



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

**Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell
 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini
modificado**

Alex de Meireles Neris

João Pessoa – PB

Agosto de 2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado

Alex de Meireles Neris*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Iêda Maria Garcia dos Santos

* Bolsista CAPES

João Pessoa – PB

Agosto de 2014

N446a Neris, Alex de Meireles.

Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado / Alex de Meireles Neris. - João Pessoa, 2014.

85f. : il.

Orientadora: Iêda Maria Garcia dos Santos

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Core@Shell. 3. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$.
4. Fotocatalisador. 5. Magnetismo.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

“Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado”

Dissertação de Mestrado de Alex de Meireles Neri aprovada pela banca examinadora em 01 de agosto de 2014:

“Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado”

Dissertação de Mestrado de Alex de Meireles Neri aprovada pela banca examinadora em 01 de agosto de 2014:

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente

Profa. Dra. Fabiana Villela da Mota
Examinadora

Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

João Pessoa - PB

Agosto de 2014

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todos os benefícios e oportunidades concedidas.

A minha família por todo apoio e amor ofertado.

Aos órgãos de fomento Capes/CNPq pelo suporte financeiro.

A Nanum Tecnológica por disponibilizar o reagente magnético para esse trabalho.

Ao professor Wido Herwig do Departamento de Física da UFPR, pelas análises de XPS.

A minha orientadora e professora Dra Iêda Maria Garcia dos Santos por todo ensino, direção e apoio desde os projetos de iniciação científica.

Ao professor Dr Antônio Gouveia de Souza pelo espaço cedido no laboratório para o desenvolvimento desse projeto.

Aos professores que compõem o grupo de pesquisa do Lacom, em especial, Ary Maia, José Rodrigues e Maria Gardênia.

A Ana Rita Ferreira pelo apoio e companhia durante a conclusão e escrita desse trabalho, contribuindo para que esses dias se tornassem mais tranquilos e felizes.

Aos membros do grupo de fotocatalise do Lacom (Arnayra, João Jarllys, Juliana, Kleber, Laís, Luzia, Márcia, Suelen, Thiago Marinho), pelas contribuições com os testes catalíticos realizados.

Aos atuais e antigos membros do Lacom, em especial, Abraão, Adervando, Alline Souza, Ana Flávia, Anderson Reis, Anderson Alcântara, André Menezes, Andrea Suame, Carlos Christiano, Fátima, Dalva, Denise, Diego, Francisco, Gibran, Graycyele, Guilherme, Herbert, Líbia, Lúcia, Jacqueline Moraes, Jefferson Maul, Jozilda, Mariana Brito, Mary Cristina, Pedro Henrique, Raquel e Saloana.

A todos que compõem o Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB.

Aos professores da banca examinadora, pelas contribuições.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram com o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xii
Resumo	xiii
Abstract.....	xiv
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivos específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Dióxido de titânio (TiO ₂)	18
3.1.1. Síntese do TiO ₂	20
3.2. Sistema core@shell.....	21
3.3. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	24
3.3.1. Fotocatálise	25
3.3.2. TiO ₂ aplicado em fotocatálise.....	28
3.3.3. Sistema core@shell aplicado em fotocatálise	29
4. METODOLOGIA	31
4.1. Materiais utilizados.....	31
4.2. Síntese dos fotocatalisadores	32
4.2.1. Síntese do TiO ₂	33
4.2.2. Síntese do sistema <i>core@shell</i> CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂	34
4.2.3. Técnicas de caracterização	35
4.2.3.1. Difração de raios – X (DRX)	35
4.2.3.2. Espectroscopia de fóton-elétron de raios-X (XPS)	37
4.2.3.3. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	37
4.2.3.5. Análise de área superficial com método de BET	38
4.2.3.6. Análise térmica (TG/DTA)	39
4.2.3.7. Ponto de carga zero (PCZ)	39
4.3. Teste fotocatalítico.....	40
4.3.1. Corante	40
4.3.2. Irradiação UVC.....	40

4.3.3.	Irradiação de luz solar.....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1.	Síntese e caracterização do TiO_2	43
5.1.1.	Teste fotocatalítico	49
5.1.1.1.	Irradiação UVC	49
5.1.1.2.	Irradiação com luz solar	53
5.2.	Sistema core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$	55
5.2.1.	Caracterização do CoFe_2O_4 nanoparticulado.	55
5.2.2.	Síntese e caracterização do sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$	58
5.2.3.	Teste fotocatalítico	69
6.	CONCLUSÕES	74
7.	REFERÊNCIAS	75

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas para o TiO_2 nas fases Anatase (A), Rutilo (B) e Bruquita (C). ^[23]	19
Figura 2. Esquema de reação do método Pechini. ^[29]	20
Figura 3. Publicações com sistema core-shell nos últimos 18 anos.	22
Figura 4. Diferentes tipos de sistema core@shell: (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada; (d) múltiplas camadas concêntricas e (e) pequeno e móvel núcleo envolvido por concha/camada parcialmente vazia. ^[45]	23
Figura 5. Fluxograma da síntese da resina polimérica de titânio.	32
Figura 6. Fluxograma para obtenção do dióxido de titânio.	33
Figura 7. Fluxograma para obtenção do sistema core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$.	34
Figura 8. Formação do sistema core@shell.	35
Figura 9. Ilustração do reator para os ensaios de fotocatalise.	41
Figura 10. Ensaio fotocatalítico com irradiação de luz solar. (a) início, (b) e (c) após 2h. Em (c), I – TiO_2 calcinado a 700 °C; II – $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ com 90 % de titânio e calcinado a 500 °C; III – Solução do corante.	42
Figura 11. Difrátogramas de raios-X das amostras de TiO_2 sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação. Legenda: A – anatase; R – rutilo.	43
Figura 12. Variação das fases cristalinas do TiO_2 com a elevação da temperatura.	46
Figura 13. Espectro de infravermelho das amostras de TiO_2 .	47
Figura 14. Cálculo do <i>band gap</i> para as amostra de TiO_2 em diferentes temperaturas de calcinação.	48
Figura 15. Espectro de XPS para a amostra TiO_2 calcinada a 700 °C.	49

Figura 16. Espectros de UV-Vis das soluções após o teste fotocatalítico com seus respectivos fotocatalisadores.	50
Figura 17. Comportamento da solução após ensaio fotocatalítico de 2, 4 e 6 horas de irradiação UVC em contato com o fotocatalisador TiO_2 700 °C.....	52
Figura 18. Descoloração com a aplicação do TiO_2 700 °C como fotocatalisador em diferentes tempos de irradiação UVC.....	52
Figura 19. Comportamento da solução de corante após ensaio fotocatalítico com 4 h de irradiação UVC empregando os fotocatalisadores TiO_2 700 °C e TiO_2 -P25.....	53
Figura 20. Comportamento da solução após o teste fotocatalítico com irradiação solar.	54
Figura 21. Análise termogravimétrica e termodiferencial da ferrita de cobalto nanoparticulada (CoFe_2O_4).....	56
Figura 22. Espectro de infravermelho da ferrita de cobalto pura e calcinada.	57
Figura 23. Análise do PCZ da ferrita de cobalto.	57
Figura 24. Variação da cor das amostras com a elevação da concentração de titânio no sistema <i>core@shell</i>	59
Figura 25. Difrátogramas dos materiais sintetizados com diferentes concentrações de dióxido de titânio.	59
Figura 26. Difrátogramas das amostras submetidas a diferentes condições de temperatura e atmosfera: ar atmosférico (a) e pré-calcinação em atmosfera saturada em O_2 (b).	61
Figura 27. Comportamento da cristalinidade relativa com a variação da temperatura e atmosfera de calcinação para o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90%.....	62
Figura 28. Comparação dos difratogramas das amostras TiO_2 700°C e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90% calcinada a 500 e 550°C em ar atmosférico.	63

Figura 29. Difrátogramas dos materiais sintetizados com o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90% calcinado a 500 °C por 4 e 8 h.....	64
Figura 30. Espectro de infravermelho das amostras sintetizadas com o sistema <i>core@shell</i>	65
Figura 31. Absorções na região UV-Vis e band gap para as amostras sintetizadas com o sistema <i>core@shell</i> . (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ [10 a 95 %] 700°C e (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90 % [400 a 650 °C].....	66
Figura 32. Espectro de XPS para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ calcinada a 500 °C.....	68
Figura 33. Sobreposição dos picos referente ao Ti_{2p} dos espectros de XPS.	68
Figura 34. Comportamento da solução do corante após teste catalítico em diferentes tempos de irradiação com luz UV, e em contato com o fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90% calcinado a 500 °C.....	70
Figura 35. Comportamento das bandas de absorção da solução de corante após irradiação com luz solar em contato com diferentes fotocatalisadores.	72
Figura 36. Atração magnética da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 80 % 700 °C.	73

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados cristalográficos das fases rutilo, anatase e bruquita. ^[26]	19
Tabela 2. Potencial de oxidação padrão de alguns agentes oxidantes. ^[62]	26
Tabela 3. Reagentes empregados para as sínteses dos materiais.....	31
Tabela 4. Equipamentos utilizados na síntese dos materiais.	31
Tabela 5. Informações sobre o corante RNL.	40
Tabela 6. Valores obtidos do cálculo do tamanho do cristalito.	44
Tabela 7. Dados do cálculo da cristalinidade relativa para as amostras de TiO ₂ sintetizadas em diferentes temperaturas.	45
Tabela 8. Resultados do teste fotocatalítico com 4h de exposição à luz UVC.....	51
Tabela 9. Dados da análise de área superficial da ferrita de cobalto e do material sintetizado com sistema core@shell.....	64
Tabela 10. Dados do teste fotocatalítico para as amostras sintetizadas com o sistema CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ em variadas concentrações de titânio e temperatura fixa de 700 °C....	69
Tabela 11. Dados do teste fotocatalítico das amostras sintetizadas com 90% de titânio e submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.	70
Tabela 12. Dados do teste fotocatalítico com amostras submetidas a maior tempo de calcinação.	71

Lista de Abreviaturas e Símbolos

BC: Banda de condução;

BV: Banda de valência;

cm⁻¹: Centímetros recíprocos;

CONAMA: Conselho nacional do meio ambiente;

Core@Shell: Núcleo@casca ou núcleo@camada;

e⁻: Elétron fotogerado;

eV: Eletron-voltz;

FWHM: do ingles “Full Width at Half Maximum” (largura a meia altura);

h⁺: Buraco fotogerado;

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards;

min: minutos;

POA: Processo Oxidativo Avançado;

RNL: Remazol Amarelo Ouro;

RPM: rotações por minuto;

UVC: Ultravioleta C;

Resumo

Titulo: Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado.

Autor: Alex de Meireles Neris

Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos

A necessidade do controle de efluentes têxteis devido à contaminação de águas fluviais tem levado órgãos como o CONAMA a regulamentar e exigir um processo de tratamento mais eficiente. Dentre os métodos de tratamento estudados, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm demonstrado grande eficiência, como na fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores, sendo o TiO_2 um dos mais empregados. A combinação deste material com outros tem sido estudada com o objetivo de melhorar a atividade e/ou performance do mesmo. Para isso vários sistemas têm sido utilizados, dentre eles o core@shell, que consiste na completa cobertura de um material por outro. Neste trabalho o $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ foi sintetizado pelo método Pechini modificado, com a adição do CoFe_2O_4 nanoparticulado à uma resina polimérica de titânio, sendo obtido um material magnético, o qual foi caracterizado por difração de raios X (DRX), espectroscopia infravermelho (IV), espectroscopia na região ultravioleta e visível (UV-Vis), análise de área superficial específica pelo método de BET. Os materiais foram testados na fotodegradação de um corante azo. O TiO_2 puro calcinado a 700 °C, apresentou mistura de fases anatase / rutilo com proporção 77 / 23 %, sendo a temperatura de calcinação que levou à maior atividade fotocatalítica na descoloração da solução de amarelo ouro remazol (RNL). Foi obtida 81 % de redução da cor da solução em 6 h de exposição a luz UV e 94 % após 2 h com irradiação de luz solar. Com o sistema core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ sintetizado com 90 % de TiO_2 foi obtida uma mistura de 92 % de anatase e 8 % de rutilo, para uma temperatura de calcinação de 500 °C. Este material levou a 76 % de descoloração em 16 h de exposição à luz UV com as mesmas condições utilizadas para o teste com o TiO_2 puro.

Palavras chave: Core@Shell, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, Fotocatalisador, Magnetismo.

Abstract

Title: Photocatalytic activity of TiO_2 and core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ system obtained by the modified Pechini method.

Author: Alex de Meireles Neris

Advisers: Iêda Maria Garcia dos Santos.

The need to control textile effluents due to contamination of rivers has led CONAMA to regulate and require a more efficient treatment process. Among the methods of treatment, heterogeneous catalysis stands out due to its high efficiency. The most used photocatalyst is TiO_2 . The combination of this material with other ones has been employed to improve its activity and/or its performance. Several systems have been tested, including the core-shell that constitutes a complete coverage of one material by another. In this work, $\text{TiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ was synthesized by the modified-Pechini method with the addition of CoFe_2O_4 nanoparticles into the polymeric resin containing titanium. A magnetic material was obtained, which was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), ultraviolet - visible spectroscopy (UV-Vis), specific surface area by the BET method. The materials were applied in the photodiscoloration of an azo dye. The pure TiO_2 calcined at 700 °C showed a mixture of phases anatase / rutile in the proportions 77/23%, which was the calcination temperature which led to the highest photocatalytic activity in the discoloration of the solution yellow gold remazol (RNL). A discoloration of 81% in color of the solution was attained after 6 h of exposure to UV light, while 94% was reached after 2 h of irradiation with sunlight. With the core@shell system $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ synthesized with 90 % of TiO_2 , a mixture of anatase and rutile of 92 : 8% was obtained for a calcination temperature of 500 °C. This material showed 76% discoloration after 16 h of exposure to UV light under the same conditions used for the test with pure TiO_2 .

Keyword: Core@Shell, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, Photocatalyst, Magnetism.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da indústria têxtil, acompanhado por uma maior demanda por seus produtos, tem elevado o consumo de corantes, estimulando a procura de novos compostos coloridos, naturais ou sintéticos, para esses fins. Mais de 60 % dos corantes utilizados na indústria têxtil apresentam grupo azo em suas diferentes estruturas e formulas moleculares ^[1]. O descontrole dos efluentes gerados nesse meio de produção, com despejos inadequados em águas fluviais, tem causado sérios danos ambientais. Além de muitos desses corantes serem tóxicos, eles formam uma camada colorida nessas águas, dificultando a passagem da luz solar até as plantas aquáticas submersas, dificultando o processo de fotossíntese e, conseqüentemente, reduzindo a concentração de oxigênio dissolvido nessas águas, atingindo também a fauna existente nesses locais. Com o objetivo de controlar esse problema, órgãos legisladores como o CONAMA (Conselho nacional do meio ambiente), têm exigido dos responsáveis o tratamento dos efluentes gerados. Na literatura, inúmeros processos para o tratamento de efluentes têxteis são apresentados, tais como os processos biológicos ^[2-6], sistemas de sorção ^[7,8], precipitação química, oxidação química, adsorção ^[9] e os Processos Oxidativos Avançados (POA) com a fotocatalise. ^[10-11]

A fotocatalise heterogênea é um dos ramos de pesquisa com grande destaque para essa aplicação. Por meio dos processos oxidativos avançados são formadas espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxilas, capazes de degradar as moléculas do corante, proporcionando a descoloração de soluções com a utilização de um fotocatalisador e exposição à luz. Os materiais semicondutores possuem essa característica, promovendo elétrons para a banda de condução ao serem excitados a partir da incidência de radiação eletromagnética.

O dióxido de titânio é um dos semicondutores mais utilizados devido a propriedades como alta reatividade fotoquímica, estabilidade em sistemas aquosos e baixa toxicidade ambiental. ^[12-18] O TiO₂ possui três formas de cristalização, sendo elas as fases anatase, rutilo e broquita. A fase anatase possui conformação tetragonal, dispõe de maior atividade catalítica que está relacionada com sua alta mobilidade eletrônica e valor de *gap* na região do ultravioleta. ^[14] Com a mesma conformação estrutural, a fase

rutilo possui a célula unitária mais densa e compacta, com inúmeras aplicações em pigmento cerâmico.

O método Pechini modificado pode ser uma das formas de síntese do TiO_2 . Esse método consiste na formação de um complexo metálico proveniente da ligação de três moléculas de ácido cítrico com o íon metálico oriundo de um sal precursor, posteriormente esse é interligado por um poliálcool acrescentado (etilenoglicol), formando uma cadeia polimérica, obtendo um material sólido após calcinações. Uma das vantagens de utilização desse método para a síntese do dióxido de titânio é a possibilidade de encontrar um material puro em diferentes formas de cristalização, tendo em vista que a transição de fases, de anatase para rutilo, ocorre normalmente no intervalo de 500 a 800 °C, dependendo das condições utilizadas^[19,20].

Além dos óxidos, outros materiais que proporcionam combinações de propriedades têm sido amplamente estudados, dentre eles estão os sistemas dopados, suportados e core@shell. Este último consiste na formação de um composto misto nanoparticulado, sendo um material completamente coberto ou encapsulado por outro, dando origem ao sistema “núcleo@camada”. Uma das possíveis combinações para com esse sistema é a junção de materiais que apresentam atividade catalítica com outros que possuem considerável área superficial e/ou propriedade magnética.

Neste trabalho, estudos foram realizados em relação à influência das fases anatase e rutilo na atividade fotocatalise do TiO_2 . Com o objetivo de facilitar a remoção desse material do meio catalítico, o sistema core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ também foi sintetizado, utilizando o método Pechini modificado, observando a permanência da propriedade magnética em variadas concentrações de dióxido de titânio depositado, além da atividade fotocatalítica desse material.

2. OBJETIVOS

Sintetizar um fotocatalisador com o sistema core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ que possibilite a sua remoção do meio catalítico com magnetismo.

2.1. Objetivos específicos

- Verificar a influência da temperatura de calcinação na transição de fase anatase e rutilo do TiO_2 , obtido pelo método Pechini modificado;
- Investigar a influência dessas fases e da mistura delas na atividade fotocatalítica do TiO_2 ;
- Sintetizar o sistema core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ com o método Pechini modificado;
- Avaliar qualitativamente a propriedade magnética do sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ com o aumento da concentração de TiO_2 ;
- Investigar a formação do sistema core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$;
- Avaliar a influência das condições de síntese do sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ na sua eficiência fotocatalítica;
- Realizar um estudo comparativo dos fotocatalisadores sintetizados com o TiO_2 P25 – Degussa;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para o presente trabalho foi realizado um levantamento bibliográfico em relação às pesquisas científicas existentes relacionadas ao estudo das fases cristalinas e obtenção do dióxido de titânio, dos materiais sintetizados com o sistema core@shell e a aplicação desses materiais como fotocatalisadores. Cerca de 120436 trabalhos foram publicados com o tema TiO_2 , aproximadamente 165548 artigos discutem sobre o sistema core@shell, 9208 trabalhos relacionam os dois temas, ou seja, utilizam o dióxido de titânio em sistema core@shell sendo que 1737 deles possuem aplicação em fotocatalise, segundo os dados disponibilizados nas ferramentas de busca do ScienceDirect até 11 de junho de 2014.

