



STÉFANY GONÇALVES DE MOURA

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ AND
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ MAGNETIC PHOTOCATALYSTS:
IMPLICATIONS FOR PHOTODEGRADATION OF ORGANIC
COMPOUNDS**

**LAVRAS – MG
2018**

STÉFANY GONÇALVES DE MOURA

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ AND
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ MAGNETIC PHOTOCATALYSTS: IMPLICATIONS
FOR PHOTODEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de mestre.

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Dr. Fabiano Magalhães
Coorientador

LAVRAS-MG

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo (a) próprio (a) autor (a).

Moura, Stéfany Gonçalves de.

Synthesis and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ and
TiO₂/SiO₂@Fe₂O₃ magnetic photocatalysts : implications for
photodegradation of organic compounds / Stéfany Gonçalves de
Moura. - 2018.

84 p. : il.

Orientador (a): Teodorico de Castro Ramalho.

Coorientador (a): Fabiano Magalhães.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Fotocatalisadores Magnéticos. 2. Heterojunção de
Semicondutores. 3. Luz Visível. I. Ramalho, Teodorico de Castro.
II. Magalhães, Fabiano. III. Título.

STÉFANY GONÇALVES DE MOURA

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ AND
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ MAGNETIC PHOTOCATALYSTS: IMPLICATIONS
FOR PHOTODEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES
MAGNÉTICOS $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ E $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$: IMPLICAÇÕES PARA A
FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de mestre.

APROVADA em 06 de março de 2018.

Banca Examinadora

Dr. Adilson Candido da Silva. (UFOP)

Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho. (UFLA)

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Dr. Fabiano Magalhães
Coorientador

LAVRAS-MG

2018

Aos meus pais, Elena e José Augusto, que dignamente me apresentaram o caminho da honestidade e a importância do respeito e da persistência, pelo apoio incondicional e constante incentivo em todas as minhas escolhas e principalmente por sempre acreditarem em mim. A conquista desta etapa dedico toda e exclusivamente para vocês.

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível. Agradeço pelas oportunidades, pelo grande presente que é a minha vida e pelas pessoas que colocaste em meu caminho, algumas delas me ajudam, outras me incentivam e encorajam e outras delas me desafiam, mas sempre de algum modo me ensinam alguma coisa.

Agradeço aos meus pais Elena e José, e minha irmã, Gabrielle, pelo amor, carinho, cuidado, compreensão, paciência e todo incentivo dedicado a mim e a minha formação. E por terem me ensinado que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

Agradeço ao Rainer, a Gabi, a Maria Eduarda, a Mayara, Ester e aos meus pais por terem ficado ao meu lado, por sempre me escutarem durante esse período de mestrado, onde muitas emoções se misturam e o desabafo se faz necessário. Nos momentos de tristeza e desânimo, não há nada melhor do que um colo amigo. Reconheço a importância que cada um de vocês neste período da minha vida. E eu quero que saibam que podem sempre contar com o meu abraço e com o meu sorriso.

Sou grata também aos meus colegas de laboratório, que me ajudaram não somente com assuntos relacionados ao trabalho, mas com questões da vida. A eles o meu muito obrigada pelos momentos de diversão, de aflição de discordância e de apoio.

Também agradeço a minha tão querida universidade que me proporcionou muitos conhecimentos e me trouxe pessoas muito queridas, além de permitir e auxiliar na execução do presente trabalho. Aos professores que sempre estiveram presentes na minha formação e fizeram com que eu me tornasse a profissional que sou hoje e aos meus orientadores Teodorico e Fabiano pelo apoio e pelas contribuições, meu muito obrigada.

As instituições de fomento, principalmente a CAPES, pela bolsa investida, e as universidades parceiras que sem eles o desenvolvimento deste trabalho teria se tornado mais difícil.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

No presente trabalho, fotocatalisadores magnéticos foram preparados, contendo diferentes teores de TiO_2 suportados em ferroxita ($\delta\text{-FeOOH}$) e em uma estrutura core-shell de sílica e ferroxita ($\text{SiO}_2@ \delta\text{-FeOOH}$), obtendo os materiais 30, 50 e 80% Ti/Fe e 30, 50 e 80% Ti/Si@Fe. Estes, visam obter materiais que absorvam na região do visível e de fácil recuperação. Os materiais sintetizados foram avaliados termicamente através de Análises Termogravimétricas (TG) e por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), indicando que a ferroxita sofreu desidroxilação durante o tratamento térmico para a obtenção final dos fotocatalisadores, o Difratoograma de Raio X (DRX), indica que foi formado maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), parte magnética, e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), além de confirmar as fases anatase e rutilo presentes no TiO_2 . Estes materiais também foram avaliados morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a qual confirma a estrutura do tipo core-shell que também é indicada pelos espectros de Reflexão Total Atenuada (ATR) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a qual permite visualizar aglomerados de TiO_2 suportados na superfície do óxido magnético. A magnetização destes materiais foi visualizada pela técnica de Vibrating Sample Magnetometer (VSM) e através da Cinética de Sedimentação que indicaram que o magnetismo presente nas amostras facilita a recuperação destes em meios reacionais. As áreas superficiais destes materiais não são afetadas pela junção dos óxidos, uma vez que estas não sofrem grandes alterações. Através da investigação do *bandgap* dos fotocatalisadores, nota-se que houve uma diminuição de energia após a incorporação do ferro e do core-shell silício e ferro, aumentando a absorção de energia na região do visível. Reações de fotodegradação do Azul de Metileno (AM), foram realizadas na presença de luz solar ($1,600 \text{ mW.cm}^{-2}$) e na presença de radiação UV-C 51 W ($1,270 \text{ mW.cm}^{-2}$) utilizando os materiais sintetizados, e estes apresentam uma boa eficiência fotocatalítica, reduzindo a cor do corante.

Palavras-chave: Fotocatalisadores Magnéticos. Heterojunção de Semicondutores. Luz Visível.

ABSTRACT

In the present work, magnetic photocatalysts were prepared, containing different quantity of TiO_2 , supported on ferroxite ($\delta\text{-FeOOH}$) and on a core-shell structure of silica and ferroxite ($\text{SiO}_2@\delta\text{-FeOOH}$), obtaining materials 30, 50 and 80% Ti/Fe and 30, 50 and 80% Ti/Si@Fe. These, concerned to obtain materials that absorb in the region of the visible and of easy recovery. The Thermogravimetric Analysis (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) indicating that the ferroxite suffer dehydroxylation during the thermal treatment to obtain the final photocatalysts, the X-ray diffraction (XRD) shows that maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetic part, and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) were formed, besides confirming the anatase and rutile phases present in TiO_2 . These materials were also morphologically evaluated by Transmission Electron Microscopy (TEM), that confirms the structure of the core-shell type, which is also indicated by the Attenuated Total Reflection (ATR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) shows TiO_2 agglomerates supported on the surface of the magnetic oxide. The magnetization of these materials was visualized by Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and by Sedimentation Kinetics, which indicated that the magnetism present in the samples facilitates the recovery of these materials in reaction. The surface areas of these materials are not affected by the oxides junction, since they do not undergo major changes. Through the bandgap investigation of the photocatalysts, it was observed that there was a decrease of energy after the incorporation of iron and core-shell silica and iron, increasing the absorption of energy in the visible region. Methylene Blue (MB) photodegradation reactions were performed in the presence of sunlight (1.600 mW.cm^{-2}) and in the presence of UV-C radiation 51 W (1.270 mW.cm^{-2}) using the synthesized materials, and these present good photocatalytic efficiency, reducing the color of the dye.

Keywords: Magnetic Photocatalysts. Heterojunction of Semiconductors. Visible Light.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 – Modelo do processo de ativação de um semiconductor.	9
Figura 2 – Número de Publicações relacionadas a degradação de corantes utilizando POAs.	11
Figura 3 – Fórmula Estrutural do Azul de Metileno.	11
Figura 4 – Representação convencional de bandas de energia.....	14
Figura 5 – Dependência da velocidade da reação com a intensidade da fonte.....	18
Figura 6 – Representação das fases cristalográficas do dióxido de titânio (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookite.....	21

SEGUNDA PARTE

Artigo I

Fig. 1. Diffractograms of TiO ₂ P25, δ-FeOOH, 30 Ti/Fe, 50 Ti/Fe and 80 Ti/Fe. Observed phases: (1) TiO ₂ Anatase, (2) TiO ₂ Rutile, (3) Ferroxite - δ-FeOOH, (4) Maghemite - γ-Fe ₂ O ₃ and (5) Hematite - α-Fe ₂ O ₃	38
Fig. 2. Rietveld plots of photocatalyst.....	39
Fig. 3. SEM images: (A) TiO ₂ P25, (B) 30 Ti/Fe, (C) 50 Ti/Fe and (D) 80 Ti/Fe.	41
Fig. 4. UV-vis DRS spectrum obtained for the photocatalysts (A) and graphs obtained to determine their bandgap: (B) TiO ₂ , (C) 30 Ti/Fe, (D) 50 Ti/Fe, and (E) 80 Ti/Fe.	42
Fig. 5. N ₂ adsorption/desorption isotherms of the photocatalysts. (A) TiO ₂ P25, (B) 30 Ti/Fe, (C) 50 Ti/Fe and (D) 80 Ti/Fe.	43
Fig. 6. VSM analysis of the photocatalysts (A) δ-FeOOH e (B) 30 Ti/Fe, 50 Ti/Fe e 80 Ti/Fe.	44
Fig. 7. Sedimentation kinetics using 10 mg of photocatalyst, 10 mL of water.	45
Fig. 8. The point of zero charge (PZC) of the photocatalysts. (A) TiO ₂ , (B) 30 Ti/Fe, (C) 50 Ti/Fe and (D) 80 Ti/Fe	46
Fig. 9. Photodegradation kinetics of MB using TiO ₂ P25, and 30, 50 and 80 Ti/Fe photocatalysts in the presence of UV-C (A) and solar (B) radiation.	47
Fig. 10. Reuse reactions of photocatalysts using UV-C radiation (51 W), 180 min. of reaction, using 30 mg of photocatalysts, 200 mL of MB.	48

Artigo II

Figura 1: Curvas TG e DSC obtidas para as amostras, sob atmosfera oxidante. Curvas TG (A) δ-FeOOH (B) SiO ₂ @δ-FeOOH e (C) 30Ti/Si@Fe. Curvas DSC (D) δ-FeOOH, (E) SiO ₂ @δ-FeOOH e (F) 30Ti/Si@Fe	59
Figura 2: Difractogramas obtidos para as amostras (A) TiO ₂ P25, (B) δ-FeOOH e SiO ₂ @δ-FeOOH e (C) 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe, pelo método do pó (1 = anatásio, 2 = rutilo, 3 = ferroxita, 4 = maghemita e 5 = hematita).	61
Figura 3: Espectros da região do infravermelho obtidos por ATR das amostras δ-FeOOH, SiO ₂ @δ-FeOOH, 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe.	62
Figura 4: Imagens de MET da amostra SiO ₂ @δ-FeOOH	63
Figura 5: Histereses obtidas por VSM (A) δ-FeOOH e SiO ₂ @δ-FeOOH e (B) 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe.	64

- Figura 6:** Cinética de Sedimentação dos materiais TiO₂ P25, 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe. 64
- Figura 7:** Espectros de Reflectância Difusa UV-vis dos materiais TiO₂ P25, δ-FeOOH e SiO₂@δ-FeOOH e (B) 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe. 65
- Figura 8:** Fotodegração de 200 mL de AM 10 ppm, utilizando 10 mg de cada material (pH 6, 25°C) (A) Radiação UV-C, 51 W (1,270 mW.cm⁻²) e (B) Radiação Solar (1,600 mW.cm⁻²). 67

LISTA DE TABELAS**SEGUNDA PARTE****Artigo I****Table 1.** Relative percentages of crystalline phases present in the studied composites.39**Artigo II****Tabela 1** Valores de *Bandgap* dos materiais TiO₂ P25, δ -FeOOH e SiO₂@ δ -FeOOH e (B) 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe.66

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	1
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERÊNCIAL TEÓRICO	3
2.1 Tratamento de Águas Residuais	3
2.1.1 Tratamento Biológico	3
2.1.2 Tratamento Físico	4
2.1.3 Tratamento Químico	5
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	5
2.2.1 Ozonólise	7
2.2.2 Fenton	8
2.2.3 Fotocatálise	9
2.3 Descontaminação de Efluente Têxteis por POAs	10
2.4 Fotocatálise Heterogênea	11
2.4.1 Semicondutores	12
2.4.2 Atividade Fotocatalítica de Semicondutores	15
2.4.3 Condições Fotocatalíticas	17
2.4.3.1 Configuração do Reator	17
2.4.3.2 Fontes de Radiação	17
2.4.3.3 Intensidade Luminosa	18
2.4.3.4 Temperatura	19
2.4.3.5 pH do Meio Reacional	19
2.4.3.6 Quantidade de Semicondutor	19
2.5 Dióxido de Titânio	19
2.6 Óxidos de Ferro	22
2.7 Novos Materiais	23
2.7.1 Sistema $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	23
2.7.2 Sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	24
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	32
ARTIGO I	32
Heterojunction of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and TiO_2 for the formation of photocatalysts for degradation of organic pollutants	32
ARTIGO II	53
Preparação de fotocatalisadores magnéticos de TiO_2 suportados em estrutura core-shell $\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$ e sua aplicação em descontaminação ambiental	53

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a preocupação com a poluição das águas vem ganhando destaque nas pesquisas, pois esse recurso vem se tornando cada vez mais escasso. Um dos fatores de maiores impactos é a falta de tratamentos de esgotos industriais e domésticos, que são comumente liberados em rios, mares e lagos sem a devida fiscalização (KHANNA e SHETTY, 2014).

As contaminações em corpos d'água ocorre principalmente por fármacos, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos, corantes, esgoto doméstico, dentre outros. Quanto aos poluentes orgânicos em efluentes, pode-se destacar os corantes, provenientes de efluentes de indústrias têxteis, estes não são biodegradáveis, são recalcitrantes, possuem cores acentuadas e prejudicam a fotossíntese. É evidente a necessidade de tratamento adequado deste efluente (AMARAL et al., 2016; ANDRONIC et al., 2016; HOLKAR et al., 2016).

O desenvolvimento de tecnologias que visam a descontaminação efetiva, antes que estes efluentes sejam liberados em corpos d'água, é uma importante área de pesquisa e que nas últimas décadas tem sido bastante explorada por cientistas de diversas áreas de concentração.

Dentre os diversos métodos propostos na literatura para o tratamento dos efluentes têxteis, encontra-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), estes apresentam-se como uma alternativa eficiente para degradação de contaminantes persistentes (DU et al., 2016).

Os POAs se baseiam principalmente na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente reativas e não seletivas, por esta razão são capazes de oxidar a maioria dos compostos químicos complexos presentes em efluentes, formando moléculas com baixa toxicidade ou até mesmo mineralizando-as. Há uma grande variedade de reações que consistem na geração de radicais hidroxilas para a degradação do poluente, dentre o uso desses processos, pode-se destacar a fotocatalise. Esta envolve a ativação de um fotocatalisador sob radiação para a geração dos radicais. (DU et al., 2016).

Um dos fotocatalisadores mais utilizados é o TiO_2 , que se destaca por ser acessível economicamente, abundante, atóxico, possuir um alto poder foto-oxidativo e estabilidade térmica, mecânica e química (GRABOWSKA, 2016; WEON, KIM e CHOI, 2018).

Apesar das vastas vantagens deste semicondutor, este apresenta duas propriedades que limitam sua aplicação em larga escala, são elas: o alto valor de *bandgap*, necessitando de uma alta energia para que a excitação eletrônica ocorra e isso faz com que absorva energia em baixos

comprimentos de onda (< 380 nm), ou seja, não absorve na região do visível (PANG, KHO e CHIN, 2012; SHIH et al., 2015). Outra limitação é a dificuldade de separar o fotocatalisador do efluente, após o processo de tratamento, isto impede que o material seja recuperado e reutilizado (WANG et al., 2017).

Visando sanar tais limitações, fotocatalisadores magnéticos foram sintetizados neste trabalho suportando TiO_2 na superfície do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (magnético) com intuito de facilitar a recuperação do meio reacional, aumentar a faixa de absorção no visível, ou seja, diminuir o *bandgap* e avaliar se a interação entre as interfaces do dióxido de titânio e o óxido de ferro é eficiente. Materiais em que o TiO_2 foi suportado em uma estrutura do tipo core-shell, $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, também foram sintetizadas com o mesmo objetivo, ampliar a faixa de absorção do espectro solar e simplificar a recuperação do material. A sílica, por ser inerte quimicamente, foi inserida para diminuir a interação entre as fases de ferro e de titânio e para realizar uma análise se esta interação é positiva ou negativa. Sendo assim, neste trabalho, visa-se obter materiais que apresentem eficiência em processos de fotodegradação do azul de metileno na região do visível e que apresentem facilidade de recuperação do meio reacional.

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Tratamento de Águas Residuais

Ainda que os problemas ambientais sejam muitos, a preocupação com a qualidade da água potável é bastante abordada nos dias atuais, uma vez que as fontes de águas doce estão cada vez mais comprometidas devido ao aumento populacional e industrial. A poluição ambiental e também as mudanças climáticas vêm contribuindo cada vez mais com a deterioração dos corpos d'águas (KHANNA e SHETTY, 2014).

O tratamento convencional de águas residuais remove a maior parte dos poluentes e são considerados relativamente eficazes. Estes tratamentos baseiam-se em processos biológicos, físicos e químicos.

Os processos biológicos são os mais utilizados porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. No entanto, alguns compostos são recalcitrantes e podem, inclusive, ser tóxicos aos microrganismos, o que impede que esse processo seja aplicado na degradação destes contaminantes (HOLKAR et al., 2016).

Os processos físicos são caracterizados pela transferência, ou separação, ou transição de fase do contaminante, sem que este seja de fato degradado. O que acaba por limitar a técnica dando origem a uma grande quantidade de lamas, que necessita de disposição final adequada (MELO et al., 2009).

Os processos químicos baseiam-se na presença de agentes químicos que são capazes de realizar a descontaminação da água através de reações de degradação do poluente, estes processos normalmente são muito eficazes, porém podem apresentar alto custo (MELO et al., 2009).

2.1.1 Tratamento Biológico

Em resumo, o tratamento biológico consiste na degradação aeróbica ou anaeróbica de compostos orgânicos tóxicos através da presença de microrganismos que se mantêm a partir da matéria orgânica presente no meio (HOLKAR et al., 2016).

O tratamento biológico pode ser dividido em dois, o processo aeróbico e o anaeróbico. O método dependerá da natureza dos elementos que estarão presentes no meio reacional, do volume de efluente, concentração da matéria orgânica e área disponível para instalação de reatores (HOLKAR et al., 2016).

Sendo assim o tratamento aeróbico, leva o contaminante orgânico a sua mineralização, formando CO_2 e H_2O além de sais inorgânicos advindos da matéria orgânica degradada. Este tratamento acontece partir do oxigênio molecular, pois este será o aceptor de elétrons do sistema. A mineralização irá ocorrer na presença de bactérias e fungos que precisam de oxigênio (HOLKAR et al., 2016). Este é um método que já se mostrou eficiente em degradação de compostos como dicloroetano, clorofenóis, tricloroetileno, pentaclorofenol, tetracloreto de carbono, diclofenol e clorobenzeno (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

No tratamento biológico anaeróbico, o aceptor de elétrons do sistema poderá ser enxofre, nitrogênio e o próprio CO_2 , uma vez que neste sistema o oxigênio não estará presente. Este método pode levar a formação de CO_2 , CH_4 , NH_3 e H_2S ao fim do processo de descontaminação da matéria orgânica. Muitos compostos tóxicos passam pelo tratamento anaeróbico para reduzir sua toxicidade e tornar possível a sua degradação pelo método aeróbio (HOLKAR et al., 2016).

Uma das limitações desses métodos é que algumas substâncias não são biodegradáveis ou são tóxicas aos microrganismos, o que impede sua utilização para tratar efluentes contaminados com compostos de alta massa molecular. Um exemplo, são os efluentes têxteis que são contaminados com corantes não biodegradáveis (HOLKAR et al., 2016 e PIZZATO et al., 2017).

2.1.2 Tratamento Físico

O tratamento físico é caracterizado por quatro tipos de processos, são eles: separação de fases, transição de fase, transferência de fase e separação molecular (PIJARN et al., 2017).

A separação de fases se dá por processos de filtração, flotação, sedimentação, decantação e centrifugação, para sistemas heterogêneos. A transição de fase é um processo destinado a sistemas homogêneos e consistem em cristalização e evaporação, separa sólidos dissolvidos em líquidos, e destilação. Na transferência de fase incluem processos de adsorção e extração por solventes, nos quais o contaminante é transferido de uma fase a outra. E por último, a separação molecular que se baseia em métodos de diálise, osmose reversa, hiper e ultra filtração (PIJARN et al., 2017).

Todos os processos citados não degradam o poluente, apenas permitem a depuração do efluente. Ou seja, o contaminante é retirado do efluente, via processos físicos que o “limpam”, e podem retornar para os cursos d’água após passar por análises que comprovem a remoção do poluente (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014 e HOLKAR et al., 2016).

