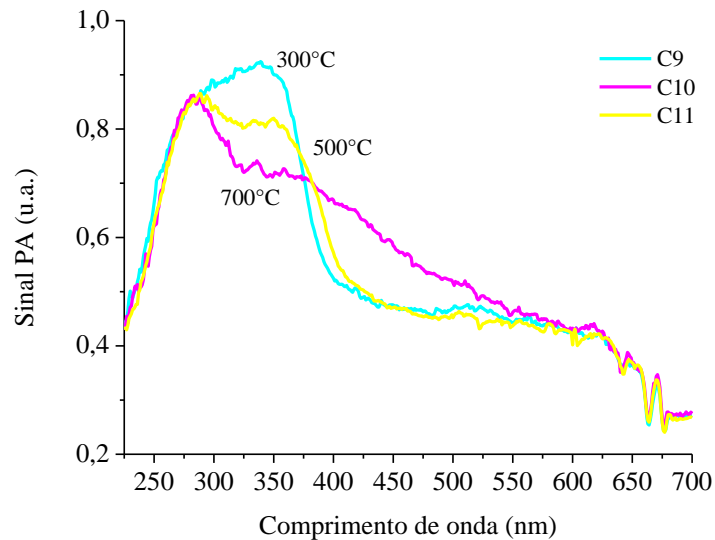
Os efeitos do aumento do percentual de isopropóxido (v/v) e da elevação da temperatura de calcinação podem ser mais claramente percebidos observando-se a Figura 38 e a Figura 39, respectivamente.

**Figura 38**-Comparação do sinal fotoacústico de amostras calcinadas a 500°C.



**Fonte:** Autoria própria

**Figura 39**- Comparação do sinal fotoacústico de amostras produzidas utilizando-se solução com 12,5% (v/v) de isopropóxido de titânio.



**Fonte:** Autoria própria

Analisando-se a Figura 38, percebe-se que, para uma mesma temperatura de calcinação, o aumento do percentual de isopropóxido provoca a elevação do sinal da banda larga compreendida entre 225 e 400nm e a redução do sinal a partir de 400nm. Já para amostras produzidas com o mesmo percentual de isopropóxido (Figura 39), a elevação da temperatura afeta fortemente a intensidade do sinal em torno de 350nm, que se torna menos intenso em temperaturas maiores. Além disso, o aumento da temperatura de calcinação parece

provocar o deslocamento do ombro largo da banda no sentido dos comprimentos de onda maiores (*redshift*), entre 400 e 500 nm. Esse comportamento observado possivelmente está relacionado a mudanças estruturais provocadas pelo aquecimento do material, uma vez que tais catalisadores foram produzidos utilizando-se quantidade iguais do precursor do dióxido de titânio, e, portanto, devem apresentar o mesmo teor de TiO<sub>2</sub>. Já o comportamento apresentado na Figura 38, devem ser decorrentes do aumento da camada de TiO<sub>2</sub>.

## 5.2 TESTES DE FOTOCATÁLISE

Os 19 testes fotocatalíticos, referentes ao planejamento experimental de 3 fatores, foram conduzidos seguindo-se o procedimento descrito no item 4.4 da Metodologia. Os resultados de remoção percentual após 30 minutos de adsorção e após 2 min de iluminação são apresentados na Tabela 18. Alguns dos valores de remoção por adsorção não estão indicados, pois correspondem a valores negativos, provavelmente decorrentes de erros durante a diluição ou leitura das amostras. É importante destacar, ainda, que os percentuais de remoção por fotocatalise fazem referência à variação na concentração de Se(IV) entre o ponto de 0 minutos (após 30 minutos de adsorção no escuro) e o ponto de 2 minutos de exposição à radiação.

**Tabela 18** - Resultados de remoção de Se(IV) para 19 ensaios em diferentes condições. Remoção (%) após 30 min de adsorção no escuro e após 2 minutos de iluminação.

Ensaio	Temperatura de Calcinação (°C)	% Isopropóxido de titânio em etanol (v/v)	pH	Remoção de Se (IV) (%)	
				30 min de Adsorção	2 min de Fotocatálise
1	381 (-1)	8,0 (-1)	2,61 (-1)	39,7	96,3
2	619 (+1)	8,0 (-1)	2,61 (-1)	-	4,3
3	381 (-1)	17,0 (+1)	2,61 (-1)	3,0	99,1
4	619 (+1)	17,0 (+1)	2,61 (-1)	-	2,9
5	381 (-1)	8,0 (-1)	4,39 (+1)	-	92,4
6	619 (+1)	8,0 (-1)	4,39 (+1)	6,6	4,3
7	381 (-1)	17,0 (+1)	4,39 (+1)	15,8	89,0
8	619 (+1)	17,0 (+1)	4,39 (+1)	5,1	1,1
9	300 (- $\alpha$ )	12,5 (0)	3,50 (0)	86,6	96,1
10	700 (+ $\alpha$ )	12,5 (0)	3,50 (0)	1,4	4,2
11	500 (0)	5,0 (- $\alpha$ )	3,50 (0)	23,6	85,7
12	500 (0)	20,0 (+ $\alpha$ )	3,50 (0)	29,0	89,4
13	500 (0)	12,5 (0)	2,00 (- $\alpha$ )	17,8	49,2
14	500 (0)	12,5 (0)	5,00 (+ $\alpha$ )	30,9	55,7
15	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	22,6	76,8
16	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	-	78,5
17	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	-	84,4
18	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	38,65	85,8
19	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	13,90	82,7

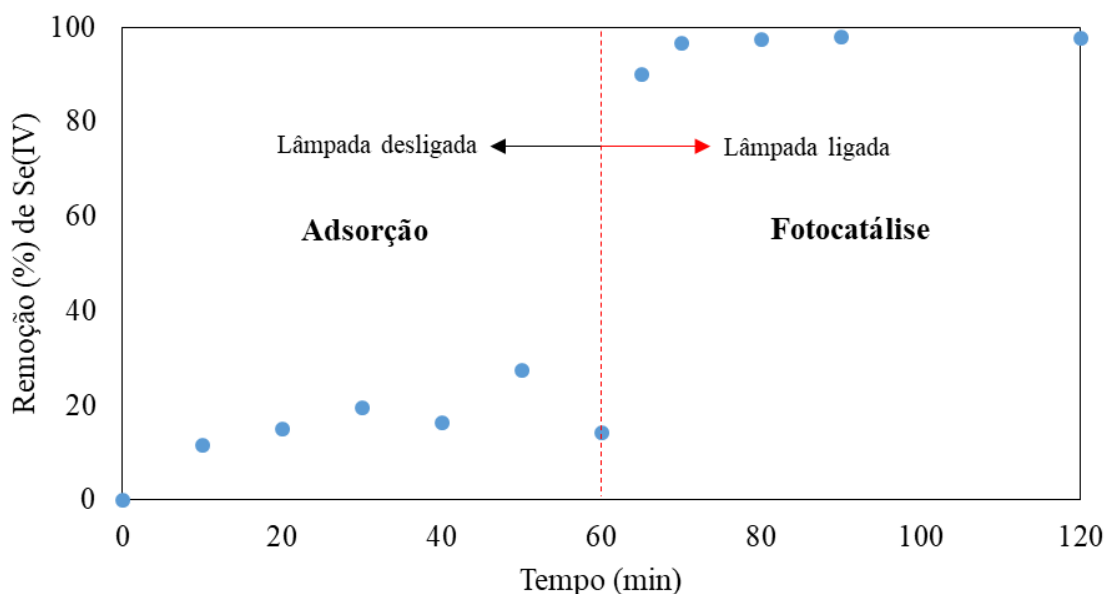
**Fonte:** Autoria própria

A remoção de selênio em 2 minutos de fotocatalise variou consideravelmente entre os testes, tendo sido obtidas remoções entre 1,1% e 99,1%. Foi possível notar, ao término dos testes de fotocatalise, uma ligeira mudança na cor da suspensão, que passou a apresentar coloração alaranjada bem suave. Nos testes de adsorção e fotólise, esse fenômeno não foi observado. A mudança na coloração da suspensão pode ser justificada pela formação de  $\text{Se}^0$  depositado na superfície do fotocatalisador, o que é um indício da fotorredução do Se(IV) (TAN; BEYDOUN; AMAL, 2003b). Testes de adsorção (sem radiação) e de fotólise (sem catalisador) foram realizados com o intuito de se comprovar a eficácia da fotocatalise para redução do Se(IV). No teste de adsorção (Figura 40), é possível notar a remoção de selênio desde os primeiros minutos de contato com o catalisador, mesmo sem a exposição à radiação.



Essa remoção no escuro, porém, foi limitada e tendeu ao equilíbrio depois de certo tempo de adsorção. Logo após a lâmpada ser ligada, houve um aumento considerável na remoção do selênio, que atingiu o valor de 90% em apenas 5 minutos de exposição à radiação (Figura 40).

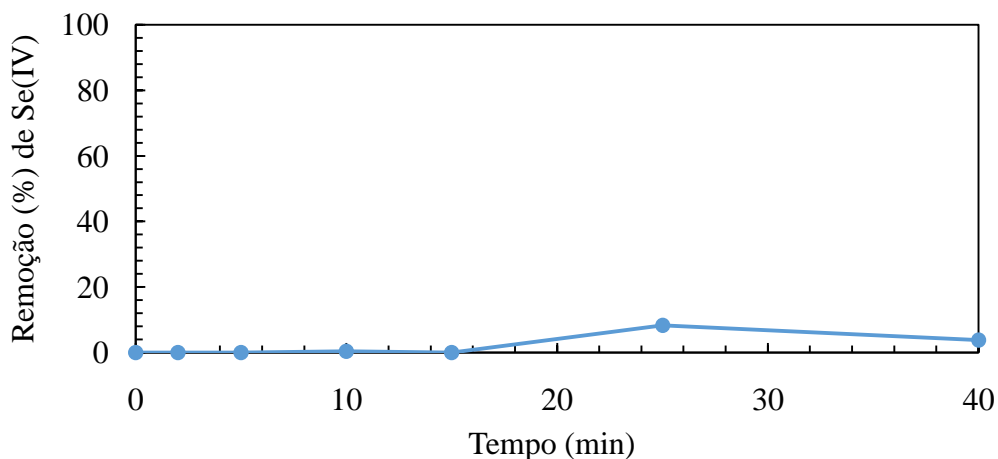
**Figura 40-** Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo, com 60 min de adsorção no escuro seguido de 60 min de fotocatalise. Fotocatalisador  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  produzido com solução de 12,5% de isopropóxido de titânio e calcinado a  $500^\circ\text{C}$ . Concentração de catalisador= $0,1\text{g.L}^{-1}$ , pH=3,5.



**Fonte:** Autoria própria

Esse comportamento observado nos resultados indica que, apesar da ocorrência de remoção de selênio por adsorção no fotocatalisador, a fotocatalise desempenha um papel fundamental aumentando e acelerando, de modo significativo, essa remoção. Entretanto, para se confirmar se essa mudança não seria decorrente da fotólise do Se(IV), foi realizado um teste na ausência de catalisador, utilizando-se apenas uma solução de  $500\ \mu\text{g L}^{-1}$  do contaminante contendo ácido fórmico, com pH ajustado para 3,5. O resultado (Figura 41) mostra que, durante 40 minutos com a lâmpada ligada, a remoção não ultrapassou o valor de 8%, confirmado a eficácia da fotocatalise.

**Figura 41-** Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo por fotólise.



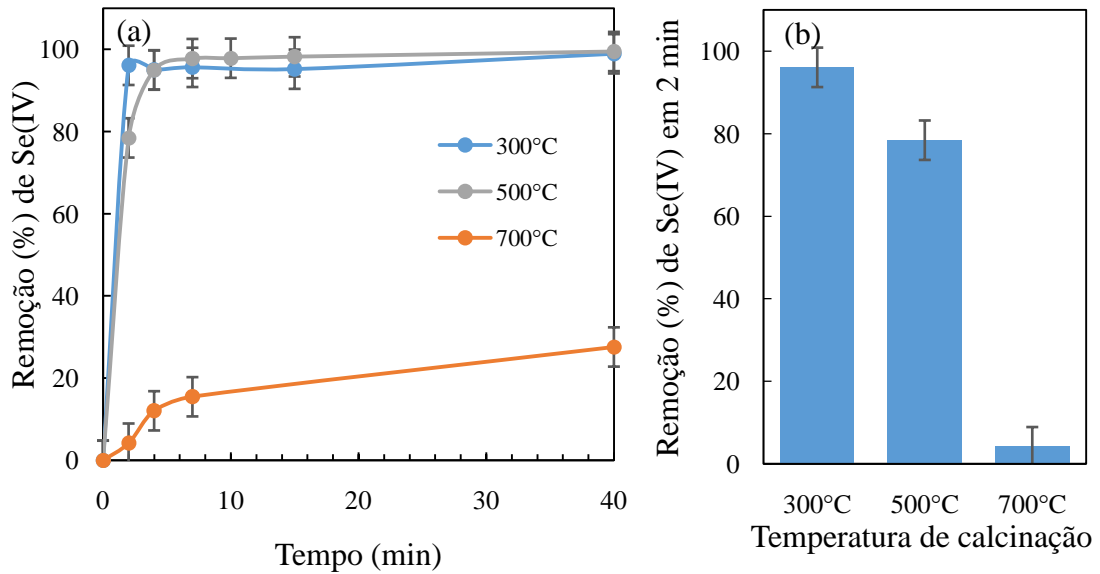
**Fonte:** Autoria própria

### 5.2.1 Curvas de Remoção de Se(IV): Efeito da Temperatura de Calcinação, Percentual (v/v) de Isopropóxido de Titânio e pH da Solução.

Comprovada a ocorrência da fotocatalise, foi possível, então, avaliar com mais segurança os efeitos de cada fator na remoção do selênio. As curvas cinéticas de remoção fotocatalítica de Se(IV) mostram como a temperatura de calcinação (Figura 42), o percentual de isopropóxido empregado na síntese (Figura 43) e o pH (Figura 44) afetam o processo fotocatalítico ao longo de 40 minutos de irradiação. A barra de erro foi calculada a partir do desvio padrão das replicatas do ponto central e do parâmetro t de Student para 95% de confiança.

A temperatura de calcinação do catalisador foi o fator cujo efeito se mostrou mais relevante. Como é possível observar nas curvas apresentadas na Figura 42, o aumento da temperatura de calcinação do fotocatalisador reduziu sua eficiência na remoção do selênio por fotocatalise. Comparando-se a remoção em 2 minutos de teste (Figura 42b), é possível perceber que um aumento na temperatura de 200 °C em faixas de temperatura mais elevadas (de 500 a 700 °C) tem um impacto muito mais relevante na resposta avaliada que a mesma variação em temperaturas mais baixas (de 300 a 500 °C). Isso evidencia que há uma resposta não linear da remoção à variação de temperatura de calcinação. Além disso, a diminuição na remoção de Se(IV) com a mudança de temperatura de 300 para 500 °C só é notada nos tempos iniciais de fotocatalise, sendo que, ao final de 40 minutos de iluminação, não há diferença na eficiência dos dois fotocatalisadores. Já o fotocatalisador calcinado a 700 °C se mostrou menos eficiente mesmo depois de um período mais longo de teste.

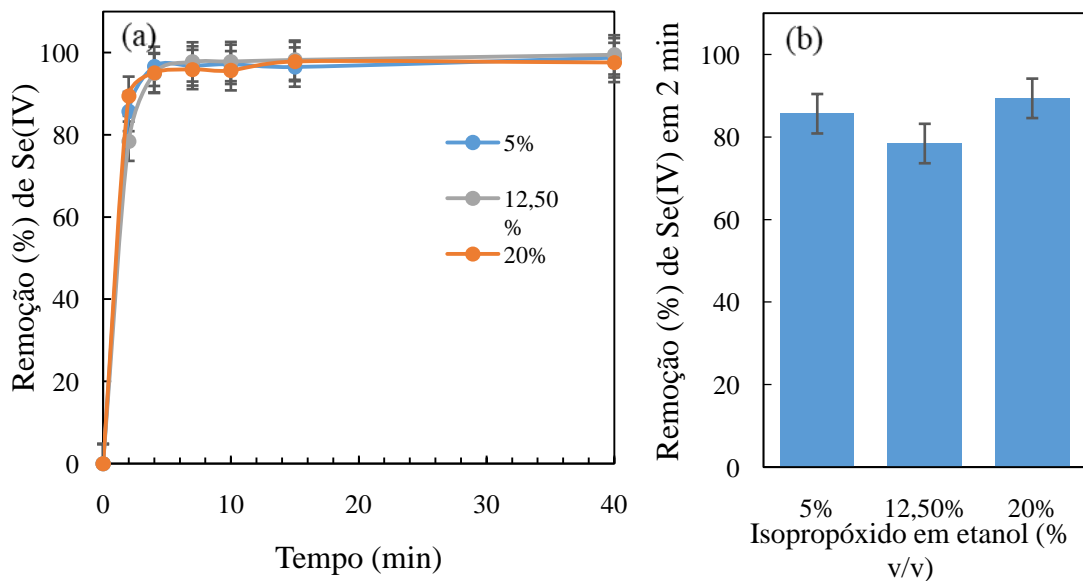
**Figura 42** - Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo (a) e em 2 minutos de fotocatalise (b). Catalisador sintetizado empregando-se solução com 12,5% (v/v) de isopropóxido em etanol; Concentração de fotocatalisador =  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ; pH da solução de Se(IV) = 3,5.