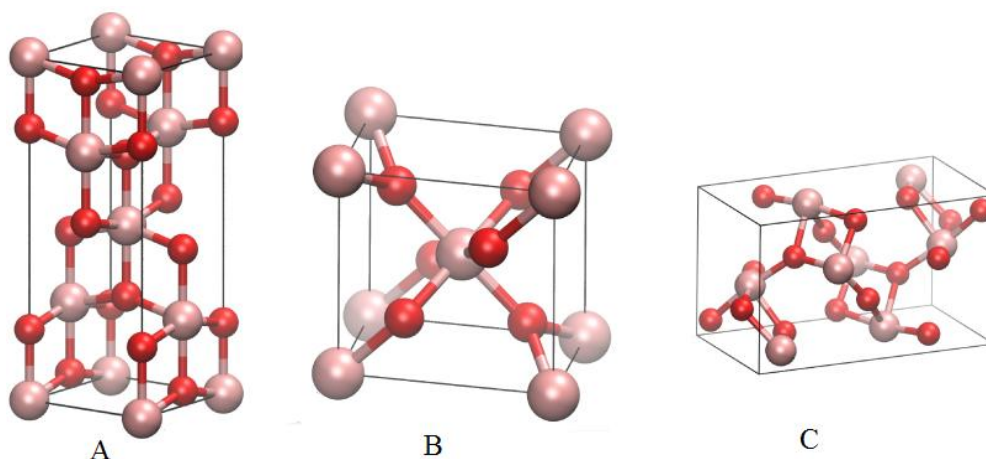
3.1. Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um óxido com *gap* de energia na região do ultravioleta, apresentando grande versatilidade, com inúmeras aplicações geralmente baseadas nas propriedades elétricas e óticas existente nesse material semicondutor. Os defeitos intrínsecos existentes nessas estruturas, relacionados às vacâncias de oxigênio, contribuem para as propriedades fotoelétricas e fotoquímicas presentes.^[21] A boa resistência mecânica e baixa toxicidade em seres humanos são outros benefícios desse material tornando possível a sua utilização em ampla área de aplicação como próteses ósseas, pigmentos, células solares para a produção de hidrogênio e fotocatalisadores no tratamento de efluentes contaminados.^[22] Apresentando propriedades consistentes com um grande número de aplicações, o TiO_2 tem recebido muita atenção da comunidade científica, a qual tem estudado novos métodos de síntese buscando novas formas de aplicação.

As mais conhecidas formas de cristalização do dióxido de titânio são as fases anatase, rutilo e bruquita (Figura 1).^[23] O rutilo possui a forma termodinamicamente mais estável em altas temperaturas e mais facilmente encontrada na natureza. As outras fases citadas são obtidas em temperaturas mais baixas, além de condições específicas de pressão para a formação da bruquita. A fase anatase é a mais estável em escala nanométrica e muito explorada com diversas aplicações em nanotecnologia, recebendo maior atenção no presente trabalho. A transição irreversível das fases anatase para rutilo ocorre com a elevação da temperatura. Esse ponto de transição pode variar devido à

influência de vários fatores como a quantidade de defeitos estruturais, tamanho de partícula, pressão e atmosfera de calcinação. A estrutura do TiO_2 é constituída por íons de Ti^{4+} no centro de um octaedro formado por seis íons O^{2-} . Os íons óxido (O^{2-}) e titânio (Ti^{4+}) que constituem os cristais de anatase e rutilo têm raios iônicos de 0,066 e 0,146 Å, respectivamente. Cada átomo de oxigênio tem três titânios vizinhos, pertencendo a três octaedros diferentes. As estruturas do rutilo e da anatase diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio, de forma que a simetria local nos sítios de titânio são D_{2h} para o rutilo e D_{2d} para a anatase. Ambas as formas cristalinas possuem simetria tetragonal, no entanto, a célula unitária da anatase contém quatro *clusters* de TiO_6 com maiores espaços entre os octaedros, enquanto no rutilo existem dois clusters por célula unitária. Com isso, a estrutura da anatase é mais alongada e possui maior volume que a célula unitária do rutilo, a qual é mais densa e compacta. [21,24,25]

Figura 1. Estruturas para o TiO_2 nas fases Anatase (A), Rutilo (B) e Bruquita (C).^[23]



Alguns dados em relação à densidade e cristalinidade são descritos na Tabela 1, sendo observada a diferença, principalmente, no parâmetro de rede c e, consequentemente, no empacotamento e densidade das estruturas.^[26]

Tabela 1. Dados cristalográficos das fases rutilo, anatase e bruquita.^[26]

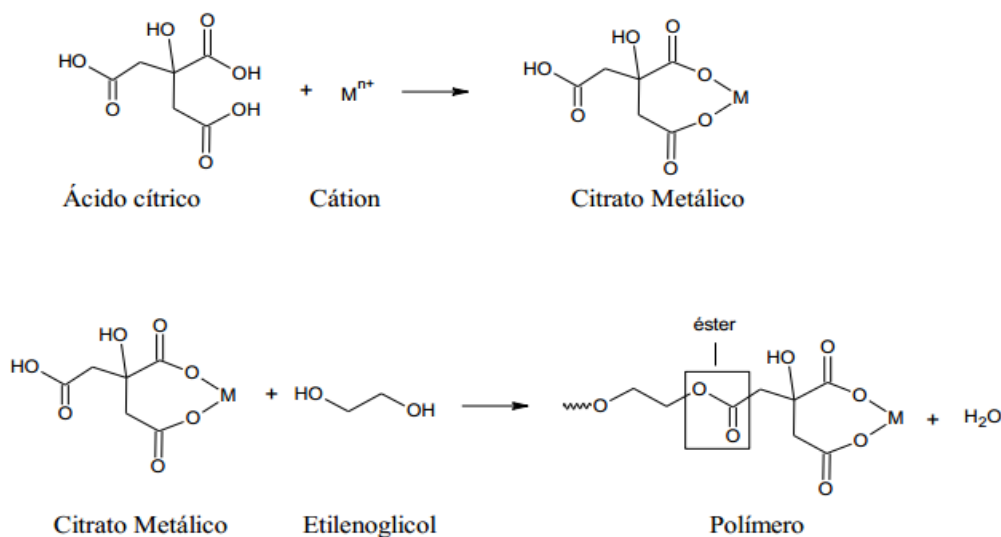
Estrutura cristalina	Simetria	Grupo de espaço	Parâmetros de rede (Å)			Densidade (g/cm^3)
			a	b	c	
Rutilo	Tetragonal	$P4_2/mnm - D_{4h}^{14}$	4,5937	4,5937	2,9581	4,240
Anatase	Tetragonal	$I4_1/amd - D_{4h}^{19}$	3,7842	3,7842	9,5146	3,830
Bruquita	Ortorrômbica	$Pbca - D_{2h}^{15}$	9,16	5,43	5,13	4,120

3.1.1. Síntese do TiO_2

O dióxido de titânio pode ser obtido com diferentes estruturas e morfologias de acordo com a metodologia e condições de síntese adotadas, visando a obtenção de produtos com propriedades diferentes, que são exigidas para determinadas aplicações. Alguns métodos que se destacam na literatura são o hidrotermal, solvotermal, eletrodeposição, deposição de vapor, hidrotermal de micro-ondas e sol-gel.^[27] Para o presente trabalho foi utilizado o método Pechini modificado, que se trata de uma ramificação do método sol-gel, diferenciado pela obtenção do produto sólido e não um fluido ou colóide.

O método Pechini,^[28] também conhecido como método dos precursores poliméricos, consiste na quelação dos metais com ácido cítrico, originando o citrato do metal empregado. Seguindo com essa metodologia, é realizada uma polimerização do citrato formado a partir da adição de um di-álcool, sendo utilizado o etileno glicol. Tendo em vista que se trata de uma reação endotérmica, é necessário aquecimento ($\approx 90^\circ\text{C}$) para facilitar esse processo de polimerização. Essa metodologia é esquematizada na Figura 2.

Figura 2. Esquema de reação do método Pechini.^[29]



Se comparado às reações no estado sólido, algumas vantagens são encontradas para o método Pechini, como a maior interação entre os reagentes, obtenção de produtos com maior pureza e a possibilidade de utilizar temperaturas de processamento mais

baixas. No entanto, esse método possui algumas limitações no controle do tamanho de partículas e morfologia dos materiais sintetizados. A principal causa dessa limitação está relacionada à forma de posicionamento dos cátions, os quais são presos na resina polimérica, proporcionando um crescimento desordenado das partículas.^[30] Também é necessário controlar a quantidade de matéria orgânica, para reduzir a reação de combustão e ter um melhor domínio da temperatura calcinação.

Na literatura grande parte dos trabalhos que envolvem o método Pechini e o TiO_2 são direcionados à formação de óxidos de metais combinados, materiais dopados e suportados,^[31-38] porém utilizam a mesma metodologia do presente trabalho para a formação da resina polimérica de titânio.

Graça et al. (2012)^[39] sintetizaram nanocristais de TiO_2 com o método Pechini, empregando diferentes temperaturas de calcinação com o objetivo de estudar as propriedades óticas e dielétricas com a transição de fases anatase e rutilo. Ribeiro et al. (2013)^[40] utilizaram três diferentes razões molares ácido cítrico/cátion metálico para a síntese do TiO_2 com o método Pechini, empregando as razões 2:1, 3:1 e 4:1. A resina polimérica formada foi carbonizada a 400 °C durante 1 h; após desaglomeração, o material resultante foi calcinado a 500 °C por 1 h em taxa de 10 °C/min. As caracterizações indicaram que as amostras com razão molar 3:1 e 4:1 continham as duas fases, anatase e rutilo, enquanto que a amostra com razão molar 2:1 apresentou apenas a fase anatase. Vásquez et al. (2013)^[41] relataram uma modificação do método Pechini para a síntese do sistema $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (sendo que $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$ ou Mn e $0 \leq x \leq 0,1$), tornando o meio mais ácido com a adição de pequena quantidade de ácido clorídrico para forçar a obtenção da fase rutilo. Após carbonização da resina polimérica formada, o pó resultante foi pré-calcinado a 350 °C por 30 h para eliminação dos resíduos orgânicos. Para obter uma completa transição da fase anatase para rutilo, as amostras foram tratadas a 650 °C por 15 h.

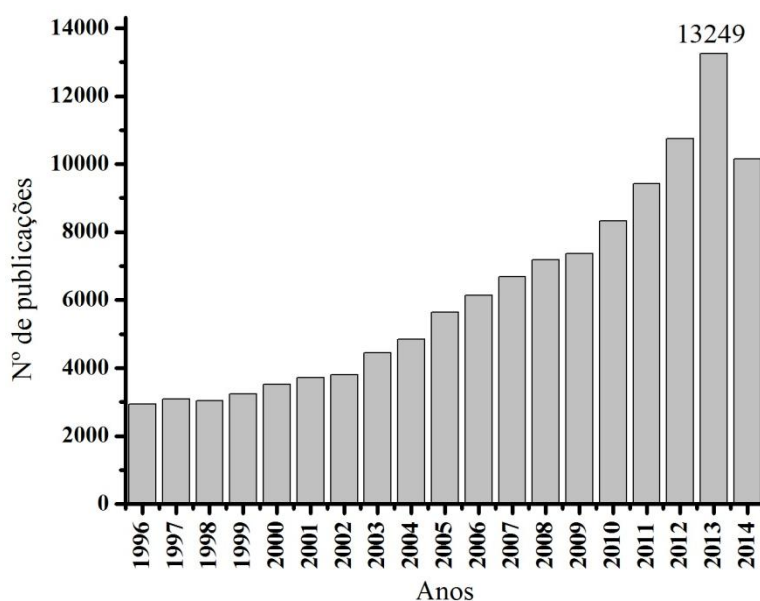
3.2. Sistema core@shell

Inicialmente, as nanopartículas individuais foram estudadas por apresentarem melhores propriedades quando comparadas as macropartículas. Posteriormente, pesquisadores descobriram que semicondutores heterogêneos compostos por multicamadas apresentam melhor eficiência do que suas partículas individuais correspondentes, apresentando em alguns casos novas propriedades.^[42-45] Mais

recentemente, durante o início da década de 90, pesquisadores sintetizaram nanopartículas concêntricas de semicondutores em multicamadas, com o objetivo de melhorar as propriedades já encontradas. Para esses materiais foi adotado posteriormente a nomenclatura “core/shell”. Desde então um crescente número de pesquisas com esses materiais tem surgido, como demonstra a Figura 3 com os dados retirados, em junho de 2014, do site Science Direct, utilizando “core/shell” como palavra chave.

Em geral, as nanopartículas simples possuem apenas um único material. O sistema core@shell consiste em uma partícula composta por dois ou mais materiais, formando uma estrutura interna (núcleo) envolvida por uma camada de outro material (casca), proporcionando uma diversidade de combinações incluindo compostos inorgânicos e orgânicos. O posicionamento dos materiais nesse sistema (núcleo ou casca) depende da aplicação desejada. A interação das cargas na interface entre o núcleo e a camada, ou entre as camadas, podem ser fundamentais para a formação desse sistema.

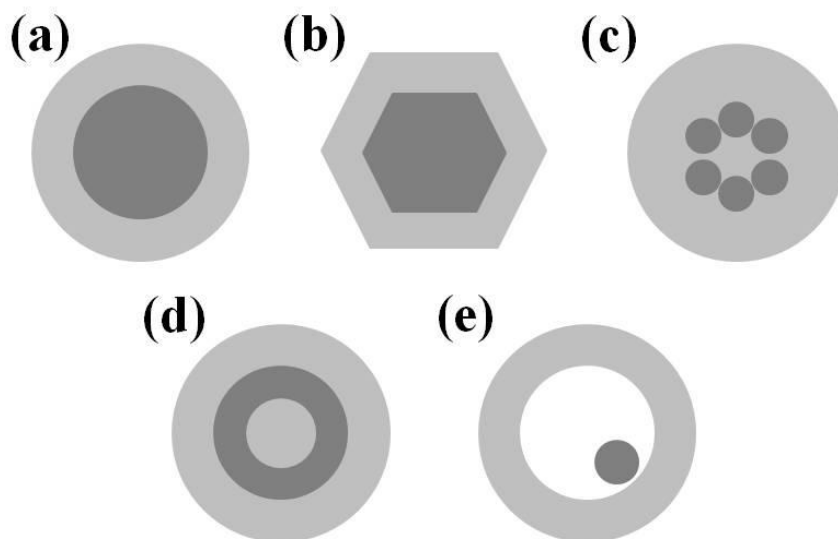
Figura 3. Publicações com sistema core-shell nos últimos 18 anos.



Ao menos cinco tipos diferentes de sistemas core@shell são descritos na literatura, como mostra a Figura 4. As mais comuns são as nanopartículas esféricas concêntricas (Figura 4a), em que um núcleo formado por uma partícula esférica simples está completa e uniformemente revestido por outro material. A Figura 4b representa os materiais com sistema core@shell que possuem formas não esféricas. A Figura 4c

representa os sistemas em que muitas partículas pequenas compõem o núcleo sendo revestida com a mesma camada. A formação de um sistema com mais de uma camada e diferentes materiais, denominadas também de nanoconchas concêntricas, são exemplificadas na Figura 4d. Com o sistema core@shell também é possível sintetizar partículas compostas por núcleo móvel e uma camada/concha uniforme parcialmente vazia (oca), o que pode ser derivado de partículas que possuem a forma representada na Figura d, removendo a camada intermediária, sendo exemplificada na Figura 4e.^[45]

Figura 4. Diferentes tipos de sistema core@shell: (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada; (d) múltiplas camadas concêntricas e (e) pequeno e móvel núcleo envolvido por concha/camada parcialmente vazia.^[45]



Se tratando do sistema core@shell de compostos inorgânicos, alguns estudos utilizam diferentes formas de síntese, se destacando os métodos sol-gel^[46] e solvotermal.^[47,48]

Beydoun et al. (2000) relataram a síntese de nanopartículas do TiO_2 revestidas em magnetita (Fe_3O_4) utilizando o método sol-gel através da hidrólise do butóxido de titânio na presença de nanopartículas de magnetita dispersas, resultando na deposição do TiO_2 na superfície das partículas de magnetita, sendo obtido o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ com propriedade magnética.^[46] Outro trabalho descreve a síntese do sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, formando inicialmente microesferas de Fe_3O_4 através do método de redução solvotérmico, sendo posteriormente incorporados em conchas de sílica

utilizando um método de Stöber modificado. Finalmente, condições hidrotermais foram utilizadas para precipitar o butóxido de titânio (IV) sobre as microesferas formadas.^[47] Além de alguns trabalhos que descrevem a síntese desse mesmo material ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$) com o método solvothermal.^[48] Alguns outros aplicam uma segunda etapa com o método sol-gel.^[49]

De acordo com a pesquisa ilustrada na Figura 3, cerca de 211 trabalhos foram registrados envolvendo o sistema core-shell e o método Pechini. Grande parte dos trabalhos apresentam algum tipo de modificação da síntese tradicional (Pechini), geralmente por adicionar partículas do core sólido à resina polimérica do material que irá compor a camada externa (shell). Kim et al. (2014), em uma das mais recentes publicações, sintetizaram Mo/TiN com sistema core-shell, adicionando TiN sobre a resina polimérica de molibdênio, utilizando o molibdato de amônio como precursor, seguindo com etapas de calcinação.^[50] Alguns desses trabalhos têm o objetivo de aperfeiçoar as propriedades luminescentes dos materiais, como no caso de Barreto et al. (2011) que sintetizaram o sistema $\text{SiO}_2@(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})\text{:Lu}_2\text{O}_3$ com uma modificação do método Pechini, utilizando uma solução de água/etanol em pH entre 7-11, sendo estudados dois diferentes precursores, cloreto e nitrato, resultando em diferentes morfologias. Porém, em ambos os casos foram observados mesmo tamanho do cristalito (5 nm) e luminescência em regiões idênticas, verde e vermelha com excitações a 514 e 633 nm, respectivamente.^[51] Com o objetivo de também melhorar o desempenho fotocatalítico do TiO_2 , Mourão et al. (2010) sintetizaram o $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ utilizando o método dos precursores poliméricos. Foi preparada, inicialmente, a ferrita de cobalto em finas partículas sólidas, em seguida adicionadas à resina polimérica de titânio, a qual foi calcinada obtendo o material misto solidificado.^[52]

3.3. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

O aumento da produção na indústria têxtil tem elevado o consumo de diversos tipos de corantes, dentre eles encontram-se os que apresentam grupos cromóforos azo, caracterizados pela ligação $-\text{N}=\text{N}-$ ligados a sistemas aromáticos, cuja classe pertence à maior parte dos corantes reativos.^[53] Estes corantes sintéticos lançados num curso d'água em direção aos rios, mesmo em quantidades muito pequenas e sem tratamentos prévios eficientes, são capazes de colorir parcialmente um manancial. Como resultado, a

luz solar deixa de atingir as plantas aquáticas, o que impede que elas promovam a fotossíntese e se reproduzam adequadamente. Como consequência, os peixes têm a oferta de alimentos e oxigênio reduzida.^[54] Mesmo os corantes reativos que não são considerados tóxicos, podem sofrer uma degradação biológica parcial, fazendo com que as moléculas resultantes se liguem a outras, levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais.^[55] Dessa forma, o impacto ambiental causado por esses despejos inadequados chega a proporções alarmantes, afetando também a população com o comprometimento do abastecimento de água e também a qualidade do solo. Diante desses problemas, é necessário o desenvolvimento e aplicação de métodos de tratamento destes efluentes, eliminando a contaminação.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm demonstrado eficiência e versatilidade no controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos em que o único reagente envolvido é o elétron.^[10,11,56] Utilizando um sistema eletrônico em reações de oxidação e redução, os POAs têm atraído bastante atenção por também serem mais sustentáveis a longo prazo.