2.1.3 Tratamento Químico

São considerados tratamentos químicos aqueles que tem a presença de reagentes químicos durante o tratamento. Coagulação, floculação, precipitação, alterações de pH, oxidação, redução e desinfecção são processos que envolvem a presença de um produto químico no meio reacional (MELO et al., 2009).

Os processos químicos se baseiam na oxidação dos contaminantes pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H₂O₂), cloro (Cl₂) e permanganato (MnO₄⁻). Na maioria dos casos, no entanto, a utilização deste tipo de tratamento não promove a mineralização completa dos contaminantes, havendo a formação de uma grande variedade de subprodutos de degradação (MELO et al., 2009).

Outro tipo de tratamento químico que vem sendo explorado é o Processo Oxidativo Avançado (POA). Este é um método que tem se mostrado bastante promissor na degradação de poluentes orgânicos persistentes e consiste em uma série de reações que geram radicais capazes de mineralizar esses contaminantes.

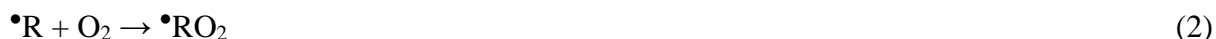
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados têm sido bastante estudados para degradação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) presentes em efluentes industriais. Esta tecnologia consiste na geração de espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}_2^-$, $\bullet\text{OOH}$), que são altamente oxidantes, promovendo uma degradação mais efetiva dos poluentes a serem mineralizados (HOLKAR et al., 2016; LIMA et al., 2016). Os radicais hidroxilas possuem o maior poder de oxidação que os demais radicais e podem oxidar os contaminantes orgânicos de três maneiras distintas: abstração de hidrogênio, adição eletrofilica e transferência eletrônica. Estes três mecanismos básicos para a deterioração de poluentes orgânicos são descritos por Brito e Silva (2012).

i. Abstração de Hidrogênio

O radical hidroxila formado durante o POA abstrai um hidrogênio do poluente orgânico e gera radicais orgânicos (Equação 1). Em seguida, ocorre a adição de um oxigênio molecular dando origem a um radical peróxido (Equação 2). Os intermediários dessas reações iniciam uma reação em cadeia, que oxidam o contaminante até que este se transforme em CO₂, gerando ao final do processo de degradação sais inorgânicos, CO₂ e água.

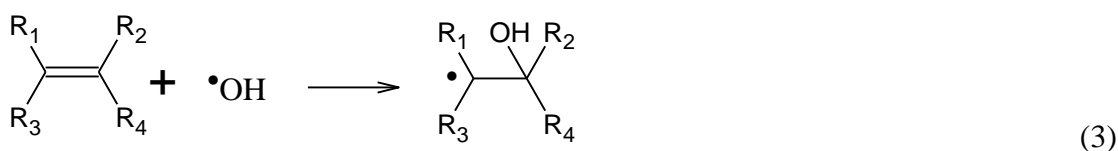




Em que RH é o contaminante orgânico e $\bullet R$ é o radical orgânico.

ii. *Adição Eletrofílica*

Esse mecanismo ocorre na maioria das vezes em compostos orgânicos insaturados ou aromáticos. O radical hidroxila é adicionado, eletrofilicamente, ou seja, o substrato que contém a instauração, será atacado pelo nucleófilo e irá perder uma ligação π e permitir a formação de duas novas ligações σ , admitindo assim a formação do radical orgânico que irá iniciar as reações em cadeia para a degradação do substrato (Equação 3).



iii. *Transferência Eletrônica*

Quando as reações de abstração de hidrogênio e adição eletrofílica são desfavorecidas, como é o caso de compostos clorados, ocorrem reações de transferência eletrônica. Esta consiste em espécies radicalares carregadas positivamente, como mostra a Equação 4.



No processo de transferência eletrônica podem ocorrer reação entre as espécies radicalares ($\bullet RX^+$), consumindo esses de maneira indesejada, ou seja, diminuindo a presença de radicais no meio reacional, e inativando o processo de deterioração do poluente. Essas reações estão dispostas nas Equações 5 e 6.



O mecanismo de degradação dos poluentes dependerá de vários fatores que na maioria das vezes estará envolvido com as características do substrato, como sua recalcitrância e concentração no meio reacional. A concentração da espécie geradora de radicais hidroxilas também pode definir o mecanismo de degradação (BRITO e SILVA, 2012).

Os POAs podem ser utilizados junto ao método de tratamento biológico, uma vez que o primeiro tratamento pode aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, possibilitando maior eficácia do segundo procedimento, reduzindo o tempo de tratamento e aumentando o efeito de descontaminação (LIMA et al., 2016).

Os POAs consistem em diferentes processos para geração das espécies radicalares, entre os quais se destacam a Ozonólise ($h\nu/O_3$), o Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2), o Foto-Fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2/h\nu$) e a Fotocatálise ($h\nu$ /Semicondutor) (LIMA et al., 2016).

2.2.1 Ozonólise

A ozonólise é um processo simples, e tem sido estudada na degradação de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). O ozônio (O_3) é um poderoso oxidante, seu potencial de redução é próximo a 2,7 V, podendo degradar poluentes orgânicos de duas maneiras.

A primeira maneira consiste no ataque eletrofílico direto do ozônio molecular ao contaminante, na segunda maneira, a degradação se dá pelo radical hidroxila gerado durante o processo de decomposição do ozônio em solução aquosa irradiado por uma fonte de energia no comprimento de onda de 200 a 360 nm (WANG e BAI, 2016; ARAÚJO et al., 2016). A geração do radical hidroxila é dado pela Equação 7-10.



Este processo é otimizado quando se adiciona peróxido de hidrogênio na reação ($h\nu/O_3/H_2O_2$), aumentando a quantidade de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) durante a ozonólise, ocasionado pela quebra da ligação O-O da molécula de H_2O_2 (Equação 11) (ARAÚJO et al., 2016).



Apesar de ser um processo simples, o uso da ozonólise exibe algumas limitações que podem interferir na sua eficácia. O ozônio molecular é bastante seletivo, tornando o processo inadequado para o tratamento de alguns poluentes. Além disso, a solubilidade e a estabilidade

do ozônio são baixas em água e na maioria das vezes possui constante cinética relativamente lentas e promove a oxidação incompleta dos contaminantes, podendo dar origem a intermediários com considerável toxicidade. Este também, não promove uma boa redução da carga orgânica comparados aos outros POAs (WANG e BAI, 2016).

2.2.2 Fenton

Os processos de degradação utilizando o Fenton consistem na presença de ferro (II) e do peróxido hidrogênio (H_2O_2), podendo ocorrer em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Apesar do peróxido de hidrogênio ser um oxidante forte para degradar compostos orgânicos, ele sozinho não é eficiente no processo de degradação, necessitando assim de um ativador para tornar o processo satisfatório (XU e WANG, 2012).

Este método consiste na decomposição do H_2O_2 por óxidos ou sais de ferro envolvendo reações redox ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$) tanto em solução, tanto em superfície de catalisadores sólidos. As reações que estão envolvidas no processo Fenton são dadas pelas Equação 12-15 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



Na reação Fenton, o Fe^{+2} doa elétrons para o H_2O_2 , fazendo com que ocorra uma quebra homolítica desta molécula, produzindo radicais hidroxilas, capazes de oxidar contaminantes. Outros radicais superóxidos são formados durante o processo, estes apresentam menor potencial oxidante do que o $\bullet\text{OH}$. O radical $\bullet\text{OOH}$ é importante no processo Fenton, pois é a partir dessa espécie que o Fe^{+2} é regenerado, podendo dar continuidade no processo de degradação (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014 e XU; WANG, 2012).

O Fenton homogêneo consiste na presença de Fe^{+2} em soluções ácidas, pH \sim 3, para evitar que ocorra a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e após o processo de degradação dos contaminantes orgânicos é preciso neutralizar o pH da solução. Como consequência da adição do ácido no meio reacional para neutralizar o pH uma grande quantidade de lodo é formada. O lodo gerado no processo deve ser separado, desidratado e encaminhado para disposição final que pode ser um aterro industrial ou sanitário. Essas etapas (acidificação, neutralização,

separação e destinação final do lodo) aumentam o custo do processo Fenton homogêneo e acaba inviabilizando sua aplicação em escala industrial (NOGUEIRA et al., 2007).

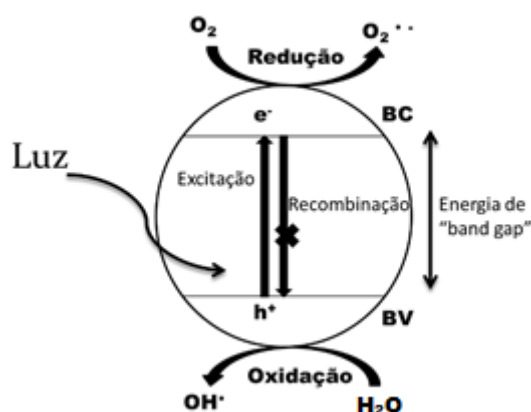
No Fenton heterogêneo, a presença do sólido no meio reacional possibilita trabalhar em faixas maiores de pH, próximos ao neutro, evitando assim os processos de acidificação e neutralização do efluente e a principal vantagem comparado ao sistema homogêneo é que neste não há formação do lodo (XU e WANG, 2012).

O processo Fenton pode ser combinado com radiação, conhecido como processo Foto-Fenton, que se mostra mais eficiente que o processo isolado, uma vez que os íons Fe^{+3} são irradiados e promovem sua redução, e em seguida reage com peróxido de hidrogênio dando prosseguimento a reação Fenton (NOGUEIRA et al. 2007).

2.2.3 Fotocatálise

As espécies radicalares advindas do processo fotocatalítico são geradas a partir de um semicondutor irradiado por luz ultravioleta ou visível em um sistema heterogêneo. A espécie semicondutora é irradiada e ocorre a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), o elétron promovido para BC e a vacância formada na BV criam sítios redox no meio reacional e os radicais formados por meio de reações de oxidação da água e redução do oxigênio molecular, durante o processo viabilizam a degradação do contaminante (BRITO e SILVA, 2012).

Figura 1 – Modelo do processo de ativação de um semicondutor.



Fonte: Produção própria do autor

A Figura 1 apresenta um modelo de semicondutores que apresentam atividade fotocatalítica, sendo irradiado por uma fonte luminosa, e conseqüentemente, provocando a excitação eletrônica e a formação dos radicais.

2.3 Descontaminação de Efluente Têxteis por POAs

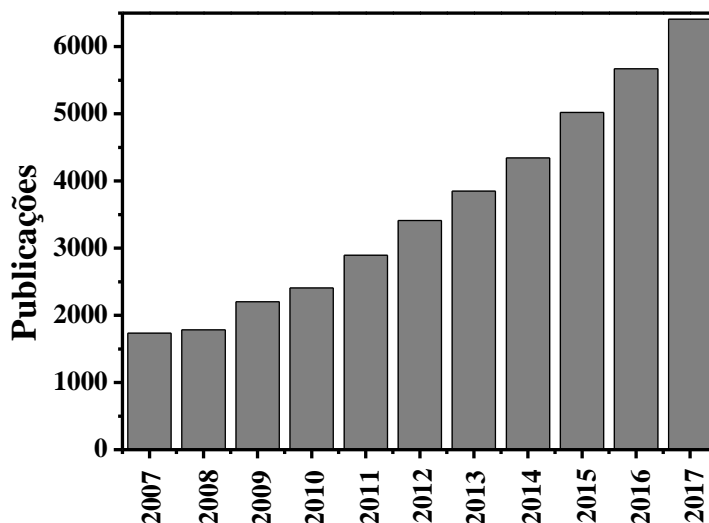
Quando se fala em contaminação de corpos d'água por indústrias, o setor têxtil pode ser classificado como tendo grande potencial como poluidor. Neste contexto, o processo de tingimento de tecidos é uma área que merece bastante atenção. Pois, além de apresentar um elevado consumo de energia elétrica essas indústrias utilizam um grande volume de água e empregam várias classes de corantes sintéticos. A baixa fixação destes corantes na fibra do tecido gera grandes quantidades de efluentes com alta matéria orgânica, sendo constituído de uma complexa mistura de corantes não biodegradáveis, emulsificantes, surfactantes, metais, dentre outros (HOLKAR et al., 2016).

Os corantes têxteis são conhecidos como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) (ESPINOZA et al., 2016), por serem recalcitrantes e possuírem alta carga orgânica e cor acentuada (dificultando a penetração de luz no meio). Estes também apresentam elevada toxicidade, sendo assim quando liberados sem o devido tratamento e/ou em corpos d'águas, podem causar danos aos seres humanos e ao meio ambiente (AMARAL et al., 2016).

O tratamento convencional de águas residuais remove a maior parte dos poluentes e são considerados relativamente eficazes, pois as substâncias orgânicas biologicamente tóxicas e não degradáveis podem permanecer nas águas em concentrações prejudiciais ao meio ambiente (ANDRONIC et al., 2016).

Dentro deste contexto, os POAs têm se tornado uma alternativa para a descontaminação dos efluentes têxteis. Na última década, o número de publicações utilizando POAs com reações do tipo ozonólise, Fenton, Fotocatálise têm se mostrado crescente (Figura 2).

Figura 2 – Número de Publicações relacionadas a degradação de corantes utilizando POAs.

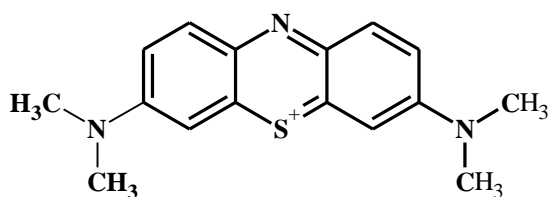


Fonte: Banco de Dados Web of Science, acessado em 30 de janeiro de 2018

De acordo com a Figura 2, pesquisas relacionadas aos POAs aplicados em degradação de corantes são 6,7 vezes maiores do que nos últimos dez anos. Isto indica que os processos estão em aprimoramento e mostram-se eficientes em descontaminação de efluentes têxteis.

Dentre os diversos corantes sintéticos empregados pelas indústrias o Azul de Metileno (AM) (Figura 3), é considerado um corante modelo da indústria têxtil.

Figura 3 - Fórmula Estrutural do Azul de Metileno.



Fonte: HEGYESI, VAD e PUKÁNSZKY, 2017.

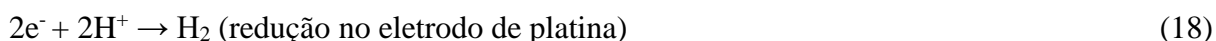
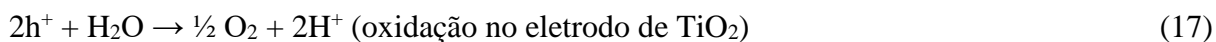
Este corante é catiônico, possui caráter básico (advindo das aminas presentes na molécula), é facilmente dissolvido em água e não biodegradável. É considerado um corante modelo, pois apresenta dificuldade de se degradar, tornando-se interessante sua aplicação em POAs.

2.4 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de

combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em energia química (FUJISHIMA, 1972). Em 1967, Akira Fujishima, sob orientação do professor Kenichi Honda, Universidade de Tóquio, descobriu acidentalmente a clivagem fotocatalítica da água, utilizando o TiO₂ irradiado por luz. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda, publicado na *Nature* intitulado como: “*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*”, descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio (FAGAN et al., 2016).

Fujishima e Honda construíram uma célula eletroquímica na qual o eletrodo de TiO₂ estaria conectado a um eletrodo de platina. Quando o eletrodo de TiO₂ fosse irradiado uma corrente elétrica iria fluir do eletrodo de TiO₂ para o eletrodo de platina, através de um circuito externo. A direção da corrente revela a reação de oxidação do eletrodo do semicondutor (evolução de oxigênio) e a evolução de hidrogênio no eletrodo de platina. Estes autores sugeriram então, que a água poderia ser decomposta em H₂ e O₂ sem a aplicação de nenhuma voltagem externa, de acordo com as reações descritas pelas Equações 16-18 (FUJISHIMA, 1972).



A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos. A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis na Universidade de Princeton em 1983, onde foi demonstrada a total mineralização de dois contaminantes comuns na água potável dos Estados Unidos. Sendo estes contaminantes o clorofórmio (subproduto da cloração da água) e o tricloroetileno (oriundo das indústrias pelos poços de água contaminados), foram desalogenados quantitativamente, isto é todo cloro estava na forma livre (como cloreto) pela reação fotocatalítica com TiO₂.

2.4.1 Semicondutores

De acordo com a física do estado sólido, a condução elétrica é dada pela teoria de bandas, ou seja, a teoria eletrônica de sólidos é baseada na noção de transferência de carga, isto é, elétrons e vacâncias (TSIDILKOVSKI, 2016).

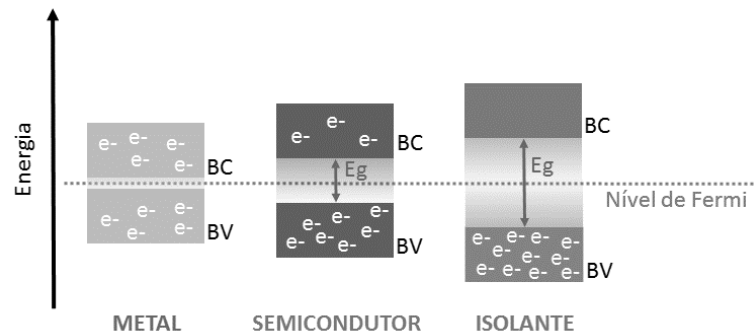
A transferência de carga em sistemas periódicos, cristais, difere completamente de uma partícula livre. De acordo com a teoria do estado sólido, quando um conjunto de átomos forma um sólido, cada orbital se subdivide em estados energéticos discretos e muito próximos. Conforme o princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons de mesmo spin, não podem ocupar o mesmo nível de energia, sendo assim a distribuição dos elétrons ocorre do nível mais baixo de energia para o nível mais alto. O último nível ocupado pela distribuição eletrônica é denominado de nível de energia de Fermi. O sólido é então dividido em dois estados energéticos devido a formação de bandas de energia, que irá depender do tipo de material envolvido (MEDEIROS et al., 2012).

Como consequência dessa distribuição eletrônica, podem existir bandas de energia totalmente vazias ou parcialmente preenchidas. A banda que está preenchida por elétrons de valência ou aqueles elétrons de maior estado de energia é denominada de banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia constituem a banda de condução (BC). Os elétrons que estão na BV são os mesmos responsáveis por formar ligações entre os átomos (FELTRIN et al., 2013; MEDEIROS et al., 2012; TSIDILKOVSKI, 2016).

Os materiais semicondutores são caracterizados por possuírem uma lacuna de energia, entre as BV e BC, denominado de banda proibida, lacuna ou “*gap*” de energia. Nessa lacuna, não existem níveis de energia passíveis de ocupação. A banda proibida em semicondutores possui uma energia intermediária entre metais e isolantes (MEDEIROS et al., 2012).

No caso de metais a BV pode estar parcialmente preenchida e os níveis de energia de Fermi, muito próximo da BC, com isso os elétrons podem ser transferidos facilmente para a BC, ocasionando a condução elétrica. No caso de materiais isolantes e semicondutores, a BV está preenchida e existe um “*gap*” entre a BV e a BC que impedem que essa condução ocorra instantaneamente. Os materiais isolantes possuem uma banda de energia consideravelmente extensa, impedindo que ocorra a condução de elétrons. Já nos materiais semicondutores essa banda proibida é moderada e permite a promoção do elétron da BV para a BC. A Figura 4, representa um modelo de materiais condutores, semicondutores e isolantes (MEDEIROS et al., 2012).

Figura 4 – Representação convencional de bandas de energia



Fonte: Produção do Autor (Adaptada de MEDEIROS et al., 2012)

Para que ocorra a condução elétrica em materiais semicondutores é necessário que haja uma fonte de radiação, que supere a energia do *bandgap* do material e possibilite a promoção de um elétron da BV para BC. Essa energia de *bandgap* é uma característica intrínseca de cada semicondutor. O comprimento de onda necessário para excitar o elétron da BV para a BC do semicondutor deverá ser menor ou igual ao calculado pela equação de Plank (Equação 19) (FELTRIN et al., 2013).

$$\lambda = hc/E_g \quad (19)$$

Em que, λ é o comprimento de onda da fonte de radiação em nanômetros – nm, h é a constante de Plank ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s), c é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹) e E_g é a energia de *bandgap* ou energia de ativação do semicondutor (elétron-volt – eV) (FELTRIN et al., 2013).

Apenas os elétrons próximos ao nível de Fermi são passíveis de sofrer condução, uma vez que o elétron adquiri a energia necessária para ser promovido da BV para a BC, uma outra entidade eletronicamente carregada poderá ser observada, esta é denominada lacuna, vacância ou buraco. Assim sendo, quando uma quantidade de energia suficientemente alta é fornecida para o elétron ser promovido para a BC, vencendo a energia de *bandgap*, este deixará uma vacância no topo da BV. Esta vacância pode ser facilmente ocupada por um elétron próximo, gerando outra vacância num nível de energia mais baixo. O mecanismo de condutividade, portanto, é uma combinação de movimento de elétrons, na BC, e de lacunas, na BV (MEDEIROS et al., 2012; TSIDILKOVSKI, 2016).