Fonte: Autoria própria

A variação do percentual de isopropóxido em etanol (v/v) durante a síntese dos fotocatalisadores não apresentou um efeito muito marcante na eficiência dos mesmos (Figura 43). Como é possível notar na Figura 43a, mesmo ao se quadruplicar o percentual de isopropóxido, não é possível perceber grandes mudanças nas curvas de remoção do selênio ao longo do tempo. Considerando-se a remoção após 2 minutos (Figura 43b), tem-se que os três catalisadores considerados produziram remoções que variaram entre cerca de 78% a 89%.

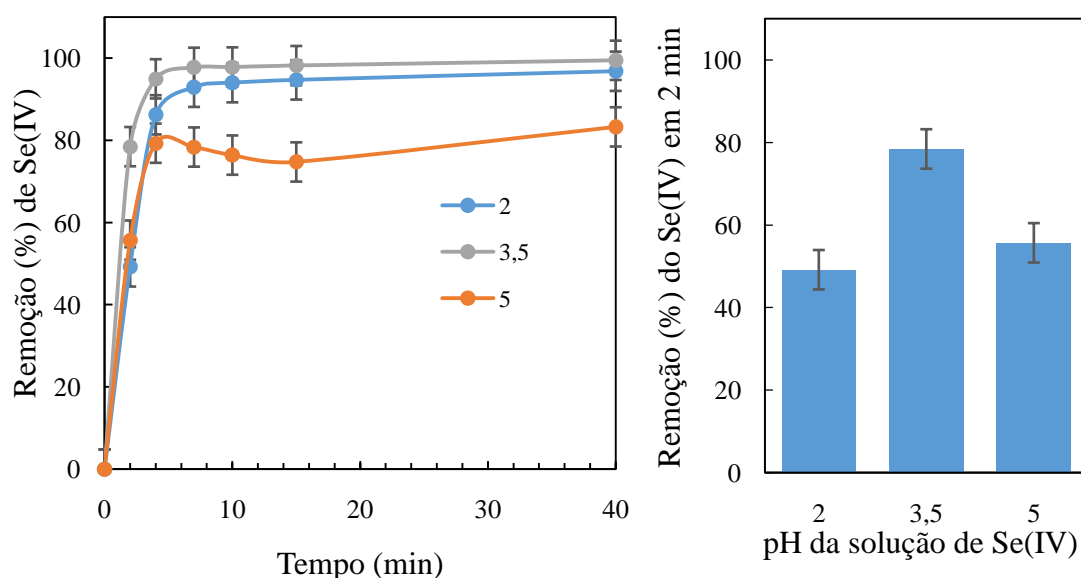
**Figura 43**- Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo (a) e em 2 minutos de fotocatalise (b). Catalisador calcinado a 500°C; Concentração de fotocatalisador =  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ; pH da solução de Se(IV) = 3,5.



Fonte: Autoria própria

O pH da solução de selênio empregada na fotocatalise, por sua vez, afetou a remoção do contaminante. Essa influência pode ser percebida nas curvas de remoção ao longo do tempo (Figura 44a), que mostram que o pH afeta não somente a velocidade de remoção nos tempos iniciais, mas também altera o limite máximo de remoção. Pelos resultados, conclui-se que a remoção tende a ser maior em valores de pH mais próximos a 3,5 e diminui à medida que se afasta desse valor. Isso sugere a existência de um pH ótimo para fotorredução do selênio.

**Figura 44-** Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo (a) e em 2 minutos de fotocatalise (b) em diferentes valores de pH. Catalisador sintetizado empregando-se solução com 12,5% (v/v) de isopropóxido em etanol e calcinado a 500°C; Concentração de fotocatalisador = 0,1 g L<sup>-1</sup>.



**Fonte:** Autoria própria

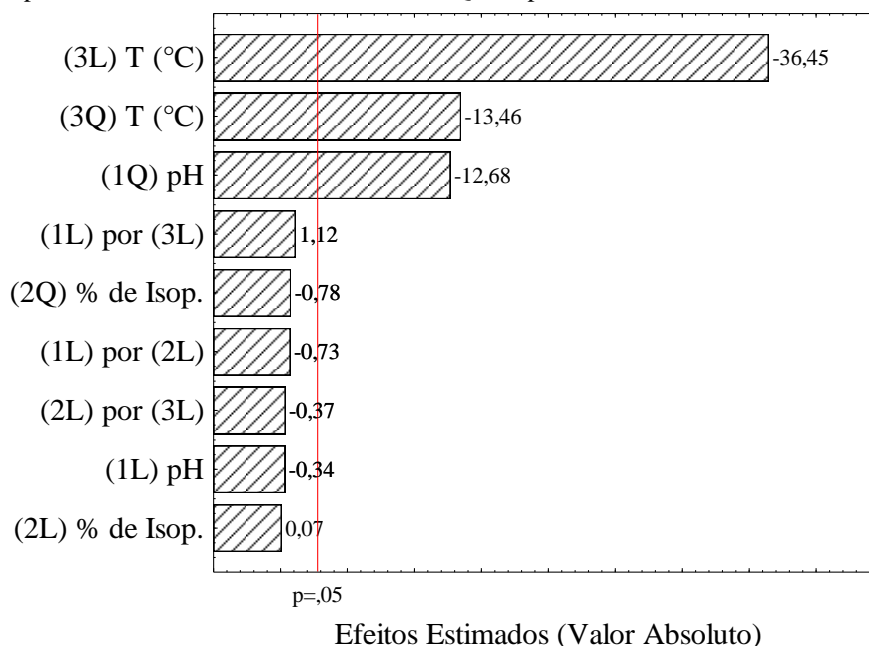
Todos os valores de pH testados no presente trabalho são menores do que o menor valor de PCZ determinado experimentalmente para os fotocatalisadores (6,69). Sendo assim, conclui-se que as partículas de fotocatalisador apresentavam suas superfícies positivamente carregadas em todos os 19 ensaios realizados. Esse acúmulo de cargas positivas na superfície das partículas favorece a adsorção do Se(IV), em virtude da ocorrência interações eletrostáticas entre a superfície e o selenito, que em meio aquoso se encontram na forma de ânions (TAN et al., 2002). Com base nesse fenômeno, espera-se que a adsorção do selenito aumente à medida que o pH diminui, já que a superfície se torna mais positivamente carregada à medida que a acidez do meio aumenta. Isto tem um impacto direto sobre a remoção do selênio, dado que a adsorção é etapa fundamental para o processo de fotocatalise

heterogênea. Entretanto, essa maior adsorção do Se(IV) com a redução do pH, por si só, não justifica a ocorrência de uma condição ótima para remoção em um valor de pH intermediário entre 2 e 5, já que o esperado seria que a remoção fosse máxima no menor pH. A justificativa para isso, segundo Tan et al. (2003b), seria a adsorção competitiva entre os íons do selênio e os íons formato, sendo a adsorção deste último em  $\text{TiO}_2$  favorecida com a elevação do pH a valores próximos de 5. A importância do ácido fórmico para o processo decorre de sua atuação como *hole scavenger* durante a fotocatalise, prevenindo a recombinação do par elétron/lacuna e facilitando a fotorredução do selênio. Por esse motivo, a taxa de remoção do selênio também é afetada pela adsorção dos íons formato na superfície do fotocatalisador. A condição ótima, portanto, se dá quando tanto os íons selenito como os íons formato estão adsorvidos em uma proporção adequada. Em seus estudos a respeito da fotorredução do selenato (Se(VI)), Tan et al. (2003b) concluíram que a razão estequiométrica ótima de formato: selenato adsorvido seria próxima a 3:1, e que seria possível atingir essa condição variando-se as concentrações dos reagentes (selênio e ácido fórmico) e o pH da solução. Sendo que no presente trabalho, tanto a concentração de Se(IV) como a de ácido fórmico foram mantidas constantes, segue-se que o único fator capaz de alterar essa razão de adsorção seria o pH da solução, justificando a existência de um pH ótimo para fotocatalise. Para remoção do Se(VI), Tan et al. (2003a) determinaram experimentalmente que o pH ótimo seria próximo a 4,0 quando uma concentração de 300 ppmC de ácido fórmico fosse empregado.

### 5.2.2 Análise dos Efeitos e Superfície de Resposta para Remoção de Se(IV) após 2 Minutos de Fotocatalise

Os resultados apresentados na Tabela 18 foram analisados empregando-se ferramentas de planejamento experimental, com o objetivo de se avaliar de forma mais detalhada as relações entre os fatores e a resposta, confirmando-se, assim, as tendências anteriormente observadas. O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 45, evidencia quais foram os fatores mais significativos para fotorredução do selenito em 2 minutos de irradiação.

**Figura 45-** Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: Remoção (%) após 2 min de fotocatalise, 19 ensaios, MQ erro puro=14,883.



**Fonte:** Autoria própria

Pela análise da Figura 45, fica evidente que apenas os efeitos da temperatura de calcinação, linear e quadrático, e o efeito quadrático do pH são significativos para remoção do selênio, considerando-se um nível de confiança de 95%. Esses resultados estão de acordo com o que havia sido constatado anteriormente, na seção 5.2.1. Os demais efeitos, incluindo-se os efeitos das interações entre os fatores, não se mostraram significativos para fotorredução em 2 minutos.

O percentual de isopropóxido empregado na síntese, segundo o que se observa na Figura 45, não apresentou nenhum efeito significativo para remoção de selênio. Destaca-se, porém, que tal constatação referente ao percentual do precursor se aplica às condições de síntese que foram utilizadas no presente trabalho, sendo que outras condições experimentais podem produzir resultados bastante diferentes. É importante fazer essa ressalva visto que na literatura tem-se que o teor de titânia no catalisador  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  tem grande influência na atividade fotocatalítica do material (FU et al., 2005). Provavelmente, a quantidade de dióxido de titânio nos catalisadores aqui apresentados é demasiadamente elevada em relação à massa de *core*, o que pode ser constatado pela baixíssima intensidade dos picos da ferrita de cobalto observados nos difratogramas de raios X. Desse modo, a variação produzida na camada de  $\text{TiO}_2$  pela mudança de concentração de isopropóxido não foi relevante em comparação com a grande espessura do *shell*.

Considerando-se os efeitos e demais parâmetros calculados a partir do planejamento experimental (Tabela 19), nota-se que a temperatura de calcinação apresenta um grande efeito linear negativo (-75,97) sobre a fotorredução do selênio, o que corrobora com a observação feita anteriormente de que a elevação da temperatura de tratamento térmico do fotocatalisador provocou uma redução na remoção de selênio. Este efeito, porém, está associado à uma efeito quadrático negativo da temperatura de calcinação (-28,07), o que está relacionado com a diminuição não linear na remoção do selênio, apresentada na Figura 43b. Outro ponto importante diz respeito ao efeito quadrático negativo do pH do meio reacional (-26,44), o qual é responsável pelo comportamento parabólico para remoção do selênio em função do pH observado na Figura 44b.

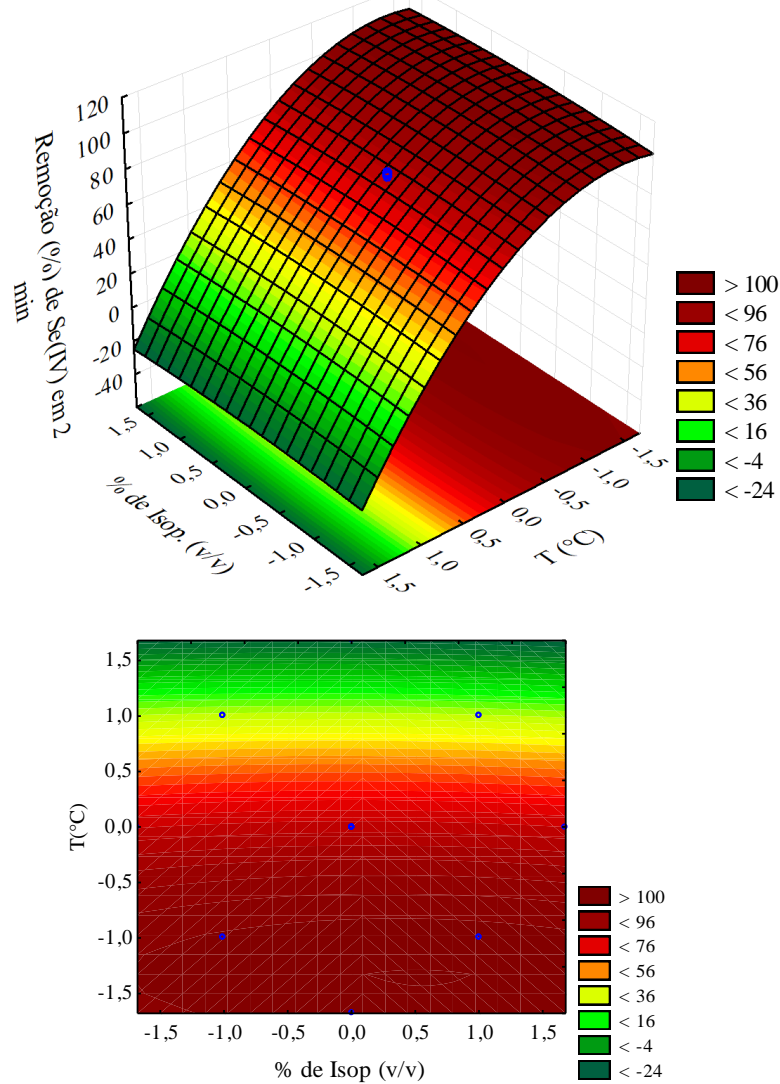
**Tabela 19** - Efeitos estimados para remoção de selênio após 2 minutos de fotocatalise.

Fatores	Efeito	Erro Padrão Erro Puro	t(2)	p	Limite de confiança, - 95, %	Limite de confiança, +95, %
Média/ Interação	82,17	1,72	47,76	0,000001	77,39	86,94
(1) pH (L)	-0,71	2,08	-0,34	0,749528	-6,50	5,07
pH (Q)	-26,44	2,08	-12,68	0,000223	-32,23	-20,6520
(2) % de Isop. (L)	0,15	2,08	0,07	0,946170	-5,64	5,94
% de Isop. (Q)	-1,62	2,08	-0,78	0,480262	-7,41	4,17
(3) T (°C) (L)	-75,97	2,08	-36,45	0,000003	-81,76	-70,18
T (°C) (Q)	-28,07	2,08	-13,46	0,000176	-33,86	-22,28
(1) por (2)	-2,00	2,72	-0,73	0,503436	-9,56	5,56
(1) por (3)	3,05	2,72	1,12	0,325435	-4,51	10,61
(2) por (3)	-1,00	2,723325	-0,37	0,732073	-8,56	6,56

**Fonte:** Autoria própria

Analisando-se as superfícies de resposta (Figura 46 a Figura 48), é possível comprovar visualmente tais observações. Tanto na Figura 46 como na Figura 47, nota-se que o percentual de isopropóxido de titânio tem pequena influência na remoção de Se(IV) após 2 minutos de fotocatalise. Nelas, destacam-se os efeitos da temperatura de calcinação e do pH. Para temperatura, o que se observa é seu grande impacto sobre o processo fotocatalítico, sendo que a redução do selênio é favorecida pelo emprego de fotocatalisadores calcinados em temperaturas mais baixas (Figura 46). Além disso, o efeito quadrático fica evidenciado pela diminuição drástica e mais acentuada na capacidade de remoção à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta.