3.3.1. Fotocatálise

Entre os POAs, a fotocatálise tem sido amplamente estudada. Esse processo se divide em sistemas heterogêneos e homogêneos, ambos consistindo na formação de radicais hidroxila, altamente reativos, em alguns casos formados por irradiação ultravioleta e fotólise da água. Um dos benefícios dos processos heterogêneos é a possibilidade da recuperação e reutilização dos materiais (fotocatalisadores heterogêneos), sendo utilizados semicondutores.^[57] O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado nesses sistemas, devido a sua baixa toxicidade, alta atividade fotocatalítica, baixo custo, estabilidade em sistema aquosos e estabilidade química em ampla faixa de pH. A descoberta da fotólise da água sobre a superfície do dióxido de titânio em 1972^[58] promoveu a intensificação de pesquisas em relação aos processos físicos e químicos envolvidos nessas reações.^[59-61]

Apesar de algumas limitações e incertezas, os mecanismos de ação que envolve os POAs na degradação de contaminantes em meio aquoso, já são bastante estudadas. A oxidação química pode ser definida como o processo no qual os elétrons são doados por

uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Embora termodinamicamente favorável, a oxidação de compostos orgânicos possui velocidade de reação (cinética) lenta. Nesse sentido, os processos oxidativos avançados promovem uma aceleração dessa reação, apresentando uma cinética mais rápida devido à formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possuem elevada capacidade de oxidação, como ilustrado na Tabela 2.^[62]

Tabela 2. Potencial de oxidação padrão de alguns agentes oxidantes.^[62]

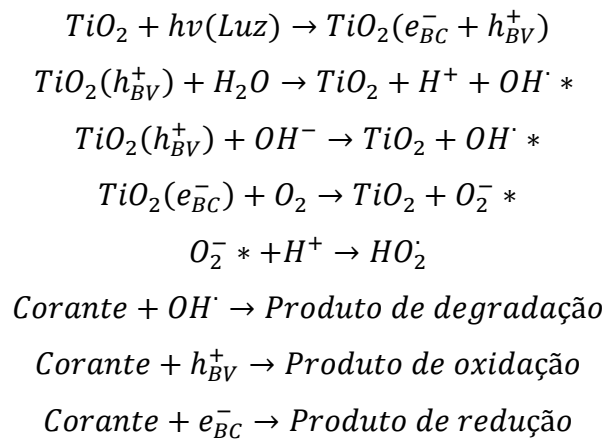
Espécie	Potencial (eV)
F_2	3,0
OH	2,8
O_3	2,1
H_2O_2	1,8
KMnO_4	1,7
HClO	1,5
ClO_2	1,5
Cl_2	1,4
O_2	1,2

Os processos homogêneos envolvem H_2O_2 e luz ultravioleta (UV), enquanto os heterogêneos promovem reação fotocatalítica pela excitação eletrônica de materiais fotoativos, geralmente semicondutores. Além de possibilitar a foto ativação, os materiais semicondutores proporcionam maior controle para esse processo, se comparado aos condutores e isolantes. Ao receber fótons de energia maior que a de *band gap*, ocorre a excitação eletrônica, se tratando da migração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou h^+) e negativas (elétrons ou e^-).^[24] Os pares elétron-buraco (e^-/h^+) são responsáveis pelas propriedades oxi-redutoras do semicondutor.^[63] Além do TiO_2 , outros óxidos são utilizados ou combinados com o dióxido de titânio, dentre eles se destacam o ZnO , CdS , Fe_2O_3 e ZnS .^[64,65]

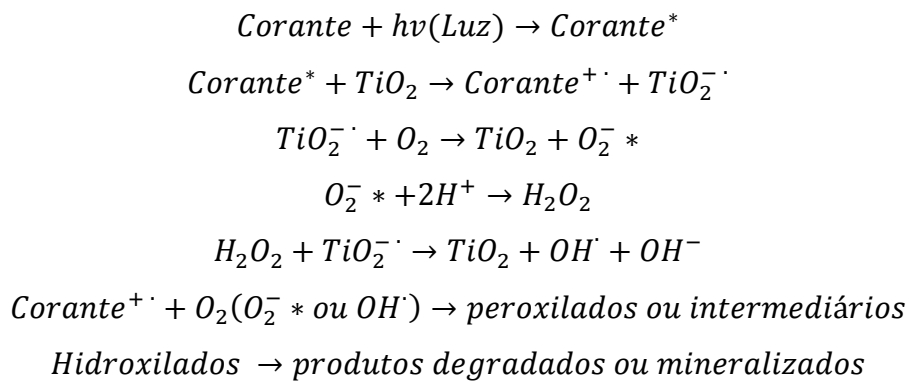
Todo o processo se inicia com a absorção de fótons em um sólido, gerando pares elétron/buraco (e^-/h^+). Esses pares podem se recombinar, direta ou indiretamente, por meio de defeitos na superfície, induzidos ou não por processos radiativos, sem promover reações químicas. Dois mecanismos para reação fotocatalítica são descritos na literatura: o mecanismo direto, que consiste na produção de elétrons e buracos pela

fotoexcitação do catalisador, ocorrendo a oxidação do corante após sua adsorção na superfície do semicondutor. No mecanismo indireto, também ocorre a produção de elétrons-buraco na superfície do catalisador. No entanto, as moléculas de O_2 e água adsorvidas conduzem a formação de radicais $O_2^{\cdot-}$, $OH^{\cdot}$ e H^+ , que são responsáveis pelo ataque, oxidação e degradação das moléculas orgânicas.^[66]

As reações relevantes que ocorrem na superfície do semicondutor que levam à degradação do corante são descritas nas equações abaixo:^[67]



A oxidação fotosensibilizada também pode ocorrer, a qual consiste na excitação do corante e sua subsequente interação com o semicondutor:^[67]



onde:

h^+ = buraco fotogerado;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

São considerados bons catalisadores para reações fotocatalíticas, os semicondutores que apresentam elevada área superficial, uniformidade no tamanho de partículas, mobilidade eletrônica satisfatória, com estrutura eletrônica que não favoreça a recombinação elétron-buraco.^[66]

3.3.2. TiO_2 aplicado em fotocatalise

Das formas de TiO_2 existentes, a fase anatase apresenta propriedades semicondutora e fotocatalítica enquanto que a fase rutilo é bastante inativa. Esse comportamento é atribuído à posição diferente da banda de condução, que é mais positiva para a forma rutilo, proporcionando maior velocidade de recombinação elétron-buraco foto produzido (h^+) para o rutilo. Além disso, a fase anatase possui maior capacidade de adsorver o oxigênio molecular, devido à maior densidade superficial dos grupos hidroxila.

Utilizando a mesma ferramenta de pesquisa ilustrada na Figura 3 (science direct), foram encontrados 17513 registros que relacionados ao TiO_2 e fotocatalise. Inúmeros relatos descrevem a sua boa atividade fotocatalítica, envolvendo aplicações em diversas áreas, como a degradação de corantes, pesticidas e fármacos: descoloração do alaranjado de metila sob irradiação de luz visível^[68], degradação dos pesticidas clorpirifós, cipermetrina e chlorothalonil^[69], degradação do bisfenol^[70], degradação da hematoxilina^[71], chloramphenicol^[72] e paracetamol^[73]. A seguir, alguns desses trabalhos são explicados.

Kondrakov et al. (2014) observaram a completa mineralização do bisfenol A (BPA) utilizando TiO_2 como fotocatalisador e lâmpada UV de 254 nm^[74]. Oshani et al. (2014) sintetizaram filmes finos TiO_2 e TiO_2 -P25 com o método sol-gel utilizando solução ácida de peróxido de titânio. Mesmo com *gap* semelhante, o TiO_2 -P25 mostrou maior eficiência fotocatalítica para a fotodegradação do corante Reactive Red 222 (RR222)^[75]. Oliveira et al. (2011) avaliaram o comportamento fotocatalítico do TiO_2 -P25, TiO_2 (preparado com método sol-gel e Pechine modificado, ao aplicar diferentes razões entre metal, ácido cítrico e etileno glicol) e um composto formado da associação do TiO_2 -P25 e ftalocianina de zinco (TiO_2/ZnPc 1,6%). Os fotocatalisadores TiO_2 -P25 e TiO_2/ZnPc 1,6%, ambos com o menor teor da fase anatase (70%), apresentaram maior eficiência na fotodegradação do corante Ponceau 4R (C.I. 16255), atingindo completa descoloração em 80 min com irradiação de luz UV.^[76] Velmurugan et al. (2013)

sintetizaram nanopartículas de CNP-TiO₂ com um método sonoquímico, o qual apresentou atividade catalítica em luz solar superior ao TiO₂-P25, apresentando cerca de 97,2% de degradação do Reactive Red 120, em um ensaio de 50 minutos de irradiação.^[77] Leong et al. (2014) sintetizaram nanocristais de TiO₂ com tamanho de partícula entre 3 e 6 nm, e elevada área superficial (147,34 m²/g) utilizando o método sol-gel, o qual mostrou elevada atividade fotocatalítica para a degradação do 2,4-DCP com irradiação de luz solar, sendo observada uma degradação praticamente completa em 2 h de exposição, com valores entre 99-100%.^[78]

3.3.3. Sistema core@shell aplicado em fotocatalise

Embora seja encontrado um número bem menor de trabalhos envolvendo materiais com sistema core@shell aplicados em fotocatalise, esse número vem crescendo nos últimos anos como foi ilustrado na Figura 3. Com o levantamento bibliográfico realizado foram encontrados 2273 registros que relacionam materiais com sistema “core-shell” e sua aplicação em “fotocatalise”, utilizando essas duas palavras-chave na página de pesquisa avançada do site science direct.

Visando facilitar a remoção do catalisador do meio reacional ou melhorar a atividade catalítica, alguns trabalhos já estudam a aplicação desses materiais como fotocatalisadores na degradação de compostos orgânicos, com um “core” magnético^[52,79-88]. Em 2013, Panneerselvam sintetizou partículas nanométricas de CoFe₂O₄/TiO₂ pelo método de co-precipitação, com energia de band gap calculada igual a 2,8 eV. A atividade fotocatalítica desse material foi estudada para a degradação do Reactive Red 120, variando a concentração de catalisador para obter um máximo de degradação. Foi observada a elevação da atividade fotocatalítica com o uso de receptores de elétrons, obtendo uma taxa máxima de degradação com a presença do receptor de elétrons peroxomonosulfato (PMS).^[79]

Mourão et al. (2010) sintetizaram o CoFe₂O₄@TiO₂ com o método dos precursores poliméricos, aplicado na fotodegradação do corante rodamina B e do pesticida adrazina, utilizado luz UV. Foi observada a permanência da atividade magnética e catalítica do material sintetizado. Porém a atividade para a degradação do corante foi baixa, sendo mais efetivo para a degradação do pesticida, mostrando menor atividade que o TiO₂ puro.^[52]

Harraz et al. (2014) sintetizaram nanocompostos magnéticos com sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com a técnica sol-gel, o qual foi submetido à avaliação fotocatalítica para a degradação do corante azul de metileno, obtendo 98% de descoloração em 40 min de irradiação UV.^[80]

Liu et al. (2013) prepararam o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AgBr-TiO}_2/\text{SiO}_2$ empregando os métodos solvothermal e sol-gel, apresentando elevada atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno em luz visível.^[81]

Lucas et al. (2013) sintetizaram o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ utilizando três etapas, co-precipitação para a síntese da magnetita, método de Stöber para a agregação da sílica às partículas de magnetita e por fim, o método sol-gel para a formação da camada externa de TiO_2 . Em combinação com irradiação led UV, esse fotocatalisador apresentou 91% de degradação do corante Reactive Black 5 (RB5) em 60 min de irradiação.^[82]

Outros trabalhos utilizam o sistema core-shell com o objetivo de melhorar a atividade catalítica do material, como, por exemplo, Ankita et al. (2014) prepararam nanopartículas de $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ empregando razão molar de Ag e TiO_2 de 1:1,7, respectivamente. A mistura formada foi calcinada a 450 °C por 3 h, sendo obtidas partículas com tamanho médio de 30 nm. Esse material sintetizado apresentou melhor atividade fotocatalítica quando comparado ao TiO_2 -P25 comercial, TiO_2 sintetizado e ao TiO_2 dopado com Ag, em um ensaio sob irradiação com luz UV ou solar, para a degradação do corante Reactive Blue (RB-220). A melhor atividade fotocatalítica para o $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ foi observada em ensaio com irradiação de luz solar, confirmando a capacidade do catalisador de absorver tanto luz UV quanto visível.^[89]

4. METODOLOGIA

As sínteses realizadas no presente trabalho tiveram como objetivo a formação do dióxido de titânio puro e do sistema core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$. Foram avaliadas as fases cristalinas obtidas e a atividade catalítica de cada material formado.

4.1. Materiais utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela 3, de acordo com a sua fórmula molecular e grau de pureza.

Tabela 3. Reagentes empregados para as sínteses dos materiais.

Reagentes utilizados				
Compostos	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza (%)	Tamanho (nm)
Isopropóxido de titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ti}$	Aldrich	97	-
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Cargill	-	-
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Vetec	P.A.	-
Ferrita de cobalto (nanoparticulado)	CoFe_2O_4	Nanum nanotecnologia	-	30 – 100

Entre os equipamentos que foram utilizados no presente trabalho, apenas a centrífuga pode apresentar alguma alteração em seu processo. Na Tabela 4 são descritos os modelos de centrífuga utilizados relacionadas com as máximas condições de rotação disponível.

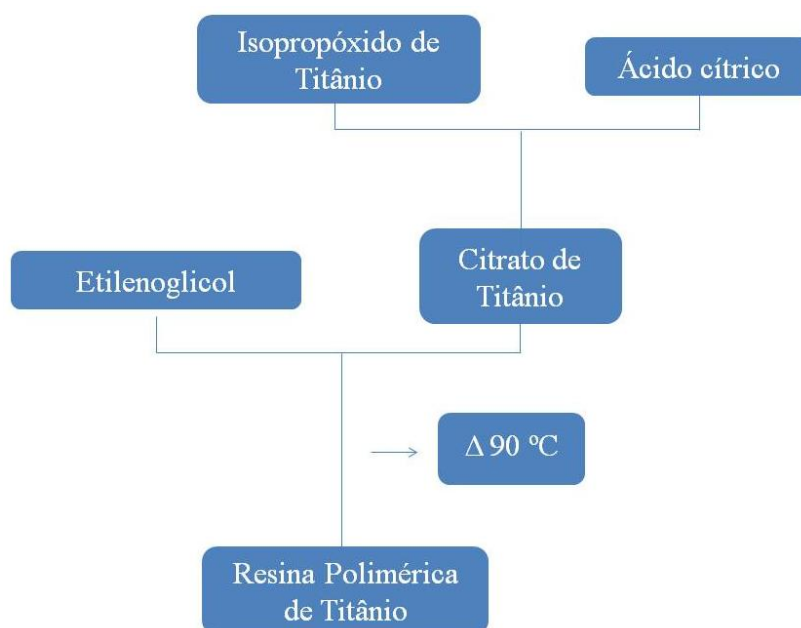
Tabela 4. Modelos e condições de centrifugas utilizadas no presente trabalho.

Modelo / Fabricante	RPM
Himac CF 5RX / HITACHI	5000
Rotanta 460 R / Hettich	11500

4.2. Síntese dos fotocatalisadores

Uma modificação do método Pechini foi realizada na adição dos reagentes e na calcinação, para a formação dos fotocatalisadores. O processo para a produção da resina polimérica de titânio foi realizado em duas etapas. Inicialmente foi formado o citrato de titânio, utilizando o isopropóxido de titânio (IV) como precursor e ácido cítrico como agente quelante, com razão molar de 1:3 dos respectivos reagentes. Após dissolver completamente o ácido cítrico em água destilada, o isopropóxido de titânio foi adicionado lentamente à solução, em pequenas quantidades observando a dissolução de cada uma, sob agitação constante (500 RPM) e temperatura de 45 °C. Depois da completa adição e dissolução, algumas partículas hidrolisadas foram removidas por filtração, em seguida foi realizada análise gravimétrica da resina formada, para a determinação da concentração. A partir do citrato de titânio formado foi adicionada quantidade estequiométrica do dialcool etileno glicol, elevando a temperatura a 90 °C para a polimerização do sistema e obtenção de uma resina polimérica. Foi empregada uma relação entre ácido cítrico/etileno glicol de 60/40% em massa. Este processo de síntese da resina polimérica está representado no fluxograma da Figura 5. Optou-se trabalhar com o isopropóxido de titânio (IV) devido a algumas dificuldades encontradas ao utilizar outros reagentes. Entre essas dificuldades está a remoção de alguns íons quando empregado sais de titânio como o cloreto.