Os semicondutores podem ainda ser classificados eletricamente quanto sua impureza de átomos, sendo estes denominados como semicondutores extrínsecos ou quando são puros, estes

semicondutores são chamados de intrínsecos. As impurezas são consideradas átomos que são introduzidos na rede cristalina do material, com propriedades semelhantes a matriz (GARCIA, 2016; RAIMUNDO e PASQUINI, 1997; TSIDILKOVSKI, 2016).

Semicondutores extrínsecos são produzidos a partir de semicondutores com alta pureza, e possuem defeitos em sua rede cristalina, provocada por processos de dopagem. Esses podem ser divididos em subgrupos que são chamados de semicondutores extrínsecos tipo-n e semicondutores extrínsecos tipo p e dependem do tipo de impureza (GARCIA, 2016; RAIMUNDO e PASQUINI, 1997).

Os semicondutores extrínsecos do tipo n apresentam uma alta quantidade de elétrons de valência, quando comparado ao substrato. A condutividade elétrica deste tipo de semicondutor se dá principalmente pelas cargas negativas presentes no sistema, uma vez que os elétrons são os transportadores majoritários (GARCIA, 2016; RAIMUNDO e PASQUINI, 1997).

Os semicondutores do tipo p diferem dos semicondutores do tipo n, pois estes apresentam uma concentração de vacância superior a concentração de elétrons. Neste tipo de semicondutor, o dopante possui menos elétrons na BV que o material puro, e as vacâncias são transportadoras majoritárias (GARCIA, 2016; RAIMUNDO e PASQUINI, 1997).

Em semicondutores puros, ou intrínsecos, a concentração de elétrons presentes na BC está associada a temperatura, uma vez que a concentração destes aumenta exponencialmente com a temperatura do sistema, com isso a condução elétrica desses materiais está fortemente associada com a temperatura. Esses semicondutores são bastante utilizados em dispositivos eletrônicos (GARCIA, 2016; RAIMUNDO e PASQUINI, 1997).

2.4.2 Atividade Fotocatalítica de Semicondutores

A condutividade elétrica é uma das propriedades físicas mais importantes na atividade fotocatalítica de materiais. Uma vez que sem essa propriedade, não seria possível a formação das espécies radicalares responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas (LUGO-VEGA, SERRANO-ROSALES e LASA, 2016).

Oxidação fotocatalítica requer um semicondutor e uma fonte de radiação fornecendo fótons com energia maior do que o *bandgap* de semicondutores. As etapas de uma reação fotocatalítica podem ser divididas em (LUGO-VEGA, SERRANO-ROSALES e LASA, 2016):

i. Excitação

Envolve a absorção de fótons na superfície do semicondutor. Essa absorção de fótons leva a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando um elétron (e^-) e uma vacância (h^+);

ii. *Adsorção*

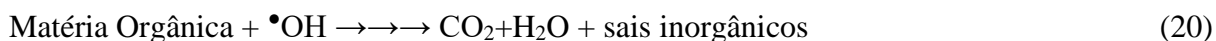
Abrange a adsorção de água, oxigênio e espécies orgânicas pelo semicondutor;

iii. *Trapping e Formação de Radical*

Isto explica as espécies adsorvidas interagindo com os portadores de carga. Nesta série de reações redox, ocorre a formação de radicais oxigenados (superóxidos, radicais hidroxila, peróxido de hidrogênio);

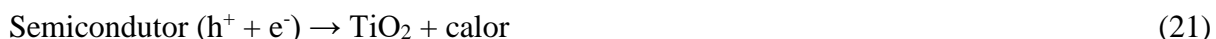
iv. *Oxidação*

Este processo abrange o ataque de moléculas orgânicas via radicais hidroxila. Etapas de oxidação sucessivas levam eventualmente a mineralização com a formação de CO_2 e da água (Equação 20);



v. *Recombinação*

Isto inclui a reação inversa, na qual elétrons e vacâncias se recombinam uns com os outros liberando calor. Esta etapa (Equação 21) pode ocorrer após a primeira etapa (excitação), não contribui para a fotoconversão, diminuindo a eficiência global da reação oxidação fotocatalítica.



Com base nisso, a maior eficiência possível em um processo fotocatalítico deve envolver absorção ótima de fótons com mínima recombinação elétrons-vacante.

É importante ressaltar que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\bullet O_2^-$, $HO_2\bullet$, etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (LUGO-VEGA, SERRANO-ROSALES e LASA, 2016).

Muitos semicondutores podem ser utilizados na fotocatalise, os mais comuns são os óxidos de metais de transição, tais como Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS , WO_3 e o TiO_2 (PATIL et al., 2015 e PHALTANE et al., 2017). Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais utilizado neste

processo. De fato, ele apresenta alta eficiência fotocatalítica, não é tóxico, é fotoestável e possui estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possui uma baixa velocidade de recombinação do par elétron/vacante e possui um baixo custo (PANG, KHO e CHIN, 2012; SHI et al. 2015).

2.4.3 Condições Fotocatalíticas

Além do semicondutor adequado a reação de fotocatalise é necessário também se atentar a modelagem do foto-reator e aos parâmetros que alterem a eficiência dos fotocatalisadores durante o processo de degradação do contaminante. Alguns parâmetros importantes são: a fonte de radiação e sua intensidade, a temperatura, o pH do meio, a quantidade de semicondutor e concentração de matéria orgânica.

2.4.3.1 Configuração do Reator

A eficiência na atividade fotocatalítica também está relacionada a configuração do reator, o qual deve garantir uma distribuição efetiva da luz em toda superfície do fotocatalisador, o tipo de lâmpada e seu posicionamento, disposição do fotocatalisador (imobilizado ou não na parede do reator), aeração e fluxo de efluente (reatores em batelada ou contínuos).

2.4.3.2 Fontes de Radiação

A oxidação fotocatalítica requer uma fonte de radiação que forneça fótons com energia igual ou maior que a energia de *bandgap* do semicondutor usado no processo. Sendo assim, a escolha da fonte de radiação deve ser baseada nas propriedades do semicondutor utilizado. A fonte de radiação poderá ser luz solar ou fontes artificiais como lâmpadas que emitem radiação na região UV-C, por exemplo, lâmpadas de mercúrio de alta, média e baixa pressão (FALEIROS, 2016).

Fontes de radiação UV-C, apresentam uma desvantagem econômica, uma vez que o custo desta fonte é mais caro comparado, por exemplo, ao uso de radiação natural. A luz solar compreende faixas maiores de comprimento de onda, e a camada de ozônio acaba por absorver a maior parte de radiação UV, sendo que apenas 8,9% desta radiação chega a superfície do planeta. Por este motivo o TiO₂ normalmente apresenta menor eficiência fotocatalítica na presença de luz solar do que com luz artificial (FALEIROS, 2016).

Sendo assim, muitos pesquisadores buscam desenvolver materiais que são ativados na presença de luz solar, com menor valor de *bandgap*.

2.4.3.3 Intensidade Luminosa

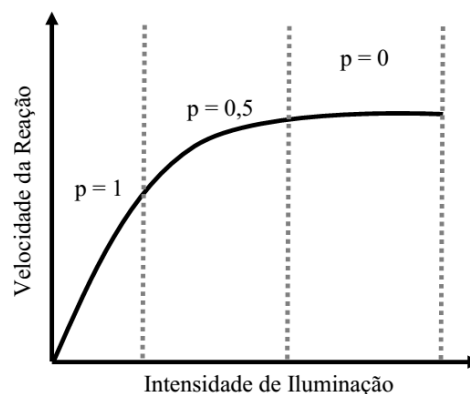
A formação do par elétron-vacante (e^-/h^+), responsável pela geração de radicais hidroxilas que promova a oxidação dos poluentes, depende diretamente da intensidade da luz, uma vez que o número de fótons emitidos aumenta com a intensidade da radiação. É observado que em baixas intensidades a taxa de fotodegradação é linear, e para intensidade maiores a taxa de degradação passa ser relacionada ao quadrado da intensidade da luz (BUTH, 2009).

Em sistemas fotocatalíticos a constante de velocidade (k) é diretamente proporcional a intensidade de radiação elevada a um fator p (Equação 22) (BUTH, 2009).

$$k \propto (I)^p \quad (22)$$

Em que k é a constante cinética, I é a intensidade da fonte de radiação e p varia de acordo com a intensidade utilizada durante o processo de fotodegradação. O valor de p varia de 0 a 1, sendo 0 para sistemas que apresentam maiores intensidades e 1 as menores. Na Figura 5, é possível observar a relação entre a constante de velocidade e a intensidade da fonte (GALVEZ et al, 2001).

Figura 5 – Dependência da velocidade da reação com a intensidade da fonte.



Fonte: GALVEZ et al., 2001.

Observa-se pela Figura 5 que as velocidades se apresentam lineares quando em baixas intensidades, e em altas intensidades a velocidade não sofre alterações, devido ao excesso de radiação.

2.4.3.4 Temperatura

Os processos fotocatalíticos são baseados apenas na ativação fotônica dos semicondutores e a condução elétrica está relacionada a temperatura do sistema (GARCIA,

2016; RAIMUNDO e PASQUINI, 1997). Além de afetar a ativação de semicondutores esta pode influenciar durante as reações de oxirredução no processo de degradação, pois a temperatura aumenta a frequência de colisões entre os contaminantes e o fotocatalisador, e também no processo de adsorção (BUTH, 2009).

As temperaturas comumente empregadas em reações de fotocatalise estão em torno de 20 até 80°C, abaixo de 20°C e acima de 80°C encontra-se dificuldade nos processos de adsorção e dessorção de reagentes e produtos. O processo de recombinação do par e^-/h^+ também pode ser influenciado pela temperatura do sistema, este é um processo exotérmico, libera calor, assim como o processo de oxidação dos contaminantes (BUTH, 2009).

2.4.3.5 pH do Meio Reacional

A carga elétrica da superfície de um sólido é dada pelo Ponto de Carga Zero (PCZ). O PCZ é o valor do pH (pH_{PCZ}) em que a carga superficial de um sólido é neutra. Sendo assim, pode-se afirmar que um sólido terá carga superficial positiva quando o pH da solução a qual ele se encontre for menor do que o pH_{PCZ} , e carga negativa quando o pH do meio for maior que o pH_{PCZ} (BUTH, 2009).

2.4.3.6 Quantidade de Semicondutor

A velocidade da reação de fotodegradação é influenciada pela massa de catalisador, até uma certa quantidade de material a eficiência pode aumentar, porém acima de certas quantidades a eficiência pode reduzir com o aumento da quantidade de material, quando a quantidade do fotocatalisador excede o limite, o meio se torna turvo bloqueando a luz para as partículas fotocatalíticas, que é imprescindível neste tipo de reação (HEWER, 2006; NASCIMENTO, 2013). Um valor limite de fotocatalisador no meio reacional, é um ponto onde ocorre a máxima quantidade de material para o qual todas as partículas tenham acesso aos fótons advindos da radiação (BUTH, 2009).

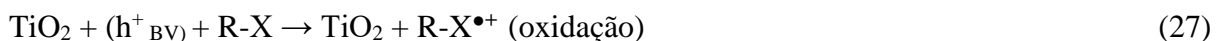
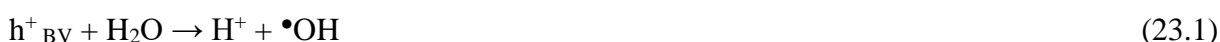
2.5 Dióxido de Titânio

A escolha do fotocatalisador é um passo fundamental para eficiência em processos de degradação fotocatalítica. Dentre os semicondutores que podem ser aplicados como fotocatalisadores destaca-se o TiO_2 . Este é um semicondutor sólido, que possui alta eficiência fotocatalítica, elevada área superficial, alta estabilidade química e resistência mecânica, não

toxicidade e baixo custo. Nos dias atuais o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais conhecido comercialmente (GRABOWSKA, 2016).

As propriedades fotocatalíticas deste material são conhecidas desde de 1972, quando este semicondutor foi estudado por Fujishima e Honda e desde então tornou-se alvo de estudos constantes devido suas propriedades (SHAHAM-WALDMANN e PAZ, 2016).

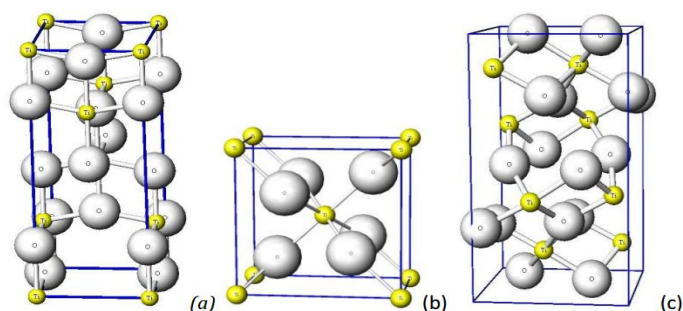
O mecanismo de ativação do TiO_2 em reações de fotocatalise é demonstrado nas seguintes reações (Equações 23-27)(PARILTI e AKTEN, 2011):



A ativação do semicondutor TiO_2 se dá da mesma maneira que nos demais semicondutores. A vacância (sítio oxidante), formada na BV após a excitação do elétron, tem um potencial positivo o suficiente para gerar $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. O elétron na BC (sítio redutor) é transferido para um agente oxidante, normalmente o oxigênio molecular, formando radicais superóxidos, impedindo o processo de recombinação do par e^-/h^+ e resultando em novos radicais que também podem atuar degradando o poluente orgânico (PARILTI e AKTEN, 2011).

O dióxido de titânio ocorre naturalmente em três diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite (Figura 6), sendo que a forma mais abundante e a mais termicamente estável é o rutilo. Todos os três polimorfos do dióxido de titânio podem ser sintetizados em laboratório, a fase anatase e brookite se transformam em rutilo a temperaturas superiores a 600 °C. As estruturas dessas fases cristalinas se mostram como tetraédrica para a fase anatase, octaédrica para a fase rutilo e ortorrômbica para a fase brookite (PELAEZ et al., 2012; FAGAN et al., 2016)

Figura 6 – Representação das fases cristalográficas do dióxido de titânio (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookite



Fonte: GEOCITIES

O dióxido de titânio é um semicondutor do tipo n, devido a deficiência de oxigênio. O anatase e o rutilo, são os principais políformos desse semicondutor e apresenta um *bandgap* de 3,2 e 3,0 eV, respectivamente (PELAEZ et al., 2012). Embora o dióxido de titânio exista em três formas cristalinas, invariavelmente a forma usada na fotoquímica de semicondutores é anatase, pois esta parece ser a mais ativa devido a maior quantidade de grupos hidroxilas na superfície e maior mobilidade das cargas neste semicondutor (FAGAN et al., 2016).

Na fase anatase, a superfície mais estável é a (101), porém estudos mostram que a superfície (001) é mais reativa (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016). Esses dados são importantes para simulações com cálculos teóricos, que visam melhorar a atividade desde semicondutor (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016).

Apesar de se mostrar um ótimo fotocatalisador, o TiO_2 tem uma grande energia de *bandgap*, ~3,2-3,0 eV e, portanto, é apenas um absorvedor de luz UV-C (absorve luz em comprimentos de ondas inferiores a 380 nm) e, como consequência, está limitado a absorver uma pequena fração, cerca de 5%, do espectro solar, limitando sua aplicação com luz visível. Outra limitação deste fotocatalisador é que partículas de dióxido de titânio não se separam facilmente dos efluentes, tornando difícil a recuperação do material (PANG, KHO, CHIN, 2012; SHIH et al., 2015).

Independente desta limitação substancial, suas características positivas superam largamente as negativas, quando comparada aos outros semicondutores, e é por isso que o TiO_2 é o material semicondutor mais usado neste campo de fotocatalise. A sua posição dominante não se estende apenas à investigação fundamental, mas, sobretudo às aplicações comerciais. Com isso inserção de materiais de menor valor de *bandgap* e que apresentem propriedade

magnética, contornam tais limitações. Dentro deste contexto, os óxidos de ferro se mostram como fortes candidatos a obter materiais otimizados.

2.6 Óxidos de Ferro

Segundo os autores Song e Boily, 2016, os óxidos e oxidróxidos de ferro são amplamente usados em POAs. Neste aspecto, ainda de acordo com esses autores há poucos relatos científicos que empregam a ferroxita, δ -FeOOH nestes processos (SONG e BOILY, 2016).

A ferroxita é um material que se mostra bastante promissor em processos catalíticos. Uma vez que esta possui *bandgap* de 2,04 eV, elevada área superficial, propriedade magnética e por apresentar uma síntese simples e relativamente barata (LIMA et al., 2015, PEREIRA et al., 2011). Além, da facilidade de obtenção de um material nanoparticulado, o que promove uma melhor atividade catalítica (AZEVEDO et al., 2017).

Neste sentido, oxidróxidos tem sido muito utilizado como precursor do óxido do ferro Fe₂O₃, tendo como polimorfos a hematita (α -Fe₂O₃) e maghemita (γ -Fe₂O₃) (AZEVEDO et al., 2017; CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; SONG e BOILY, 2016). A maghemita, por vezes é obtida como intermediário em reações de desidroxilação térmica de oxidróxidos e a hematita é o produto final da desidroxilação (Equação 28) (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013).



A maghemita apresenta mesma fórmula química da hematita. Sendo que esta última é antiferromagnética (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). A maghemita (γ -Fe₂O₃) é um dos principais óxidos de ferro que apresenta propriedade magnética. Esta é ferromagnética e exhibe estrutura cristalina do tipo espinélio invertido e estado de oxidação trivalente, Fe⁺³ (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013; SHOKROLLAHI, 2017).

2.7 Novos Materiais

2.7.1 Sistema TiO₂/Fe₂O₃

Rawal e colaboradores, 2009, propuseram a síntese do compósito FeOOH/TiO₂ e classificaram o compósito como sendo uma heterojunção do dióxido de titânio com o oxidróxido de ferro, acoplando FeOOH a nanopartículas de TiO₂ Degussa P25 na presença de um ligante orgânico. Este material foi sintetizado para degradar compostos orgânicos na presença de luz visível superior a 400 nm. O compósito, FeOOH/TiO₂, mostrou-se eficiente como fotocatalisador, no processo de evolução de CO₂, indicando uma elevada mineralização do composto orgânico 2-propanol. As atividades fotocatalíticas, na presença de luz visível, do FeOOH e do TiO₂, foram inferiores à do compósito preparado, mostrando que a heterojunção desses semicondutores melhora notadamente a atividade fotocatalítica desses materiais, na presença de luz visível. Esta melhora na eficiência está relacionada a diminuição do valor de *bandgap* do compósito, que já se mostrara eficiente em processos de fotocátalise na presença de luz UV-C (RAWAL, CHAKRABORTY e LEE et al., 2009).

Em contraponto, Beydoun et al. (2002) realizaram um estudo que aponta a existência de uma influência negativa na atividade fotocatalítica de materiais de TiO₂/Fe₃O₄, pois este se mostra instável quando o dióxido de titânio está em contato direto com o ferro, devido as interações eletrônicas existente entre esses dois semicondutores. Segundo Beydoun e colaboradores, quando dois ou mais semicondutores estão em contato direto, é termodinamicamente viável que ocorra uma transferência de cargas de um semicondutor para outro, assim a energia de *bandgap* pode ser reduzida e como consequência a recombinação par e⁻/h⁺ pode ocorrer rapidamente, o que leva a diminuição da atividade fotocatalítica dos semicondutores (BEYDOUN et al., 2002).

Deste modo para que não altere as propriedades do catalisador pode-se adicionar um filme inerte entre o semicondutor e a fase magnética, evitando assim qualquer interação eletrônica entre os semicondutores (BEYDOUN et al., 2002; LI et al. 2009).

Na literatura, pode-se encontrar trabalhos onde fotocatalisadores de TiO₂ estão acoplados a óxidos de ferro (Fe₃O₄, FeOOH, Fe₂CoO₄, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃) e que indicam que a presença do ferro influenciou negativamente na atividade fotocatalítica para a degradação de contaminantes orgânico (MAGALHÃES, 2008).

2.7.2 Sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$

Há muitas pesquisas que buscam manter as propriedades fotocatalíticas dos semicondutores, TiO_2 e óxido de ferro. Assim, diversos estudos foram desenvolvidos focados no revestimento de núcleos magnéticos com sílica e posteriormente partículas de TiO_2 foram suportadas na superfície do material, $\text{SiO}_2/\text{óxido de ferro}$ para obtenção de fotocatalisadores magnéticos com configuração core-shell-shell ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{CoO}_4$, $\text{CeTiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (GAD-ALLAH et al., 2008; HE et al., 2012; PANG, KHO E CHIN, 2012).

No trabalho de He e colaboradores (2012), o dióxido de titânio dopado com cério foi ancorado a superfície do suporte magnético $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O fotocatalisador obtido, $\text{CeTiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, apresenta alta eficiência comparada ao TiO_2 puro na degradação do corante orgânico rodamina B, e sua propriedade magnética permitiu uma rápida separação do meio aquoso, quando um campo magnético foi aplicado. Estes resultados estão relacionados com a redução do *bandgap* e a presença de uma fase magnética, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HE et al., 2012). A sílica teve a função de isolar o núcleo magnético evitando a transferência de carga de um semicondutor para o outro (PANG, KHO E CHIN, 2012; WILLIAMS et al., 2012).