**Figura 46** - Superfície de resposta para remoção (%) de selênio após 2 minutos de fotocatalise em função de temperatura de calcinação e do % de isopropóxido de titânio; pH=0; MQ do Erro Puro=14,77413



**Fonte:** Autoria própria

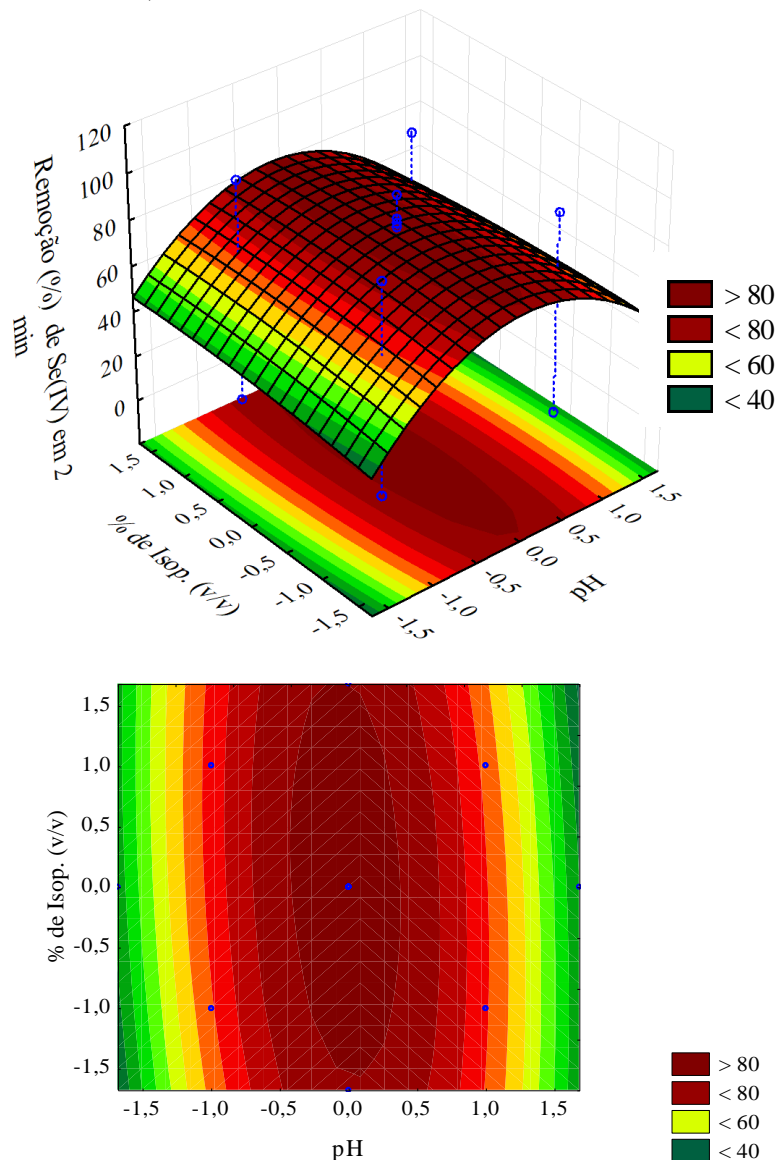
Essa grande influência da temperatura na resposta pode ser explicada por diversos fatores. Sabe-se, pelo que foi averiguado durante a caracterização dos catalisadores, que a calcinação em temperaturas elevadas altera significativamente a estrutura cristalina do fotocatalisador  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , levando ao aumento da cristalinidade e à formação da fase rutilo, que pode ser uma das causas da mudança na atividade fotocatalítica do material. Além disso, fotocatalisadores calcinados em temperaturas muito altas apresentaram redução em sua área superficial específica, variável de grande impacto para processos aplicados de catálise heterogênea. Soma-se a isso também o fato de se ter observado elevados valores de *bandgap*, acima de 3,4 eV para os catalisadores submetidos a tratamento em altas temperaturas. Isso



representa um limitante para reação de fotocatalise uma vez que um *bandgap* alto implica em maior dificuldade para formação do par elétron/lacuna.

O efeito do pH, com ocorrência de um ponto ótimo na região central da superfície de resposta, pode ser claramente observado na Figura 47, e as prováveis causas desse comportamento já foram anteriormente discutidas na seção 5.2.1.

**Figura 47** - Superfície de resposta para remoção (%) de selênio após 2 minutos de fotocatalise em função do % de isopropóxido em etanol usado na síntese e o pH da solução usada no teste de fotocatalise; T=0; MQ do Erro Puro=14,77413

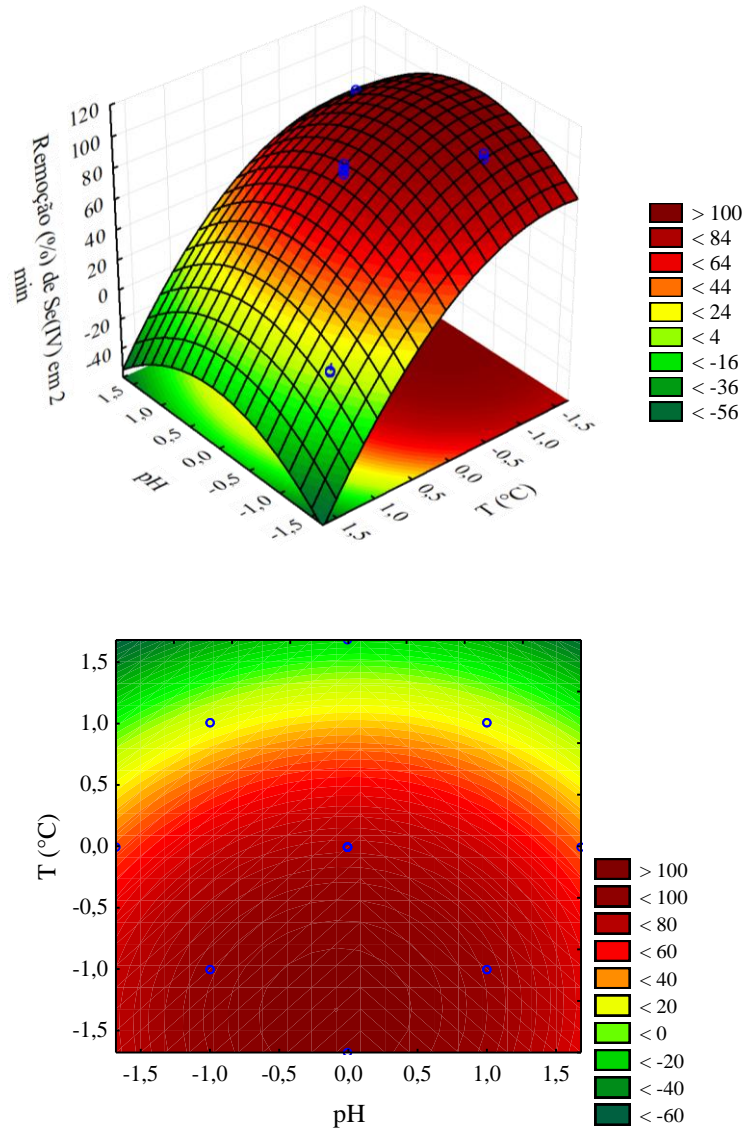


**Fonte:** Autoria própria

Considerando-se os dois fatores mais influentes (temperatura de calcinação e pH), tem-se que a melhor condição para remoção do selênio seria o emprego de catalisador

calcinado em temperaturas mais baixas, próximas a 300 °C, e em pH do meio reacional próximo ao ponto central, ou seja, em torno de 3,5 (Figura 48).

**Figura 48** - Superfície de resposta para remoção (%) de selênio após 2 minutos de fotocatalise em função do pH da solução usada na fotocatalise e da temperatura de calcinação (°C); % Isop.=0; MQ do Erro Puro=14,77413



**Fonte:** Autoria própria

Quanto à qualidade do ajuste do modelo, cujos coeficientes são apresentados na Tabela 20, a avaliação da tabela ANOVA (Tabela 21) indica que tanto o modelo ( $p=0,0003 < 0,05$  e  $F(\text{calculado})=13,40 > F_{0,05,9,9}(\text{tabelado})= 3,18$ ) quanto a falta de ajuste ( $p=0,0045 < 0,05$  e  $F(\text{calculado})=23,62 > F_{0,05,5,4}(\text{tabelado})= 6,26$ ) são significativos. Desse modo, apesar de permitir a avaliação do comportamento qualitativo da resposta do sistema,

esse modelo não se mostra muito adequado para realização de previsões. O valor de  $R^2$  para o modelo é de 0,9306 e o valor de  $R^2$  ajustado encontrado foi de 0,8611.

**Tabela 20-** Coeficientes do modelo para remoção de selênio após 2 minutos de fotocatalise

Fatores	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	Limite de confiança, -95, %	Limite de confiança, +95, %
Média/ Interação	82,17	1,72	77,39	86,94
(1) pH (L)	-0,36	1,04	-3,25	2,54
pH (Q)	-13,22	1,04	-16,11	-10,33
(2) % de Isop. (L)	0,07	1,04	-2,82	2,97
% de Isop. (Q)	-0,81	1,04	-3,70	2,08
(3) T (°C) (L)	-37,99	1,04	-40,88	-35,09
T (°C) (Q)	-14,03	1,04	-16,93	-11,14
(1) por (2)	-1,00	1,36	-4,78	2,78
(1) por (3)	1,53	1,36	-2,26	5,31
(2) por (3)	-0,50	1,36	-4,28	3,28

**Fonte:** Autoria própria

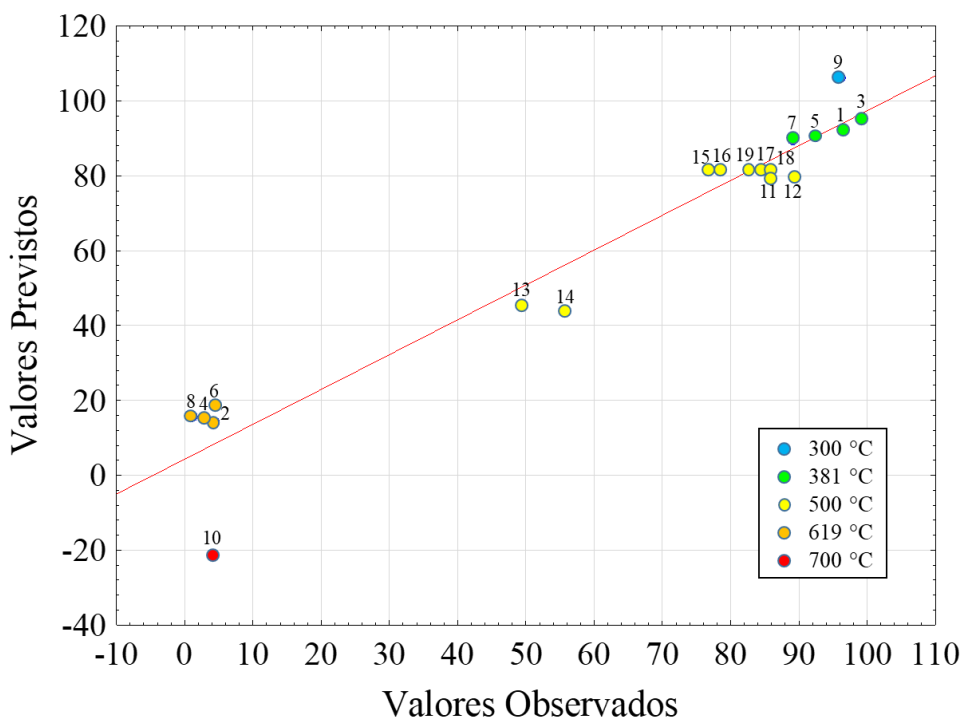
**Tabela 21 -** Tabela ANOVA para remoção de selênio após 2 minutos de fotocatalise

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Modelo	24263,71	9	2695,97	13,4	0,0003
(1) pH (L)	1,74	1	1,74	0,117	0,749528
pH (Q)	2385,72	1	2385,72	160,838	0,000223
(2) % de Isop. (L)	0,08	1	0,08	0,005	0,946170
% de Isop. (Q)	8,97	1	8,97	0,605	0,480262
(3) T (°C) (L)	19705,02	1	19705,02	1328,458	0,000003
T (°C) (Q)	2688,23	1	2688,23	181,233	0,000176
(1) por (2)	8,00	1	8,00	0,539	0,503436
(1) por (3)	18,60	1	18,60	1,254	0,325435
(2) por (3)	2,00	1	2,00	0,135	0,732073
Resíduos	1810,84	9	201,20		
Falta de ajuste	1751,71	5	350,34	23,619	0,004543
Erro puro	59,33	4	14,83		
Total da soma quadrática	26073,87	18			

**Fonte:** Autoria própria

O desvio entre os valores previstos e observados pode ser observado mais claramente na Figura 49. Nela, estão destacados, em cores diferentes, os pontos referentes as cinco temperaturas testadas experimentalmente.

**Figura 49** - Comparação entre valores observados experimentalmente *versus* valores previstos pelo modelo para remoção de Se(IV) após 2 minutos de exposição à radiação. No gráfico, cada ponto representa a numeração do ensaio correspondente. Tem-se ainda a indicação da temperatura empregada em um dos testes.



**Fonte:** Autoria própria

É interessante notar como os pontos na Figura 49 parecem formar grupos de testes com comportamento semelhante. Os testes que empregaram catalisadores calcinados a 381°C (em verde), por exemplo, além de apresentarem percentuais de remoção elevados, também se destacam pela boa concordância entre os valores observados e previstos. Já os testes com os catalisadores calcinados a 619°C (em laranja) levaram a baixas remoções, inferiores a 5%, porém as previsões do modelo para esses testes superestimaram o percentual de remoção, indicando valores entre 14 e 19%. Esses dois comportamentos observados para os testes 1 a 8 parecem sofrer menor influência do pH e do percentual de isopropóxido, e maior influência da temperatura de calcinação, dado que esta distinção entre os dois grupos está claramente relacionada a este último fator. É importante destacar que, pelo fato de esses testes terem sido realizados em sequência aleatório e em dias diferentes, a probabilidade de que algum efeito externo ou erro experimental tenha provocado esse efeito é baixa.

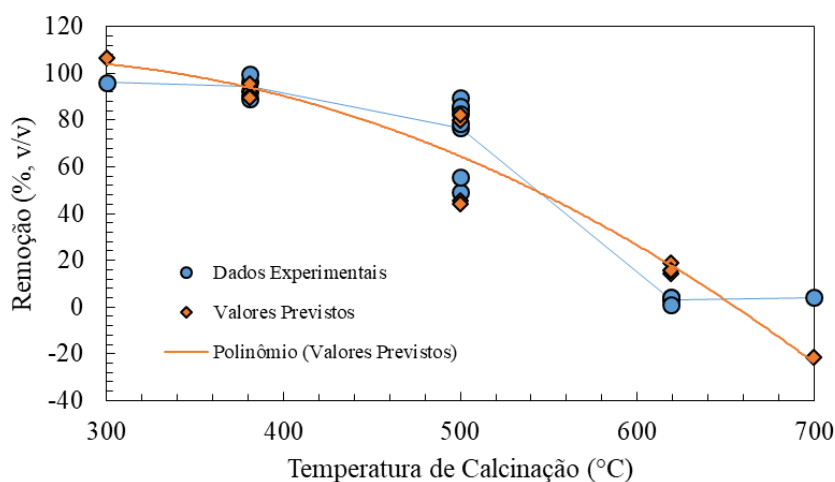
Os pontos referentes aos testes que empregaram catalisadores calcinados a 500°C (em amarelo na Figura 49), por sua vez, exibiram comportamentos mais diversificados. Os testes 11 e 12 levaram a percentuais de remoção de próximos de 86% e 90%, respectivamente. O modelo, porém, previu para ambos os testes percentuais próximos a 80%. O modelo

quadrático previu, ainda cerca, de 45% de remoção para o teste 13 e 44% de remoção para o teste 14, em comparação com cerca de 49 e 56% de remoção, respectivamente, observados experimentalmente. Esses quatro testes correspondem a pontos axiais do planejamento em que foram avaliados os efeitos da fração isopropóxido usado na síntese e do pH. Apesar das variações observadas, porém, esses testes têm em comum o fato de terem suas respostas subestimadas pelo modelo. Quanto aos pontos centrais (testes 15 a 18), estes apresentaram resultados experimentais inferiores (76,8 e 78,5%) e superiores (82,7%, 84,4% e 85,8%) ao valor previsto pelo modelo (cerca de 82,2%).

Os maiores desvios entre os valores observados e previstos, porém, ocorreram para os testes 9 (observado: 96,1%; previsto: 106,4%) e 10 (observado: 4,2%; previsto: -21,4%), que empregaram, respectivamente, catalisadores calcinados a 300 e 700°C. Tais previsões, principalmente a do ensaio 10, apresentam desvios consideravelmente altos em relação aos resultados experimentais, além de corresponderem a valores de remoção impossíveis de serem obtidos em processos reais.

Todas essas observações feitas podem ser confirmadas a partir da análise da Figura 50, em que as remoções previstas e observadas experimentalmente são plotadas em função da temperatura. Os valores experimentais comprovam a diminuição da remoção com a elevação da temperatura de calcinação, entretanto, a partir de 600°C, o aumento no valor desse fator não acarreta diminuição na remoção de Se(IV). Isso é algo esperado, visto que não é possível promover remoções menores que zero. O modelo quadrático, porém, devido as características que lhe são peculiares, sugere uma contínua diminuição no percentual de remoção, o que leva à previsão de valores negativos. Essa situação observada é um forte indício da inadequação do modelo quadrático para representar os fenômenos aqui observados experimentalmente.

**Figura 50-** Gráfico de valores observados e previstos em função da temperatura.



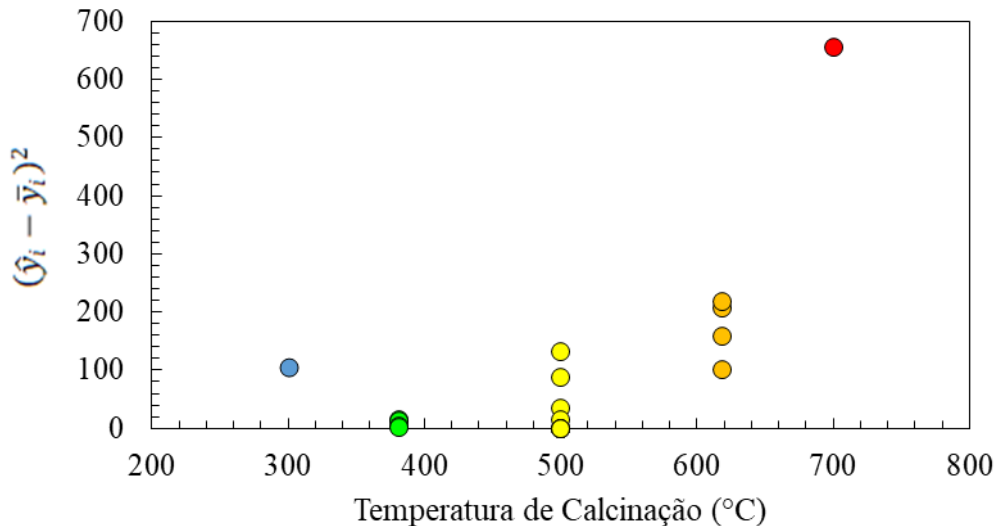
**Fonte:** Autoria própria

O grande valor observado para soma quadrática da falta de ajuste do modelo (1751,71), evidentemente é um dos indícios da inadequação do modelo. Analisando de forma mais atenta esse fator, e tendo em vista que a soma quadrática da falta de ajuste ( $SQ_{faj}$ ) é determinada pela seguinte soma (Equação10):

$$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (10)$$

Em que  $\hat{y}_i$  representa o valor da resposta previsto pelo modelo para um dado nível  $i$ , e  $\bar{y}_i$  corresponde ao valor médio das respostas para esse mesmo nível, construiu-se o gráfico apresentado na Figura 51, em que são plotados os valores do termo  $(\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$  para cada um dos pontos experimentais em função da temperatura. O resultado evidencia que os testes que empregaram catalisadores calcinado em temperaturas mais altas têm maior contribuição no valor da soma quadrática da falta de ajuste.