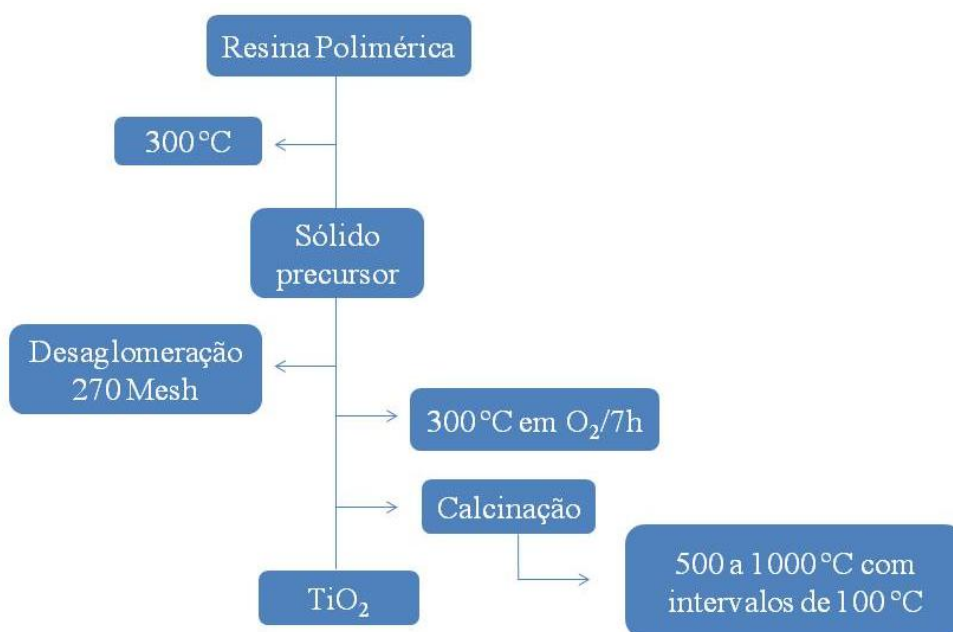
Figura 5. Fluxograma da síntese da resina polimérica de titânio.



4.2.1. Síntese do TiO_2

A resina polimérica de titânio foi parcialmente carbonizada com aquecimento utilizando uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e permanência por 1 h a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, o material sólido obtido foi desaglomerado e peneirado a 270 mesh, obtendo um pó fino o qual foi pré-calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 7 h em atmosfera de oxigênio, para eliminação de carbono. Havendo eliminado o excesso de carbono, algumas porções do pó obtido foram submetidas a diferentes temperaturas de calcinação (500 , 600 , 700 , 800 , 900 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$), com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 4 h, para obtenção de óxidos com as diferentes fases cristalinas, ou misturas delas. O fluxograma da Figura 6 ilustra de forma simplificada este processo para a obtenção do óxido.

Figura 6. Fluxograma para obtenção do dióxido de titânio.

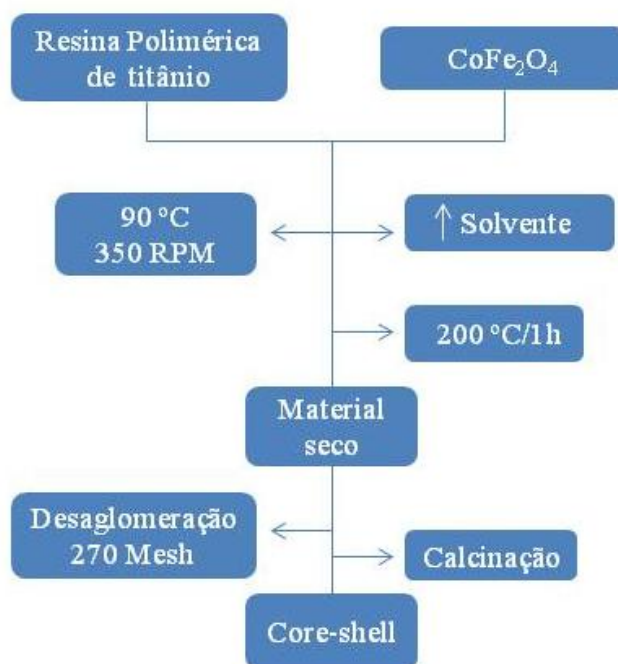


4.2.2. Síntese do sistema *core@shell* $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Foram preparados materiais com diferentes proporções de TiO_2 para o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, obtendo amostras com concentrações de 10, 15, 20, 40, 60, 80, 90 e 95% de dióxido de titânio em relação à massa do produto final.

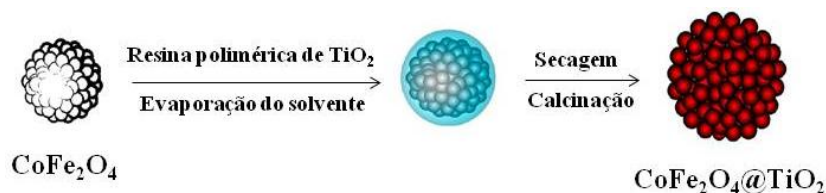
Quantidade estequiométrica de ferrita de cobalto nanoparticulado (30 a 100 nm) foi adicionada à resina polimérica de titânio, previamente sintetizada. Após a adição, a mistura foi submetida a um sistema de aquecimento com agitação (90°C e 350 RPM), para a evaporação do solvente (água) e formação de uma pasta homogênea, a qual foi seca com aquecimento a 200 °C/1h e desaglomerada a 270 mesh. O pó obtido desse processo foi calcinado em diferentes temperaturas (400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C) e condições atmosféricas (calcinação direta em ar atmosférico ou pré-calcinação com fluxo de O_2), com a finalidade de observar a variação de fases do TiO_2 presentes nesses sistemas. O método de síntese empregado foi denominado Pechini modificado devido à adição do pó nanométrico da ferrita de cobalto à resina polimérica de titânio. Cada material sintetizado foi submetido a ensaios fotocatalíticos. A atividade catalítica de cada um foi relacionada à quantidade e fase do TiO_2 existente. Na Figura 7 há uma representação simplificada para obtenção desse material.

Figura 7. Fluxograma para obtenção do sistema *core@shell* $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$.



Outra forma de representar essa síntese é ilustrada na Figura 8, apresentado três principais etapas: a adição do material sólido à resina polimérica, a evaporação do solvente provocando a formação de um material encapsulado e por fim a solidificação do titânio sobre a ferrita com a calcinação.

Figura 8. Formação do sistema core@shell.



4.2.3. Técnicas de caracterização

As caracterizações empregadas no presente trabalho têm como objetivo identificar a formação dos materiais sintetizados em suas respectivas fases de acordo com as modificações provocadas pelas diferentes formas de preparo descritas acima. Cada tópico abaixo define as condições de análises utilizadas para cada amostra.

4.2.3.1. Difração de raios – X (DRX)

Com o objetivo de avaliar a cristalização e organização a longo alcance dos materiais sintetizados, foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo XRD – 6000 da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). Foram realizadas varreduras no intervalo de $10 - 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° s^{-1} . Esta técnica permite avaliar a transição de fases do dióxido de titânio com a detecção dos planos das fases anatase e rutilo.

Para as amostras de TiO_2 puro sintetizadas foram realizados cálculos para obtenção do tamanho do cristalito e cristalinidade relativa a partir dos planos da fase predominante. Os valores de largura a meia altura foram obtidos com o programa Peak Fit, a partir da análise dos picos em $25,3$ e $27,4^\circ$ referentes aos planos (1 0 1) da fase anatase e (1 1 0) da fase rutilo, respectivamente, sendo estes os de maiores intensidades para ambas as fases. O tamanho do cristalito das amostras foi calculado empregando a equação de Scherrer (Eq. 1).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

D = tamanho do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (1,5406 Å);

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = valor de FWHM do pico mais intenso encontrado com equação 2:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

B = FWHM da amostra;

b = FWHM do quartzo (padrão);

Para o cálculo de cristalinidade relativa foi utilizada a metodologia de Spurr e Myres, empregando a fração em massa para determinar as porcentagens das fases anatase e rutilo existentes nas amostras ^[90]. Foram utilizadas duas equações base, referentes à massa da amostra e à intensidade no difratograma:

$$X_A = \frac{W_A}{W_A + W_R} \quad \text{Eq. 3}$$

e,

$$\frac{W_A}{W_R} = K \frac{I_A}{I_R} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

X_A – Fração de massa de anatase;

W_A – Massa de anatase;

W_R – Massa de Rutilo;

K – Constante de concentração (0,79);

I_A – Intensidade do pico (1 0 1) no difratograma de anatase (considerando a área integrada);

I_R – Intensidade do pico (1 1 0) no difratograma de rutilo (considerando a área integrada);

A partir desta, é obtida a equação 5, proposta para a anatase:

$$X_A = \frac{1}{1 + \left(\frac{I_R}{K \times I_A} \right)} \quad \text{Eq. 5}$$

Com base nessas equações foram obtidos os valores de porcentagem para cada fase obtida nas amostras.

4.2.3.2. Espectroscopia de fóton-elétron de raios-X (XPS)

A composição química das superfícies das amostras foi investigada por um espectrometro de fóton-elétron de raios-X modelo VG ESCA 3000. As amostras foram prensadas a 2×10^{-8} Pa em porta-amostra. Os espectros foram coletados por meio de radiação $MgK\alpha$, com resolução de energia de 0,8 eV. O pico de C1s (284,6 eV), foi tomado como referência para a calibragem da energia das outras espécies. Os picos de alta resolução foram avaliados e correlacionados com a espécie em questão, empregando o silício polido como substrato. Esta análise foi realizada no Laboratório de Superfícies e Interfaces do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

4.2.3.3. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Um espectrofotômetro UV-Vis modelo UV-2550 da SHIMADZU foi utilizado para análise dos fotocatalisadores sintetizados, empregando o sistema de reflectância difusa com o modo ISR (acessório de integração esférica) e o método de Wood e Tauc para o cálculo do *band gap* dos materiais ^[91]. Para esta análise foi empregado o

córundum como padrão de referência. O mesmo equipamento foi utilizado para a análise da solução produto dos testes catalíticos, utilizando acessório para amostras líquidas, cubetas de quartzo e água destilada como padrão. Em ambos os métodos as análises das amostras foram realizadas com a variação do comprimento de onda λ de 190 a 900 nm.

4.2.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As análises das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho modelo IRPrestige-21 da marca SHIMADZU. As amostras foram diluídas em brometo de potássio aplicando a razão aproximada KBr:Amostra de 100:1 mg, respectivamente, e prensadas para formação de pastilha com cerca de 1 cm de diâmetro. A pastilha foi submetida à análise por transmitância do feixe de infravermelho, realizando varreduras nas regiões entre 400 e 4000 cm^{-1} . Apenas os fotocatalisadores foram avaliados com esta técnica, com a finalidade de observar a organização a curto alcance dos materiais sintetizados, de acordo com ligações químicas presentes e estruturas ou fases cristalinas formadas.

4.2.3.5. Análise de área superficial com método de BET

Após tratamento a 250 °C por 2 h em um BelprepII, da BEL, com fluxo de $\text{N}_{2(g)}$, as amostras sólidas foram analisadas em instrumento de adsorção volumétrica modelo BELSORPII, também da marca BEL JAPAN, realizando a sorção no equipamento com os gases $\text{N}_{2(g)}$ e o padrão He, em Dewar contendo $\text{N}_{2(g)}$. Os cálculos para obtenção da área superficial dos fotocatalisadores foram realizados utilizando o método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BET) ^[92], a partir dos dados de fisissorção de $\text{N}_{2(g)}$.

4.2.3.6. Análise térmica (TG/DTA)

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas em analisador térmico modelo DTG-60H da SHIMADZU. Este teste foi aplicado apenas para a ferrita de cobalto pura (CoFe_2O_4) nanoparticulada, com a finalidade de observar a estabilidade térmica desse material e também a temperatura para decomposição de algumas impurezas (material orgânico proveniente de resíduos de óleo mineral empregado em etapa de síntese) existentes em sua superfície. Para esta análise foram utilizados, aproximadamente, 10 mg da amostra. Essa massa foi transferida para um cadinho de platina, realizando o ensaio com fluxo de 50 mL min^{-1} de ar sintético com elevação da temperatura ambiente até 1000°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.2.3.7. Ponto de carga zero (PCZ)

A análise do ponto de carga zero foi realizada para a ferrita de cobalto nanoparticulada (CoFe_2O_4) com a finalidade de estudar o comportamento desse material quando adicionado à resina polimérica de titânio. Para essa análise, soluções salinas de NaCl (0,1 M) foram preparadas em diferentes valores de pH (2 a 12), ajustado com soluções de HCl (1 M) e NaOH (1 M). O pH de cada solução foi analisado em um pHmetro modelo DM-22 da DIGIMED, devidamente calibrado com soluções padrões de pH 4, 7 e 12. Uma alíquota de 50 mL de cada solução foi transferida para diferentes erlenmeyers, sendo adicionado em seguida 50 mg da amostra sólida em cada um deles. Todos os erlenmeyers, contendo a solução e a amostra, foram colocados em uma incubadora modelo TE-420 da TECNAL, com agitação controlada em 150 RPM e temperatura ambiente ($\approx 28^\circ\text{C}$). Após 24 h de agitação o pH de cada solução foi verificado novamente, observando a variação do pH de cada solução.

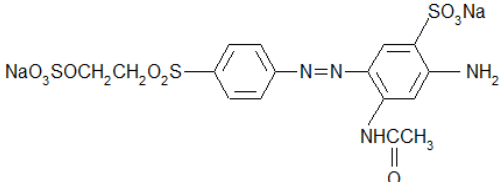
O ponto de carga zero é encontrado à medida que se mantém inalterada, ou seja, pH final igual ao pH inicial. Outra maneira de representar o valor do PCZ é na forma gráfica, com a variação de pH (eixo Y) versus pH inicial (eixo X). O ponto onde a curva cruza o eixo X na posição zero é o valor de pH do PCZ. Esse experimento foi realizado em duplicata, sendo observada a proximidade dos valores.

4.3. Teste fotocatalítico

4.3.1. Corante

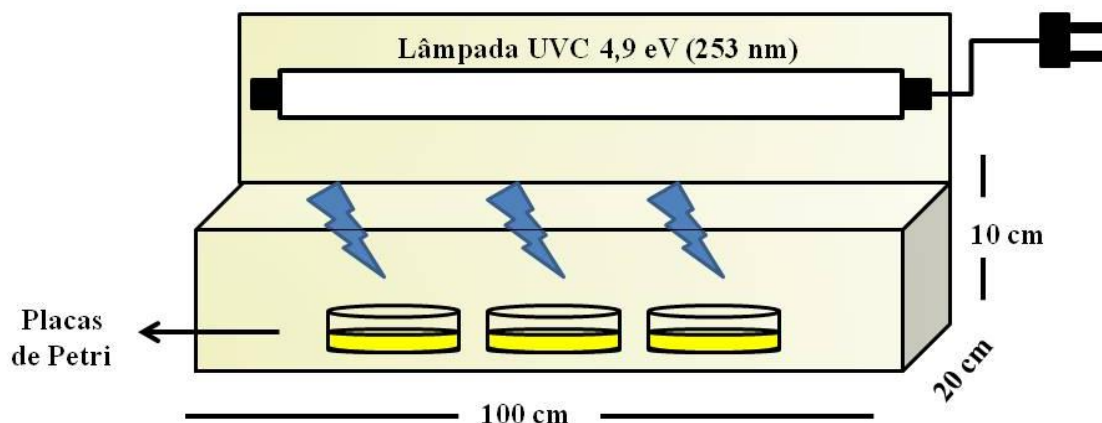
Para o presente trabalho foi utilizado o azo corante Amarelo Ouro Remazol (RNL) nos ensaios fotocatalíticos. Algumas informações referentes a esse corante são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Informações sobre o corante RNL.

Particularidades	Dados
Fórmula molecular	$C_{20}H_{22}N_4O_{11}S_3 \cdot 2Na$
Peso molecular (g/mol)	636
Absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm))	411
pK _a	3, 3,5 e 6
Fórmula estrutural	

4.3.2. Irradiação UVC

Para o teste fotocatalítico com irradiação de luz UVC, foi utilizada uma câmara reacional de madeira revestida internamente de EVA preto, com dimensões retangulares de 100 cm (largura) x 20 cm (comprimento) x 10 cm (altura), a qual dispõe de aberturas laterais para circulação de ar e lâmpada UVC com energia de 4,9 eV (253 nm) e potência medida de 0,45 mW/cm², aproximadamente, da marca SuperNiko, modelo ZG-30T8, fixada na parte superior do reator (Figura 9).

Figura 9. Ilustração do reator para os ensaios de fotocatalise.

No interior desta câmara reacional, foram posicionados recipientes (placa de Petri de 5,5 cm de diâmetro e 1,5 cm de profundidade) contendo solução do corante amarelo ouro remazol (RNL) e catalisador, os quais ficaram localizados a 5 cm da lâmpada. Alguns fatores foram fixados para os ensaios após avaliações preliminares quanto às condições empregadas, sendo utilizados 15 mL da solução do corante em pH natural (igual a 6), com concentração de 10 mg/L (10 ppm) e 10 mg de catalisador. A mistura desses componentes foi submetida a 4 h de irradiação UVC. Em seguida o catalisador foi removido da solução por meio de centrifugação (5000 RPM) e/ou filtração simples. Para os testes realizados com o sistema core@shell, houve a possibilidade de remoção do catalisador apenas com magnetismo, não sendo necessárias as etapas de centrifugação e filtração.

A quantificação da descoloração foi realizada por análises espectrofotométricas de UV-Vis da solução, observando a variação de intensidade da banda referente à cor e ao grupo AZO que coincidem na região de 411 nm para o RNL. Inicialmente, uma curva de calibração para a solução do corante RNL foi obtida a partir de soluções de corante com diferentes concentrações. A partir dessa curva a concentração da solução após o teste fotocatalítico é obtida, com a porcentagem de descoloração calculada de acordo com a Equação 7.

$$\text{Descoloração (\%)} = 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \times 100 \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Onde: C_i é a concentração inicial da solução de corante RNL (mg.L^{-1}) e C_f é a concentração da solução produto após teste fotocatalítico (mg.L^{-1}).

As amostras que apresentaram melhores resultados de descoloração nas condições descritas acima foram submetidas a outros testes com maior tempo de irradiação (6, 8 ou 16 h) ainda com luz UVC e também utilizando luz solar.

4.3.3. Irradiação de luz solar

Para o ensaio com irradiação de luz solar, foram utilizadas as mesmas razões de concentração empregadas no ensaio com luz UVC. Nesses testes, placas de Petri foram posicionadas em local livre de sombra durante 2 ou 4 h, em período de maior nível de intensidade de luz (entre 11:00 e 14:00 h). Para evitar a evaporação por transferência de massa e consequentemente variação na concentração do corante, foi utilizado um sistema fechado. Os recipientes contendo as amostras foram envolvidos com papel filme (PVC), posicionando em seguida outra placa de Petri com maior diâmetro (≈ 6 cm) como tampa (Figura 10).

Figura 10. Ensaio fotocatalítico com irradiação de luz solar. (a) início, (b) e (c) após 2h.

Em (c), I – TiO_2 calcinado a 700°C ; II – $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ com 90 % de titânio e calcinado a 500°C ; III – Solução do corante.