Shimasaki e coautores realizaram um estudo que aborda o TiO_2 na superfície da sílica e concluíram que este material apresenta uma alta atividade fotocatalítica devido ao fato de aumentar a porosidade do material, ou seja, aumento na área superficial específica deste (SHIMASAKI et al., 2011).

Li et al. 2009, também obtiveram materiais de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e observaram que o teor de TiO_2 influencia na capacidade magnética do composto, o aumento na quantidade do primeiro semicondutor enfraquece o magnetismo do segundo. Porém a redução do teor de TiO_2 no composto diminuiria significativamente a atividade fotocatalítica do material (LI et al., 2009).

Sendo assim, este trabalho procura contornar as limitações acima descritas, tornando o TiO_2 , um catalisador mais próximo ao ideal para processos de fotodegradação com luz solar.

Em primeiro lugar, busca-se aumentar a absorção de radiação na região do visível preparando o composto Ti/Fe, para obter materiais com valor de *bandgap* menores que 3,2 eV. Portanto, propriedades do Fe_2O_3 associadas as do TiO_2 , promovem um caminho promissor, pois podem solucionar duas restrições do óxido de titânio que limitam seu uso em escala industrial (baixa intensidade com luz solar e dificuldade de separação do meio aquoso), uma vez que este óxido já se mostrara muito eficiente em fotocatalise com radiação ultravioleta.

Com base nessas limitações citadas anteriormente, neste trabalho é proposto a obtenção fotocatalisadores magnéticos de Ti/Si@Fe e Ti/Fe, com diferentes teores de TiO₂, para contornar tais limitações como a utilização de luz visível e a difícil remoção do TiO₂ do meio reacional. As atividades dos materiais serão avaliadas através de reações de fotodegradação do corante orgânico modelo Azul de Metileno, na presença de radiação UV-C e solar.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, Camila NR et al. Removal of basic violet 3 dye from aqueous media using a steel industry residue as solid phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4184-4193, 2016.

ANDRONIC, Luminita et al. Pilot-plant evaluation of TiO₂ and TiO₂ - based hybrid photocatalysts for solar treatment of polluted water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 469-478, 2016.

ARAÚJO, Karla Santos et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais/Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, p. 387, 2016.

ARAUJO-LOPEZ, Eduard et al. TiO₂ anatase's bulk and (001) surface, structural and electronic properties: A DFT study on the importance of Hubbard and van der Waals contributions. **Surface Science**, v. 653, p. 187-196, 2016.

AZEVEDO, Camila Kauany da Silva et al. New hybrids based on iron (III) oxyhydroxide and gold nanoparticles (AuNPs/FeOOH) as catalysts for the reduction of organic environmental pollutants. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 534-540, 2017.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BEYDOUN, Donia et al. Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 180, n. 1, p. 193-200, 2002.

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 2012.

BUTH, Daniel Frederico. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. Dissertação (Mestre em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

DU, Yunchen et al. Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles supported on titanate nanotubes ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TNTs}$) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. **Journal of hazardous materials**, v. 308, p. 58-66, 2016.

ESPINOZA, Carolina et al. Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant. **Journal of hazardous materials**, v. 319, p. 24-33, 2016.

FAGAN, Rachel et al. A review of solar and visible light active TiO_2 photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 2-14, 2016.

FALEIROS, Raphael Rodrigues et al. **Avaliação da atividade fotocatalítica de partículas de WO_3 : TiO_2 obtidas pela técnica de moagem de alta energia**. Dissertação (Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Alfenas, 2016.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade (Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity). **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FUJISHIMA, Akira. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GAD-ALLAH, Tarek A. et al. Preparation and characterization of magnetically separable photocatalyst ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$): effect of carbon coating and calcination temperature. **Journal of hazardous materials**, v. 154, n. 1, p. 572-577, 2008.

GARCIA, Laurenia Martins Pereira. **Estudo da atividade fotocatalítica dos filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ obtidos por spin coating**. Tese (Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

GRABOWSKA, Ewelina. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97-126, 2016.

HE, Minqiang et al. Magnetically separable γ -Fe₂O₃@SiO₂@Ce-dopedTiO₂ core-shell nanocomposites: Fabrication and visible-light-driven photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 192, p. 139-143, 2012.

HEGYESI, Nóra; VAD, Richárd T.; PUKÁNSZKY, Béla. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: the role of structure, pH and layer charge. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 50-55, 2017.

HEWER, Thiago Lewis Reis. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

HOLKAR, Chandrakant R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

KHANNA, Ankita; SHETTY, Vidya K. Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@ TiO₂ core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. **Solar Energy**, v. 99, p. 67-76, 2014.

LI, Yuxiang et al. Preparation and properties of a nano TiO₂/Fe₃O₄ composite superparamagnetic photocatalyst. **Rare Metals**, v. 28, n. 5, p. 423-427, 2009.

LIMA, L. B. et al. Degradation of organic contaminants in effluents—synthetic and from the textile industry—by Fenton, photocatalysis, and H₂O₂ photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-8, 2016.

LIMA, Lucas VC et al. Synergism between n-type WO₃ and p-type δ -FeOOH semiconductors: high interfacial contacts and enhanced photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 579-588, 2015.

LUGO-VEGA, Cristina S.; SERRANO-ROSALES, Benito; DE LASA, Hugo. Energy efficiency limits in Photo-CREC-Air photocatalytic reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 156, p. 77-88, 2016.

MAGALHAES, Fabiano. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. Tese (Doutor em Ciências). Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

MEDEIROS, Eliton Souto et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

NASCIMENTO, Ulisses Magalhães. **Preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocatalisador magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) na degradação de um poluente-modelo: acid blue 9**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400, 2007.

OLIVEIRA, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PANG, Suh Cem; KHO, Sze Yun; CHIN, Suk Fun. Fabrication of magnetite/silica/titania core-shell nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 125, 2012.

PARILTI, Neval Baycan; AKTEN, Deniz. Optimization of TiO_2/Fe (III)/solar UV conditions for the removal of organic contaminants in pulp mill effluents. **Desalination**, v. 265, n. 1, p. 37-42, 2011.

PATIL, Santosh S. et al. Magnetically separable $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 47, p. 20426-20434, 2015.

PELAEZ, Miguel et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

PEREIRA, Márcio César et al. Nanostructured $\delta\text{-FeOOH}$: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10280-10282, 2011.

PHALTANE, Shilpa A. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by hydrothermally synthesized CZTS nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 11, p. 8186-8191, 2017.

PIJARN, Nuchanaporn et al. Effect of White Charcoal on COD Reduction in Wastewater Treatment. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 012002.

PIZATO, Everton et al. Textile effluent characterization and evaluation of capacity color removal using the fungus *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027-1035, 2017.

RAIMUNDO JR, Ivo M.; PASQUINI, Celio. Espectrofotometria multicanal e arranjos de fotodiodos. **Química Nova**, v. 20, n. 1, p. 83, 1997.

RAWAL, Sher Bahadur; CHAKRABORTY, Ashok Kumar; LEE, Wan-In. Heterojunction of FeOOH and TiO₂ for the formation of visible light photocatalyst. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2613-2616, 2009.

SHAHAM-WALDMANN, Nurit; PAZ, Yaron. Away from TiO₂: a critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 72-80, 2016.

SHIH, Yu-Jen et al. Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe₂O₄, M Co, Ni and Fe)-supported TiO₂ photocatalysts for decolorization of methylene blue. **Catalysis Communications**, v. 72, p. 127-132, 2015.

SHIMASAKI, Kotaro et al. Aerosol-assisted synthesis of nanoporous silica/titania nanoparticles composites and investigation of their photocatalytic properties. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 11, n. 4, p. 3256-3264, 2011.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74-81, 2017.

SONG, Xiaowei; BOILY, Jean-François. Surface and bulk thermal dehydroxylation of FeOOH polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 31, p. 6249-6257, 2016.

TSIDILKOVSKI, Isaak Mikhailovich. **Band Structure of Semiconductors: International Series on the Science of the Solid State**. Elsevier, 2016.

WANG, Jie et al. A Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ core-shell nanoparticle: Preparation and photocatalytic properties. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 47, n. 3, p. 396-400, 2017.

WANG, Jianlong; BAI, Zhiyong. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

WEON, Seunghyun; KIM, Jungwon; CHOI, Wonyong. Dual-components modified TiO₂ with Pt and fluoride as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compound. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 1-8, 2018.

WILLIAMS, P. A. et al. Atomic layer deposition of anatase TiO₂ coating on silica particles: growth, characterization and evaluation as photocatalysts for methyl orange degradation and hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 38, p. 20203-20209, 2012.

XU, Lejin; WANG, Jianlong. Fenton-like degradation of 2, 4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123, p. 117-126, 2012.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO I

Heterojunction of γ -Fe₂O₃ and TiO₂ for the formation of photocatalysts for degradation of organic pollutants

Artigo redigido conforme norma da revista Catalysis Today

Abstract

In this study, magnetic photocatalysts were obtained using different doses of TiO₂ P25 (30, 50 and 80%) supported on maghemite, γ -Fe₂O₃ (30, 50 and 80 Ti/Fe), which was obtained by dehydroxylation of δ -FeOOH. Besides their magnetic properties, the obtained photocatalysts presented lower bandgap values when compared to TiO₂ P25 (3.2 eV). These factors allowed the materials to absorb radiation in the region of the visible and the separation of the reaction medium by the application of magnetic field. BET surface area indicate that the areas of the materials are close to TiO₂ P25 (67 m² g⁻¹) and X-ray diffraction with Rietveld refinement confirm the presence of maghemite (γ -Fe₂O₃), hematite (α -Fe₂O₃), as well as anatase and rutile TiO₂. The results of the Rietveld refinement demonstrate that the contents of maghemite varied from ca. 39 to 7% and hematite from ca. 14 to 5%, in the photocatalysts 30, 50 and 80 Ti/Fe. The SEM images showed agglomerates of TiO₂ particles on the iron oxide surface. The results obtained with the photocatalytic reactions for the discoloration of the methylene blue model contaminant showed that the photocatalyst activities increased with the increase of TiO₂ content supported on iron oxide, while in the presence of sunlight and UV-C radiation (51W), in which sample 80 Ti/Fe discolored 99% of the solution. Although the photocatalysts have magnetic properties and can be separated from the reaction medium by the action of a magnetic field, they have lower efficiency when compared to TiO₂ P25. This certainly occurred due to the electronic interactions between the two oxides when TiO₂/ γ -Fe₂O₃ composite was obtained. The results showed that the magnetic photocatalysts could be easily recovered and reused, without significant loss of their photocatalytic activity.

Keywords: Photodegradation, Magnetic Photocatalysts, Eco Friendly, Iron Oxide, TiO₂

1. Introduction

In the last decades, photocatalytic processes have been widely studied for environmental remediation, since the species generated during the process are highly reactive oxygen species ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$, $\text{O}_2\bullet^-$) that efficiently reacts with toxic and persistent contaminants [1,2].

The most important properties related to photocatalytic efficiency of semiconductor materials are: bandgap energy, electron/vacancy recombination rate (e^-/h^+), crystallinity, particle size, morphology and photoabsorption [3].

Among the various semiconductors that are capable of generating these radicals, TiO_2 stands out due to its high photosensitivity, non-toxicity, high mechanical, chemical and photochemical stability and commercial availability [2, 4].

Although TiO_2 is widely used in photocatalytic processes, its bandgap energy is high ($\sim 3.2\text{-}3.0$ eV), which limits the absorption to a small fraction of the solar spectrum ($\lambda \leq 380$ nm), restricting its application with visible light [5]. Furthermore, its particles do not easily separate from the effluent, which hinders the recover the material and its possible reuse [5,6]. Despite such limitations, TiO_2 is highly studied and has great potential to be applied in large-scale industrial processes, which proves that its positive characteristics balance the negative ones, when compared to other semiconductors.

In this same context, Rawal et al. (2009) proposed the synthesis of the $\text{FeOOH}/\text{TiO}_2$ composite and classified the material as a heterojunction of titanium dioxide with iron oxide [7]. This composite was efficient as a photocatalyst in the degradation of 2-propanol and in the evolution with CO_2 in the presence of visible light, indicating a reduction in the bandgap energy. However, there was no magnetization of the oxide phase, which makes it difficult to recover after application. Other studies focused on TiO_2 -doped photocatalysts, for example, using iron, aluminum, chromium, palladium, nitrogen, manganese [8,9] or combined with another semiconductor and/or metals [10-13], which aimed at improving the photocatalytic efficiency, using less energetic radiation, such as sunlight.

Magnetic photocatalysts, such as $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Ce}$ -doped- TiO_2 ; $\text{AgBr-TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ were prepared by different research groups [11, 14, 15]. These materials showed photocatalytic efficiency and magnetic properties, which allows their easy recovery (using a magnetic field) and reuse.

In this study, with the objective of obtaining a magnetic photocatalyst with lower bandgap energy, TiO_2 coupled to a magnetic iron phase ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photocatalysts were produced. This coupling aims to facilitate recovery by applying an external magnetic field and

also increase the absorption range of the solar spectrum by the photocatalyst due to the interfacial loading transfer between the semiconductors. The photocatalytic efficiency of the obtained materials was evaluated by the discoloration kinetics of the model contaminant methylene blue.

2. Experimental

2.1 Synthesis

2.1.1 Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Maghemite was obtained from the ferroxite synthesis ($\delta\text{-FeOOH}$), according to Pereira et al. (2011) with modifications [16]. In the synthesis, 15 g of $(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ was used as precursor of iron II and was dissolved in 100 mL of water. This solution was heated up to 60 °C under constant stirring. Then, 50 mL of NaOH, 5 mol.L⁻¹, was added to precipitate Fe²⁺, which was oxidized by 50% H₂O₂, 10 mL, at 60 °C for 30 minutes. The mixture was filtered and washed with distilled water. The obtained ferroxite was oven dried at 60 °C for 24 hours.

The dehydroxylation of the ferroxite occurs during the heat treatment carried out at 350 °C for 30 minutes to obtain the Ti/Fe composite, resulting in the formation of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [17]. Considering the objective of this study, the formation of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is interesting due to its magnetic properties.

2.1.2 Ti/Fe composites

The synthesis of the photocatalysts was based on the methodology described by Chiou et al. (2006) [18]. The materials were obtained by adding 3 mL of distilled water, 0.1 mL of acetylacetone, different doses of Degussa TiO₂ supported in magnetic phases, after that a drop of Trinton X-100 was added. The mixture was then placed in an oven at 100 °C for 10 minutes to remove the solvent, and then heated to 350 °C (10 °C.min⁻¹), remaining at this temperature for 30 minutes. The thermal treatment was carried out in a tubular furnace under an oxidizing atmosphere (O₂, 100 mL.min⁻¹). The photocatalysts were obtained with 30, 50 and 80% (wt./wt.) of TiO₂ supported in maghemite, without exceeding 1 g of the two oxides, which were identified as: 30 Ti/Fe, 50 Ti/Fe and 80 Ti/Fe, with the numbers indicating the TiO₂ content.

2.2 Characterization

The materials were characterized for their structural properties, which were evaluated by X-ray diffraction (XRD) (Rigaku, Ultima IV, CuK equal to 1.540051 Å, scan speed equal to 4 min⁻¹ and employing an angular variation of 10 to 80 degrees) and Molecular Spectrometry in UV-vis by Diffuse Reflectance (UV-vis DRS) (Shimadzu, UV -2600), the spectra were obtained from the sample of pulverized and diluted in Ba(SO)₄ (1/10), the spectra were collected in the ultraviolet region (200-400 nm) and in the visible region (400-800 nm). The textural property was obtained by determining the surface area of the photocatalysts that were acquired through the Brunauer-Emmett-Teller (BET) principles with adsorption/desorption isotherms of N₂ (Autosorb, iQ2 Quantachrom 2.0). Before analysis, samples were degassed at 200 °C for 12h. The morphology was obtained by Electron Transmission Electron Microscopy (SEM) (Leo Evo 4XVP, Carl Zeiss SMT, 25 kV), the samples were fixed on carbon strips and then gold plated. The magnetic characteristics of the materials could be observed by sedimentation kinetics and the Vibrating Sample Magnetometry (VSM) technique (GMW Magnetic Systems, 3473-70 Electromagnet).

The surface charge of the materials was analyzed by the point of zero charge (PZC). The PCZ was determined using the common drift method, in which the pH of a saline solution is adjusted with an acidic solution of HCl for acidic pH (2-6) and for basic pH NaOH solution (8-10) [19].

The sedimentation kinetics consists in evaluating the behavior of the materials in the presence of a magnetic field. This behavior was investigated by the turbidity variation of the suspension of the photocatalysts in water, which was carried out over time in the presence of an external magnetic field, using 10 mg of photocatalyst, 10 mL of water and a turbidimeter (Tecnal).

2.3 Photocatalytic reactions

The photocatalytic reactions in the presence of UV-C radiation were carried out in a photo-reactor (dimensions 55 x 40 x 50 cm). The interior of the photo-reactor was coated with mirror material to improve light scattering. The internal lighting system of the reactor consists of two low-pressure germicidal lamps of 15 and 36 watts (total 51 W), which emit radiation at the ultraviolet wavelength. The photocatalytic tests were performed in a cylindrical container

12.5 cm in diameter and 6.5 cm high, with a distance of approximately 20 cm between the solution and the lamp. The reaction was processed under constant mechanical agitation.

The photodegradation reactions were carried out using methylene blue (MB) ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) as a model dye. For these reactions, 30 mg of photocatalyst was used in 200 mL of dye in pH 6.4, and a 51 W artificial light (UV-C) with a luminous intensity equivalent to $1.270 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ and solar radiation with an average light intensity of approximately $1.600 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (UV-A) were used in the tests. The reactions under solar radiation were performed on clear days (cloudless) between 10 a.m. and 12 a.m. in the Federal University of Lavras ($21^{\circ}14'23''$ S and $44^{\circ}59'59''$ W, and 919 m altitude). Aliquots of the supernatant were collected at different time intervals, separated from the photocatalyst using magnet and centrifugation when necessary. The efficiency of the photocatalysts was evaluated by the discoloration of the methylene blue dye using a UV-vis spectrophotometer (Genesys 10S UV-Vis) with wavelength readings at 665 nm.

Prior to photocatalytic reactions, the magnetic photocatalysts were left in contact with the dye in the dark for a period of 60 minutes so that there was an adsorption-desorption balance between the solid and the dye solution [20].

The reuse of photocatalysts in photodegradation reactions of methylene blue was also evaluated. After each reaction, the materials were recovered with a magnet, washed with distilled water and then oven dried at 60°C . They were then reused according to the procedure described above.

3 Results and Discussion

3.1 Characterization

The crystalline phases present in the materials were analyzed by X-ray diffraction, powder method. The diffractograms of the materials are shown in Figure 1.

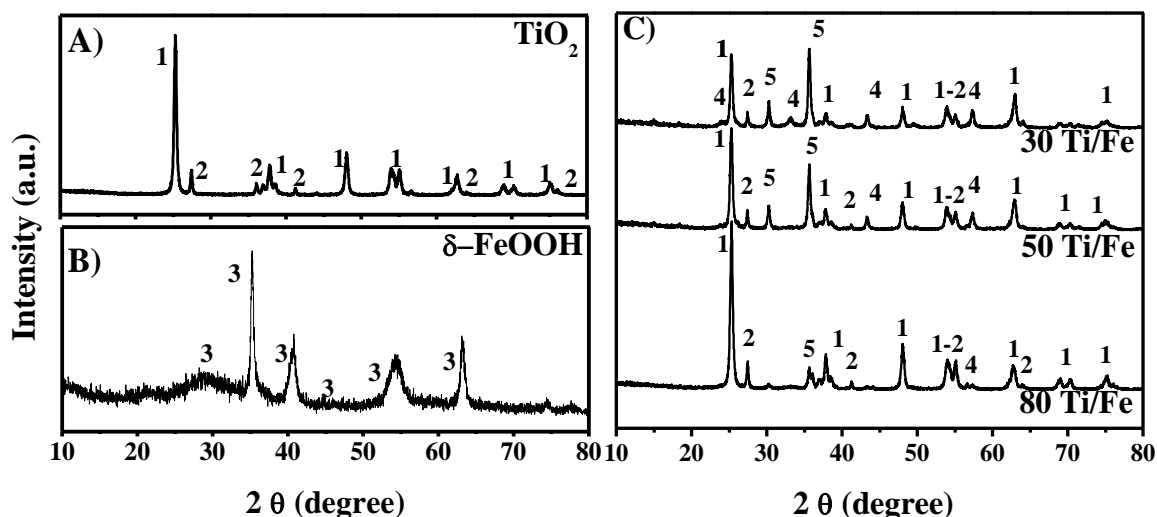


Fig. 1. Diffractograms of TiO_2 P25, $\delta\text{-FeOOH}$, 30 Ti/Fe, 50 Ti/Fe and 80 Ti/Fe. Observed phases: (1) TiO_2 Anatase, (2) TiO_2 Rutile, (3) Ferroxite - $\delta\text{-FeOOH}$, (4) Maghemite - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and (5) Hematite - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

The TiO_2 P25 anatase (PDF N^o 21-1272) and rutile (PDF N^o 34-180) phases and the ferroxite phases (PDF N^o 13-87) is observed in the diffractograms. For the hybrid composites signs of the anatase, rutile, maghemite (PDF N^o 39-1346) and hematite (PDF N^o 33-664) phases are observed. However, it is not possible to observe the presence of ferroxite signals in these diffractograms. These results show that $\delta\text{-FeOOH}$ underwent dehydroxylation during the heat treatment (350 °C), which resulted in the formation of hematite and maghemite [17].