**Figura 51**-Gráfico que representa a contribuição de cada ensaio para a soma quadrática de falta de ajuste.



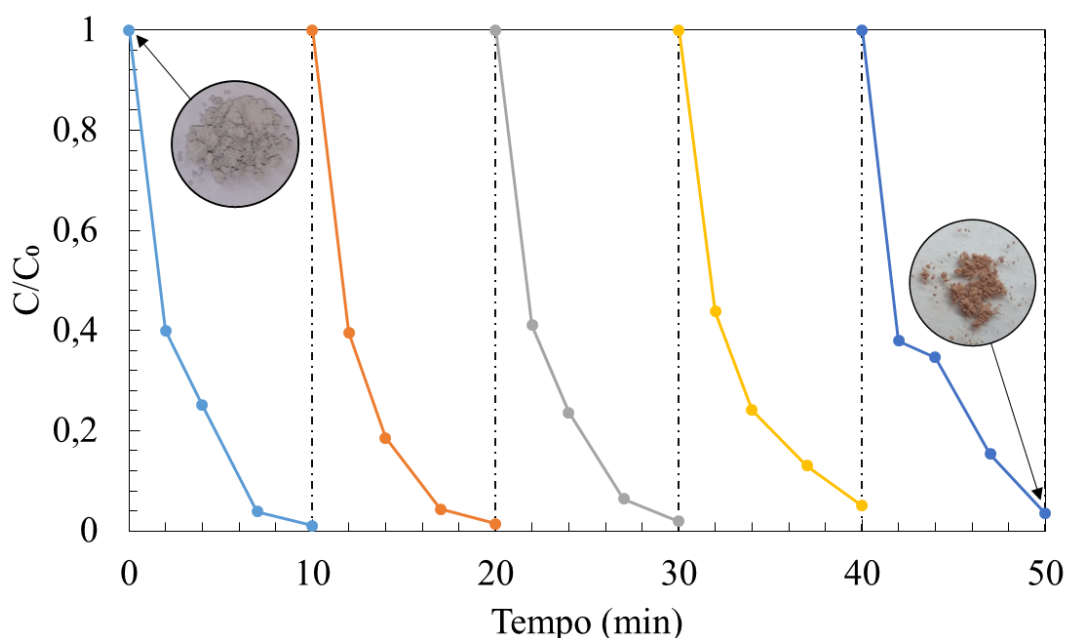
**Fonte:** Autoria própria

Diante de tudo que foi exposto, nota-se que o modelo quadrático não se mostrou o mais adequado para representar os resultados experimentais obtidos. Como solução para essa questão e sugestão para trabalhos futuros tem-se a aplicação de outros tipos de modelo, ou ainda, o uso combinado de modelos quadráticos, segmentando o planejamento aqui estudado em planejamentos menores. Provavelmente, a faixa de condições considerada no presente trabalho foi muito ampla, o que dificultou a adequação de um único modelo quadrático.

### 5.2.3 Teste de Reuso

Após cinco ciclos de fotocatalise, o fotocatalisador ainda apresentava considerável capacidade de remoção de Se(IV), conforme fica evidente pela análise da Figura 52. Nela é possível, ainda, observar a mudança no aspecto do catalisador após o final do quinto ciclo. O fotocatalisador, inicialmente cinza, ao final do processo, após ser recuperado por filtração e seco na estufa, passou a apresentar uma coloração alaranjada escura/marrom, que se justifica pela deposição de selênio em sua superfície.

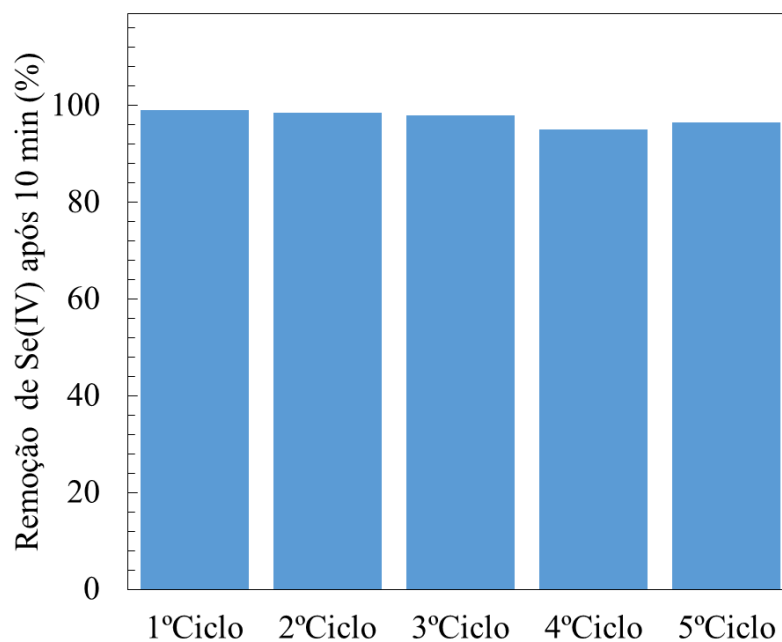
**Figura 52** - Concentração de Se(IV) ao longo de cinco ciclos de fotocatalise.



**Fonte:** Autoria própria.

Na Figura 53, tem-se a comparação da remoção após 10 minutos de irradiação em cada ciclo. O resultado mostra uma pequena diminuição de remoção ao longo dos ciclos, passando de cerca de 99% após 10 minutos de irradiação no primeiro ciclo, para cerca de 96% ao final do quinto ciclo.

**Figura 53** - Remoção de Se(IV) por fotocatalise após 10 minutos de irradiação em cada ciclo.

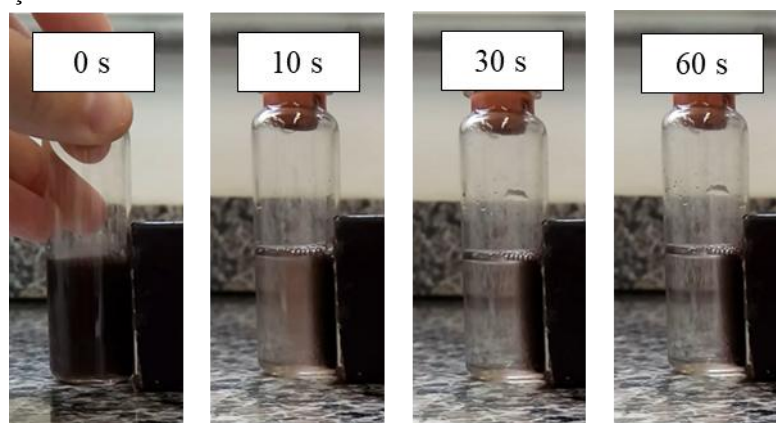


Fonte: Autoria própria.

### 5.3 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Sobre o magnetismo das partículas, observou-se que a ferrita de cobalto é fortemente magnética, podendo ser facilmente separada do meio aquoso com auxílio de um ímã (Figura 54).

**Figura 54** - Separação magnética de partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em água por ação de um ímã.



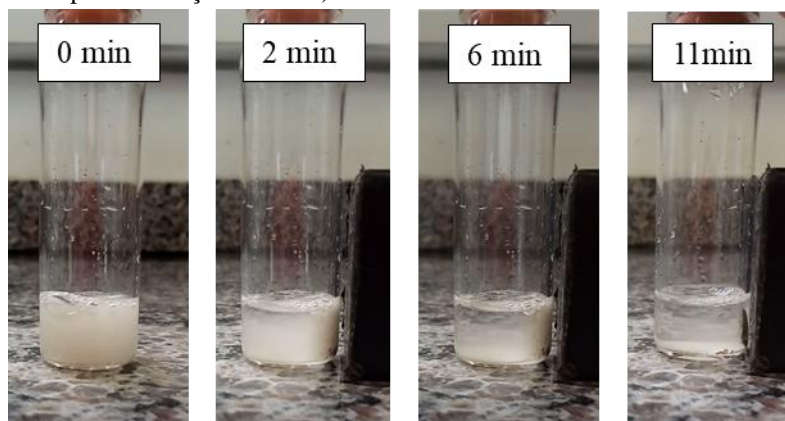
Fonte: Autoria própria.

Ao serem recobertas com  $\text{TiO}_2$ , as partículas ainda mantiveram suas propriedades magnéticas, podendo inclusive ser separadas magneticamente após a etapa de síntese. Porém, foi possível perceber a diminuição na intensidade dessas propriedades, em virtude da camada de titânia, tornando a separação cerca de dez vezes mais lenta. Além disso, mesmo após a



aplicação do campo magnético por um período de tempo mais longo, a suspensão de partículas *core-shell* ainda apresentava certa turbidez (Figura 55).

**Figura 55** - Separação magnética de partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recobertas com  $\text{TiO}_2$  dispersas em água por ação de um ímã. Catalisador C10 (12,5% de Isop. e calcinação a  $700^\circ\text{C}$ ).



Fonte: Autoria própria.

Esse efeito do recobrimento da ferrita de cobalto com dióxido de titânio já era esperado e foi, inclusive, relatado por Fu et al. (2005), que verificaram a diminuição na coercividade e na magnetização específica das partículas com o aumento do percentual de  $\text{TiO}_2$  na amostra. Tendo como base o que foi discutido anteriormente, supõe-se que a camada de titânia recobrindo os fotocatalisadores sintetizados no presente trabalho seja espessa, o que pode ter levado à uma diminuição considerável em suas propriedades magnéticas. Reduzir a camada de  $\text{TiO}_2$  pode ser uma alternativa interessante para melhorar a separação magnética do catalisador.

## 6 CONCLUSÕES

Foi possível, por meio de diferentes rotas de síntese sol-gel, produzir catalisador de ferrita de cobalto recoberta com dióxido de titânio. A caracterização dos catalisadores por DRX comprovou a formação da ferrita com estrutura em espinélio e das fases anatase e rutilo do  $\text{TiO}_2$  em quantidades que variaram conforme variou-se a temperatura de calcinação. Além disso, foi possível, caracterizar os fotocatalisadores por diferentes técnicas, e estabelecer relações entre parâmetros de síntese, área superficial específica e *bandgap* dos materiais.

Ao ser aplicado na fotorredução do  $\text{Se(IV)}$ , o catalisador sintetizado se mostrou bastante eficiente, sendo possível inclusive atingir remoções superiores a 99%. As melhores condições de operação envolveram o emprego de catalisador calcinado em temperaturas mais baixas (próximas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) e em valores de pH próximos a 3,5. Dentro da faixa de percentual de isopropóxido empregado, dadas as condições de síntese utilizadas, não foi possível observar efeito significativo desse fator sobre a resposta.

O recobrimento da ferrita de cobalto afetou as propriedades magnéticas dos fotocatalisadores, entretanto, esta foram suficientemente preservadas para permitir sua separação pela ação de um ímã. Além disso, testes realizados demonstraram que o catalisador apresenta capacidade satisfatória de redução do íon  $\text{Se(IV)}$ , mesmo após ser usado em cinco ciclos de fotocátalise.

## REFERÊNCIAS

- ABSALAN, F.; NIKAZAR, M. Application of Response Surface Methodology for Optimization of Water Treatment by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nano-Photocatalyst. **Chemical Engineering Communications**, v. 203, n. 11, p. 1523-1531, 22 nov. 2016.
- AGARTAN, L.; KAPUSUZ, D.; PARK, J.; OZTURK, A. Effect of initial water content and calcination temperature on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized by the sol-gel process. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 12788-12797, dez. 2015.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 520-529, 2009.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, set. 2002.
- ÁLVAREZ, P. M.; JARAMILLO, J.; LÓPEZ-PIÑERO, F.; PLUCINSKI, P. K. Preparation and characterization of magnetic TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 338-345, 11 out. 2010.
- AMAN, N.; MISHRA, T.; HAIT, J.; JANA, R. K. Simultaneous photoreductive removal of copper (II) and selenium (IV) under visible light over spherical binary oxide photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 360-366, fev. 2011.
- AMIRI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; AKBARI, A. Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 265, p. 29-44, mar. 2019.
- ARAÚJO, S.; CRISTINA, V.; DINIZ, D. S. Avaliação gap óptico do TiO<sub>2</sub> obtido pelo método Pechini : influência da variação das fases anatásio-rutilo. **Revista Matéria, Suplemento**, v. 23, n. 1, 2018.
- ARFANIS, M. K.; ADAMOU, P.; MOUSTAKAS, N. G.; TRIANTIS, T. M.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 525-536, fev. 2017.
- ASAHI, R.; TAGA, Y.; MANNSTADT, W.; FREEMAN, A. J. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 61, n. 11, p. 7459-7465, 15 mar. 2000.
- BANERJEE, S.; PILLAI, S. C.; FALARAS, P.; O'SHEA, K. E.; BYRNE, J. A.; DIONYSIOU, D. D. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 15, p. 2543-2554, 7 ago. 2014.
- BEHRAD, F.; HELMI RASHID FARIMANI, M.; SHAHTAHMASEBI, N.; REZAEI ROKNABADI, M.; KARIMIPOUR, M. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> magnetic and photocatalyst bifunctional core-shell with superparamagnetic performance. **The European Physical Journal Plus**, v. 130, n. 7, p. 144, 23 jul. 2015.

BERNABEU, A.; VERCHER, R. F.; SANTOS-JUANES, L.; SIMÓN, P. J.; LARDÍN, C.; MARTÍNEZ, M. A.; VICENTE, J. A.; GONZÁLEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 235-240, mar. 2011.

BOND, G. C. **Heterogeneous catalysis : principles and applications**. 2 nd ed. New York: [s.n.].

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1393-1421, set. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, p. 360, 2017.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531-3555, jun. 2018.

CAFÉ, Y.; BENDINELLI, E.; AMORIM, C.; ORDINE, A.; D'ELIA, E.; RIBEIRO, E. Síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via Método de Pechini como pré-tratamento alternativo para esquemas de pintura do aço carbono AISI 1005. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1101-1108, 2018.

CAMPBELL, A. D. A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 64, n. 2, p. 227-244, 1 jan. 1992.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

CARUSO, R. A.; ANTONIETTI, M. Sol–Gel Nanocoating: An Approach to the Preparation of Structured Materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3272-3282, out. 2001.

CASTRO, D. C.; CAVALCANTE, R. P.; JORGE, J.; MARTINES, M. A. U.; OLIVEIRA, L. C. S.; CASAGRANDE, G. A.; MACHULEK, A. Synthesis and characterization of mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its application for photocatalytic degradation of the herbicide methylviologen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 303-313, 2016.

CAVALCANTE, P. M. T.; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigments**, v. 80, n. 2, p. 226-232, 2009.

CHANG, Y. S.; CHANG, Y. H.; CHEN, I. G.; CHEN, G. J.; CHAI, Y. L. Synthesis and characterization of zinc titanate nano-crystal powders by sol-gel technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 243, n. 2, p. 319-326, 2002.

CHATTERJEE, K.; SARKAR, S.; RAO, K. J.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles in biomedical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 8-39, jul. 2014.

CHEN, D.; RAY, A. K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1561-1570, 2001.

CHEN, J.; QIU, F.; XU, W.; CAO, S.; ZHU, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 131-140, abr. 2015.

CORDOBA, P.; STAICU, L. C. Flue gas desulfurization effluents: An unexploited selenium resource. **Fuel**, v. 223, p. 268-276, jul. 2018.

CORRIGAN, N.; SHANMUGAM, S.; XU, J.; BOYER, C. Photocatalysis in organic and polymer synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 22, p. 6165-6212, 2016.

COSTA, A. C. F.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 14-19, 2007.

ĆURKOVIĆ, L.; LJUBAS, D.; ŠEGOTA, S.; BAČIĆ, I. Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 309-316, ago. 2014.

DANG, H. T.; NGUYEN, T. M. T.; NGUYEN, T. T.; THI, S. Q.; TRAN, H. T.; TRAN, H. Q.; LE, T. K. Magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Prepared by Polymeric Precursor Method as a Reusable Heterogeneous Fenton-like Catalyst for the Efficient Removal of Methylene Blue. **Chemical Engineering Communications**, v. 203, n. 9, p. 1260-1268, 18 set. 2016.

DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947-1957, abr. 2012.

DODOO-ARHIN, D.; BUABENG, F. P.; MWABORA, J. M.; AMANIAMPONG, P. N.; AGBE, H.; NYANKSON, E.; OBADA, D. O.; ASIEDU, N. Y. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants. **Heliyon**, v. 4, n. 7, jul. 2018.