Após tempo estipulado de irradiação, o catalisador foi removido da solução por filtração/centrifugação, ou magnetismo (para a amostra com sistema com core magnético). Em seguida a descoloração foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis, relacionando a concentração final com as soluções padrão diluídas do corante RNL.

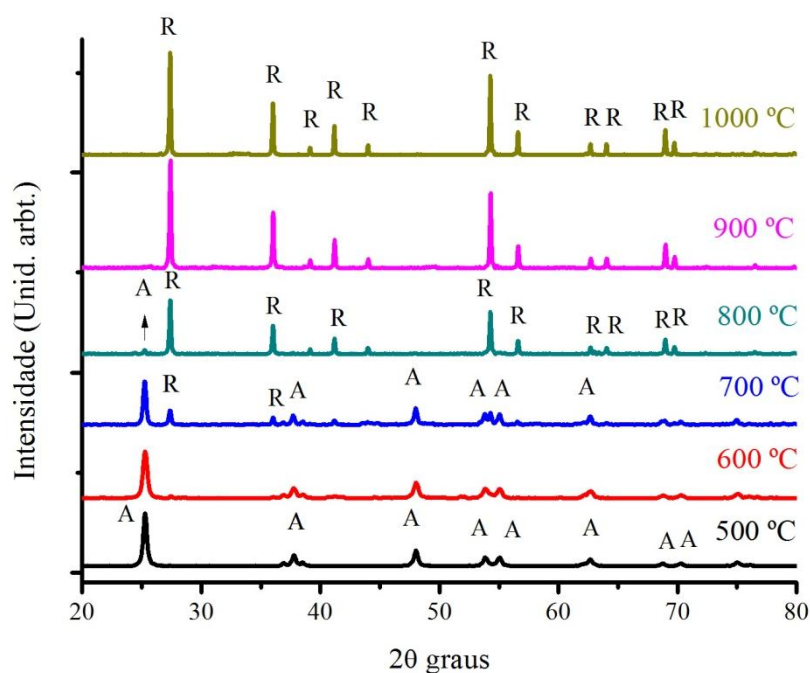
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este tópico foi dividido em dois subtemas relacionado aos tipos de materiais sintetizados: o TiO_2 puro e o sistema core@shell. Serão apresentando os resultados obtidos das análises realizadas e também da aplicação em fotocatalise.

5.1. Síntese e caracterização do TiO_2

O dióxido de titânio sintetizado foi analisado de acordo com a organização a longo alcance das amostras com a técnica de difração de raios-X. Foi observada a variação das fases cristalinas desse óxido em amostras submetidas a diferentes temperaturas de calcinação. Os difratogramas da Figura 11 mostram a predominância da fase anatase na amostra calcinada a 500 °C, sendo observado o aumento da concentração da fase rutilo com a elevação da temperatura, de forma que as amostras calcinadas acima de 800 °C possuem predominância dessa fase. Para o dióxido de titânio, essa variação é observada a partir das intensidades dos picos referente aos principais planos de orientação (1 0 1) e (1 1 0) correspondendo aos valores em 2 θ de 25,3 e 27,4° aproximadamente, para as fases anatase e rutilo, de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 71-1166 e 21-1276, respectivamente.

Figura 11. Difratogramas de raios-X das amostras de TiO_2 sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação. Legenda: A – anatase; R – rutilo.



A pré-calcinação em atmosfera de oxigênio possibilitou a obtenção do dióxido de titânio na fase anatase em temperatura de calcinação pouco acima da descrita na literatura (aproximadamente 400°C),^[39] sendo formado um material mais cristalino ao observar a largura dos picos no difratograma. A eliminação do excesso de carbono na pré-calcinação em temperaturas mais baixas proporciona uma calcinação mais controlada e precisa, eliminando o risco de combustão da matéria orgânica e o consequente descontrole da temperatura real de queima.

Com a avaliação dos picos principais do difratograma, utilizando o software Peak Fit, foi calculado o tamanho do cristalito para cada amostra e fase existente. Para amostras que apresentam mistura de fases, foram realizados cálculos referentes às duas fases como mostra a Tabela 6.

Tabela 6. Valores obtidos do cálculo do tamanho do cristalito.

Amostra	Fase cristalina	θ	FWHM (graus)	Tamanho do cristalito (nm)
TiO ₂ 500 °C	Anatase	12,6	0,32	83,9
TiO ₂ 600 °C	Anatase	12,6	0,41	64,6
	Rutilo	13,7	0,26	107
TiO ₂ 700 °C	Anatase	12,6	0,29	94,7
	Rutilo	13,7	0,22	131
TiO ₂ 800 °C	Anatase	12,6	0,20	151
	Rutilo	13,7	0,16	143
TiO ₂ 900 °C	Rutilo	13,7	0,14	253
TiO ₂ 1000 °C	Rutilo	13,7	0,13	332

A partir dos dados apresentados na Tabela 6 é observado um aumento significativo do tamanho do cristalito proporcional à elevação da temperatura de calcinação. Isso é ocasionado devido ao maior processo de difusão dos átomos, influenciando diretamente o empacotamento e formação de estruturas. Nessas condições os átomos são direcionados a uma forma mais estável de organização estrutural, atingindo fases de maior densidade.^[93,94] Esse fato está relacionado com a formação da fase rutilo com o aumento da temperatura de calcinação.

A partir da metodologia de Spurr e Myers descrita na Seção 4.2.3.1, foi calculada a porcentagem em massa para as fases existentes (Tabela 7). É possível observar a predominância das fases anatase ou rutilo em cada condição de síntese, relacionada à temperatura de calcinação, obtendo materiais com única fase e também materiais com misturas dessas fases, o que tem sido relevante para a fotocatalise.^[95]

Tabela 7. Dados do cálculo da cristalinidade relativa para as amostras de TiO₂ sintetizadas em diferentes temperaturas.

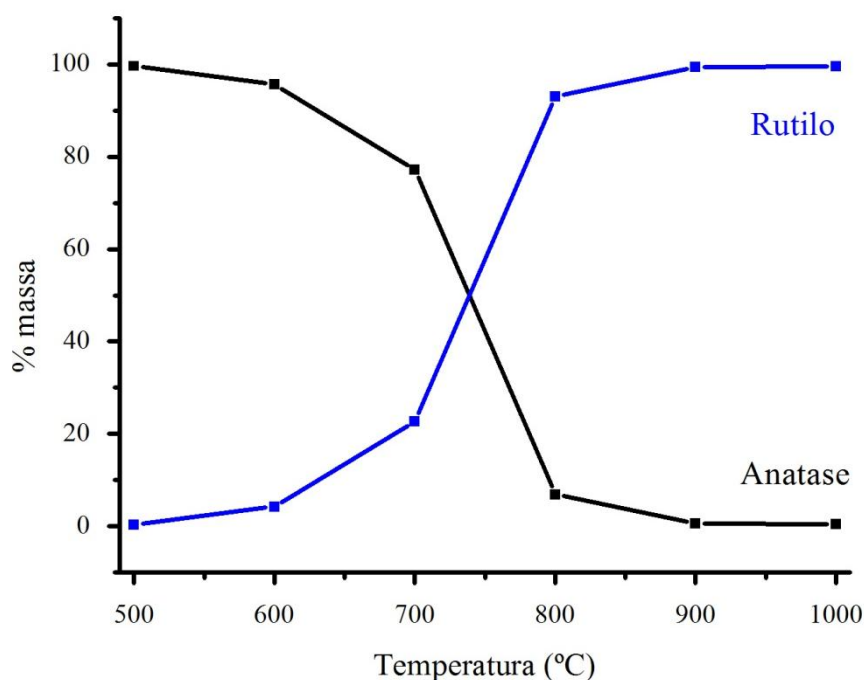
Amostra	Fase cristalina	Área	% (massa)
		integrada (unid. área)	
TiO ₂ 500 °C	Anatase	249,81	99,7
	Rutilo	0,62	0,3
TiO ₂ 600 °C	Anatase	270,23	95,8
	Rutilo	9,44	4,2
TiO ₂ 700 °C	Anatase	197,73	77,3
	Rutilo	45,95	22,7
TiO ₂ 800 °C	Anatase	10,97	6,9
	Rutilo	117,06	93,1
TiO ₂ 900 °C	Anatase	1,66	0,6
	Rutilo	234,85	99,5
TiO ₂ 1000 °C	Anatase	0,9	0,4
	Rutilo	187,76	99,6

Na Figura 12 esses dados são representados em um gráfico observando a diminuição da fase anatase e o aumento da fase rutilo de acordo com a elevação da temperatura de calcinação para a cristalização das amostras.

Os diversos trabalhos encontrados na literatura^[39,96,97] que descrevem a síntese do TiO₂ com método Pechini discutem a respeito da variação de temperatura para obtenção das fases cristalinas. A principal discordância encontrada está relacionada à temperatura de transição das fases anatase e rutilo. Graça, et al (2012)^[39] não descreve nenhum tratamento prévio para eliminação do carbono, e aplica uma taxa de 1,25 °C/min em diferentes queimas com temperaturas entre 300 e 1000 °C por 4 h. Nessas condições o ponto para a transição de fases foi encontrado para a amostra calcinada a 500 °C. Em outro trabalho, Khalid, et al. (2013)^[96] sintetizaram o TiO₂ com a hidrólise

do TiCl_4 (livre de carbono), sendo precipitado hidróxido de titânio, e após ser seco foi submetido a calcinações em diferentes temperaturas para maior cristalização, sendo observada a transição de fases na amostra calcinada a 600 °C. Vieira et al (2009) utilizaram o método Pechini na síntese do TiO_2 dopado com diferentes elementos (Cr, Sb, Mo), descrevendo a obtenção da fase rutilo em calcinações até 1000 °C e transição das fases anatase / rutilo em 600 °C.^[97]

Figura 12. Variação das fases cristalinas do TiO_2 com a elevação da temperatura.

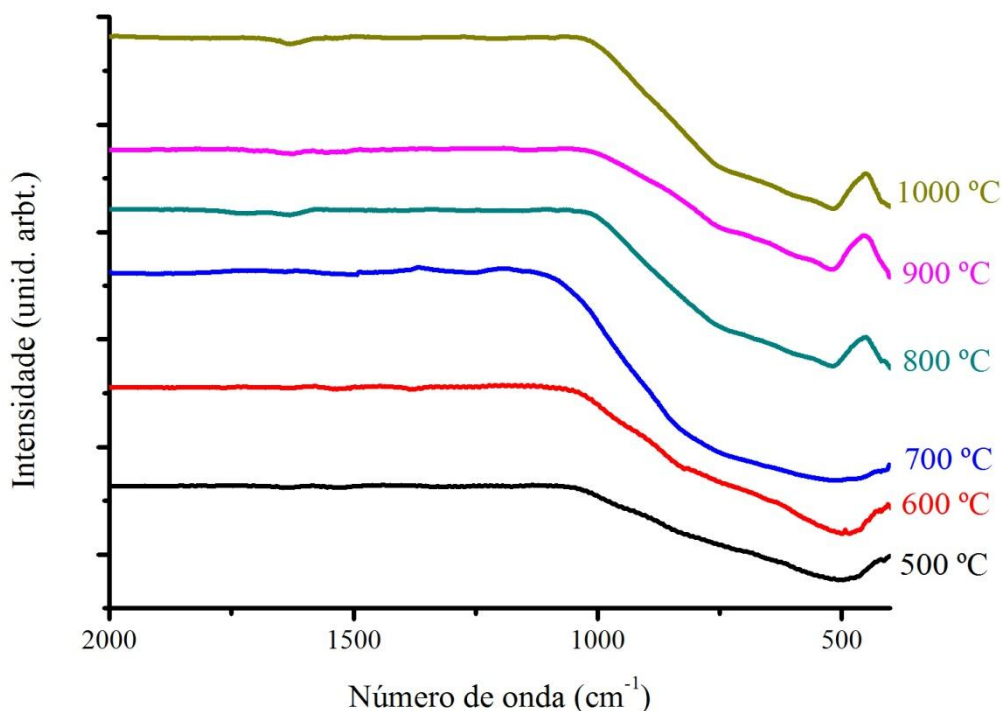


As vibrações fundamentais do TiO_2 aparecem no espectro de infravermelho com uma sobreposição de bandas classificadas de estiramento $\text{Ti}-\text{O}$ e $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ na região de 400 a 650 cm^{-1} . A posição típica da banda de TiO_2 associada à estrutura anatase aparece em 435 cm^{-1} , enquanto que a posição típica da banda referente à fase rutilo encontra-se em 505 cm^{-1} , aproximadamente.^[95,97]

As amostras de dióxido de titânio calcinadas em diferentes temperaturas também foram submetidas à análise quanto à organização a curto alcance com medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}). De acordo com os espectros apresentados na Figura 13, é observado, nas amostras calcinadas a temperaturas entre 500 e 700 °C, a presença de uma banda centrada em aproximadamente 500 cm^{-1} relacionada ao estiramento das ligações $\text{Ti}-\text{O}$ dos octaedros

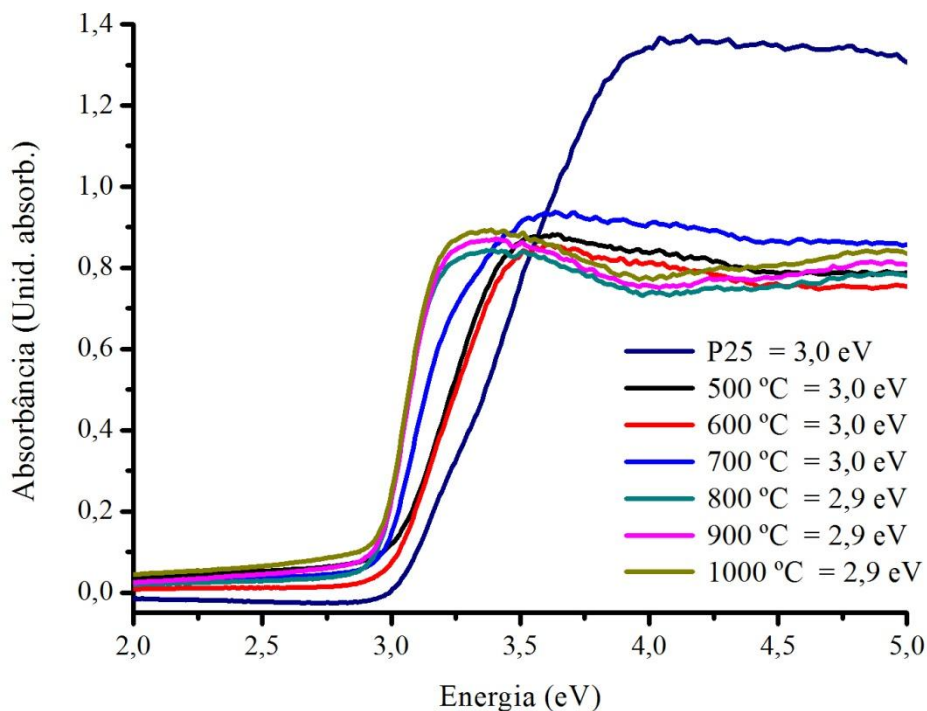
distorcidos característicos da fase cristalina anatase. Para as amostras calcinadas a temperaturas acima de 800 °C, em que há predominância da fase rutilo, observa-se um deslocamento das bandas referentes à ligação Ti – O para regiões de maior energia, se comparado às bandas da fase anatase, além de uma segunda banda que tem início em 480 cm^{-1} , aproximadamente. Na fase rutilo, com uma célula unitária mais compacta, as ligações Ti – O estão mais próximas e fortalecidas, sendo necessária maior energia para vibração^[97].

Figura 13. Espectro de infravermelho das amostras de TiO_2 .



A espectroscopia na região ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizada para medir a absorbância das amostras na faixa de comprimento de onda entre 190 a 900 nm. O método de Wood e Tauc foi utilizado para o cálculo da energia de *band gap*, sendo associada à energia necessária para ativação eletrônica no ensaio fotocatalítico. A Figura 14 ilustra uma relação entre absorbância e energia. Nesse gráfico é traçado uma reta tangente à região ascendente da curva de absorção, sendo que o valor do intercepto entre a extrapolação dessa reta e o eixo referente à energia fornece o valor do *band gap*.

Figura 14. Cálculo do *band gap* para as amostra de TiO₂ em diferentes temperaturas de calcinação.

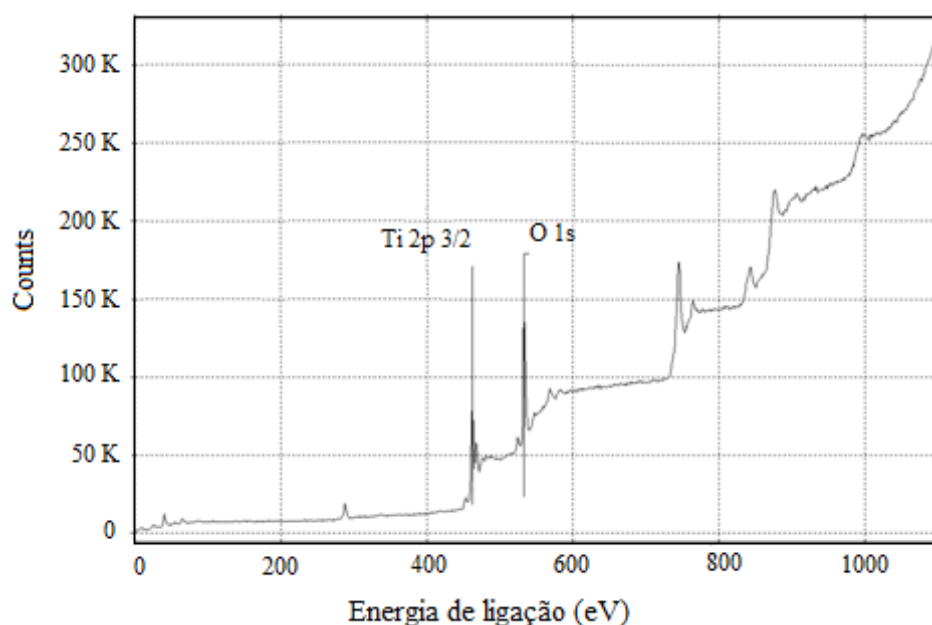


Os valores de *band gap* calculados para as amostras sintetizadas são idênticos ao do TiO₂ comercial P25, encontrando valores em torno de 2,9 e 3,0 eV, indicando que não há variação significativa. De acordo com a literatura, o valor de *band gap* para a fase rutilo é menor (3,03 eV) se comparado à fase anatase (3,2 eV),^[98] sendo que os valores obtidos no presente trabalho são ligeiramente menores. As bandas de absorção também apresentam alterações comportamentais no perfil de inclinação e na absorbância máxima, possivelmente causada pela existência de níveis intermediários de energia ou presença de matéria orgânica, o que também pode ter influenciado na obtenção de *band gap* para a anatase com valor menor ao descrito na literatura.