In Figure 1C, the amplitude of the reflections of the anatase and rutile phases increase with the increase of TiO_2 doses, indicating that the semiconductor content in the composite increased.

The relative percentages of the phases present in each photocatalyst were calculated by the Rietveld Method, using the software TOPAS 5. In Figure 2 we show the Rietveld plots of photocatalyst.

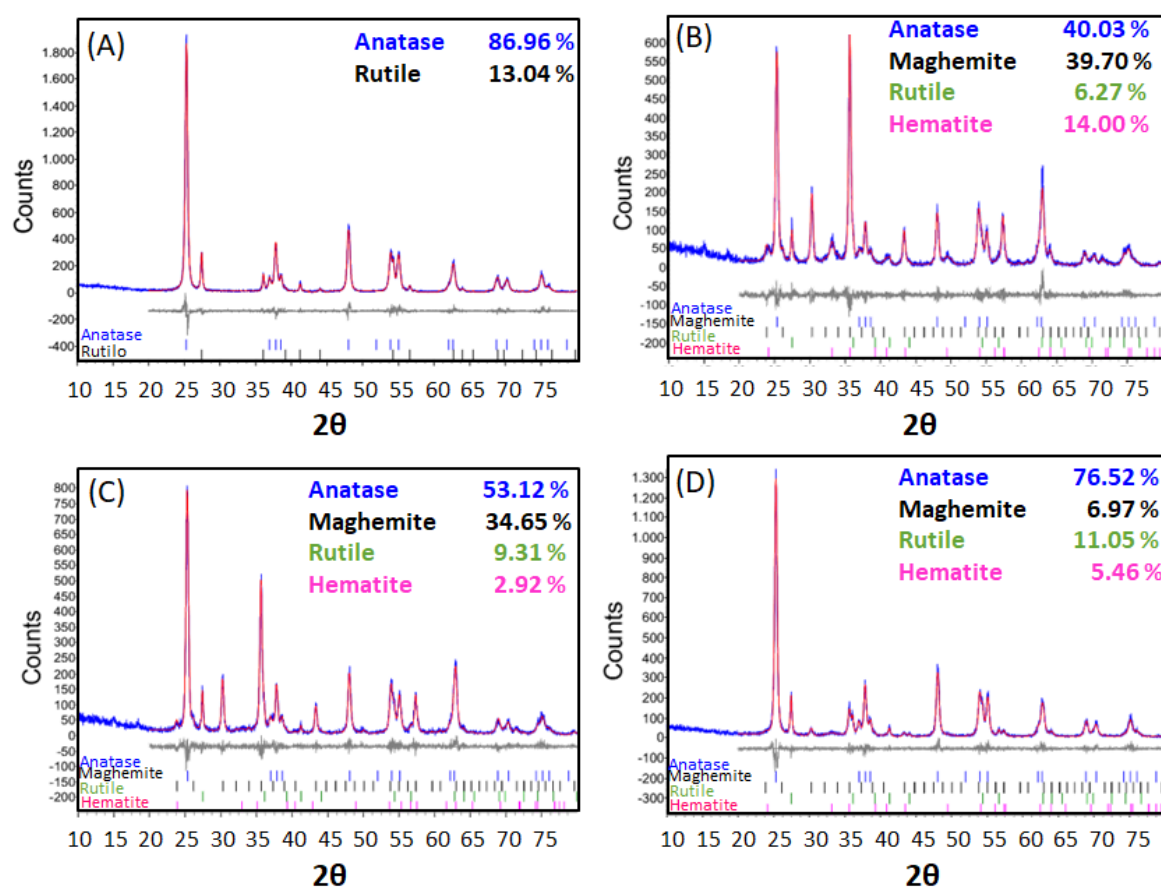


Fig. 2. Rietveld plots of photocatalyst

To evaluate the reliability of the adjustment it is necessary to follow a refinement quality factor known as G.O.F. (Goodness of Fit) during the mathematical treatment, which indicates the convergence of the calculated adjustment to the experimental data. The relative percentages of the crystalline phases identified in the diffractograms are shown in Table 1.

Table 1. Relative percentages of crystalline phases present in the studied composites.

Relative Percentages of Crystalline Phases					
Material	Anatase (%)	Rutile (%)	Maghemite (%)	Hematite (%)	G.O.F.
TiO ₂ P25	87.00	13.00	0.00	0.00	1.15
30 Ti/Fe	40.03	6.27	39.70	14.00	1.10
50 Ti/Fe	53.12	9.31	34.65	2.92	1.08
80 Ti/Fe	76.52	11.05	6.97	5.46	1.08

The Rietveld refinement presented good G.O.F quality parameter, with values lower than 1.15, suggesting a good convergence between observed and calculated, which indicates a good credibility to these results.

As expected, the relative percentages of each phase correspond to TiO₂ contents deposited on the surface of each photocatalyst. In the literature, it is found that the chemical composition of the commercial TiO₂ P25 presents 80% of the anatase phase and 20% of the rutile phase [21], but the values obtained in this work show that the anatase phase constitutes about 87% of the commercial sample.

The higher the amount of TiO₂ deposited on the surface of the material, the higher the percentage of the anatase and rutile crystalline phases observed and the lower the amount of maghemite and hematite phases. The relationships between the anatase and rutile phases present in the materials had small variations (6.7 to 5.7), indicating that there was no conversion between these two phases, which was already expected since TiO₂ anatase is stable at temperatures below 700 °C [22].

The same can not be observed for the iron phases, where there is no similarity in the relationship between the crystalline phases maghemite and hematite. Nevertheless, the composites 30 and 50 Ti/Fe present a percentage of maghemite superior to that of the photocatalyst 80 Ti/Fe. This lack of relationship between maghemite and hematite occurs because there is no domain during the synthesis that controls dehydroxylation and the formation of other iron oxides when the material is subjected to heat treatments.

The amplitudes of the reflections corresponding to each crystalline phase are in agreement with the relative percentage of the phases observed by the Rietveld Refinement.

The morphology of the synthesized materials was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) (Figure 3).

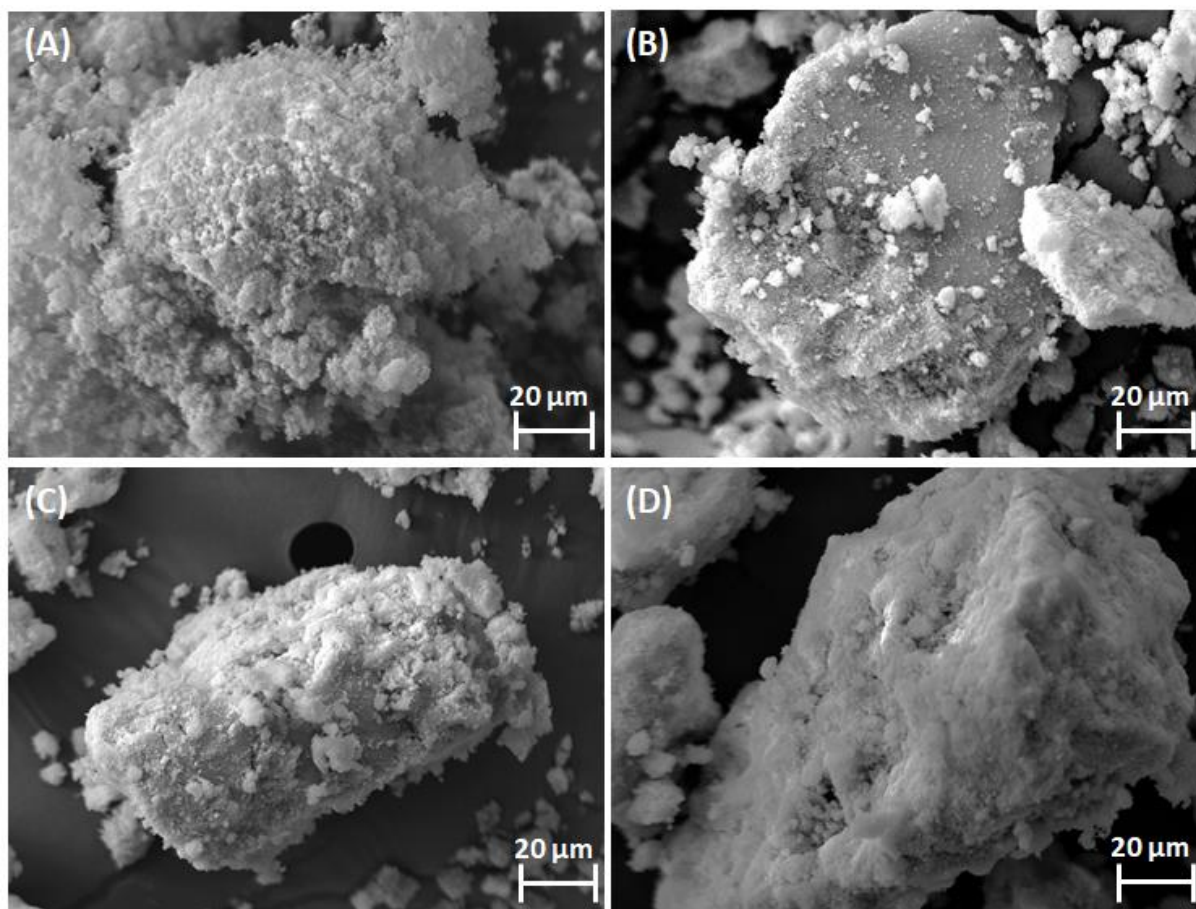


Fig. 3. SEM images: (A) TiO₂ P25, (B) 30 Ti/Fe, (C) 50 Ti/Fe and (D) 80 Ti/Fe.

The micrographs reveal a difference in the morphology of the materials. In Figure 3A, the micrograph of TiO₂ P25 presents texture filled with rounded agglomerates, which is a known characteristic of this oxide. Figure 3B shows a smoother and homogeneous region containing rounded particle agglomerates, showing that TiO₂ is supported on the surface of the iron oxide. In the images of Figures 3C and 3D, the amount of TiO₂ particles on the surface of the iron oxide increases with increasing doses this oxide used to obtain the magnetic photocatalysts. It is interesting to note that in the micrograph of Figure 3D, the iron oxide is practically all covered with TiO₂ agglomerates.

In order to obtain a better understanding of the photocatalysts synthesized in this study, diffuse reflectance spectroscopy analyzes were performed in UV-vis (UV-vis DRS) in which the bandgap of the materials were calculated by the Kubelka-Munk equations and Tauc Method [16]. The objective of this technique is to analyze the hybrid semiconductors 30, 50 and 80 Ti/Fe, comparing to TiO₂. Changes in the bandgap value, which may influence the photoactivity of these materials, can also be investigated. The results are shown in Figure 4.

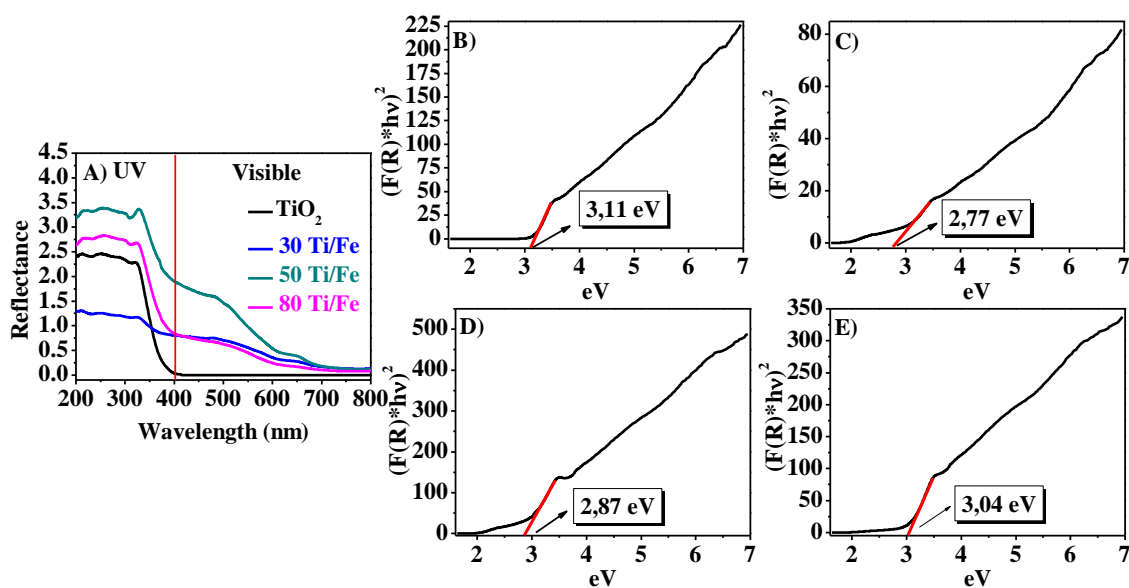


Fig. 4. UV-vis DRS spectrum obtained for the photocatalysts (A) and graphs obtained to determine their bandgap: (B) TiO₂, (C) 30 Ti/Fe, (D) 50 Ti/Fe, and (E) 80 Ti/Fe.

Pure TiO₂ begins to absorb radiation below 400 nm and does not absorb in the visible region (Figure 4A). This is due to its high bandgap value (3.2 eV), which limits the absorption of less energetic radiation (above 380 nm). This characteristic limits its application in photocatalytic reactions in the presence of sunlight, since it has about 5% of UV-A and UV-B radiation, reducing the photocatalytic efficiency of TiO₂ [5,6]. The magnetic photocatalysts initiated absorption in c.a. 730 nm, and composite 50 Ti/Fe absorbs the radiation with the highest intensity. These results show that there was a change in the bandgap value of these samples (Figure 4B-4E), which allowed the absorption of less energetic wavelengths (visible region).

The bandgap energy obtained for the TiO₂ Degussa P25 (3.11 eV) is close to the values found in the literature (~3.0-3.2 eV) [5, 6]. The hybrid materials presented lower bandgap energy than TiO₂ due to the lower bandgap value of maghemite (~ 2.0-2.18 eV) [23, 24], which in combination with TiO₂, favors the electronic interactions, resulting in a composite with an intermediate bandgap, according to the values obtained in this work. As expected, the bandgap values of the magnetic photocatalysts (2.77, 2.87 and 3.04 eV) increase with the increase in TiO₂ content.

The N₂ adsorption/desorption isotherms of the synthesized materials are shown in Figure 5.

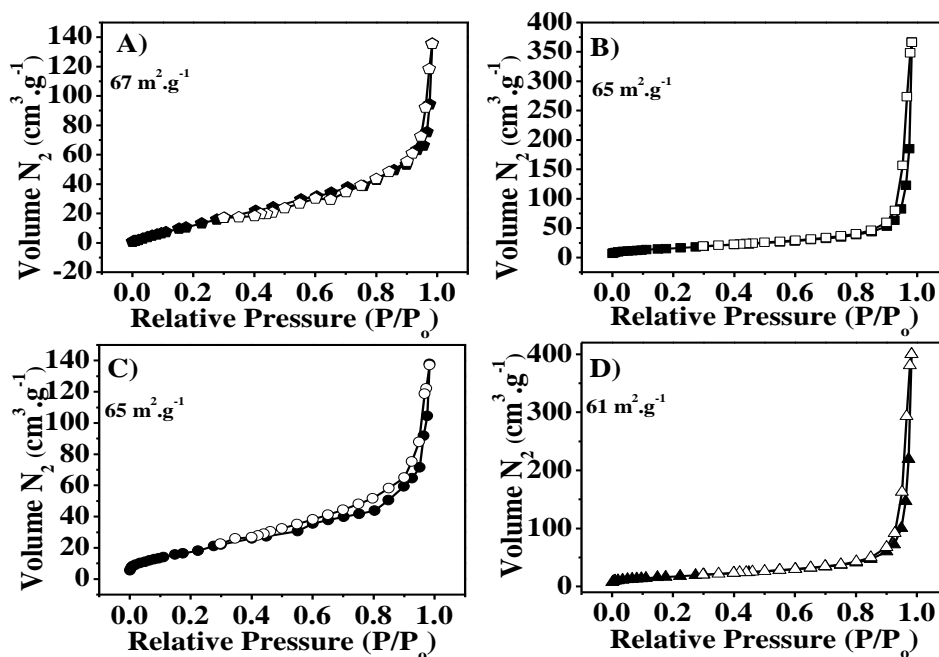


Fig. 5. N_2 adsorption/desorption isotherms of the photocatalysts. (A) TiO_2 P25, (B) 30 Ti/Fe, (C) 50 Ti/Fe and (D) 80 Ti/Fe.

The adsorption isotherms obtained for TiO_2 and for magnetic photocatalysts are similar and can be classified as Type IV and H1 hysteresis loop [25], which is characteristic of mesoporous materials.

The surface area values obtained for the samples show a slight reduction with the increase of TiO_2 content that is supported on the iron oxide, ranging from 61.0 to 67.0 $m^2 g^{-1}$. The surface area value obtained for TiO_2 P25 (67 $m^2 g^{-1}$) is slightly higher than those reported in the literature (ca. 50 $m^2 g^{-1}$).

The magnetic properties of the samples prepared in this work were evaluated by Vibrating Sample Magnetometer (VSM) (Figure 6).

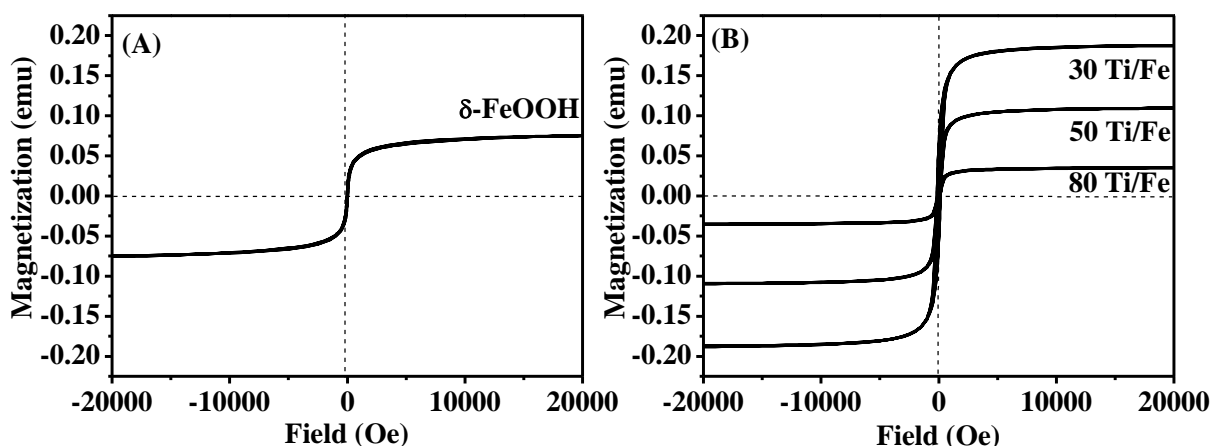


Fig. 6. VSM analysis of the photocatalysts (A) δ -FeOOH e (B) 30 Ti/Fe, 50 Ti/Fe e 80 Ti/Fe.

All materials present magnetic characteristics, and the higher the TiO_2 content incorporated in the structure of the magnetic oxide, the lower the magnetization of the material (Figure 6).

Evaluating this same parameter it is interesting to note that after the thermal treatment for the incorporation of TiO_2 in the δ -FeOOH, (Figure 6 (A and B)) there is an increase in the magnetic unit for materials 30 and 50 Ti/Fe (0.190 emu and 0.110 emu, respectively), when this is compared to pure iron oxide, δ -FeOOH (0.080 emu). The occurrence of this fact is due to the phase transformation of the iron oxide in γ - Fe_2O_3 , after thermal dehydroxylation. The 80 Ti/Fe photocatalyst has a lower magnetism than the other photocatalysts. This is due to the high content of titanium dioxide (non-magnetic semiconductor) in the sample.

The separation capacity of the aqueous medium by the sedimentation kinetics in the presence of a magnetic field (Figure 7).

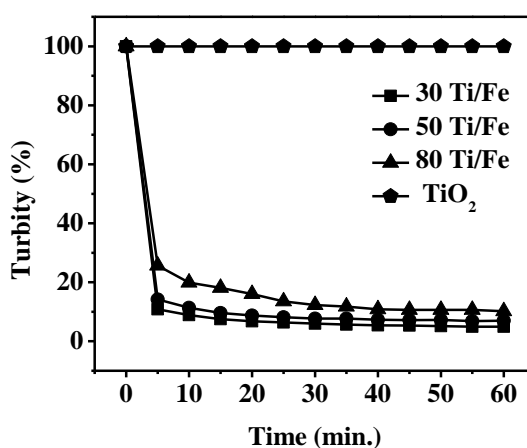


Fig. 7. Sedimentation kinetics using 10 mg of photocatalyst, 10 mL of water.

The results of the sedimentation kinetics (Figure 7) showed that pure TiO_2 practically did not sediment up to 60 minutes, remaining in suspension (100%). On the other hand, all magnetic photocatalysts had a reduction of turbidity (90, 88 and 75% for 30, 50 and 80 Ti/Fe, respectively) after just 5 minutes in the presence of magnetic field. At 60 minutes, a reduction of up to 95% in turbidity was observed when the magnetic photocatalysts were used. These results demonstrate the easiness separation from an aqueous effluent.