DU, Q.; MA, J.; SHAO, X.; WANG, W.; TIAN, G. Core-shell structured TiO<sub>2</sub>@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for highly active visible-light photocatalysis. **Chemical Physics Letters**, v. 714, n. September 2018, p. 208-212, jan. 2019.

EBRAHIMI, M.; RAEISI SHAHRAKI, R.; SEYYED EBRAHIMI, S. A.; MASOUDPANAH, S. M. Magnetic Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 27, n. 6, p. 1587-1592, 29 jun. 2014.

ESQUIVEL-CASTRO, T. A.; IBARRA-ALONSO, M. C.; OLIVA, J.; MARTÍNEZ-LUÉVANOS, A. Porous aerogel and core/shell nanoparticles for controlled drug delivery: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 96, n. December 2018, p. 915-940, mar. 2019.

FALK, G.; BORLAF, M.; BENDO, T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sols. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 6, p. 1968-1973, jun. 2016.

FALK, G. S.; BORLAF, M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> obtained by a colloidal sol-gel route. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 7122-7127, abr. 2018.

FARROKHI, A.; FEIZPOUR, F.; ASAADZADEH, M. Degradation of hazardous organic dyes with solar-driven advanced oxidation process catalyzed by the mixed metal-organic frameworks. **Applied Organometallic Chemistry**, n. November 2018, p. e4928, 15 abr. 2019.

FERNÁNDEZ, J.; KIWI, J.; LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-3, p. 213-219, ago. 2002.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. 3<sup>a</sup> ed. Braga: Fundação Calouste Gulbenkian, 2015.

FONDRIEST ENVIRONMENTAL INC. **Solar Radiation & Photosynthetically Active Radiation**. Disponível em: <<https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/weather/solar-radiation/>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; KOSERA, V. S.; LENZI, G. G. Barium removal by photocatalytic process: An alternative for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 163-171, abr. 2018a.

FONTANA, K. B.; LENZI, G. G.; SEÁRA, E. C. R.; CHAVES, E. S. Comparison of photocatalysis and photolysis processes for arsenic oxidation in water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 151, n. September 2017, p. 127-131, 2018b.

FU, H.; SUN, S.; YANG, X.; LI, W.; AN, X.; ZHANG, H.; DONG, Y.; JIANG, X.; YU, A. A facile coating method to construct uniform porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures with enhanced solar light photocatalytic activity. **Powder Technology**, v. 328, p. 389-396, abr. 2018.

FU, W.; YANG, H.; LI, M.; LI, M.; YANG, N.; ZOU, G. Anatase TiO<sub>2</sub> nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. **Materials Letters**, v. 59, n. 27, p. 3530-3534, nov. 2005.

GAO, L.; ZHUANG, J.; NIE, L.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; GU, N.; WANG, T.; FENG, J.; YANG, D.; PERRETT, S.; YAN, X. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. **Nature Nanotechnology**, v. 2, n. 9, p. 577-583, 26 set. 2007.

GHARAGOZLOU, M. Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1-2, p. 660-665, 2009.

GHARIBSHAHIAN, M.; MIRZAEI, O.; NOURBAKHSH, M. S. Evaluation of superparamagnetic and biocompatible properties of mesoporous silica coated cobalt ferrite nanoparticles synthesized via microwave modified Pechini method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 425, n. July 2016, p. 48-56, 2017.

GHARIBSHAHIAN, M.; NOURBAKHSH, M. S.; MIRZAEI, O. Evaluation of the superparamagnetic and biological properties of microwave assisted synthesized Zn & Cd doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles via Pechini sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 85, n. 3, p. 684-692, 2018.

GHOSH CHAUDHURI, R.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 11 abr. 2012.

GRAÇA, M. P. F.; MEIRELES, A.; NICO, C.; VALENTE, M. A.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosize powders prepared by sol-gel - Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 177-182, mar. 2013.

GRIBB, A. A.; BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline  $\{\text{TiO}_2\}$ . **Am. Mineral.**, v. 82, p. 717-728, 1997.

GUILARDUCI, V. V. D. S.; DE MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 8 fev. 2011.

HARRAZ, F. A.; MOHAMED, R. M.; RASHAD, M. M.; WANG, Y. C.; SIGMUND, W. Magnetic nanocomposite based on titania-silica/cobalt ferrite for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Ceramics International**, v. 40, n. 1 PART A, p. 375-384, 2014.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A.  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 8 dez. 2005.

HE, Y.; XIANG, Y.; ZHOU, Y.; YANG, Y.; ZHANG, J.; HUANG, H.; SHANG, C.; LUO, L.; GAO, J.; TANG, L. Selenium contamination, consequences and remediation techniques in water and soils: A review. **Environmental Research**, v. 164, p. 288-301, jul. 2018.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461-468, 9 set. 2010a.

HERRMANN, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2-3, p. 85-93, 2010b.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HOUSHIAR, M.; ZEBHI, F.; RAZI, Z. J.; ALIDOUST, A.; ASKARI, Z. Synthesis of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43-48, 2014.

HUANG, S.; HUA, M.; FENG, J.; ZHONG, X.; JIN, Y.; ZHU, B.; LU, H. Assessment of selenium pollution in agricultural soils in the Xuzhou District, Northwest Jiangsu, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 4, p. 481-487, abr. 2009.

HWANG, S. W.; LEE, H. J.; SUH, K. S.; KIM, S. T.; PARK, S. W.; HUR, D. Y.; LEE, D.; SEO, J. K.; SUNG, H. S. Changes in murine hair with dietary selenium excess or deficiency. **Experimental Dermatology**, v. 20, n. 4, p. 367-369, abr. 2011.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids Panel on Dietary Antioxidants and Related Compounds, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and Interpretation and Uses of DRIs, Standing Committee on the Scientific**. [s.l: s.n.]. v. 529

JALLOULI, N.; ELGHNIJI, K.; TRABELSI, H.; KSIBI, M. Photocatalytic degradation of paracetamol on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and  $\text{TiO}_2$ /cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3640-S3645, 1 maio 2017.

JASWAL, L.; SINGH, B. Ferrite materials: A chronological review. **Journal of Integrated Science & Technology**, v. 2, n. 2, p. 69-71, 2014.

JING, D.; GUO, L.; ZHAO, L.; ZHANG, X.; LIU, H.; LI, M.; SHEN, S.; LIU, G.; HU, X.; ZHANG, X. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7087-7097, jul. 2010.

KALAM, A.; AL-SEHEMI, A. G.; ASSIRI, M.; DU, G.; AHMAD, T.; AHMAD, I.; PANNIPARA, M. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with  $\text{H}_2\text{O}_2$ /visible light. **Results in Physics**, v. 8, p. 1046-1053, mar. 2018.

KANDIEL, T. A.; ROBBEN, L.; ALKAIM, A.; BAHNEMANN, D. Brookite versus anatase  $\text{TiO}_2$  photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 12, n. 4, p. 602-609, 2013.

KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B.; MSAGATI, T. A. M. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 399-422, nov. 2017.

KHASHAN, S.; DAGHER, S.; TIT, N.; ALAZZAM, A.; OBAIDAT, I. Novel method for synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  core/shell nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 322, p. 92-98, 2017.

KINOSHITA, M.; KAMIZATO, T.; SHIMOYAMA, Y. Effect of precursor structure on mixed-crystal phase titanium oxide synthesized by sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 138, n. March, p. 193-199, ago. 2018.



KRIVEC, M.; SEGUNDO, R. A.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T.; DRAŽIĆ, G. Low-temperature synthesis and characterization of rutile nanoparticles with amorphous surface layer for photocatalytic degradation of caffeine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 9-15, 2013.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 19, 2012.

LEE, H.; HONG, M.; BAE, S.; LEE, H.; PARK, E.; KIM, K. A novel approach to preparing nano-size Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2626-2632, 2003.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5<sup>a</sup> Ed. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2013.

LEMLY, A. D. Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, n. 1, p. 44-56, set. 2004.

LEMLY, A. D. Selenium poisoning of fish by coal ash wastewater in Herrington Lake, Kentucky. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 49-53, abr. 2018.

LENZI, G. G.; FÁVERO, C. V. B.; COLPINI, L. M. S.; BERNABE, H.; BAESSO, M. L.; SPECCHIA, S.; SANTOS, O. A. A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel and impregnation methods. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 241-247, 2011.

LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1770-1783, 1996.

LI, N.; ZHANG, J.; TIAN, Y.; ZHAO, J.; ZHANG, J.; ZUO, W. Precisely controlled fabrication of magnetic 3D  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ZnO core-shell photocatalyst with enhanced activity: Ciprofloxacin degradation and mechanism insight. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, n. 73, p. 377-385, jan. 2017.

LI, Y.; XU, X.; QI, D.; DENG, C.; YANG, P.; ZHANG, X. Novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Microspheres for Selective Enrichment of Phosphopeptides in Phosphoproteome Analysis. **Journal of Proteome Research**, v. 7, n. 6, p. 2526-2538, 2008.

LIU, Y.; DING, S.; SHI, Y.; LIU, X.; WU, Z.; JIANG, Q.; ZHOU, T.; LIU, N.; HU, J. Construction of CdS/CoO<sub>x</sub> core-shell nanorods for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 234, n. April, p. 109-116, out. 2018.

LU, W.; GUO, X.; LUO, Y.; LI, Q.; ZHU, R.; PANG, H. Core-shell materials for advanced batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, n. July 2018, p. 208-237, jan. 2019.

MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Photocatalytic degradation of VOCs on various commercial titanium dioxides: Impact of operating parameters on removal efficiency and by-products generation. **Building and Environment**, v. 138, p. 275-282, jun. 2018.

MARQUES, R. R. N.; SAMPAIO, M. J.; CARRAPIÇO, P. M.; SILVA, C. G.; MORALES-

- TORRES, S.; DRAŽIĆ, G.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**, v. 209, p. 108-115, 2013.
- MEDEIROS, P. N.; GOMES, Y. F.; BOMIO, M. R. D.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, M. R. S.; PASKOCIMAS, C. A.; LI, M. S.; MOTTA, F. V. Influence of variables on the synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pigment by the complex polymerization method. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 4, n. 2, p. 135-141, 30 jun. 2015.
- MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of  $\text{TiO}_2$  modifications. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 42, 2012.
- MOHALLEM, N. D. S.; SILVA, J. B.; NASCIMENTO, G. L. T.; GUIMARÃES, V. L. Study of Multifunctional Nanocomposites Formed by Cobalt Ferrite Dispersed in a Silica Matrix Prepared by Sol-Gel Process. In: **Nanocomposites - New Trends and Developments**. [s.l.] InTech, 2012. v. 2p. 64.
- MOHAMMED, E.; MOHAMMED, T.; MOHAMMED, A. Optimization of instrument conditions for the analysis for mercury, arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectroscopy. **MethodsX**, v. 5, p. 824-833, 2018.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Incorporated, 2012.
- MURRUNI, L.; LEYVA, G.; LITTER, M. I. Photocatalytic removal of Pb(II) over  $\text{TiO}_2$  and Pt- $\text{TiO}_2$  powders. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 127-135, 2007.
- MUTHUSWAMY, N.; DE LA FUENTE, J. L. G.; TRAN, D. T.; WALMSLEY, J.; TSYPKIN, M.; RAAEN, S.; SUNDE, S.; RØNNING, M.; CHEN, D. Ru@Pt core-shell nanoparticles for methanol fuel cell catalyst: Control and effects of shell composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 16631-16641, dez. 2013.
- NADRAH, P.; GABERŠČEK, M.; SEVER ŠKAPIN, A. Selective degradation of model pollutants in the presence of core@shell  $\text{TiO}_2$ @ $\text{SiO}_2$  photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 389-394, maio 2017.
- NERIS, A. M.; SCHREINER, W. H.; SALVADOR, C.; SILVA, U. C.; CHESMAN, C.; LONGO, E.; SANTOS, I. M. G. Photocatalytic evaluation of the magnetic core@shell system  $(\text{Co},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ @ $\text{TiO}_2$  obtained by the modified Pechini method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, n. December 2017, p. 218-226, mar. 2018.
- NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BURNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- NGUYEN, C. H.; FU, C.-C.; JUANG, R.-S. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. **Journal of Cleaner Production**, v. 202, p. 413-427, nov. 2018.
- NGUYEN, V. N. H.; AMAL, R.; BEYDOUN, D. Photocatalytic reduction of selenium ions using different  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 21, p. 5759-5769, nov. 2005.

NGUYEN, V. N. H.; BEYDOUN, D.; AMAL, R. Photocatalytic reduction of selenite and selenate using TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 171, n. 2, p. 113-120, abr. 2005.

OWENS, G. J.; SINGH, R. K.; FOROUTAN, F.; ALQAYSI, M.; HAN, C.-M.; MAHAPATRA, C.; KIM, H.-W.; KNOWLES, J. C. Sol-gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 77, p. 1-79, 2016.

PECHINI, M. P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the Same to Form a Capacitor**, 1967.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, ago. 2012.

PHAM, V. L.; KIM, D.-G.; KO, S.-O. Oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline by Cu@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticles. **Science of The Total Environment**, v. 631-632, p. 608-618, ago. 2018.

PRABHU, K. S.; LEI, X. G. Selenium. **Advances in Nutrition**, v. 7, n. 2, p. 415-417, 1 mar. 2016.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3-4, p. 219-224, ago. 2008.

PRAIRIE, M. R.; EVANS, L. R.; STANGE, B. M.; MARTINEZ, S. L. An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 9, p. 1776-1782, set. 1993.

PRASAD, K.; PINJARI, D. V.; PANDIT, A. B.; MHASKE, S. T. Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 2, p. 409-415, 2010.

RAJKUMAR, S.; PRABAHARAN, M. Multi-functional core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles for cancer diagnosis and therapy. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 174, n. November 2018, p. 252-259, fev. 2019.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y.-S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90-111, maio 2016.

REYES-CORONADO, D.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C.; DE COSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, p. 145605, 9 abr. 2008.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **ChemSpider - Structure search**. Disponível em: <<https://www.chemspider.com/StructureSearch.aspx>>. Acesso em: 6 ago. 2019.

- SAKKAS, V. A.; ISLAM, M. A.; STALIKAS, C.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 33-44, mar. 2010.
- SALEHI, M.; ESHAGHI, A.; TAJIZADEGAN, H. Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2/\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  core-shell structure and its photocatalytic and antibacterial activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 778, p. 148-155, mar. 2019.
- SCHILEO, G. Recent developments in ceramic multiferroic composites based on core/shell and other heterostructures obtained by sol-gel routes. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 41, n. 4, p. 87-98, dez. 2013.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1-2, p. 1-8, 1 dez. 2010.
- SINGH, M. K.; MEHATA, M. S. Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) nanoparticles. **Optik**, v. 193, n. June, p. 163011, set. 2019.
- SOLEYMANI, A. R.; SAIEN, J.; CHIN, S.; LE, H. A.; PARK, E.; JURNG, J. Modeling and optimization of a sono-assisted photocatalytic water treatment process via central composite design methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 307-314, mar. 2015.
- SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 760-762, 1957.
- SUN, D.; HAN, Y.; GAO, S.; ZHANG, X. Surface modification of titania-coated cobalt ferrite magnetic photocatalyst by cold plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. SUPPL.1, p. S516-S519, ago. 2013.
- SUN, G.; ZHU, C.; ZHENG, J.; JIANG, B.; YIN, H.; WANG, H.; QIU, S.; YUAN, J.; WU, M.; WU, W.; XUE, Q. Preparation of spherical and dendritic  $\text{CdS}@\text{TiO}_2$  hollow double-shelled nanoparticles for photocatalysis. **Materials Letters**, v. 166, p. 113-115, mar. 2016.
- TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. DE. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1132-1144, 2002.
- TAKATA, T.; PAN, C.; NAKABAYASHI, M.; SHIBATA, N.; DOMEN, K. Fabrication of a Core-Shell-Type Photocatalyst via Photodeposition of Group IV and V Transition Metal Oxyhydroxides: An Effective Surface Modification Method for Overall Water Splitting. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 30, p. 9627-9634, 5 ago. 2015.
- TAN, L. C.; NANCHARIAH, Y. V.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; LENS, P. N. L. Selenium: environmental significance, pollution, and biological treatment technologies. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 5, p. 886-907, set. 2016.

TAN, T.; BEYDOUN, D.; AMAL, R. Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, n. 3, p. 273-280, jul. 2003a.

TAN, T. T. .; BEYDOUN, D.; AMAL, R. Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO<sub>2</sub> system: importance of optimum ratio of reactants on TiO<sub>2</sub> surface. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 202, n. 1-2, p. 73-85, ago. 2003b.

TAN, T. T. .; YIP, C. .; BEYDOUN, D.; AMAL, R. Effects of nano-Ag particles loading on TiO<sub>2</sub> photocatalytic reduction of selenate ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, n. 1-3, p. 179-186, set. 2003.

TAN, T. T. Y.; ZAW, M.; BEYDOUN, D.; AMAL, R. The formation of nano-sized selenium-titanium dioxide composite semiconductors by photocatalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 4, n. 6, p. 541-552, 2002.

THOMPSON, W. A.; PERIER, C.; MAROTO-VALER, M. M. Systematic study of sol-gel parameters on TiO<sub>2</sub> coating for CO<sub>2</sub> photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, n. March, p. 136-146, dez. 2018.