A amostra calcinada a 700 °C foi analisada por espectroscopia de fóton-elétrons de raios-X (XPS), sendo observada a presença de dois picos mais intensos referentes ao Ti 2p_{3/2} e O 1s (Figura 15), localizados em valores de energia de ligação igual a 461,8 e 533 eV, respectivamente. O Ti 2p_{3/2} corresponde ao estado de oxidação Ti⁴⁺, indicando que a amostra possui tendência de formação, principalmente, da estrutura referente ao TiO₂.^[99,100] De acordo com a área integrada dos picos foi encontrada a concentração atômica das espécies existentes na superfície da amostra, chegando aos valores de 24 e 76% para o Ti 2p_{2/3} e O 1s, respectivamente. Essas

quantidades indicam que a superfície do material está saturada em oxigênio. A energia de ligação entre o titânio e oxigênio para essa amostra (TiO_2 700 °C) foi calculada utilizando também as dimensões e posição do pico, sendo encontrada um valor igual a 3,0 eV.

Figura 15. Espectro de XPS para a amostra TiO_2 calcinada a 700 °C.



5.1.1. Teste fotocatalítico

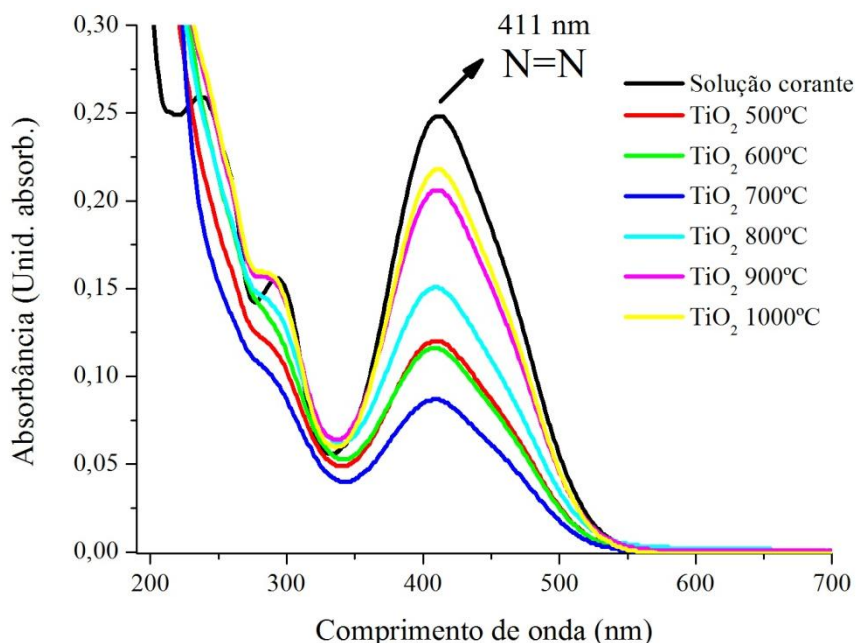
As amostras sintetizadas foram avaliadas quanto à atividade fotocatalítica utilizando diferentes fontes de energia, sendo inicialmente usado irradiação UVC (com uma faixa de comprimento de onda mais restrita e de maior energia). As amostras com melhor resultado de atividade fotocatalítica foram submetidas a outro teste aplicando irradiação solar, que possui maior faixa de comprimento de onda, porém menor energia.

5.1.1.1. Irradiação UVC

De acordo com a redução da intensidade de absorbância da banda referente à cor e ao grupo AZO, que coincidem para o corante RNL na região de 411 nm no espectro de UV-Vis, a descoloração da solução produto após o teste fotocatalítico foi quantificada mediante a curva de calibração com as devidas concentrações. A Figura 16

ilustra essa leitura realizada para cada ensaio, com 4 h de irradiação UVC, utilizando os diferentes fotocatalisadores nas mesmas condições, como descrito na Seção 4.3.2.

Figura 16. Espectros de UV-Vis das soluções após o teste fotocatalítico com seus respectivos fotocatalisadores.



A Tabela 8 mostra o resultado do ensaio fotocatalítico com 4 h de irradiação UVC. Os melhores resultados obtidos foram encontrados para as amostras com mistura das fases e predominância da forma cristalina anatase. Essa evidência é reforçada pela literatura em diversos trabalhos que encontram melhor atividade para materiais com combinação de fases, como apresentado por Sun et al. (2003).^[101] Dentre outros fatores, Liu et al. (2010)^[94] atribuem esses bons resultados ao melhor efeito na transferência de carga em reações fotocatalíticas com materiais que apresentam combinações das fases anatase e rutilo. Kawahara et al. (2002)^[102] observaram uma eficiência muito maior para o material que contém as duas estruturas, se comparado à anatase ou rutilo puro, atribuindo esse resultado à promoção eletrônica originada da transferência de elétrons da banda de condução da anatase para a banda de condução do rutilo ocorrendo na interface dessas fases.

A amostra calcinada a 700 °C com razão em porcentagem de massa das fases anatase:rutilo de 77 : 23 %, apresentou resultado de descoloração igual a 64 % em 4 h de irradiação UVC. Um teste comparativo foi realizado com o TiO₂ nanoparticulado

comercial P25 Degussa, sendo obtido valores ainda mais eficientes para a descoloração do RNL, apresentando 95 % de descoloração em 4 h de exposição à luz UVC.

Tabela 8. Resultados do teste fotocatalítico com 4h de exposição à luz UVC.

Fotocatalisador	Concentração final (mg/L)	% Descoloração
P25	0,01	95
TiO ₂ 500 °C	5,1	51
TiO ₂ 600 °C	4,8	53
TiO ₂ 700 °C	3,6	64
TiO ₂ 800 °C	6,5	37
TiO ₂ 900 °C	8,8	15
TiO ₂ 1000 °C	9,1	11

A maior eficiência fotocatalítica encontrada para o TiO₂ comercial P25 é atribuída à maior área superficial, se tratando de um material nanométrico, sendo observado uma maior dispersão desse material na solução do corante, se comparado aos outros catalisadores sintetizadas.

Ribeiro et al. (2013)^[103] também sintetizaram o TiO₂ pelo método Pechini, obtendo amostras com misturas de fase, apresentando um aumento da atividade fotocatalítica proporcional à quantidade da anatase na amostra. Em um teste para a degradação do corante vermelho de metila, atingindo total descoloração em 24 h de irradiação UVC com um material composto apenas por anatase. Em outro trabalho, P. C. Ribeiro et al. (2012),^[104] utilizando as mesmas condições anteriores, conseguiram 70 % de descoloração em 24 h de irradiação UVC, aplicando como fotocatalisador o TiO₂ com 10,5 % de rutilo combinado com a fase anatase.

Observando o melhor desempenho fotocatalítico para a amostra TiO₂ 700 °C, foi realizado um novo teste variando o tempo de exposição à luz UVC e mantendo as mesmas condições quanto à concentração/volume do corante e à quantidade de catalisador. Foi avaliado o comportamento desse catalisador com 2 e 6 h de exposição, além do tempo já estudado de 4 h. As curvas da Figura 17 ilustram o comportamento da solução após serem submetidas a essas condições reacionais, observando o aumento

da atividade com o maior tempo de irradiação (Figura 18) atingindo valores de 81% em 6 h de exposição à luz UVC.

Figura 17. Comportamento da solução após ensaio fotocatalítico de 2, 4 e 6 horas de irradiação UVC em contato com o fotocatalisador TiO_2 700 °C.

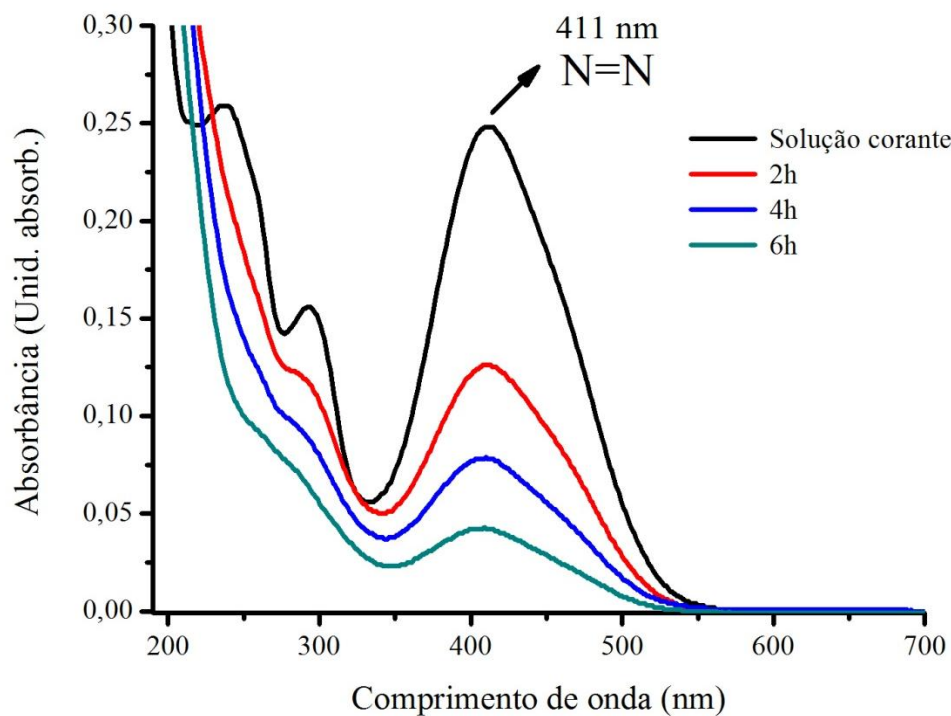
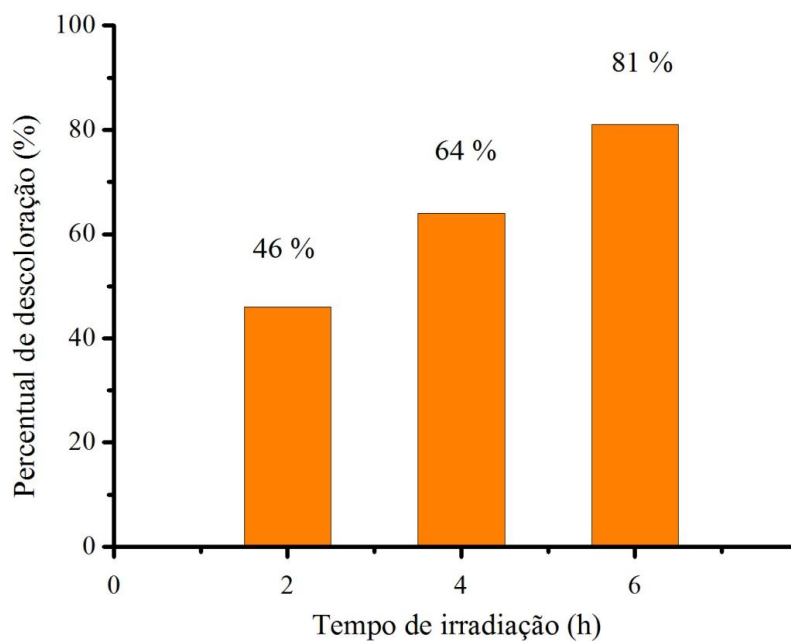
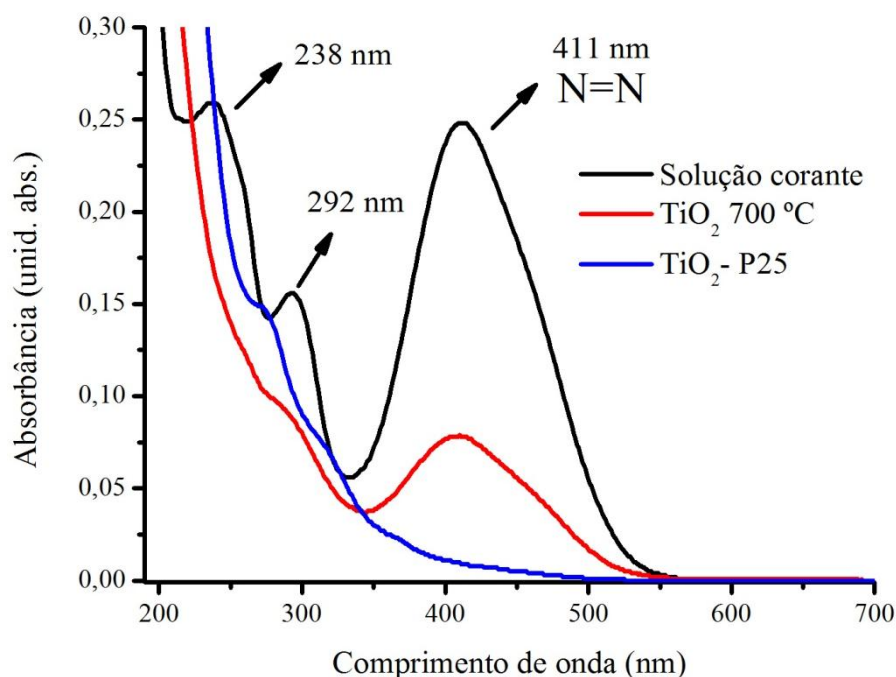


Figura 18. Descoloração com a aplicação do TiO_2 700 °C como fotocatalisador em diferentes tempos de irradiação UVC.



O TiO_2 -P25 comercial da Degussa apresentou maior atividade fotocatalítica, se comparado ao TiO_2 calcinado a 700°C . Observando a banda de absorção no UV-Vis de descoloração relacionada ao grupo cromóforo (411 nm), o fotocatalisador comercial apresentou 95 % de descoloração. No entanto, é observada a diminuição das absorbâncias nas regiões de 238 e 292 nm, principalmente ao utilizar o TiO_2 calcinado a 700°C como fotocatalisador (Figura 19), sendo também observada ao utilizar os outros fotocatalisadores sintetizados, como observado na Figura 16, na ilustração anterior. As bandas de absorção nessas regiões são atribuídas ao grupo 3-amina-acetanilida presente na molécula do corante. A diminuição da absorbância nessas regiões pode indicar a degradação desses grupos.^[24,56]

Figura 19. Comportamento da solução de corante após ensaio fotocatalítico com 4 h de irradiação UVC empregando os fotocatalisadores TiO_2 700°C e TiO_2 -P25.



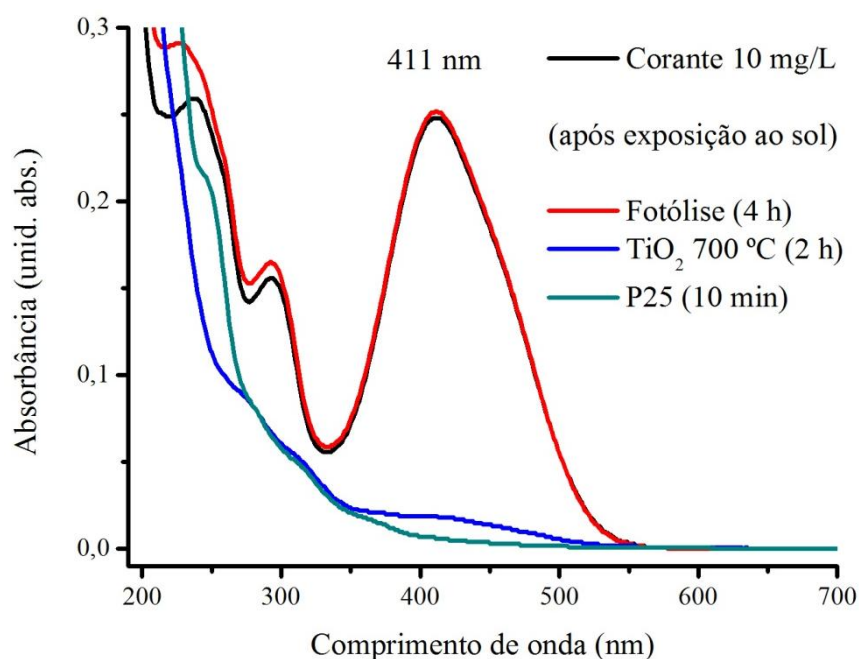
5.1.1.2. Irradiação com luz solar

De acordo com o ensaio anterior, o TiO_2 calcinado a 700°C apresentou melhor atividade fotocatalítica, sendo também avaliada em ensaio fotocatalítico utilizando irradiação solar.

Como observado no teste catalítico com irradiação UVC, o TiO_2 - P25 também apresentou maior atividade fotocatalítica, atingindo 98 % de descoloração da solução em 10 min de exposição do sistema à irradiação solar. Com o TiO_2 calcinado a 700°C

foi obtido 93 % de descoloração em 2 h de irradiação. Comparando os dois fotocatalisadores nessas condições, o TiO_2 700 °C foi, novamente, mais eficiente na degradação de outras partes da molécula, com a maior redução das bandas em 238 e 292 nm relacionadas ao grupo 3-amina-acetanilida, como é observado no comportamento da solução após teste fotocatalítico ilustrado a Figura 20. Outra observação nesse ensaio foi a não ocorrência da fotólise, inclusive com o tempo máximo de exposição de 4 h, mostrando que toda a atividade existente é atribuída à ação catalítica do TiO_2 .

Figura 20. Comportamento da solução após o teste fotocatalítico com irradiação solar.



Além da fonte de energia utilizada (luz solar), o uso do sistema fechado foi outro fator que diferenciou os dois ensaios. Tendo em vista que a reação fotocatalítica necessita da circulação de ar e que o papel filme absorve parte da luz irradiada, espera-se que utilizando um sistema aberto com controle da temperatura e massa da solução, proporcione melhores resultados para esse ensaio. Mesmo com o sistema adotado, o ensaio empregando irradiação com luz solar proporcionou melhores resultados apresentando maior descoloração em menor tempo de exposição à luz, se comparado ao teste anterior com luz UVC.

Alguns trabalhos na literatura relatam a atividade fotocatalítica do TiO_2 com irradiação de luz solar. Collazzo et al. (2012)^[105] obtiveram maior atividade catalítica com o TiO_2 dopado com nitrogênio se comparado ao TiO_2 puro, atingindo cerca de 60

% de degradação do DB38 com 6 h de exposição do sistema à irradiação de luz visível, e aproximadamente 99 % de degradação com o mesmo tempo de exposição à luz solar. Jamil et al. (2012)^[106] avaliaram a atividade catalítica do TiO₂ suportado com carvão ativado, utilizando um ensaio para a oxidação fotocatalítica do corante alaranjado de metila em meio aquoso usando luz visível e solar. Dessa forma o material dopado apresentou maior eficiência se comparado ao TiO₂ puro, sendo atribuído ao efeito sinérgico encontrado no carvão ativado, atingindo 94,2 % de degradação em luz visível e 98,6 % em luz solar, utilizando 3 h de exposição em ambos os testes. No presente trabalho, foi obtido 93 % de descoloração após 2 h de exposição do sistema à irradiação solar utilizando o TiO₂ 700 °C como fotocatalisador.