Since the photocatalytic reactions are processes that occur on the surface of the materials, an interaction between the substrate and the surface can occur in the form of adsorption. Thus, the load distribution on the surfaces, which is strongly influenced by the medium pH, is an important characteristic that must be evaluated. Figure 8 shows the PZC results of the photocatalysts.

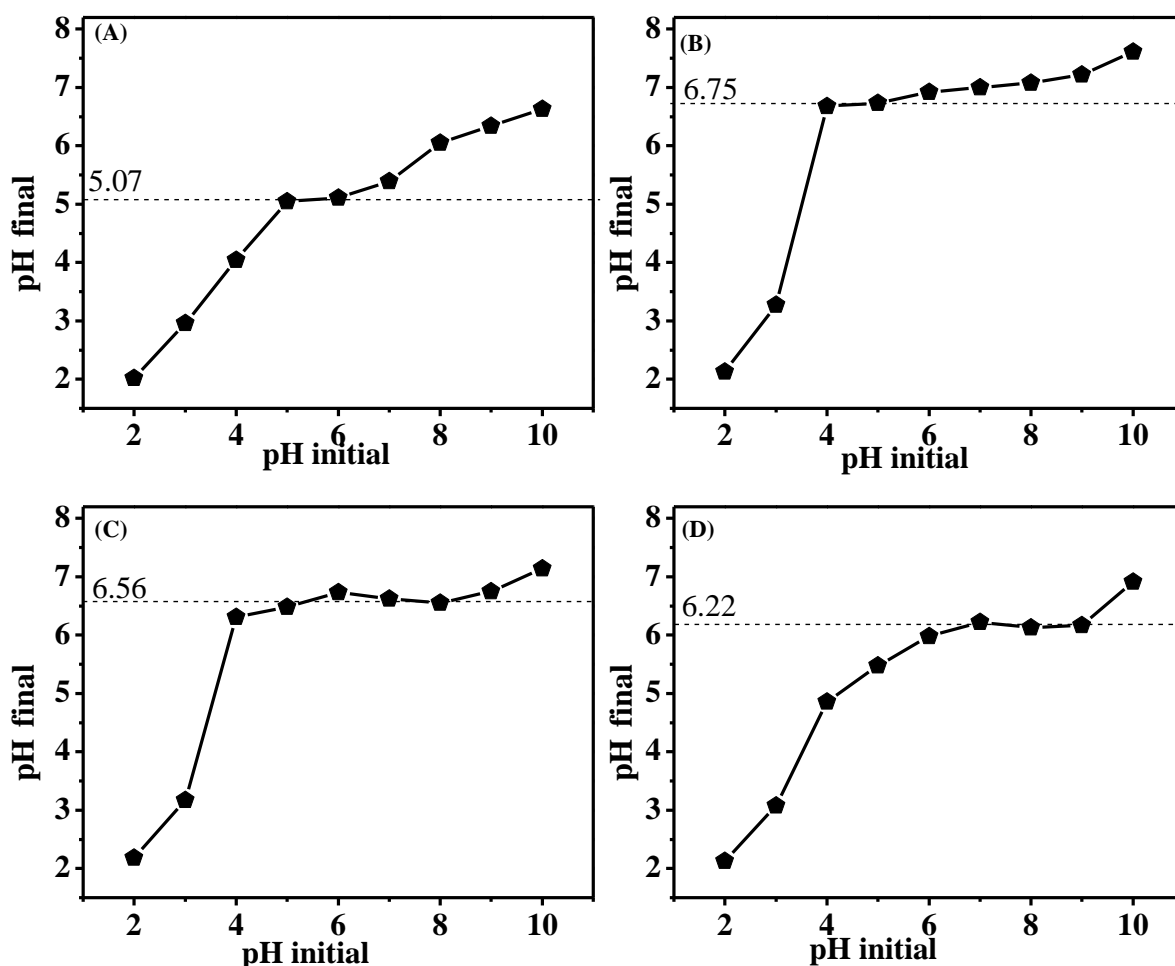


Fig. 8. The point of zero charge (PZC) of the photocatalysts. (A) TiO_2 , (B) 30 Ti/Fe, (C) 50 Ti/Fe and (D) 80 Ti/Fe

The PZC observed for the TiO_2 , 80, 50 and 30 Ti/Fe photocatalysts corresponds to 5.07, 6.22, 6.56 and 6.75, respectively. Tang and Cheng (2018) obtained a PZC value of 5.0 for TiO_2 ,

which is close to that found in this work [26]. As expected, the impregnation of TiO_2 in the iron oxide generated a shift in the PZC to lower values of pH.

Therefore, when the photocatalysts are in contact with methylene blue solution (pH \sim 6.4) the surface charges of TiO_2 and 80 Ti/Fe will be mostly positive, while 30 and 50 Ti/Fe will tend to be mostly negative, but all of them were very close a neutral surface.

Methylene blue is a cationic dye often used as a model molecule in degradation reactions due to its solubility in water and difficult degradation. The amine groups present in its molecular structure give the substance a basic characteristic [27 - 29].

Although the PZC values influence the adsorption of the dye from the materials, and the results indicate a repulsion of surface charges between the materials 80 Ti/Fe and TiO_2 , it is believed that the acidic characteristic of the TiO_2 surface favors an acid-base interaction [27, 30]. The acidic property of the surface of the photocatalysts combined with the basic characteristic of the methylene blue dye promotes this kind of interaction. Thus, high photocatalytic efficiency is expected.

3.2 Photocatalytic reactions

Figure 9 shows the results of photocatalytic reactions performed in the presence of UV-C (A) and solar (B) radiation.

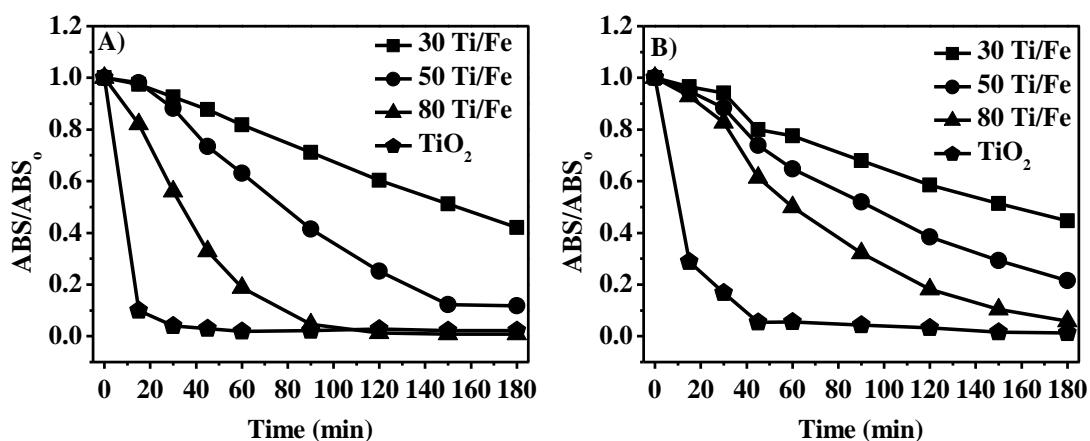


Fig. 9. Photodegradation kinetics of MB using TiO_2 P25, and 30, 50 and 80 Ti/Fe photocatalysts in the presence of UV-C (A) and solar (B) radiation.

The photocatalytic efficiency increased with the increase of TiO_2 content for the reactions carried out with UV-C and solar radiation. The magnetic photocatalysts showed

higher efficiency when UV-C radiation was used, where the composite 80 Ti/Fe discolored nearly 99% of MB within 90 minutes of reaction (Figure 9A). On the other hand, when sunlight was used, this same efficiency was obtained only within 180 minutes of reaction (Figure 9B). These results show that, although the magnetic photocatalysts have lower bandgap values than TiO₂ P25 and absorb radiation in the visible region, all composites showed better efficiency in the reactions performed with UV-C radiation. On the other hand, TiO₂ P25 presented similar efficiency in both radiations, which shows that, despite the lower intensity of UV-C radiation (1.270 mW.cm⁻²) in relation to the solar radiation (1.600 mW.cm⁻²), the high energy was enough to generate the e⁻/h⁺ pair.

The lower efficiency presented by the magnetic photocatalysts compared to TiO₂ P25 shows that the combination of the two semiconductors (TiO₂ and γ -Fe₂O₃) resulted in materials with lower bandgap values than pure TiO₂ P25, but with lower photocatalytic activity. This result is certainly related to the increase of recombination of the e⁻/h⁺ pair in the magnetic photocatalysts. According to Beydoun et al. (2002) and Gad-Allah et al. (2008), the combination of TiO₂ with Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃ results in less active materials due to the electronic interactions that occur between these two oxides [29, 30], which could certainly happen for the combination of titanium dioxide and maghemite.

Evaluating catalyst recovery and reuse capacity is essential in environmental and industrial processes, since waste formation (deactivated catalysts) can be reduced after treatment, avoiding interruptions of the industrial processes due to the exchange of catalysts. Thus, the recovery and photocatalytic activity of the magnetic photocatalysts were evaluated in reactions for MB discoloration in the presence of UV-C radiation (Figure 10).

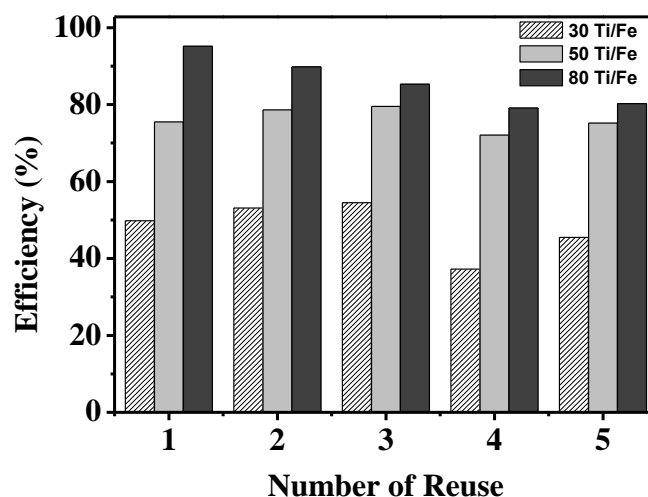


Fig. 10. Reuse reactions of photocatalysts using UV-C radiation (51 W), 180 min. of reaction, using 30 mg of photocatalysts, 200 mL of MB.

The reuse reactions show slight variations in the efficiency of dye discoloration (ca. 10%). The efficiency of the photocatalyst 80 Ti/Fe presented a small reduction with the reuse cycles. This effect may be occurring due to the leaching of TiO_2 particles from the magnetic support. In general, it can be affirmed that the materials prepared in this work are promising for environmental application, since they are easy to recover and present high photocatalytic efficiency within the first five cycles.

4 Conclusion

The synthesis of the photocatalysts (30, 50 and 80 Ti/Fe) could be confirmed by the characterizations, which showed that TiO_2 was supported on the surface of the iron oxide (Fe_2O_3). The combination of these two oxides increased the absorption of visible radiation as well as the magnet properties of the composites, fulfilling the main objective of this study.

The Ti/Fe composites show good efficiency when used in the degradation of Methylene Blue in solar and UV-C radiation. Although the increase in light absorption in the region visible by magnetic photocatalysts has been confirmed, the synthesized materials have not been shown to be more active in the presence of sunlight. This effect can be avoided by the addition of an inert and stable oxide such as silica, which would separate the two phases (titanium dioxide and iron oxide). Silica will certainly decrease the interaction between these two oxides, increasing the photocatalytic activity of the materials.

The magnetic property allowed the material to be easily recovered from the reaction medium after the photodegradation was finished, facilitating the reuse of the photocatalysts.

The reuse reactions proved to be efficient, indicating that these photocatalysts can also be considered eco friendly, since it is feasible to reuse, causing less damage to the environment, considering that there is no waste generation after the treatment and the activation of the semiconductor can be achieved by solar radiation.

Acknowledgements

The authors kindly thank the agencies CAPES, CNPq and FAPEMIG, as well as the Federal University of Lavras (UFLA) and the partner universities: the Federal University of Alfnas (UNIFAL-MG), the Federal University of Minas Gerais (UFMG) and the Federal University of Santa Catarina (UFSC).

References

1. Du, Yunchen, et al. "Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles supported on titanate nanotubes ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TNTs}$) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants." *Journal of hazardous materials* 308 (2016): 58-66.
2. Weon, Seunghyun, Jungwon Kim, and Wonyong Choi. "Dual-components modified TiO_2 with Pt and fluoride as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compound." *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018): 1-8.
3. Lima, Lucas VC, et al. "Synergism between n-type WO_3 and p-type $\delta\text{-FeOOH}$ semiconductors: high interfacial contacts and enhanced photocatalysis." *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015): 579-588.
4. Grabowska, Ewelina. "Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—a review." *Applied Catalysis B: Environmental* 186 (2016): 97-126.
5. Shih, Yu-Jen, et al. "Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe_2O_4 , M Co, Ni and Fe)-supported TiO_2 photocatalysts for decolorization of methylene blue." *Catalysis Communications* 72 (2015): 127-132.
6. Pang, Suh Cem, Sze Yun Kho, and Suk Fun Chin. "Fabrication of magnetite/silica/titania core-shell nanoparticles." *Journal of Nanomaterials* 2012 (2012): 125.
7. Rawal, Sher Bahadur, Ashok Kumar Chakraborty, and Wan-In Lee. "Heterojunction of FeOOH and TiO_2 for the formation of visible light photocatalyst." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 30.11 (2009): 2613-2616.
8. Kuvarega, Alex T., et al. "Polysulfone/N, Pd co-doped TiO_2 composite membranes for photocatalytic dye degradation." *Separation and Purification Technology* 191 (2018): 122-133.
9. Venieri, Danae, et al. "Inactivation of *Staphylococcus aureus* in water by means of solar photocatalysis using metal doped TiO_2 semiconductors." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92.1 (2017): 43-51.
10. Yu, Yang, et al. "UV and visible light photocatalytic activity of Au/TiO_2 nanoforests with Anatase/Rutile phase junctions and controlled Au locations." *Scientific reports* 7 (2017).
11. Wang, Jie, et al. "A $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ core-shell nanoparticle: Preparation and photocatalytic properties." *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 47.3 (2017): 396-400.

12. Zhou, Panpan, et al. "Studies on facile synthesis and properties of mesoporous CdS/TiO₂ composite for photocatalysis applications." *Journal of Alloys and Compounds* 692 (2017): 170-177.
13. Zielińska-Jurek, Anna, et al. "Preparation and characterization of Pt–N/TiO₂ photocatalysts and their efficiency in degradation of recalcitrant chemicals." *Separation and Purification Technology* 156 (2015): 369-378.
14. He, Minqiang, et al. "Magnetically separable γ -Fe₂O₃@ SiO₂@ Ce-doped TiO₂ core–shell nanocomposites: Fabrication and visible-light-driven photocatalytic activity." *Journal of Solid State Chemistry* 192 (2012): 139-143.
15. Liu, Jianjun, et al. "Visible light photodegradation of methylene blue by AgBr–TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄ magnetic photocatalysts." *Particuology* 11.6 (2013): 728-731.
16. Pereira, Márcio César, et al. "Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting." *Journal of Materials Chemistry* 21.28 (2011): 10280-10282.
17. Oliveira, Luiz CA, José D. Fabris, and Márcio C. Pereira. "Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review." *Quim Nova* 36 (2013): 123-130.
18. Chiou, Chyow-San, et al. "Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads." *Journal of hazardous materials* 137.2 (2006): 1123-1129.
19. Tran, Hai Nguyen, et al. "Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π – π interactions." *Process Safety and Environmental Protection* 107 (2017): 168-180.
20. Xin, Tiejun, et al. "A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄@TiO₂, core–shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts." *Applied Surface Science* 288 (2014): 51-59.
21. Sansiviero, Maria Terezinha C., and Dalva Lúcia A. de Faria. "Influence of thermal treatment on the photocatalyst nanocomposite ZnO/TiO₂." *Quim. Nova* 38 (2014): 55-59.
22. Feltrin, J., et al. "Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II&58; substratos, processos de deposição e tratamento térmico." *Cerâmica* 60.353 (2014): 1-9.
23. Bennett, Brionna L., Elijah C. Wyatt, and Clifton T. Harris. "Fabrication of Thickness-Controlled Hematite Thin Films via Electrophoretic Deposition and Subsequent Heat Treatment of Pyridine-Capped Maghemite Nanoparticles." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55.44 (2016): 11583-11588.

24. Chirita, M., et al. "Fe₂O₃-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications." *Chem. Bull* 54.68 (2009): 1-8.
25. Thommes, Matthias, et al. "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015): 1051-1069.
26. Tang, Zhong, and Tao Cheng. "Stability and aggregation of nanoscale titanium dioxide particle (nTiO₂): Effect of cation valence, humic acid, and clay colloids." *Chemosphere* 192 (2018): 51-58.
27. Ferraz, Nathália P., et al. "Hexagonal-Nb₂O₅/Anatase-TiO₂ mixtures and their applications in the removal of Methylene Blue dye under various conditions." *Materials Chemistry and Physics* 198 (2017): 331-340.
28. Itoh, Masayoshi, Hattori, Hideshi, and Tanabe, Kozo. "The acidic properties of TiO₂-SiO₂ and its catalytic activities for the amination of phenol, the hydration of ethylene and the isomerization of butene." *Journal of Catalysis* 35.2 (1974): 225-231.
29. Beydoun, Donia, et al. "Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 180.1 (2002): 193-200.
30. Gad-Allah, Tarek A., et al. "Preparation and characterization of magnetically separable photocatalyst (TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄): effect of carbon coating and calcination temperature." *Journal of hazardous materials* 154.1 (2008): 572-577.

ARTIGO II

Preparação de fotocatalisadores magnéticos de TiO₂ suportados em estrutura core-shell SiO₂@Fe₂O₃ e sua aplicação em descontaminação ambiental

Preparation of TiO₂ magnetic photocatalyst supported on a core-shell structure of SiO₂@Fe₂O₃ and their application in environmental decontamination

Artigo redigido conforme norma da revista Química Nova

Resumo

Fotocatalisadores magnéticos foram obtidos com diferentes teores de TiO_2 suportado na estrutura core-shell, $\text{SiO}_2@ \delta\text{-FeOOH}$, obtendo os materiais 30, 50 e 80 Ti/Si@Fe . As caracterizações realizadas por DSC e TG, mostraram que a ferroxita sofre desidroxilação entre 120 e 190 °C e indicam a formação de Fe_2O_3 . Os resultados obtidos por DRX confirmaram a conversão da ferroxita a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) durante o tratamento térmico realizado para suportar o TiO_2 P25 no compósito $\text{SiO}_2@ \delta\text{-FeOOH}$. A obtenção da sílica sobre a ferroxita foi confirmada pela análise de ATR na região do infravermelho. A formação estrutura core-shell pelas imagens de MET, exibindo partículas revestidas de maneira uniforme apresentando formas cilíndricas e alongadas. A eficiência na etapa de separação dos fotocatalisadores do meio aquoso foi avaliada pela cinética de sedimentação na presença de um campo magnético. Os resultados mostraram que os materiais preparados podem ser separados do meio aquoso de forma rápida e simples, devido a sua propriedade magnética. Os valores de *bandgap* obtidos para os fotocatalisadores magnéticos (1,85 – 2,84 eV) estão menores do que o do TiO_2 puro (3,2 eV), o que permite que estes absorvam radiação com comprimentos de onda maiores, na região do visível (abaixo de 630 nm). Esta redução no *bandgap* aumentou a eficiência fotocatalítica das amostras 30, 50 e 80 Ti/Si@Fe para a descoloração do corante azul de metileno, na presença de luz solar.

Palavras-Chave

Fotocatálise, Dióxido de titânio, Óxido de ferro, Separação Magnética, Core-Shell, Oxidação.

Abstract

Magnetic photocatalysts were obtained with different TiO₂ contents, supported on the core-shell structure, SiO₂@ δ -FeOOH, obtaining materials 30, 50 and 80 Ti/Si@Fe. As characterizations performed by DSC and TG, the δ -FeOOH was dehydroxylated between 120 and 190 ° C and indicate the formation of Fe₂O₃. The results obtained by XRD confirmed the conversion of δ -FeOOH to maghemite (γ -Fe₂O₃) and hematite (α -Fe₂O₃), in order to obtain the magnetic photocatalysts during the thermal treatment performed for SiO₂@ δ -FeOOH non-composite TiO₂ P25. The formation of silica on ferroxite was confirmed by the analysis of ATR in the infrared region and a core-shell structure by TEM images exhibiting uniformly coated particles exhibiting cylindrical and elongated shapes. The efficiency of separation of the photocatalysts from the aqueous medium was evaluated by the sedimentation kinetics in the presence of a magnetic field. The results showed that the prepared materials can be separated from the aqueous medium quickly and simply because of their magnetic property. The *bandgap* values obtained for the magnetic photocatalysts (1.85 - 2.84 eV) are lower than the pure TiO₂ (3.2 eV), which allows them to absorb radiation with larger wavelengths in the visible region (below 630 nm). This reduction is not available to increase the efficiency of the 30, 50 and 80 Ti/Si@Fe samples for a discoloration of the methylene blue dye in the presence of sunlight.