TOLEDO, Y. R. **Determination of Hydride-Forming Elements by Atomic Spectrometry**. [s.l: s.n.].

TORRES-VEGA, A.; PLIEGO-RIVERO, B. F.; OTERO-OJEDA, G. A.; GÓMEZ-OLIVÁN, L. M.; VIEYRA-REYES, P. Limbic system pathologies associated with deficiencies and excesses of the trace elements iron, zinc, copper, and selenium. **Nutrition Reviews**, v. 70, n. 12, p. 679-692, dez. 2012.

VARSHNEY, G.; KANEL, S. R.; KEMPISTY, D. M.; VARSHNEY, V.; AGRAWAL, A.; SAHLE-DEMESSIE, E.; VARMA, R. S.; NADAGOUDA, M. N. Nanoscale TiO<sub>2</sub> films and their application in remediation of organic pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, n. P1, p. 43-64, jan. 2016.

VINCETI, M.; BALLOTARI, P.; STEINMAUS, C.; MALAGOLI, C.; LUBERTO, F.; MALAVOLTI, M.; ROSSI, P. G. Long-term mortality patterns in a residential cohort exposed to inorganic selenium in drinking water. **Environmental Research**, v. 150, p. 348-356, out. 2016.

VINCETI, M.; BONVICINI, F.; ROTHMAN, K. J.; VESCOVI, L.; WANG, F. The relation between amyotrophic lateral sclerosis and inorganic selenium in drinking water: a population-based case-control study. **Environmental Health**, v. 9, n. 1, p. 77, 6 dez. 2010.

VINCETI, M.; VICENTINI, M.; WISE, L. A.; SACCHETTINI, C.; MALAGOLI, C.; BALLOTARI, P.; FILIPPINI, T.; MALAVOLTI, M.; ROSSI, P. G. Cancer incidence following long-term consumption of drinking water with high inorganic selenium content. **Science of The Total Environment**, v. 635, p. 390-396, set. 2018.

VLAZAN, P.; STOIA, M. Structural and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders, prepared using a modified Pechini method. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 530-536, jan. 2018.

WANG, Z.; LU, C.; KONG, W.; ZHANG, Y.; LI, J. Platinum nanoparticles supported on core-shell nickel-carbon as catalyst for methanol oxidation reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 95-100, jan. 2017.

WEINBERGER, B. R.; GARBER, R. B. Titanium dioxide photocatalysts produced by reactive magnetron sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 18, p. 2409-2411, maio 1995.

WIRANWETCHAYAN, O.; PROMNOPAS, S.; THONGTEM, T.; CHAIPANICH, A.; THONGTEM, S. Effect of alcohol solvents on TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method. **Surface and Coatings Technology**, v. 326, p. 310-315, out. 2017.

XIN, T.; MA, M.; ZHANG, H.; GU, J.; WANG, S.; LIU, M.; ZHANG, Q. A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>, core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 51-59, jan. 2014.

ZENG, J.; LI, Z.; PENG, H.; ZHENG, X. Core-shell Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ZnO nano-heterostructure for the visible light driven photocatalytic performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 560, n. August 2018, p. 244-251, jan. 2019.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481-3487, abr. 2000.

ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.

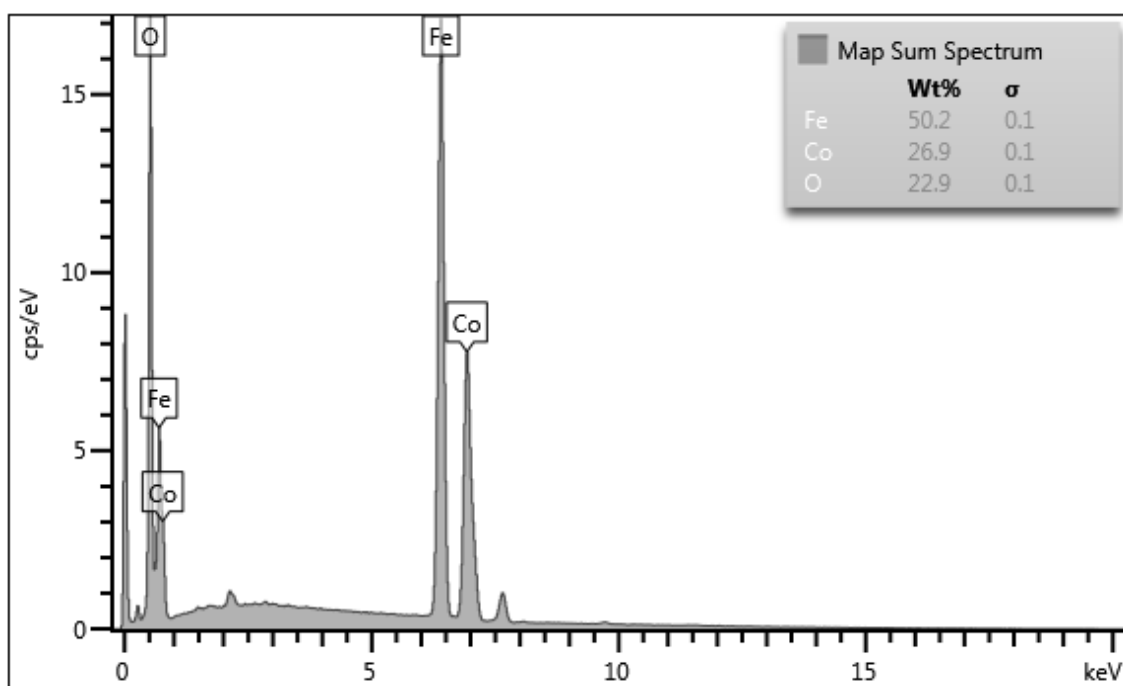
ZHAO, W.; LIU, N.; WANG, H.; MAO, L. Sacrificial template synthesis of core-shell SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructured microspheres photocatalyst. **Ceramics International**, v. 43, n. 6, p. 4807-4813, abr. 2017.

ZHENG, X.; TAN, S.; DONG, L.; LI, S.; CHEN, H. LaNiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nano-particles for the dry reforming of CH<sub>4</sub> in the dielectric barrier discharge plasma. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11360-11367, jul. 2014.

ZHOU, J.-C.; ZHENG, S.; MO, J.; LIANG, X.; XU, Y.; ZHANG, H.; GONG, C.; LIU, X.-L.; LEI, X. G. Dietary Selenium Deficiency or Excess Reduces Sperm Quality and Testicular mRNA Abundance of Nuclear Glutathione Peroxidase 4 in Rats. **The Journal of Nutrition**, v. 147, n. 10, p. 1947-1953, out. 2017.

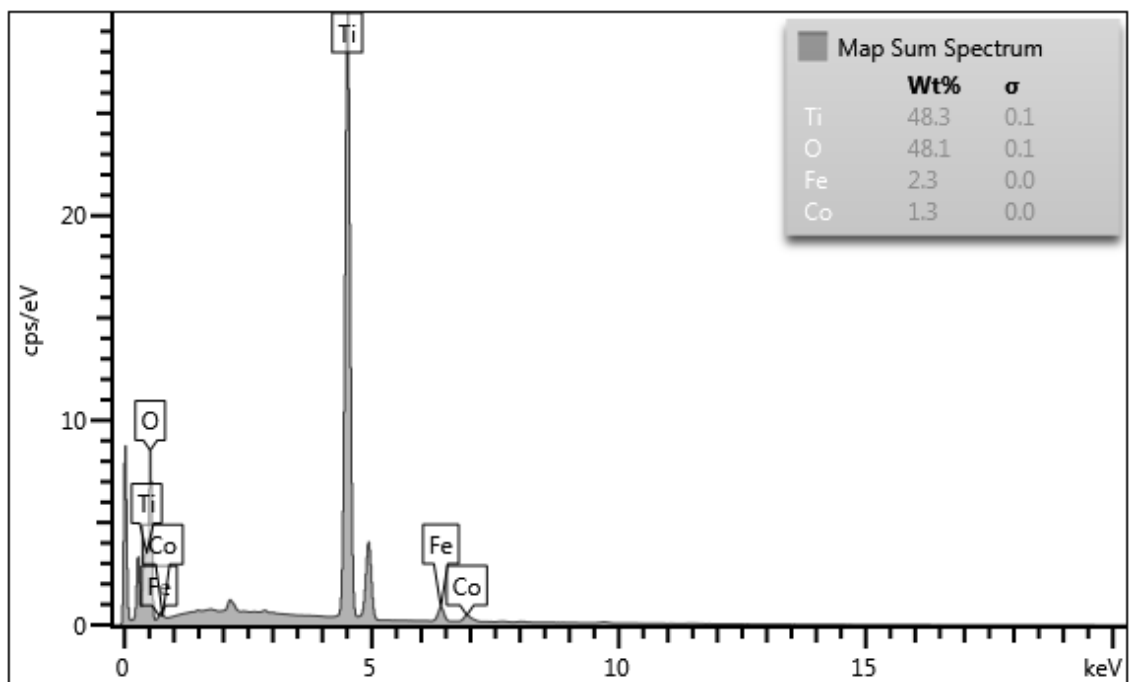
**APÊNDICE A- Espectros de EDS**

**Figura A 1** - Espectro de EDS da amostra  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



**Fonte:** Autoria própria

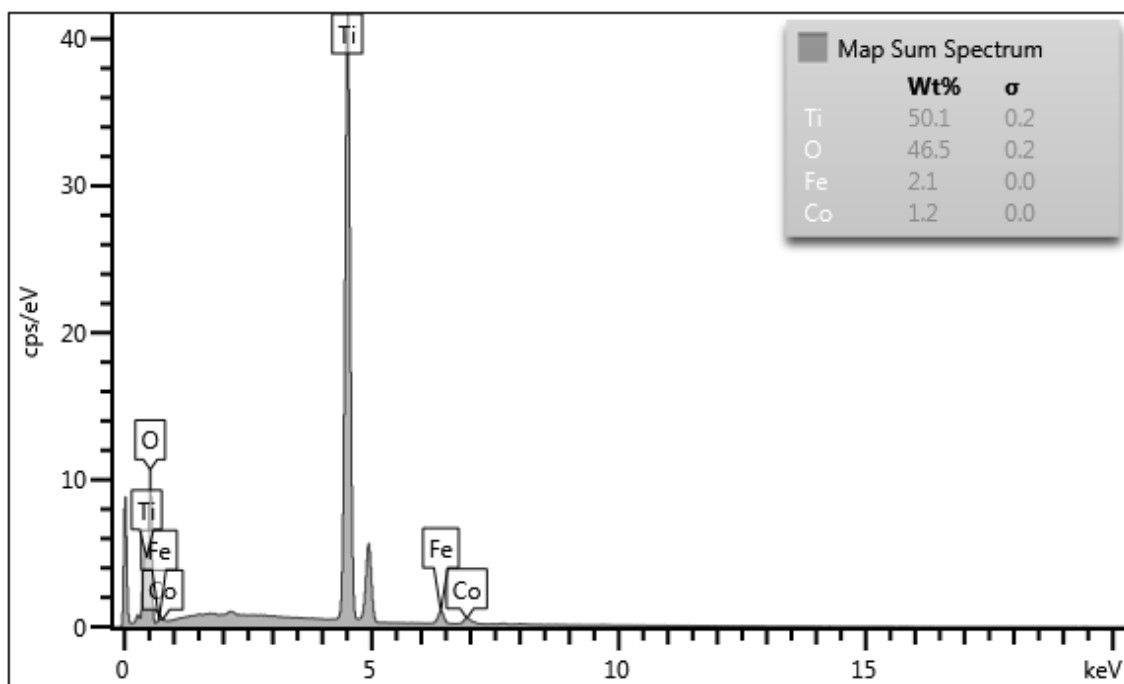
**Figura A 2** - Espectro de EDS da amostra C5