O melhor resultado de atividade fotocatalítica para este ensaio com luz solar, que abrange outras faixas de energia (inclusive menores que a encontrada na luz UVC), pode estar relacionado à possível existência de subníveis de energia encontrados para o material sintetizado, os quais podem estar relacionados com o comportamento da banda de absorção no espectro de UV-Vis, para o cálculo de *band gap* (Figura 14). Essa possível existência de subníveis de energia pode favorecer a reação fotocatalítica utilizando fontes de luz menos energéticas, ou em comprimento de onda menor que a luz UVC. Além de sistemas com circulação de ar, como discutido anteriormente, a agitação do meio pode favorecer a ação catalítica do sistema (com sistemas de borbulhamento, agitação magnética ou mecânica), tendo em vista que em ambos os ensaios os catalisadores decantam e ficam depositados na parte mais profunda do recipiente, interagindo apenas com moléculas do corante que estão mais próximas.

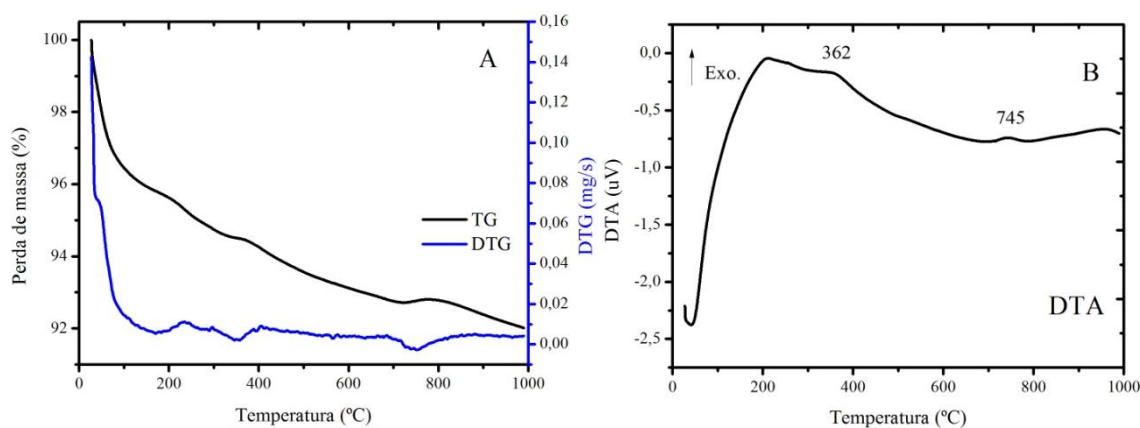
5.2. Sistema core@shell CoFe₂O₄@TiO₂

5.2.1. Caracterização do CoFe₂O₄ nanoparticulado.

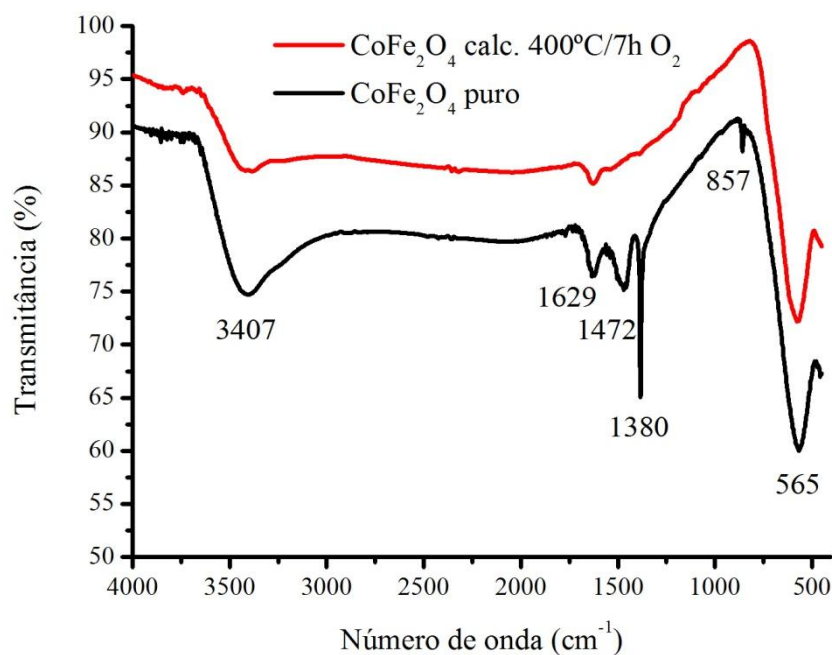
No presente trabalho foi utilizada uma ferrita de cobalto produzida pela Nanum nanotecnológica. De acordo com os dados fornecidos, esse material foi sintetizado por via úmida, o qual apresentou morfologia esférica, tamanho médio variando de 30 a 100 nm e saturação magnética de 40 J/T.Kg. Inicialmente, a ferrita de cobalto nanoparticulada foi submetida à análise térmica, sendo observadas algumas etapas de

perda de massa, como um decréscimo de 4,3 % da massa com a elevação da temperatura a 200 °C, observado na curva de análise termogravimétrica na Figura 21a, o qual pode ser atribuído à perda de água e gases adsorvidos. Outros decréscimos na massa podem estar relacionados à perda de matéria orgânica existente no material, provavelmente originadas das etapas de síntese para obtenção desse material. Na curva de DTA (Figura 21b), em aproximadamente 362 e 745 °C são observadas outras bandas com comportamento exotérmico. Essas bandas são também observadas na curva de DTG com decréscimos nessas regiões. Esses eventos observados estão relacionados à combustão de matéria orgânica.

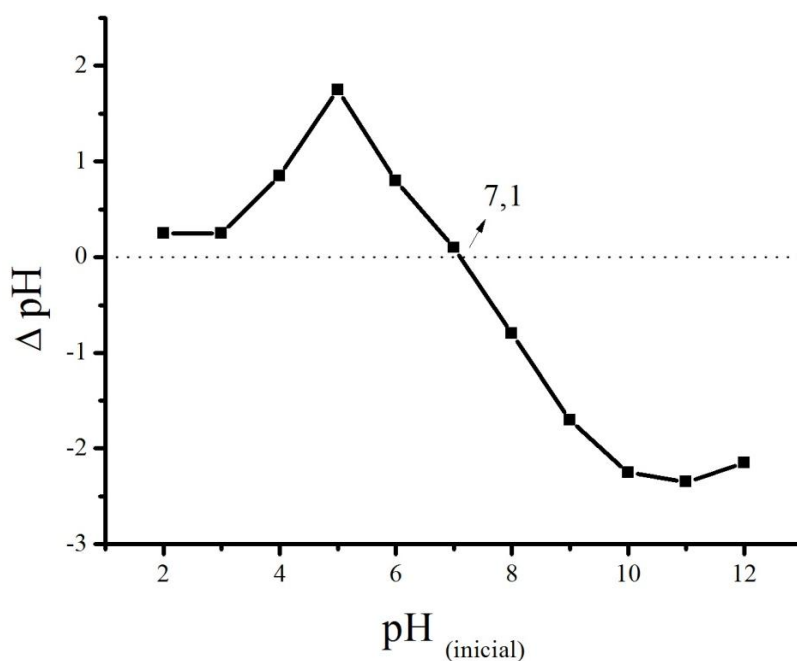
Figura 21. Análise termogravimétrica e termodiferencial da ferrita de cobalto nanoparticulada (CoFe_2O_4).



A existência de compostos de carbono é confirmada pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 22) da ferrita de cobalto pura (sem nenhum tratamento), sendo observadas bandas características de absorções referentes aos grupos oxalatos ligados ao material. A banda centrada em 1380 cm^{-1} pode estar relacionada às ligações C-O e C-C. Outras bandas encontradas no espectro também podem estar relacionadas às ligações C-O, como as localizadas nas regiões em 1472 e 857 cm^{-1} .^[107] O tratamento térmico em atmosfera de oxigênio foi eficiente para a redução da quantidade desses contaminantes presentes no material, mantendo a ordem a curto alcance não havendo deslocamento da banda referente à ligação metal-oxigênio em 565 cm^{-1} . Em ambos os espectros é observada também a existência de bandas características do estiramento (3407 cm^{-1}) e deformação (1629 cm^{-1}) das ligações O-H de água.

Figura 22. Espectro de infravermelho da ferrita de cobalto pura e calcinada.

Com o objetivo de estudar o comportamento da ferrita de cobalto nanoparticulada em diferentes pHs, e também a interação deste material com a resina polimérica de titânio, se tratando de um fluido ácido (pH entre 3 e 4), a amostra de CoFe_2O_4 (tratada termicamente em atmosfera de oxigênio para eliminação da matéria orgânica) foi submetida à análise do ponto de carga zero (PCZ). A Figura 23 apresenta a curva de pH obtida para a determinação do PCZ desse material.

Figura 23. Análise do PCZ da ferrita de cobalto.

Um pH menor que o PCZ indica que cargas positivas são geradas na superfície do material devido à protonação de grupos ácidos e/ou básicos, enfraquecendo as interações com o substrato e aumentando a afinidade com o solvente. Em condições em que o pH é maior que o PCZ, a superfície do material possui predominância de cargas negativas. A importância desta variável para a compreensão da interação entre a ferrita de cobalto e a resina polimérica é que cargas opostas favorecem esse processo. Caso as cargas dos materiais sejam iguais, o processo de deposição é prejudicado, devido à repulsão eletrostática. Na região do potencial hidrogeniônico da resina polimérica de titânio (pH entre 3 e 4), a ferrita de cobalto se comporta variando o pH para valores maiores, demonstrando a sua interação com a solução ácida, adsorvendo prótons e tornando a solução menos ácida. Com essa observação, espera-se uma interação satisfatória entre a ferrita de cobalto e a resina polimérica de titânio.

5.2.2. Síntese e caracterização do sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$.

Experimentalmente, todos os materiais sintetizados (com menor ou maior concentração de titânio e em todas as temperaturas de calcinação aplicadas) apresentaram propriedade magnética, observando a sua diminuição com a elevação da concentração de dióxido de titânio, principalmente para a amostra com 95 % de TiO_2 . Dessa forma foi fixado um teor máximo de TiO_2 de 90 %, denominando a amostra como $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90 %. Esse aumento na concentração de dióxido de titânio também provocou a mudança da coloração das amostras (Figura 24).

A partir da concentração de titânio de 80% foram obtidos materiais com diferentes tonalidades, variando de verde a amarela, com temperaturas de calcinação mais elevadas (700 °C). Essa variação encontrada para as amostras sintetizadas com 90% de titânio é atribuída à quantidade de matéria orgânica ainda existente nas amostras calcinadas principalmente em temperaturas mais baixas. Outro fator que pode contribuir para a variação da cor é a formação do Fe_2O_3 com o processo de síntese, sendo detectado na análise de DRX e XPS, como será mostrado a seguir.

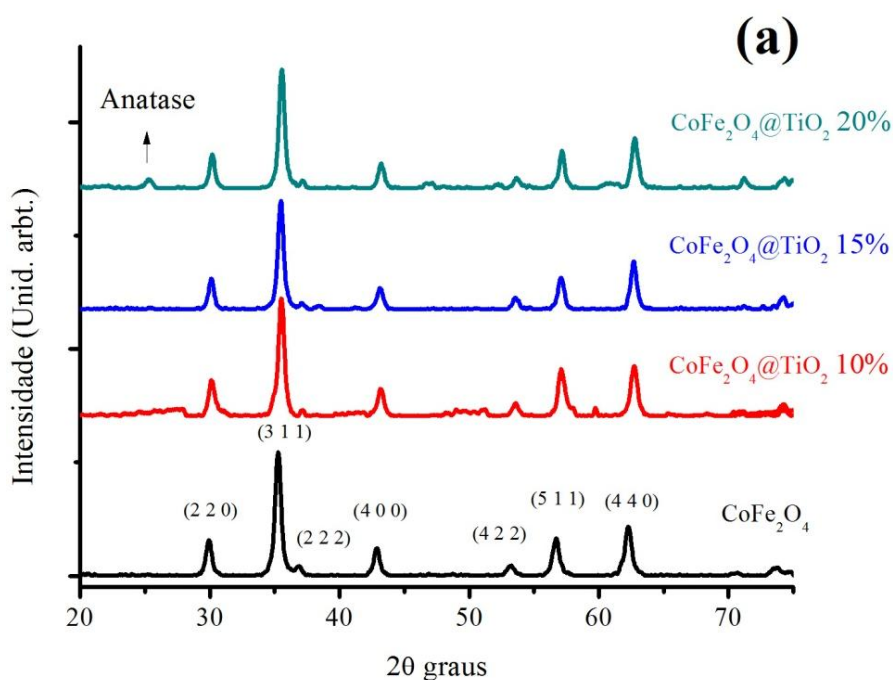
Figura 24. Variação da cor das amostras com a elevação da concentração de titânio no sistema *core@shell*.

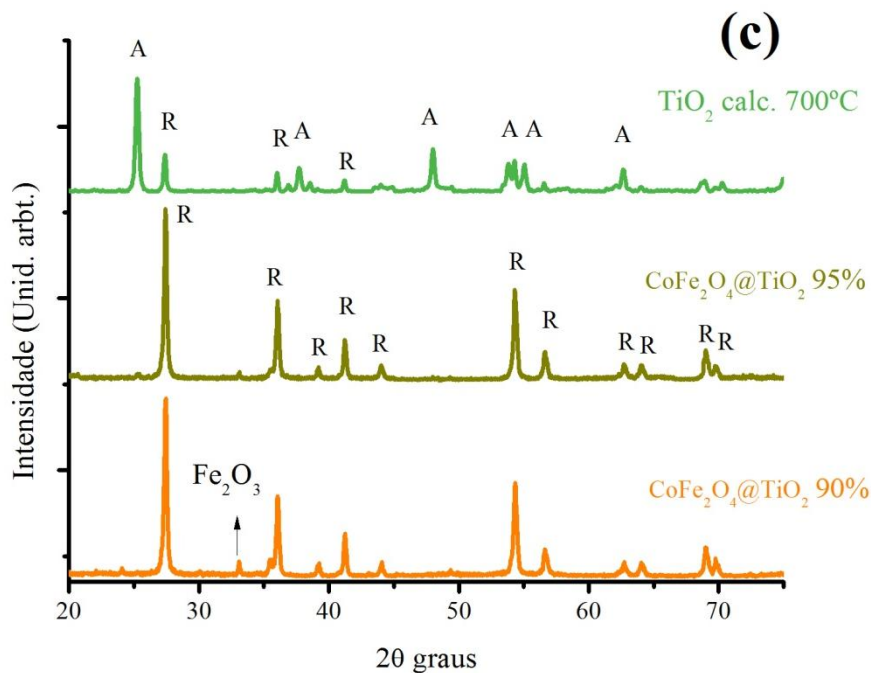
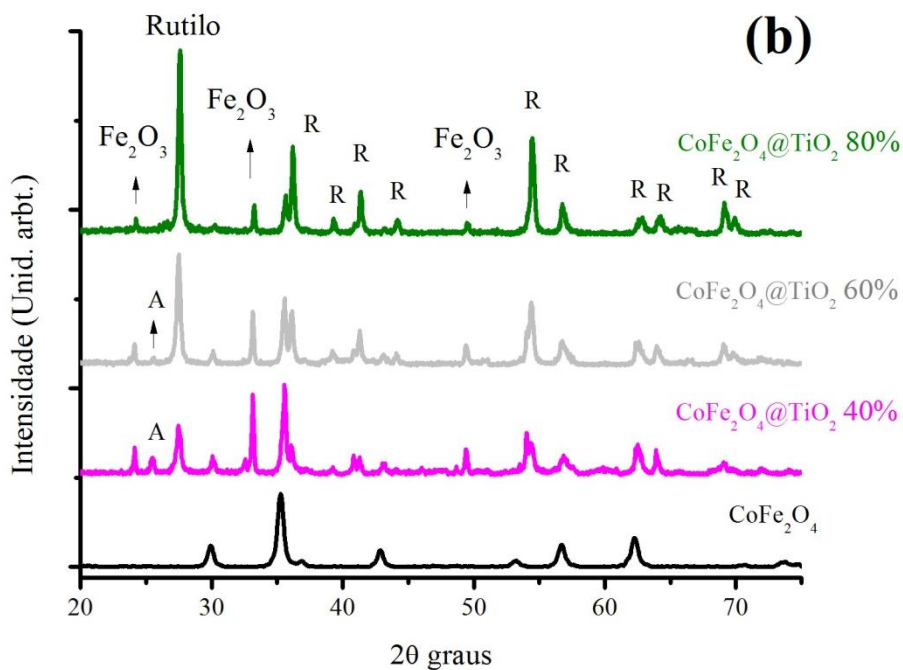


Durante a síntese dos materiais com sistema *core@shell*, procurou-se obter materiais com maior quantidade de TiO₂ mantendo a propriedade magnética da ferrita de cobalto. Outro objetivo com essa síntese foi a obtenção de materiais que possuam a mesma combinação de fases cristalinas do TiO₂ 700 que apresentou melhor atividade catalítica (discutida na Seção 5.1.1).

A Figura 25 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de titânio e calcinadas a 700 °C. Os picos encontrados foram comparados com a ferrita de cobalto pura e com o dióxido de titânio puro também calcinado a 700 °C, sintetizado no presente trabalho.

Figura 25. Difratogramas dos materiais sintetizados com diferentes concentrações de dióxido de titânio.





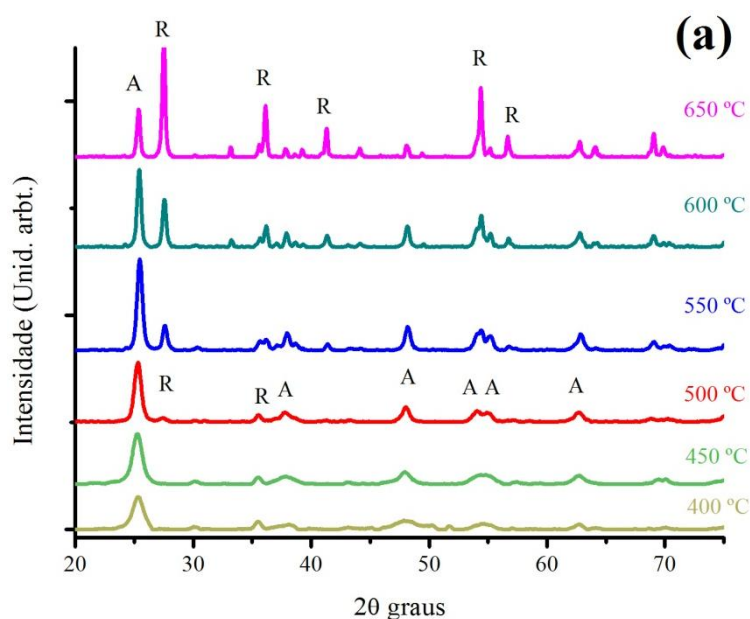
Os planos foram indexados de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 71-1166 para a anatase, 21-1276 para o rutilo, 33-0664 para o Fe_2O_3 e 22-1086 para o CoFe_2O_4 .