Keywords

Photocatalysis, Titanium Dioxide, Iron Oxide, Magnetic Separation, Core-Shell, Oxidation.

1 Introdução

O dióxido de titânio apresenta uma característica foto-oxidativa que foi descoberta por Fujishima e Honda na década de 70, e desde então muitos estudos vêm sendo realizados para explorar tal propriedade.^{1,2} Em 1983, Pruden e Ollis abordaram pela primeira vez esta propriedade para aplicação em descontaminação ambiental.³

A propriedade foto-oxidativa é proveniente da presença de uma energia de *bandgap* intermediária (própria de semicondutores) que possibilita a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Essa excitação ocorre com o fornecimento de uma energia mínima capaz de promover esse elétron e é própria de cada material.⁴

O processo fotocatalítico de qualquer semicondutor é dado em etapas que se inicia com a excitação eletrônica, após a excitação eletrônica é gerado então, uma vacância (h^+) na banda de valência e um elétron na banda de condução (e^-), com isso o semicondutor adsorve moléculas de água, oxigênio e espécies orgânicas que irão interagir com os portadores de carga, gerando espécies altamente reativas, como: superóxidos, radicais hidroxila e peróxido de hidrogênio. As espécies radicalares oxigenadas geradas promovem a propriedade foto-oxidativa de semicondutores, como o TiO_2 .⁵

Uma aplicação de descontaminação ambiental consistirá então, em degradar os contaminantes, esses serão oxidados a partir do contato entre o contaminante e as espécies radicalares geradas durante as etapas do processo fotocatalítico, promovendo a oxidação do contaminante em moléculas menores, por vezes menos tóxicas e até mesmo pode mineralizar esses contaminantes.⁵⁻⁷

Muitos semicondutores podem ser aplicados em processos fotocatalíticos além do dióxido de titânio (TiO_2) como: hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), óxido de zinco (ZnO), sulfeto de zinco (ZnS), sulfeto de cádmio (CdS) e o óxido de tungstênio (WO_3).^{8,9} Um semicondutor ideal deve ser química e biologicamente inerte, possuir alta resistência mecânica e térmica, ser abundante e acessível economicamente, possuir fácil manuseio, apresentar alto poder foto-oxidativo e absorver na região do visível.^{2,7} O TiO_2 é o mais estudado e abrange maior parte das propriedades descritas, exceto por absorver na região do visível, uma vez que este absorve apenas 5% do espectro solar.^{10,11}

Outra limitação deste material é a difícil recuperação do meio reacional, por apresentar dificuldade de sedimentar-se e partículas muito finas.¹¹

Objetivando sanar essas limitações há muitos relatos na literatura que sugerem potencializar a aplicação do TiO_2 em catálises ambientais, acoplando a este, outros semicondutores, metais e ametais que possuam um *bandgap* inferior ao do TiO_2 e favoreça a absorção deste no espectro solar.¹²⁻¹⁶ Uma segunda opção é aderir a este fotocatalisador uma fase magnética que possa favorecer a separação catalisador-efluente.¹⁴

Neste trabalho, foi utilizada uma estrutura do tipo core-shell de ferroxita, um oxidróxido magnético e sílica como suporte magnético para o TiO_2 . A estrutura do tipo core-shell foi obtida com o objetivo de evitar a interação entre o óxido de ferro e o TiO_2 o que poderia influenciar na atividade fotocatalítica negativamente.¹⁴ A sílica foi inserida devido sua estabilidade térmica, inércia química e principalmente para reduzir a interação entre os semicondutores. A finalidade do fotocatalisador Ti/Si@Fe é facilitar a recuperação do material do meio reacional e estender a absorção no espectro solar.

2 Experimental

Metodologia

Síntese dos Materiais

Síntese do núcleo magnético

A síntese da parte magnética (ferroxita, $\delta\text{-FeOOH}$) foi realizada baseando-se na metodologia empregada por Pereira et al. 2011.¹⁷ Utilizou-se 30 g $(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, como fonte de Ferro (II) dissolvido em 200 mL de água a 60 °C, em seguida 100 mL de NaOH, 5M, foram adicionados como agente precipitante e como agente oxidante foi empregado 20 mL de H_2O_2 50%. Essa mistura foi lavada com água e etanol, depois filtrada e seca em estufa a 60 °C.

Síntese $\text{SiO}_2@Fe$

O revestimento da ferroxita com sílica, para conseguir uma estrutura core-shell foi obtido de acordo com a metodologia de Deng et al. 2005.¹⁸ O procedimento compreende na mistura de 2 g do material magnético a 200 mL de água e etanol (1:4 v/v), acrescida de 5 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH , 28%). Após homogeneizar em ultrassom durante 1 hora, 5 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) foram adicionados na mistura e deixado sob agitação magnética por 12 horas. Após as 12 horas de agitação, a mistura foi lavada com água e etanol, depois filtrada e seca em estufa a 60 °C.

Síntese TiO₂/SiO₂@Fe

A obtenção dos fotocatalisadores magnéticos foi realizada pela metodologia de Chiou et al. 2006,¹⁹ na qual TiO₂ P25 (Evonik) foi adicionado em 2,2 mL de água destilada e 0,1 mL de acetilacetona, para entumecer as partículas de TiO₂. A esta mistura colocou-se 1 gota de Triton-X, para maior dispersão das partículas e por último adicionou-se o suporte magnético SiO₂@ δ -FeOOH. Em seguida a mistura resultante foi tratada termicamente à 350 °C por 30 minutos em atmosfera oxidante utilizando um forno tubular. As quantidades de TiO₂ e SiO₂@ δ -FeOOH foram alteradas para se obter diferentes teores de TiO₂ nos fotocatalisadores, e estes foram nomeados de 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe.

Caracterização

Os materiais foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (DSC-60A, FC60A, TA60WS Shimadzu) e por Análise Termogravimétrica (TG) (Shimadzu-DTG-60AH Simultâneos DTA-TG Apparatus) na presença de ar sintético, para investigar as mudanças de fase e a estabilidade térmica.

Para analisar as fases presentes nos materiais utilizou-se as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), método do pó (Rigaku, Ultima IV, CuK – 1.540051 Å, velocidade de scan – 4 min⁻¹ e variação angular – 10 a 80, 2 θ), avaliando as fases cristalinas presentes e a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR) (ATR VARIAN 660, Pike Technologies, 16 scans, 4 cm⁻¹ e resolução espectral da faixa de 400 – 4000 cm⁻¹) para avaliar a presença da sílica.

A confirmação da formação da estrutura do tipo core-shell SiO₂@ δ -FeOOH foi obtida através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (Tecnal-G200).

As propriedades magnéticas foram avaliadas pela técnica Vibrating Sample Magnetometry (VSM) (GMW Magnetic Systems, 3473-70 Electromagnet). Para avaliar a capacidade de separar os fotocatalisadores no meio reacional, foi realizado a cinética de sedimentação, esta foi analisada pela redução da turbidez da mistura de 10 mg de amostra com 10 mL de água utilizando-se um turbidímetro (Tecnal). O experimento foi realizado com a presença de um ímã posicionado logo abaixo do frasco contendo a mistura.

Fotodegradação do AM

As reações de fotodegradação foram realizadas utilizando um foto-reator de bancada com dimensões 55 x 40 x 50 cm e com o interior revestido com folhas espelhadas, empregando

radiação UV-C 51W, com lâmpadas de mercúrio de baixa pressão ($1,270 \text{ mW.cm}^{-2}$). Para as reações utilizou-se 30 mg de fotocatalisador em 200 mL de corante azul de metileno, 10 ppm. Antes de iniciar a reação com radiação, a mistura foi deixada no escuro durante uma hora, para obter um equilíbrio adsorção-dessorção. Em seguida a lâmpada UV-C foi ligada e retirou-se alíquotas em tempos pré-determinados e o fotocatalisador foi separado magneticamente ou por meio de centrifugação. A descoloração do sobrenadante foi acompanhada utilizando-se um espectrofotômetro UV-visível (*Genesys 10S UV-vis*). As reações sob radiação ($1,600 \text{ mW.cm}^{-2}$) solar foram realizadas em dias de céu claro (sem nuvens), entre os horários de 10 e 12 h na Universidade Federal de Lavras ($21^{\circ}14'23''\text{S}$ e $44^{\circ}59'59''\text{W}$ e altitude: 919 m). As demais condições experimentais foram as mesmas descritas para as reações sob radiação UV-C.

3 Resultados e Discussão

Para avaliar a estabilidade térmica dos materiais realizou-se a análise termogravimétrica (TG) e a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Figura 1).

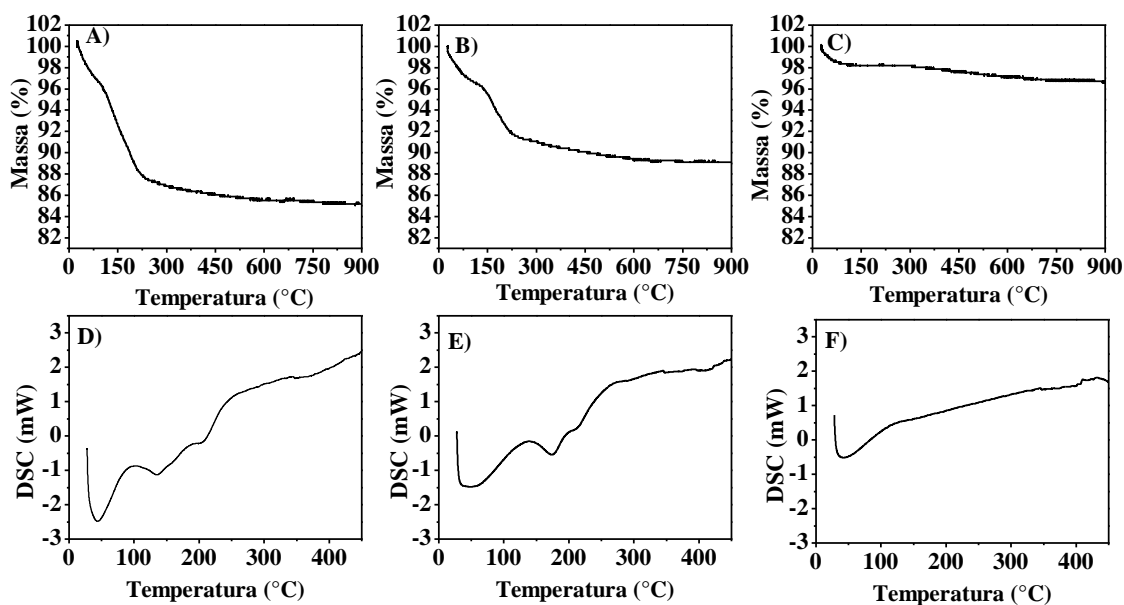
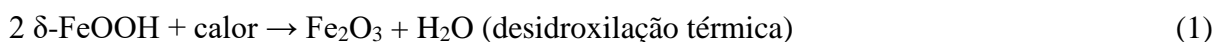


Figura 1 Curvas TG e DSC (ar sintético) obtidas para as amostras. Curvas TG (A) $\delta\text{-FeOOH}$ (B) $\text{SiO}_2@\delta\text{-FeOOH}$ e (C) 30Ti/Si@Fe . Curvas DSC (D) $\delta\text{-FeOOH}$, (E) $\text{SiO}_2@\delta\text{-FeOOH}$ e (F) 30Ti/Si@Fe

Pode-se observar nas curvas TGs das amostras δ -FeOOH e $\text{SiO}_2@ \delta$ -FeOOH três perdas de massa (Figura 1 (A) e (B)). O primeiro evento ocorre entre 28 e 80 °C é devido à desidratação, o segundo próximo à 120 °C, corresponde à desidroxilação da ferroxita formando Fe_2O_3 (Equação 1) e o terceiro evento, próximo a 210°C também acontece devido a perda de hidroxilas.²⁰



Nota-se que a segunda perda de massa observada para a ferroxita é de 10,03% (Figura 1 (A)), valor muito próximo ao teórico (10,14%), confirmando a desidroxilação.

Por outro lado, na curva TG do fotocatalisador 30 Ti/Si@Fe (Figura 1 (C)), nota-se somente uma perda de massa referente a desidratação da amostra. O segundo evento não foi observado, uma vez que, durante a etapa de impregnação do TiO_2 na superfície do compósito magnético, realizada a 350 °C, ocorre a desidroxilação da ferroxita. Com isso, o resultado indica que após a fase Fe_2O_3 formada (Equação 1) durante o tratamento térmico realizado para obtenção do fotocatalisador, esta fase não sofrerá variações de massa. Para os demais fotocatalisadores, 50 e 80 Ti/Si@Fe, observou-se o mesmo perfil das curvas DSC e TG.

É comum observar transformações de fases em óxidos e hidróxidos de ferro quando este é submetido a elevações de temperatura sob atmosfera oxidante. Observando as curvas DSC, nota-se que a ferroxita (Figura 1 (D)) sofre três eventos endotérmicos. O primeiro evento está associado a perda de água absorvida na superfície do material, este se inicia em 28 °C e finaliza próximo a 80 °C.

Segundo Cornell & Schwertmann, (2003) e Oliveira, Fabris & Pereira, (2013), os oxidróxidos de ferro sofrem transformação de fase em temperaturas inferiores a 200 °C, devido à desidroxilação.^{20, 21} Sendo assim, os outros dois eventos estão relacionados à perda de hidroxilas estruturais, que certamente ocorre em duas etapas (ca. 120 °C e 210 °C). Estes resultados confirmam o que foi observado nas curvas TGs das amostras.

A curva DSC (Figura 1 (F)) mostra que para o compósito de Ti/Si@Fe há apenas um evento e este é decorrente da evaporação da água absorvida na superfície dos materiais, assim como o analisado nas curvas TGs.

O material proveniente da desidroxilação pode ser confirmado através da técnica de Difração de Raios X (Figura 2).

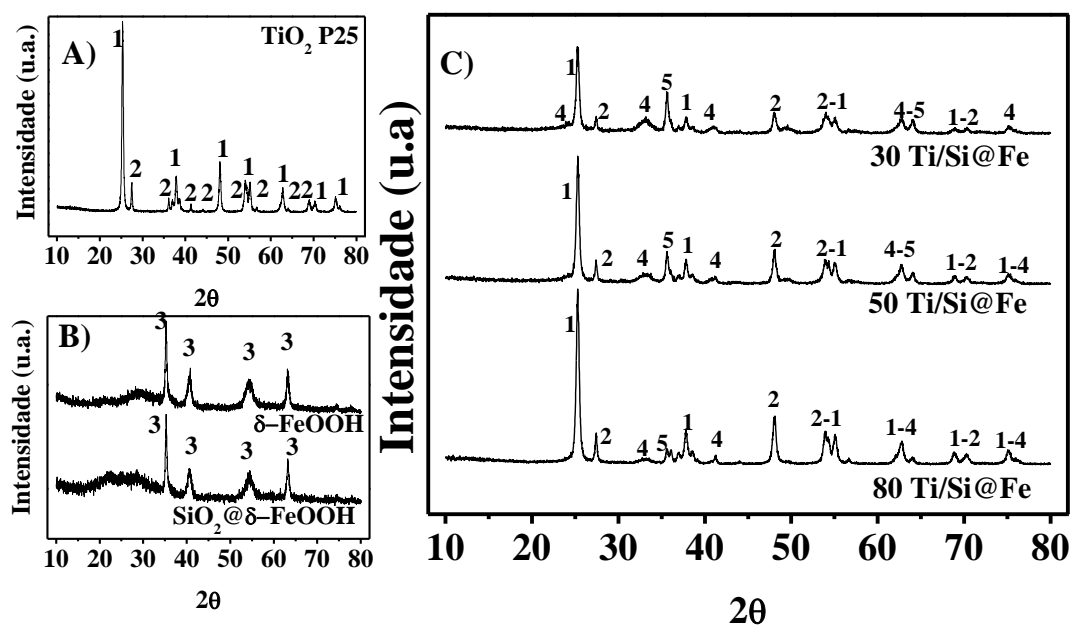


Figura 2 Difratomogramas obtidos para as amostras (A) TiO₂ P25, (B) δ-FeOOH e SiO₂@δ-FeOOH e (C) 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe, pelo método do pó (1 = anatásio, 2 = rutilo, 3 = ferroxita, 4 = maghemita e 5 = hematita).

O difratograma do TiO₂ P25 mostra a presença das fases anatase (1) e rutilo (2), onde esta última está presente em menores proporções (linhas de difração menos intensa), conforme observado em outros trabalhos da literatura.²² Os difratogramas das amostras, δ-FeOOH e SiO₂@δ-FeOOH, apresentam linhas de difração que confirmam a formação da ferroxita (3). Não é possível observar no difratograma do composto magnético, SiO₂@δ-FeOOH, a presença de linhas de difração da sílica, uma vez que a metodologia utilizada para sua obtenção forma o material amorfo.

Observa-se nos difratogramas dos fotocatalisadores magnéticos, linhas de difração das fases do TiO₂, o que indica a presença deste óxido nas amostras de Ti/Si@Fe. Nota-se também que a intensidade das linhas de difração das fases anatase e rutilo, aumentam com o teor de TiO₂ presente no fotocatalisador. Porém estes difratogramas não apresentam linhas de difração da ferroxita, mas por outro lado, nota-se linhas de difração das fases maghemita (γ-Fe₂O₃) (4) e hematita (α-Fe₂O₃) (5). Estes resultados confirmam o que foi observado nos resultados DSC e TG, que a ferroxita sofre desidroxilação quando tratada termicamente a temperaturas superiores à 120 °C.

A sílica é amorfa, portanto não apresenta um padrão de difração, sendo assim sua presença nas amostras foi confirmada por Reflexão Total Atenuada (ATR), na região do infravermelho (Figura 3).

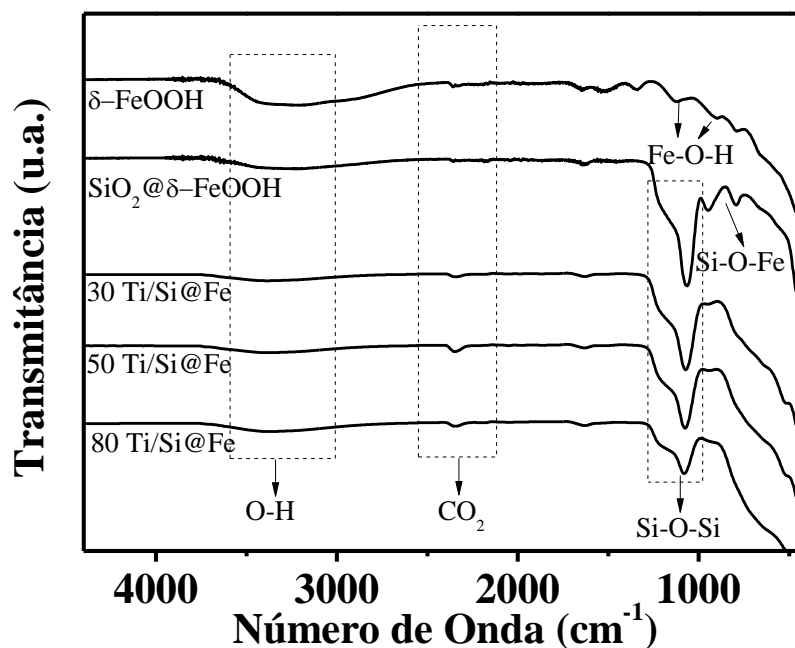


Figura 3 Espectros da região do infravermelho obtidos por ATR das amostras δ -FeOOH, $\text{SiO}_2@$ δ -FeOOH, 30 Ti/Si@Fe, 50 Ti/Si@Fe e 80 Ti/Si@Fe.

Na Figura 3, observa-se uma banda larga próximo a 3250 cm^{-1} que é associada às vibrações das ligações O-H das moléculas de água presente na superfície das amostras. Na região de 1096 e 908 cm^{-1} , observa-se bandas correspondentes às vibrações Fe-O-H, indicando a presença da ferroxita.²³

Próximo de 950 cm^{-1} , bandas fracas podem ser observadas referente à vibração de Si-O-Fe no composto $\text{SiO}_2@$ δ -FeOOH. Para a amostra de δ -FeOOH revestida com sílica e para os demais fotocatalisadores, Ti/Si@Fe, pode-se notar uma banda alongada referente à vibração de Si-O-Si (próximo a 1100 cm^{-1}).^{23,24} Esses espectros indicam a presença da sílica no composto $\text{SiO}_2@$ δ -FeOOH e nos fotocatalisadores magnéticos 30, 50 e 80 Ti/Si@Fe, e propõe um possível recobrimento das partículas de δ -FeOOH, uma vez que as bandas do óxido foram modificadas. Esta proposta é confirmada pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, MET (Figura 4).