**Fonte:** Autoria própria

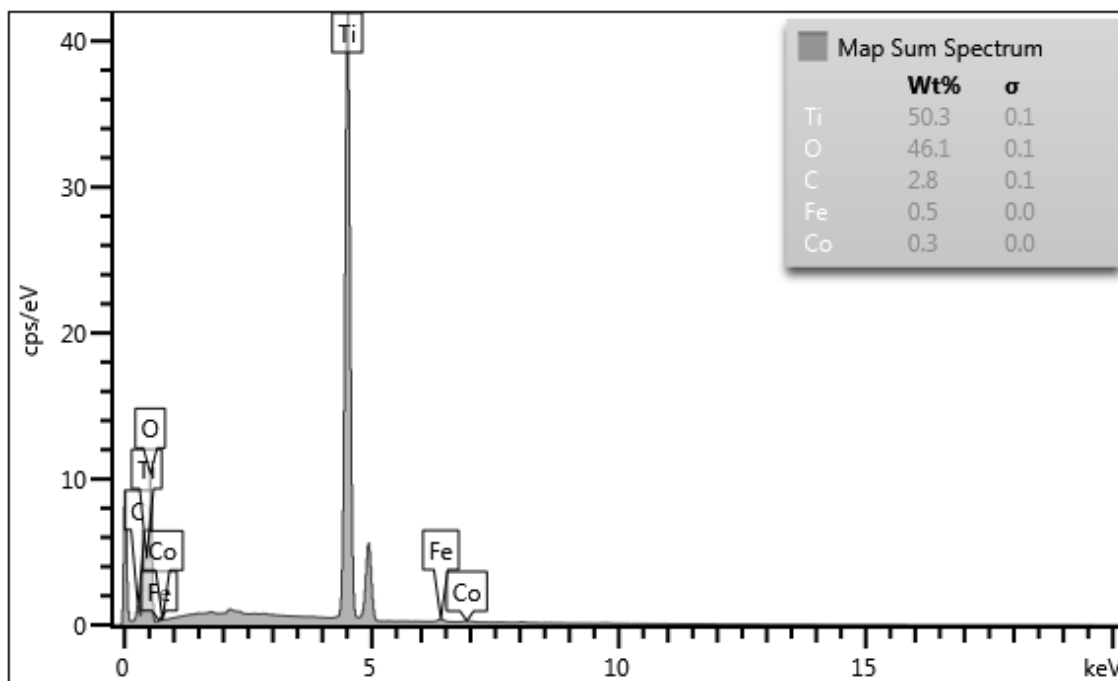


**Figura A 3** - Espectro de EDS da amostra C6



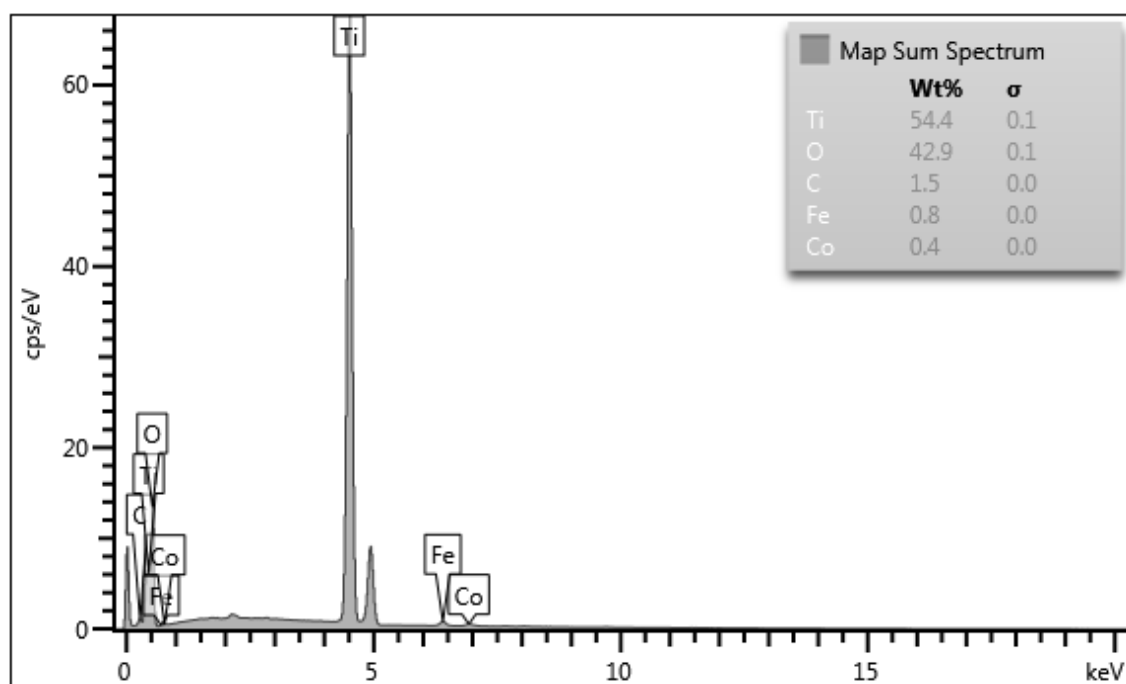
**Fonte:** Autoria própria

**Figura A 4**- Espectro de EDS da amostra C7



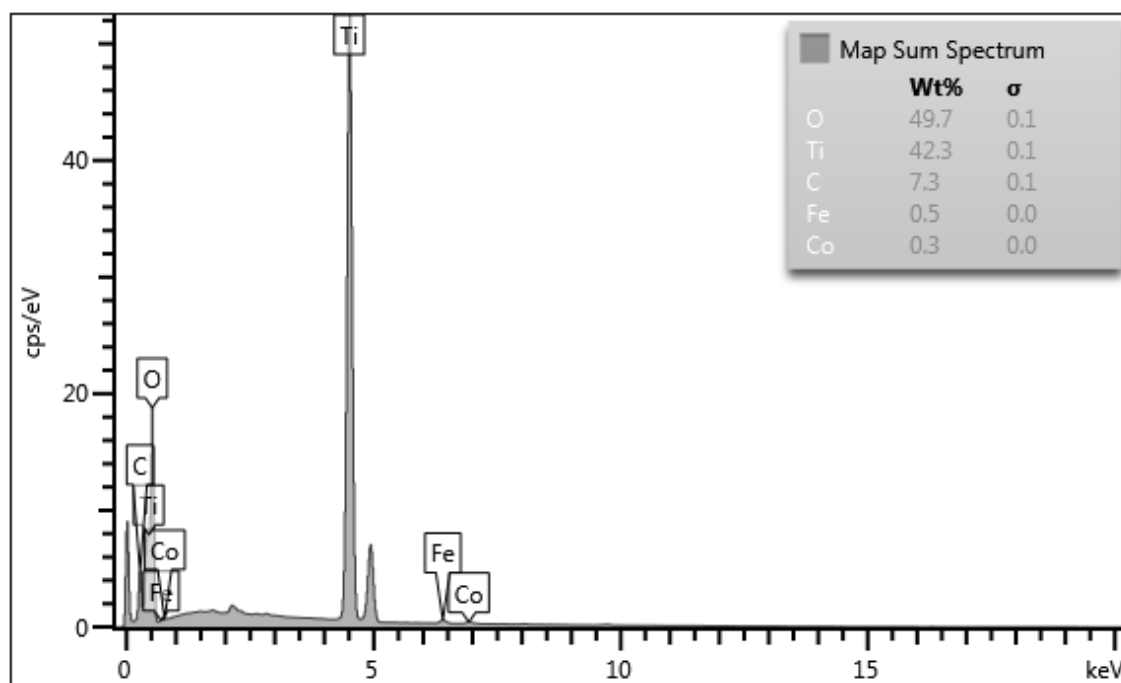
**Fonte:** Autoria própria

**Figura A 5** - Espectro de EDS da amostra C8



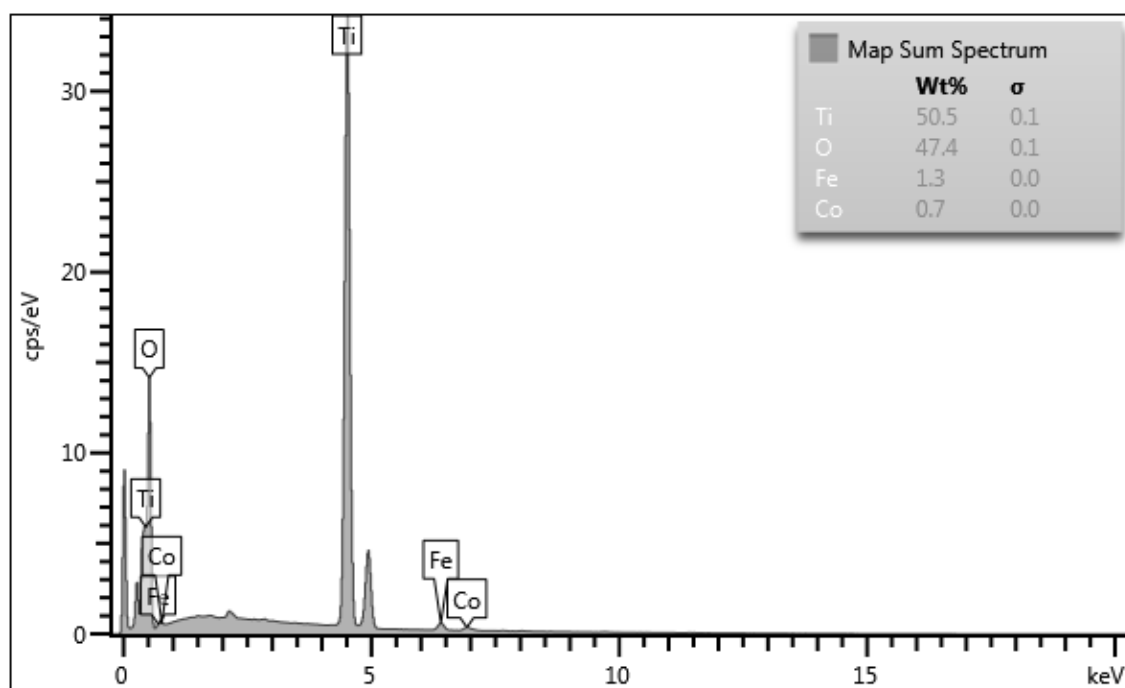
**Fonte:** Autoria própria

**Figura A 6** - Espectro de EDS da amostra C9



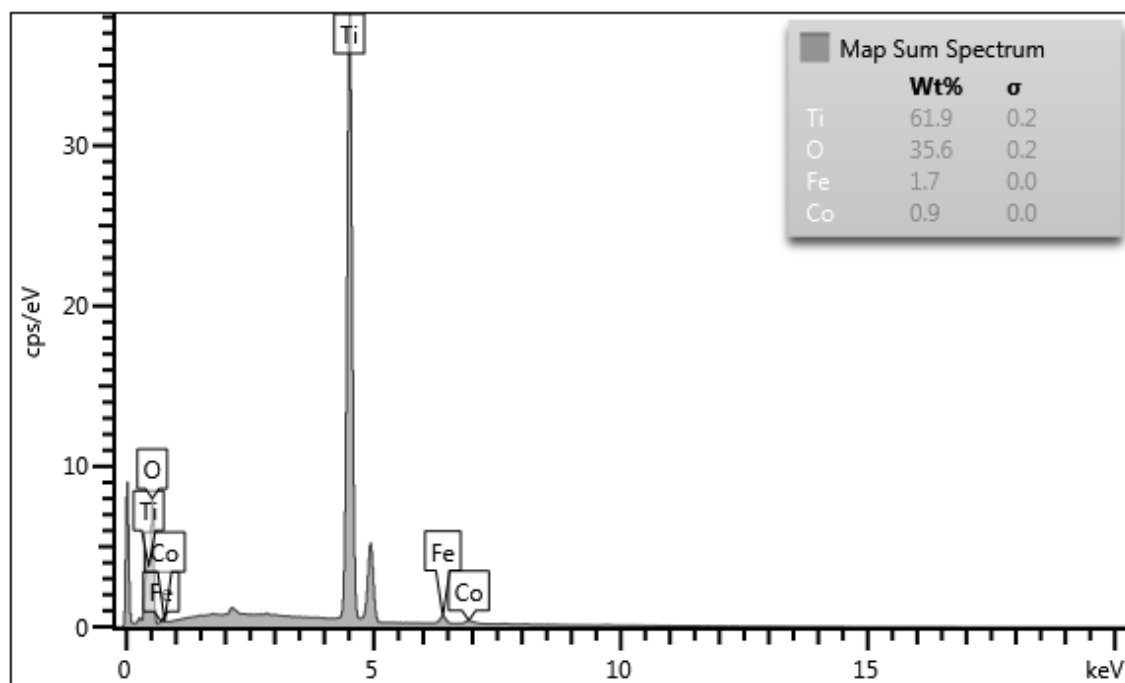
**Fonte:** Autoria própria

**Figura A 7** -Espectro de EDS da amostra C10

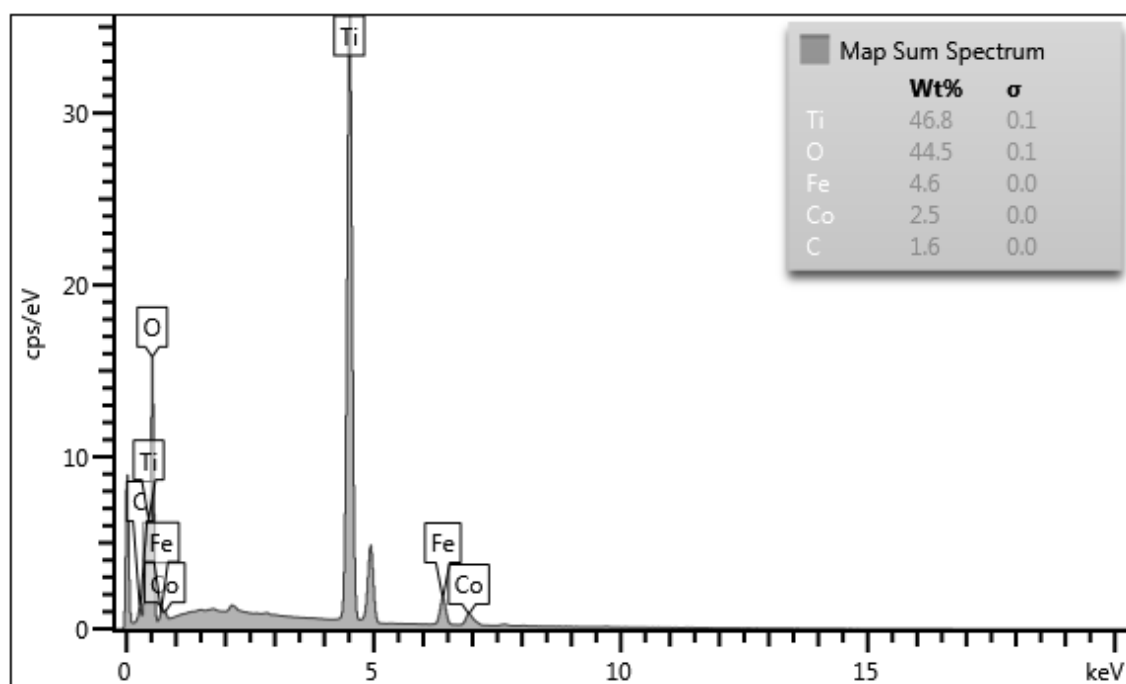


**Fonte:** Autoria própria

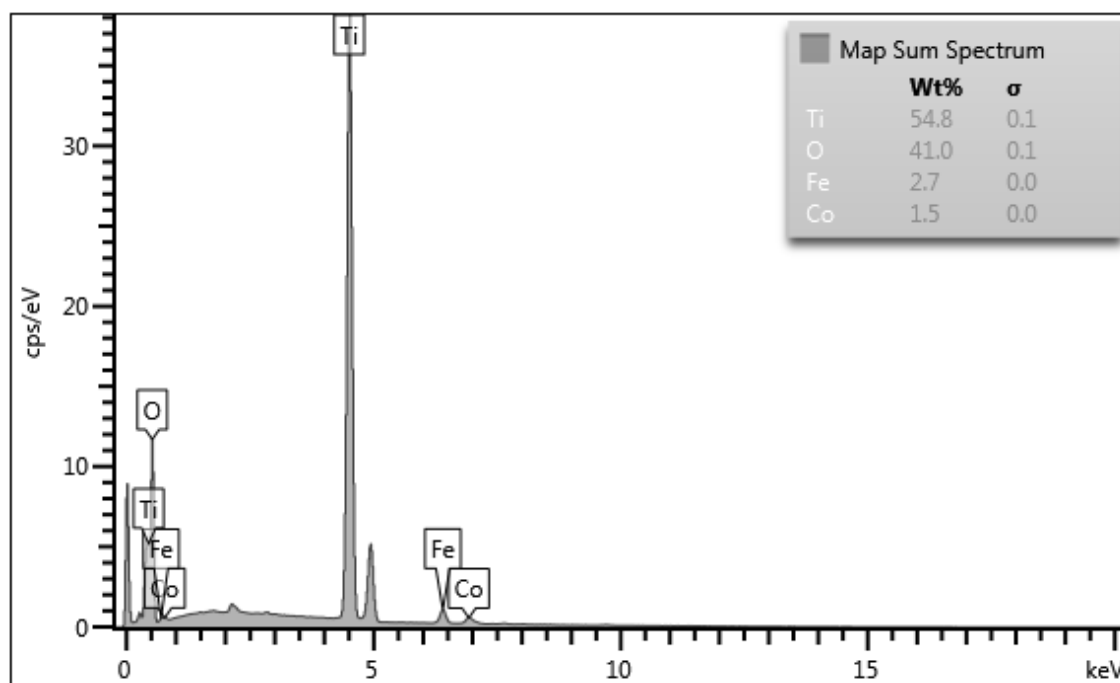
**Figura A 8** - Espectro de EDS da amostra C11



**Fonte:** Autoria própria

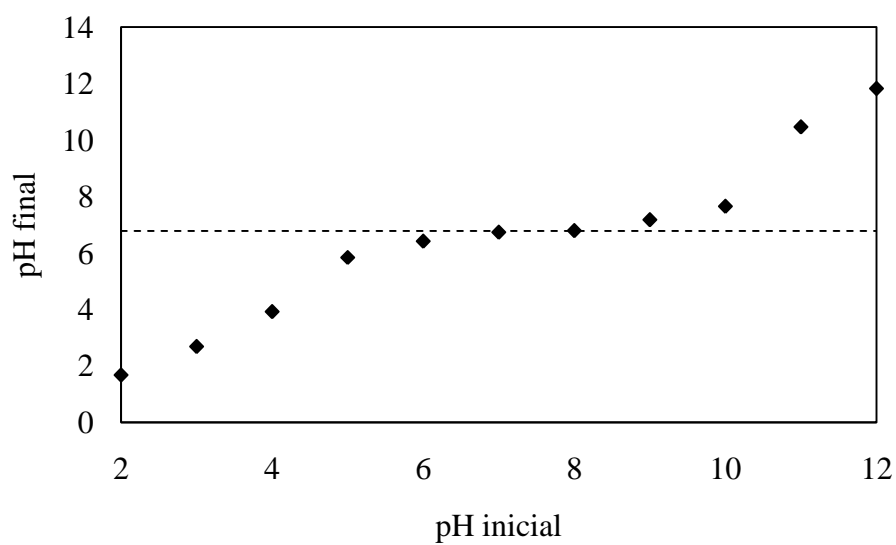
**Figura A 9** - Espectro de EDS da amostra C12

Fonte: Autoria própria

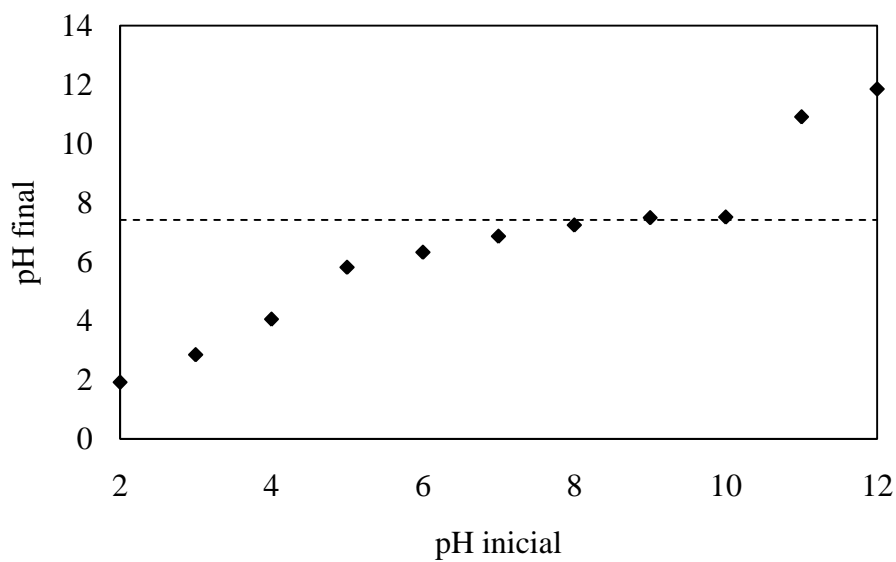
**Figura A 10** - Espectro de EDS da amostra C13

Fonte: Autoria própria

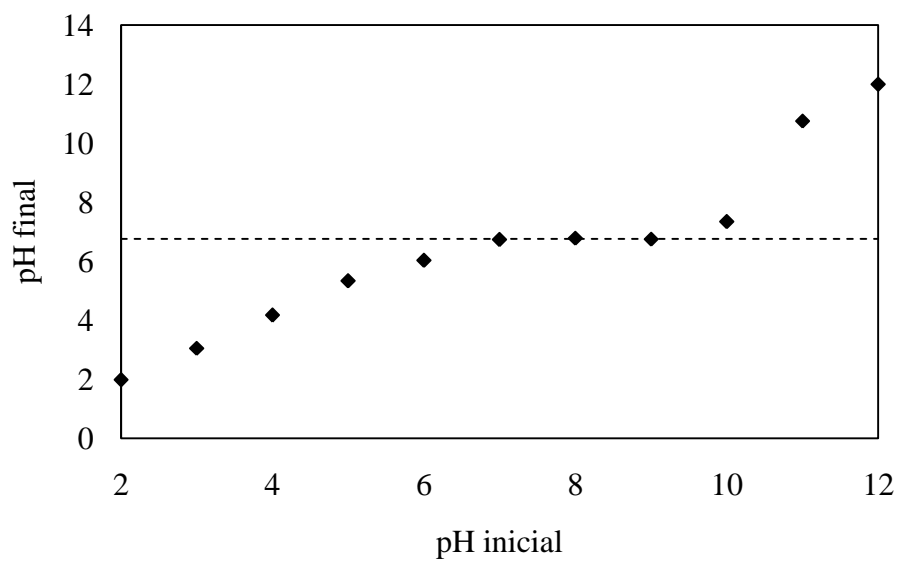
**APÊNDICE B** - Gráficos de pH Inicial *versus* pH Final (Experimento dos 11 Pontos)