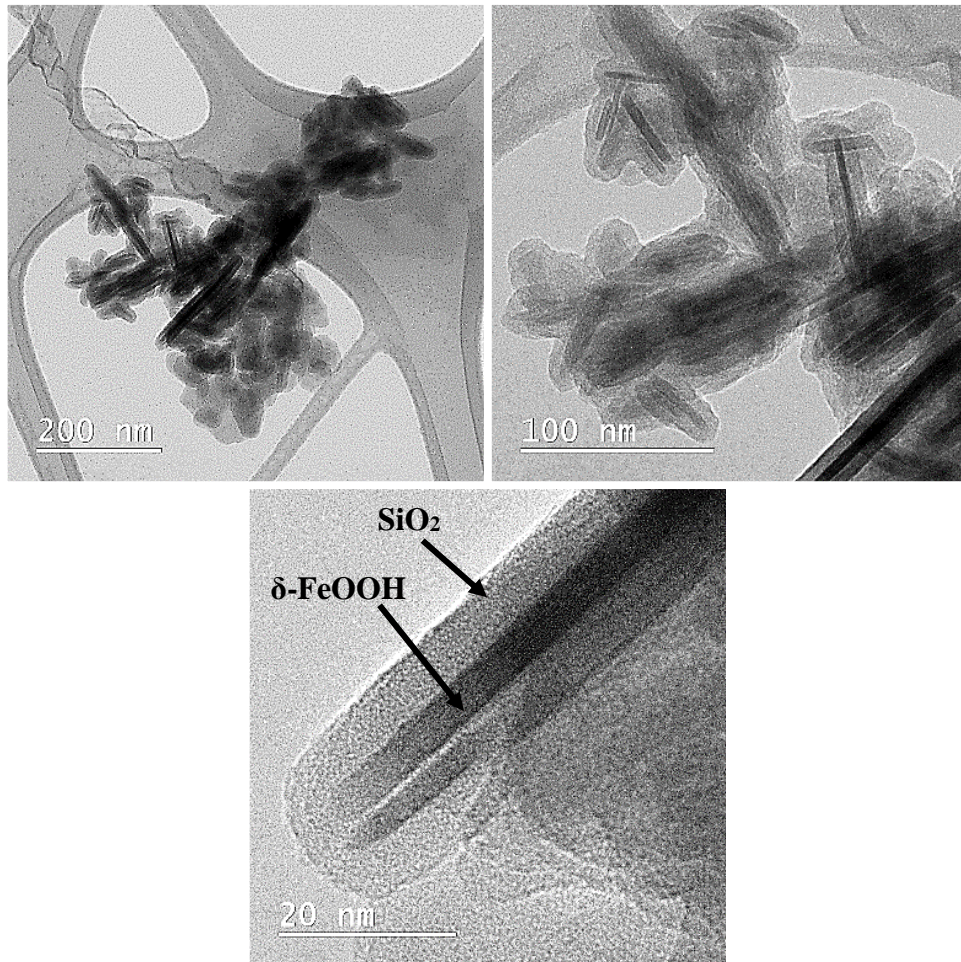


Figura 4 Imagens de MET da amostra $\text{SiO}_2@ \delta\text{-FeOOH}$

Nas imagens de MET (Figura 4) do compósito $\text{SiO}_2@ \delta\text{-FeOOH}$ nota-se a presença de partículas escuras com formas cilíndricas e alongadas, em sua maioria, revestidas por um sombreamento. Esta região mais escura é constituída pelas partículas de ferroxita que estão envolvidas pelo SiO_2 (sombreamento nas imagens), confirmando a formação da estrutura do tipo core-shell.

Para avaliar a influência na propriedade magnética dos materiais posterior ao recobrimento com a sílica e após o tratamento térmico sofrido para obtenção dos fotocatalisadores, utilizou-se a técnica de Vibrating Sample Magnetometer (VSM), Figura 5.

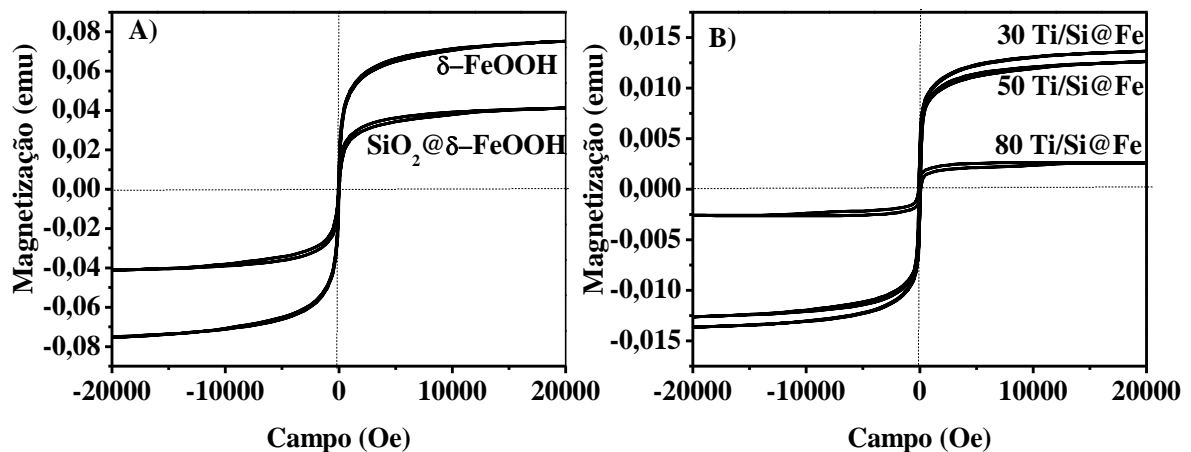


Figura 5 Histereses obtidas por VSM (A) δ -FeOOH e $\text{SiO}_2@ \delta$ -FeOOH e (B) 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe.

Nota-se na Figura 5 que após o revestimento do oxidróxido de ferro com a sílica houve uma redução de 50% da magnetização, passando de 0,08 emu (δ -FeOOH) para 0,04 emu ($\text{SiO}_2@ \delta$ -FeOOH) (Figura 5 (A)).

A magnetização diminui ainda mais com a incorporação do semiconductor não magnético, apresentando 0,014 emu, 0,012 emu e 0,003 emu para os materiais 30, 50 e 80 Ti/Si@Fe, respectivamente. Ou seja, todos os materiais apresentam características magnéticas, no entanto quanto maior o teor de TiO_2 suportado na estrutura core-shell menor a magnetização do material.

Outra forma de avaliar o magnetismo e a eficiência em recuperar os fotocatalisadores, é realizar a cinética de sedimentação (Figura 6).

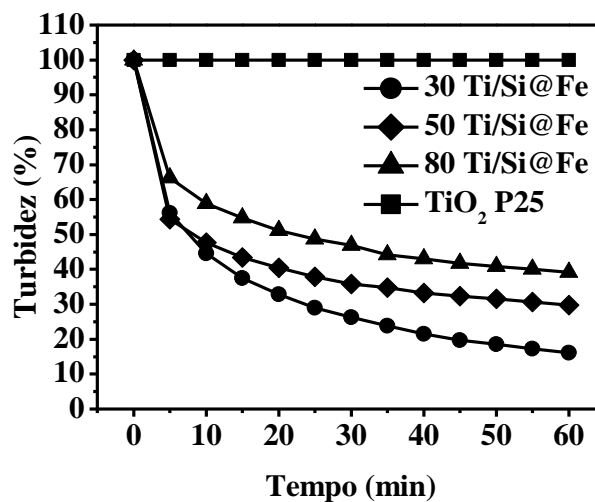


Figura 6 Cinética de Sedimentação dos materiais TiO_2 P25, 30 Ti/Si@Fe, 50 Ti/Si@Fe e 80 Ti/Si@Fe.

Nota-se claramente na Figura 6 que a turbidez da mistura TiO_2 e água praticamente não reduz, comprovando que as partículas deste óxido não são facilmente separadas e recuperadas após sua aplicação, o que limita sua utilização. Por outro lado, a turbidez das misturas contendo os fotocatalisadores magnéticos, reduz rapidamente quando se aplica um campo magnético (ca. 45% em 5 minutos). Nota-se que quanto maior a porcentagem de óxido de ferro presente nos fotocatalisadores, maior a redução da turbidez, ilustrando que as partículas podem ser recuperadas facilmente. Estes resultados estão em acordo com aqueles de VSM apresentados, em que os fotocatalisadores com maior teor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentam maior magnetismo, o que facilita sua separação quando um campo magnético é aplicado. Outro fator que certamente está influenciando na sedimentação destes materiais é o aumento na densidade e tamanho de partículas, uma vez que este tipo de material forma aglomerados de TiO_2 na superfície do suporte mais denso ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 4,87 \text{ g.cm}^{-3}$, $\text{TiO}_2 = 3,50 \text{ g.cm}^{-3}$).^{25, 26}

A Figura 7 apresenta a análise de Reflectância difusa obtida na região do UV-vis dos materiais.

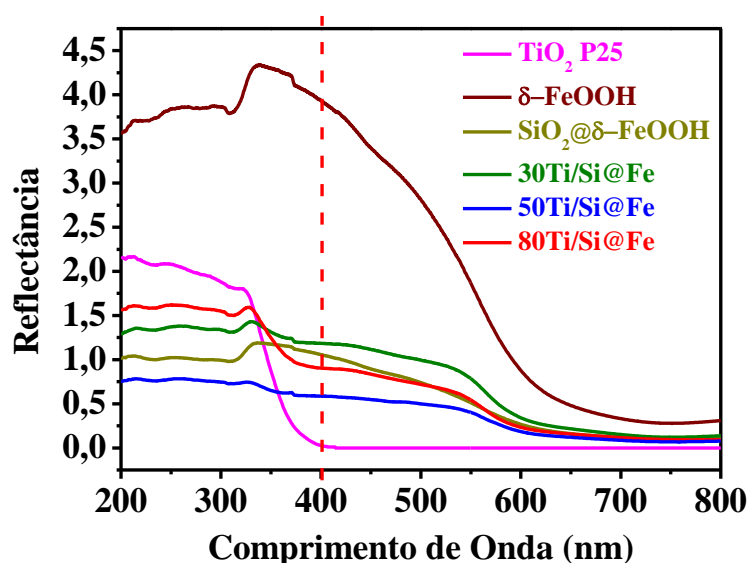


Figura 7 Espectros de Reflectância Difusa UV-vis dos materiais TiO_2 P25, $\delta\text{-FeOOH}$ e $\text{SiO}_2@ \delta\text{-FeOOH}$ e (B) 30Ti/Si@Fe , 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe .

A Figura 7 mostra que o TiO_2 absorve somente radiação na região do ultravioleta, apresentando alta absorção abaixo de 350 nm. Por outro lado, os fotocatalisadores chegam a absorver a radiação em comprimentos de onda próximos à 630 nm. Este deslocamento da absorção para comprimentos de onda menos energéticos, indica que estes materiais podem apresentar alta eficiência fotocatalítica na presença de radiação solar (região do visível).

Utilizando os dados da Figura 7, os valores de *bandgap* dos materiais foram calculados pela metodologia de Kubelka-Munk e TaucTabela 1.¹⁷

A Tabela 1 apresenta os valores de *bandgap* obtidos para os materiais.

Tabela 1 Valores de *Bandgap* dos materiais TiO₂ P25, δ -FeOOH e SiO₂@ δ -FeOOH e (B) 30Ti/Si@Fe, 50Ti/Si@Fe e 80Ti/Si@Fe.

Materiais	<i>Bandgap</i> (eV)
TiO ₂ P25	3,11
δ -FeOOH	2,00
SiO ₂ @ δ -FeOOH	2,04
30Ti/Si@Fe	1,85
50Ti/Si@Fe	2,74
80Ti/Si@Fe	2,84

Pode-se observar na Tabela 1 que o *bandgap* dos fotocatalisadores magnéticos estão menores do que o TiO₂ puro. Esta redução certamente ocorreu devido à combinação do TiO₂ com suporte magnético que possui valor igual a 2,04 eV. Nota-se também que os valores dos *bandgaps* dos fotocatalisadores magnéticos aumentam com o teor de TiO₂ suportado. Estes valores podem alterar fortemente a eficiência fotocatalítica destes materiais na presença de luz visível.

A avaliação da atividade fotocatalítica desses materiais foi testada em degradação do Azul de Metileno, uma vez que, a geração de radicais permite a oxidação de compostos orgânicos. O corante Azul de Metileno foi utilizado como contaminante modelo para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais estudados. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos nas reações fotocatalíticas realizadas na presença de radiação UV-C (lâmpada de Hg de baixa pressão) e solar.

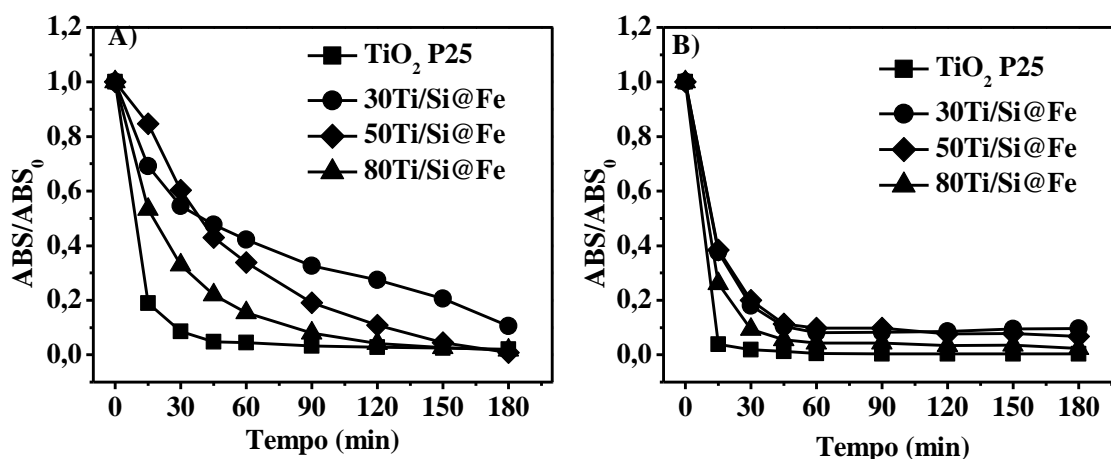


Figura 8 Fotodegradação de 200 mL de AM 10 ppm, utilizando 10 mg de cada material (pH 6, 25°C) (A) Radiação UV-C, 51 W ($1,270 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) e (B) Radiação Solar ($1,600 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Pela Figura 8, pode-se observar que ao final de 180 minutos de reação chega a ser removido mais de 80% da cor do corante. Para a reação na presença da radiação solar, nota-se que em quinze minutos de reação a absorvância do material é reduzida em sua maior parte, uma vez que a radiação solar ($1,600 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) se mostra mais intensa que a radiação UV-C ($1,270 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) do foto-reator. Era esperado que os materiais híbridos também apresentassem maior eficiência em luz solar devido ao aumento na capacidade de absorção da luz observada pelos espectros de reflectância difusa. Este aumento na atividade dos fotocatalisadores magnéticos estão relacionados com os menores valores de *bandgap*, o que permitiu maior excitação eletrônica e geração do par elétron/vacante na presença da radiação com comprimento de onda na região do visível.

4 Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a obtenção de fotocatalisadores magnéticos com TiO₂ P25 suportado no compósito SiO₂@ δ -FeOOH, resultou materiais magnéticos com valores de *bandgap* menores do que o do TiO₂ P25 e com alta atividade fotocatalítica. Os resultados de DRX, TG e DSC mostraram que durante o tratamento térmico realizado para impregnar o TiO₂ no suporte magnético, a fase ferroxita, δ -FeOOH, sofreu desidroxilação, formando as fases maghemita (γ -Fe₂O₃) e hematita (α -Fe₂O₃). As imagens obtidas por MET mostram que as partículas de ferroxita estão revestidas pelo SiO₂, formando o compósito SiO₂@ δ -FeOOH com configuração core-shell. Os resultados das reações de descoloração do corante azul de metileno pelos fotocatalisadores, mostraram que os mesmos

possuem maior eficiência na presença de luz solar do que com radiação UV (lâmpada de Hg baixa pressão). Estes resultados estão relacionados com a redução do *bandgap* dos fotocatalisadores, os quais também apresentaram propriedades magnéticas, o que permitiu a rápida separação do meio reacional quando um campo magnético foi aplicado.

Agradecimentos

Nós gostaríamos de agradecer primeiramente a Universidade Federal de Lavras, onde esta pesquisa foi desenvolvida, as Universidades parceiras que tiveram fundamental importância nas análises de caracterizações, Universidade Federal de Minas Gerais e Universidade Federal de Alfenas e as empresas de fomento que ajudaram a desenvolver este trabalho graças as verbas ofertadas para os programas institucionais, à CAPES, CNPq e a FAPEMIG.

Referências

1. Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2016). A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *42*, 2-14.
2. Grabowska, E. (2016). Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *186*, 97-126.
3. Yargeau, V., & Metcalfe, C. D. (2017). Photocatalytic Degradation of Contaminants with Titanium Dioxide: A 40-Year Retrospective on the Paper by John Carey and Colleagues Published in BECT. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, *98*(2), 147-148.
4. Feltrin, J., Sartor, M. N., Jr, A. D. N., Bernardin, A. M., Hotza, D., & Labrincha, J. A. (2014). Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico. *Cerâmica*, *60*, 1-9.
5. Lugo-Vega, C. S., Serrano-Rosales, B., & de Lasa, H. (2016). Energy efficiency limits in Photo-CREC-Air photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, *156*, 77-88.
6. Du, Y., Ma, W., Liu, P., Zou, B., & Ma, J. (2016). Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. *Journal of hazardous materials*, *308*, 58-66.
7. Weon, S., Kim, J., & Choi, W. (2018). Dual-components modified TiO₂ with Pt and fluoride as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compound. *Applied Catalysis B: Environmental*, *220*, 1-8.
8. Patil, S. S., Tamboli, M. S., Deonikar, V. G., Umarji, G. G., Ambekar, J. D., Kulkarni, M. V., ... & Patil, D. R. (2015). Magnetically separable Ag₃PO₄/NiFe₂O₄ composites with enhanced photocatalytic activity. *Dalton Transactions*, *44*(47), 20426-20434.
9. Phaltane, S. A., Vanalakar, S. A., Bhat, T. S., Patil, P. S., Sartale, S. D., & Kadam, L. D. (2017). Photocatalytic degradation of methylene blue by hydrothermally synthesized CZTS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *28*(11), 8186-8191.

10. Pang, S. C., Kho, S. Y., & Chin, S. F. (2012). Fabrication of magnetite/silica/titania core-shell nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 125.
11. Shih, Y. J., Su, C. C., Chen, C. W., & Dong, C. D. (2015). Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe₂O₄, M Co, Ni and Fe)-supported TiO₂ photocatalysts for decolorization of methylene blue. *Catalysis Communications*, 72, 127-132.
12. Ren, X. N., Hu, Z. Y., Jin, J., Wu, L., Wang, C., Liu, J., ... & Su, B. L. (2017). Cocatalyzing Pt/PtO phase-junction nanodots on hierarchically porous TiO₂ for highly enhanced photocatalytic hydrogen production. *ACS applied materials & interfaces*, 9(35), 29687-29698.
13. Yu, Y., Wen, W., Qian, X. Y., Liu, J. B., & Wu, J. M. (2017). UV and visible light photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanoforests with Anatase/Rutile phase junctions and controlled Au locations. *Scientific reports*, 7, 41253.
14. Wang, J., Peng, L., Cao, F., Su, B., & Shi, H. (2017). A Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ core-shell nanoparticle: Preparation and photocatalytic properties. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47(3), 396-400.
15. Zhou, P., Le, Z., Xie, Y., Fang, J., & Xu, J. (2017). Studies on facile synthesis and properties of mesoporous CdS/TiO₂ composite for photocatalysis applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 170-177.
16. Zielińska-Jurek, A., Wysocka, I., Janczarek, M., Stampor, W., & Hupka, J. (2015). Preparation and characterization of Pt-N/TiO₂ photocatalysts and their efficiency in degradation of recalcitrant chemicals. *Separation and Purification Technology*, 156, 369-378.
17. Pereira, M. C., Garcia, E. M., da Silva, A. C., Lorençon, E., Ardisson, J. D., Murad, E., ... & Rocha, M. V. J. (2011). Nanostructured δ-FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry*, 21(28), 10280-10282.
18. Deng, Y. H., Wang, C. C., Hu, J. H., Yang, W. L., & Fu, S. K. (2005). Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 262(1-3), 87-93.
19. Chiou, C. S., Shie, J. L., Chang, C. Y., Liu, C. C., & Chang, C. T. (2006). Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 1123-1129.
20. Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.

21. Oliveira, L. C., Fabris, J. D., & Pereira, M. C. (2013). Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. *Química Nova*, 36(1), 123-130.
22. Liu, S., Sun, H., Liu, S., & Wang, S. (2013). Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 214, 298-303.
23. Corrêa, S., Lacerda, L. C., Pires, M. D. S., Rocha, M. V., Nogueira, F. G., da Silva, A. C., ... & Ramalho, T. C. (2016). Synthesis, structural characterization, and thermal properties of the poly (methylmethacrylate)/ δ -FeOOH hybrid material: an experimental and theoretical study. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 7.
24. Girginova, P. I., Daniel-da-Silva, A. L., Lopes, C. B., Figueira, P., Otero, M., Amaral, V. S., ... & Trindade, T. (2010). Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water. *Journal of colloid and interface science*, 345(2), 234-240.
25. Teja, A. S., & Koh, P. Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 55(1-2), 22-45.
26. Valente, J. P. S., Araújo, A. B., Bozano, D. F., Padilha, P. M., & Florentino, A. O. (2005). Synthesis and textural characterization of CeO_2/TiO_2 obtained by sol-gel process: photocatalysis of model compound potassium hydrogenphthalate. *Eclética Química*, 30(4), 7-1.