**Figura B 1** - Gráfico pH inicial *versus* pH final para amostra C5

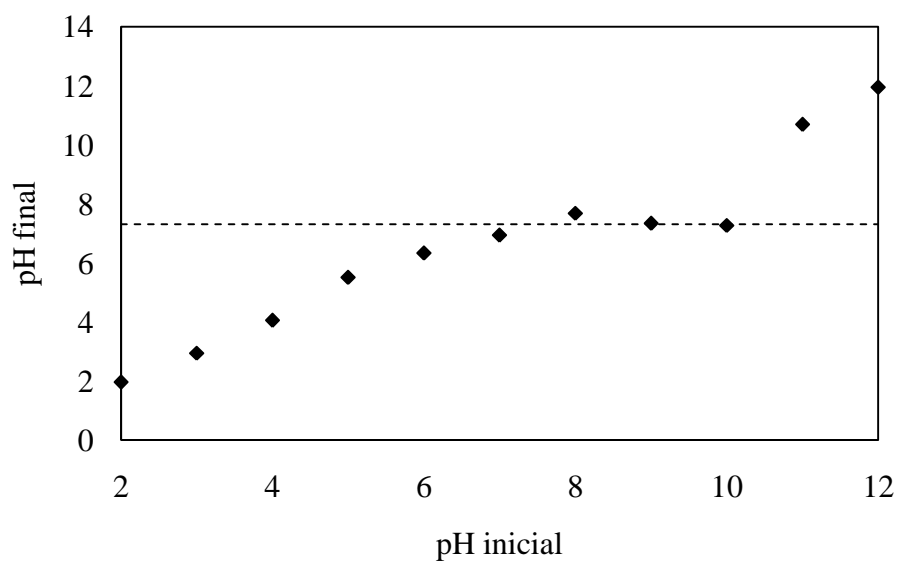
**Fonte:** Autoria própria

**Figura B 2** - Gráfico pH inicial *versus* pH final para amostra C6

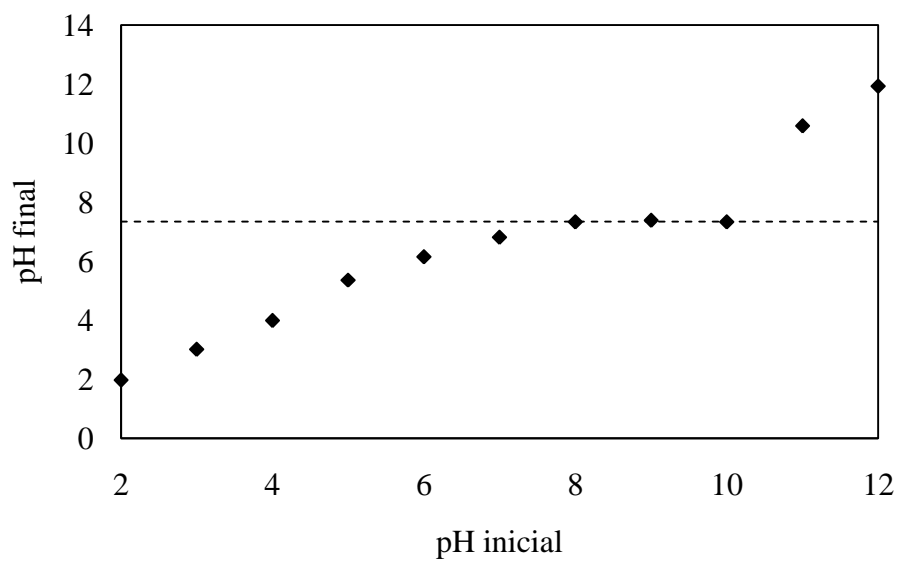
**Fonte:** Autoria própria

**Figura B 3** - Gráfico pH inicial versus pH final para amostra C7

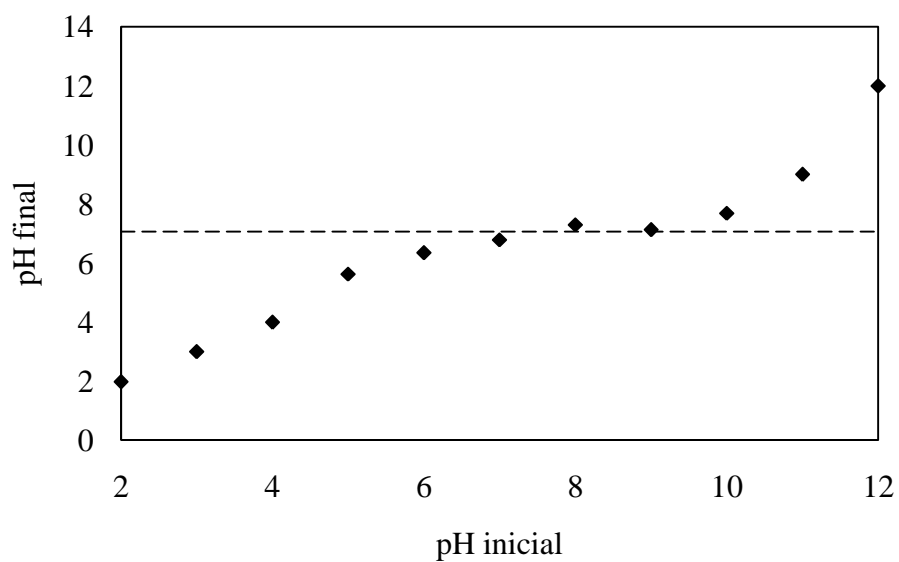
**Fonte:** Autoria própria

**Figura B 4** - Gráfico pH inicial versus pH final para amostra C8

**Fonte:** Autoria própria

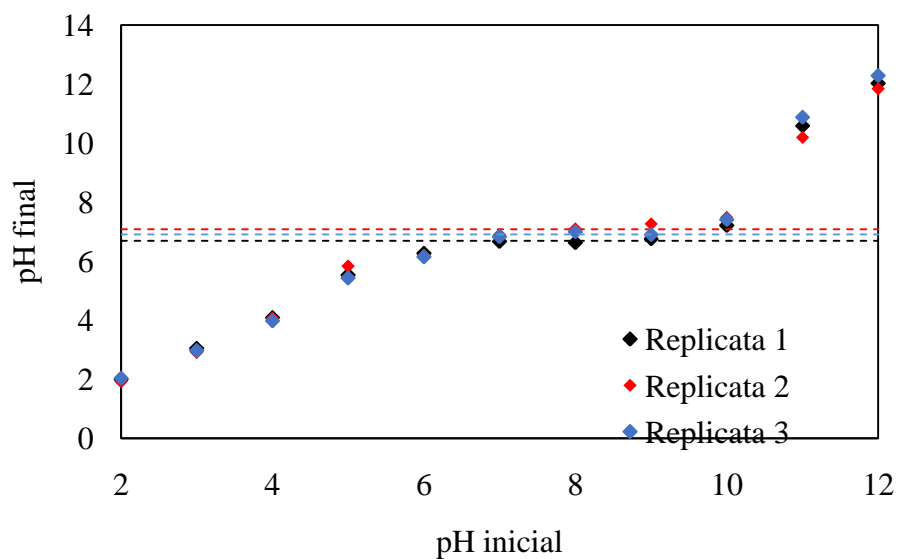
**Figura B 5** - Gráfico pH inicial versus pH final para amostra C9

**Fonte:** Autoria própria

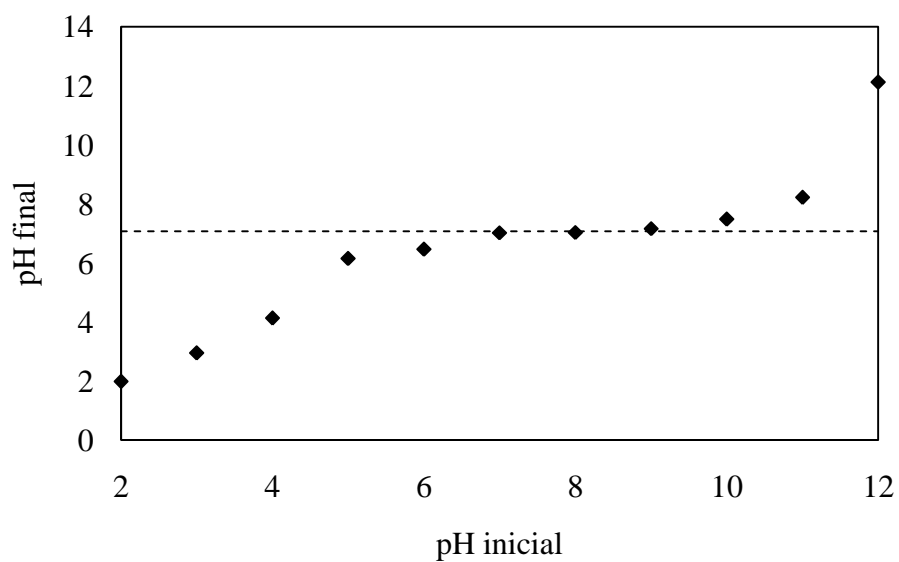
**Figura B 6** - Gráfico pH inicial versus pH final para amostra C10

**Fonte:** Autoria própria

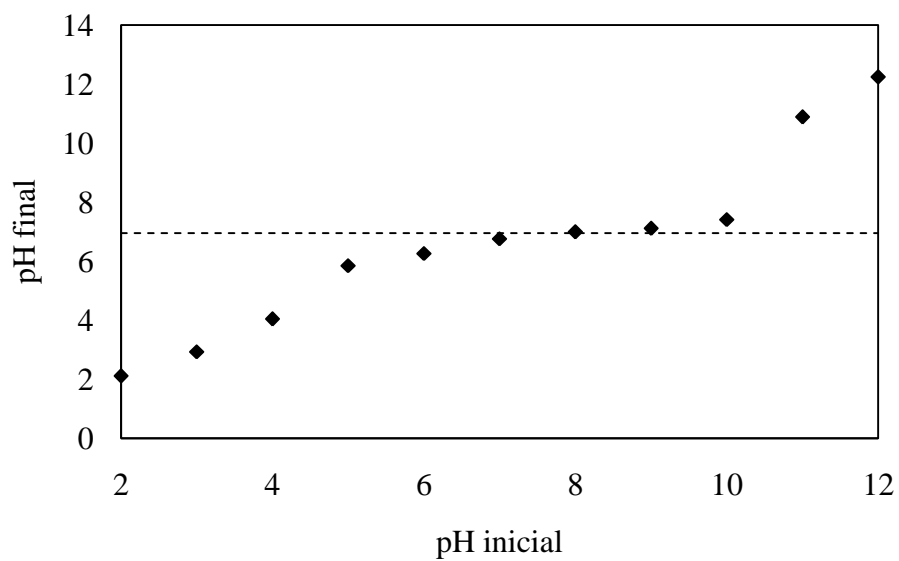


**Figura B 7** - Gráfico pH inicial versus pH final para amostra C11

**Fonte:** Autoria própria

**Figura B 8** -Gráfico pH inicial versus pH final para amostra C12

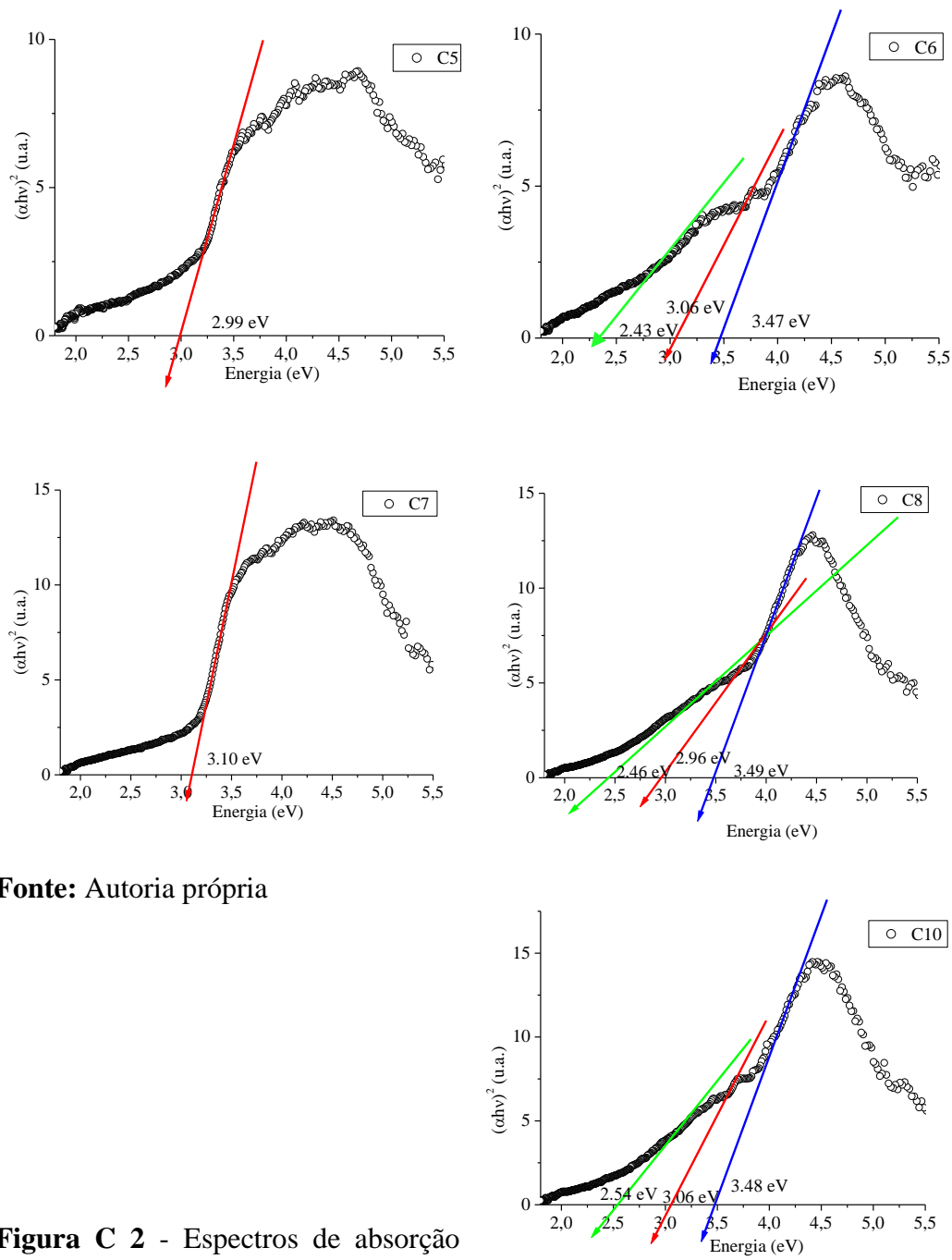
**Fonte:** Autoria própria

**Figura B 9** - Gráfico pH inicial versus pH final para amostra C13

**Fonte:** Autoria própria

**APÊNDICE C - Espectros de Absorção (Espectroscopia Fotoacústica)**

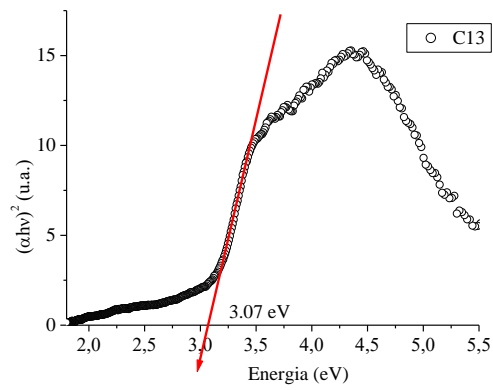
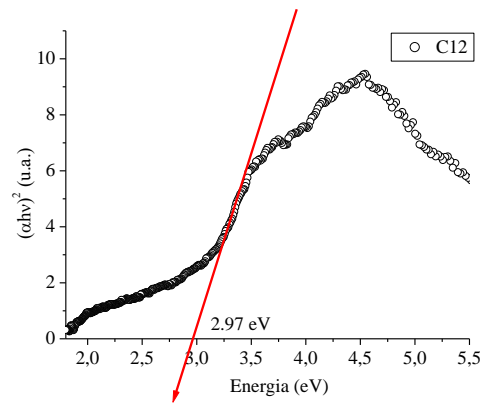
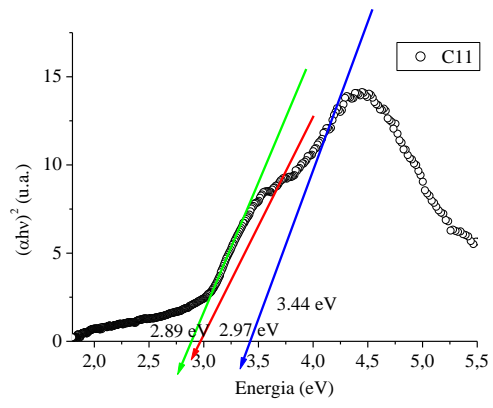
**Figura C 1** - Espectros de absorção das amostras C5 a C10



**Fonte:** Autoria própria

**Figura C 2** - Espectros de absorção amostras C11 a C13

das



**Fonte:** Autoria própria