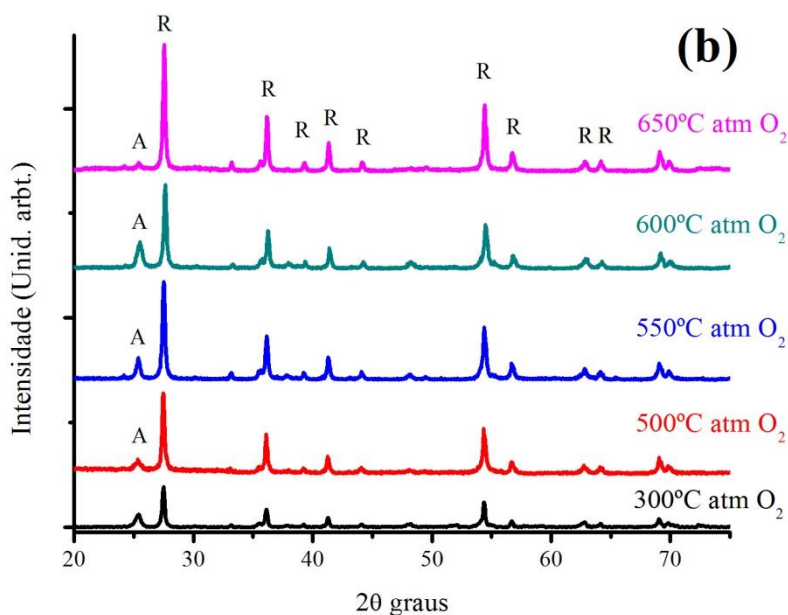
De acordo com os difratogramas da Figura 25, a detecção dos planos referentes ao dióxido de titânio é mais evidente com o aumento da sua concentração empregada na síntese do sistema core@shell. A partir do teor de 20% de TiO_2 é possível observar picos que o evidenciam. Nesse caso, por ser utilizada ainda uma quantidade menor da

resina polimérica na síntese (20%), o carbono existente não é suficiente para promover uma calcinação descontrolada com aumento da temperatura devido à combustão, sendo encontrado um pico de baixa intensidade em aproximadamente $25,4^\circ$ referente ao plano (1 0 1) da fase anatase do TiO_2 (Figura 25a). Com a elevação da razão de titânio empregado e utilizando a mesma temperatura de calcinação (700°C), é observado que o TiO_2 depositado na ferrita cristaliza na fase rutilo (Figura 25c), provavelmente devido ao descontrolo da temperatura de calcinação com a combustão da maior quantidade de carbono presente. Além disso, a mistura de materiais pode provocar um comportamento distinto do TiO_2 puro. Também foi observada a formação da hematita (Fe_2O_3) com o processo de síntese do sistema core@shell, sendo identificada com os picos não sobrepostos em $24,2$, $33,2$ e $49,3^\circ$ referentes aos planos (0 1 2), (1 0 4) e (0 2 4), respectivamente.

Mantendo a proporção de 90% em massa do TiO_2 empregado na síntese, dois outros estudos foram realizados. Foi feita a diminuição da temperatura de calcinação para encontrar a mistura das fases anatase e rutilo desejada. Também foram avaliadas a influência da atmosfera de queima das amostras, as quais foram submetidas a pré-calcinações em atmosferas com saturação em oxigênio. A Figura 26 mostra os difratogramas das amostras sintetizadas e submetidas a calcinações em temperaturas entre 300 e 650°C em queimas com diferentes condições atmosféricas.

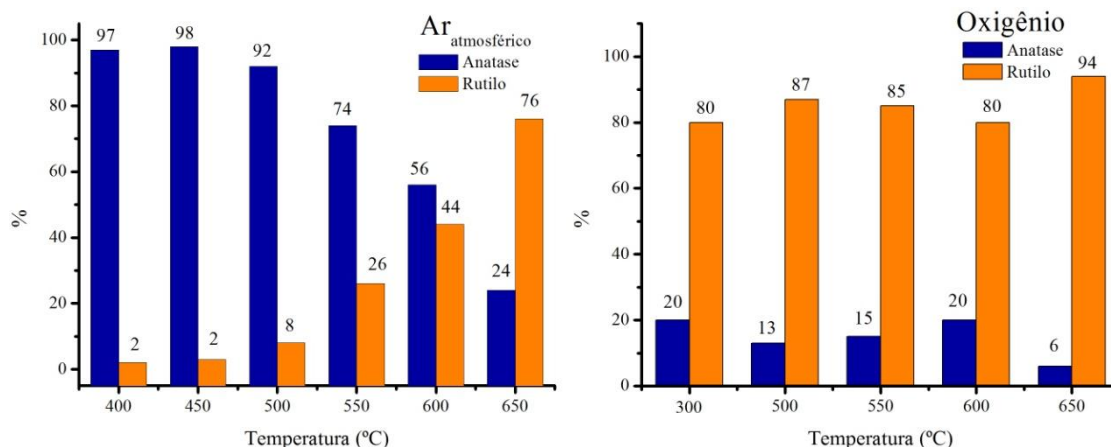
Figura 26. Difratogramas das amostras submetidas a diferentes condições de temperatura e atmosfera: ar atmosférico (a) e pré-calcinação em atmosfera saturada em O_2 (b).





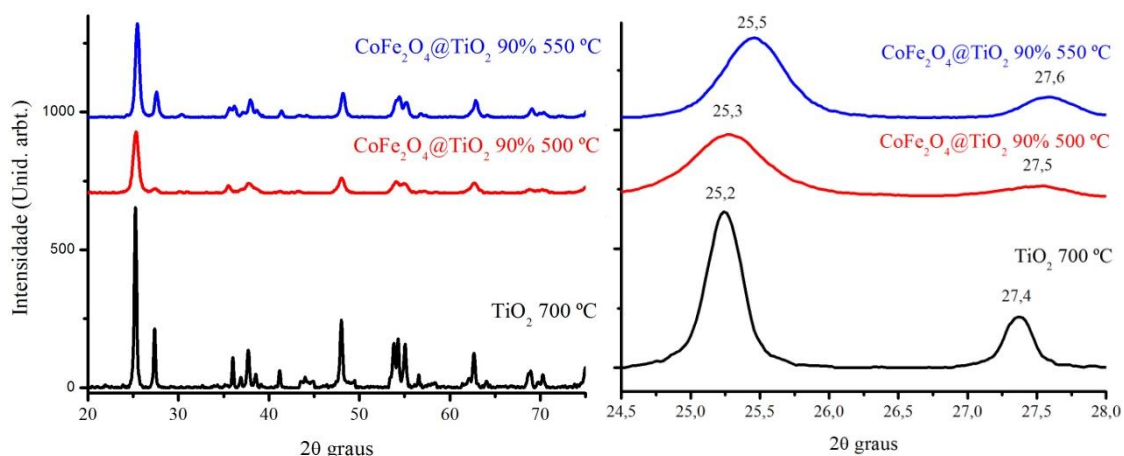
De acordo com os difratogramas da Figura 26, é possível encontrar a transição de fases anatase/rutilo com a diminuição da temperatura de calcinação, sendo observadas, inclusive, amostras que apresentam apenas picos referentes à fase anatase, como é o caso das amostras calcinadas a 400 e 450 °C em ar atmosférico. No entanto, a pré-calcinação a 300 °C em atmosfera saturada em oxigênio provoca a cristalização das amostras com a predominância da fase rutilo. A adição de átomos de oxigênio na estrutura, diminuindo a quantidade de vacâncias existentes, pode provocar, preferencialmente, a formação dessa fase. Com os dados do difratograma acima, a porcentagem em massa para as fases obtidas foi calculada a partir da metodologia de Spurr e Myers, como ilustrado na Figura 27.

Figura 27. Comportamento da cristalinidade relativa com a variação da temperatura e atmosfera de calcinação para o sistema CoFe₂O₄@TiO₂ 90%.



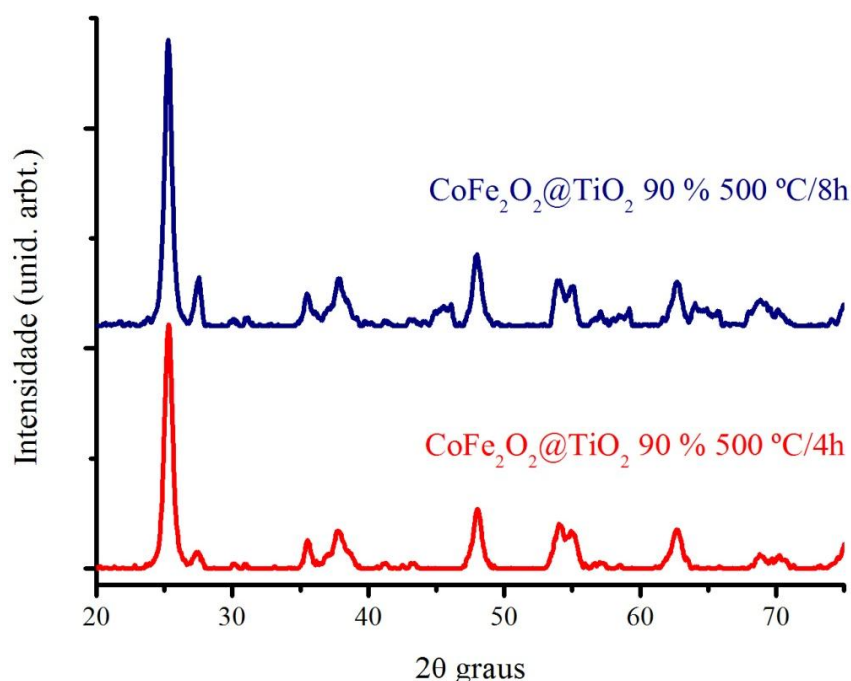
Usando como referência o TiO_2 puro calcinado a 700°C (que apresentou melhor atividade catalítica), foi realizada a comparação das amostras sintetizadas com o sistema core@shell utilizando 90% de TiO_2 e calcinada a 500 e 550°C em ar atmosférico (Figura 28). Nesses difratogramas são observadas as semelhanças nas posições dos picos, porém com a ampliação entre $24,5$ e 28° é constatado um pequeno deslocamento em suas posições, variando em até $0,3^\circ$ em 2θ , o que pode estar relacionado a formação de defeitos na estrutura da anatase. Observa-se, ainda, um alargamento dos picos, indicando que a anatase no sistema core@shell apresenta maior desordem a longo alcance.

Figura 28. Comparação dos difratogramas das amostras TiO_2 700°C e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90% calcinada a 500 e 550°C em ar atmosférico.



Com o objetivo de avaliar a influência do tempo de calcinação para a obtenção de materiais mais cristalinos, foram aplicados diferentes tempos de calcinação fixando a temperatura de 500°C com o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90%. Dessa forma, foi observada a elevação das intensidades dos picos e também o aumento de 10% da concentração da fase rutilo, atingindo 18 % em fração de massa. A Figura 29 ilustra a comparação dos difratogramas das amostras submetidas a diferentes tempos de calcinação.

Figura 29. Difratogramas dos materiais sintetizados com o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90% calcinado a 500 °C por 4 e 8 h.



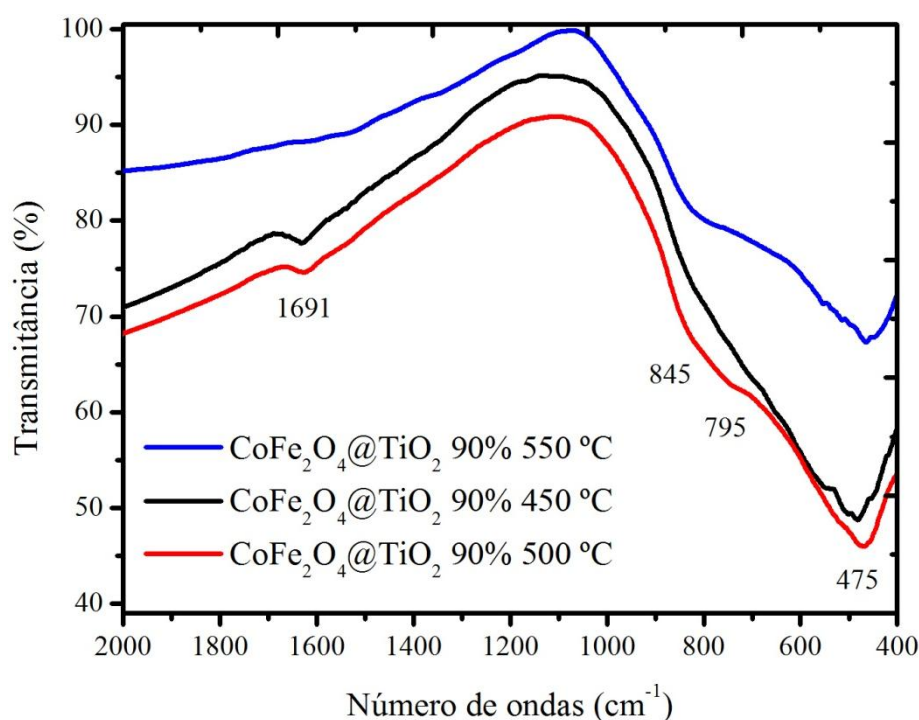
De acordo com os dados da análise de área superficial pelo método de BET, descritos na Tabela 9, é observada a diminuição da área superficial com o acréscimo da quantidade de titânio empregado na síntese, se comparado a ferrita de cobalto pura. Este comportamento pode estar relacionado com a junção das partículas nanométricas pela resina polimérica de titânio, formando alguns aglomerados envolvendo os dois materiais. Entretanto, se comparado com o TiO_2 puro sintetizado no presente trabalho ($3,7 \text{ m}^2/\text{g}$), foi possível aumentar significativamente a área superficial, mesmo na amostra com 90 % de TiO_2 ($30,7 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabela 9. Dados da análise de área superficial da ferrita de cobalto e do material sintetizado com sistema core@shell.

Material	Área superficial (m^2g^{-1})
CoFe_2O_4	72,6
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 10% 700°C	61,7
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 15% 700°C	49,9
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 20% 700°C	52,0
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90% 500°C	30,7
TiO_2 700°C	3,7

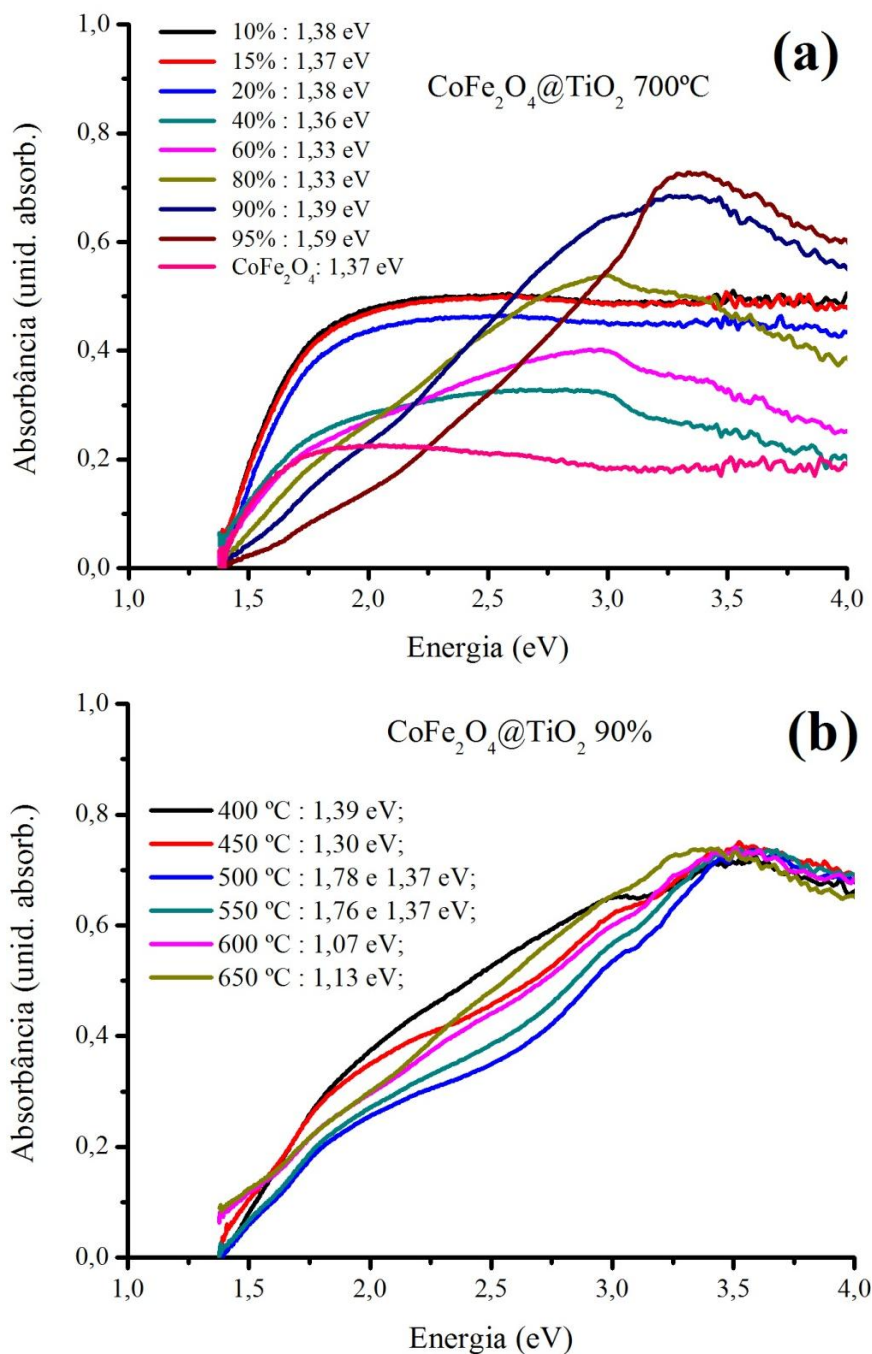
Apenas as amostras que apresentaram fases cristalinas com predominância da forma anatase foram submetidas à análise de espectroscopia na região do infravermelho médio (Figura 30). Com essa análise, foi observado que a organização a curto alcance dos materiais apresenta algumas modificações significativas com a formação do sistema *core@shell*, apresentando um deslocamento nas bandas referentes às ligações entre o metal e oxigênio na região de 950 a 450 cm^{-1} . Outra banda encontrada nos espectros em aproximadamente 1691 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações O-H das moléculas de água.

Figura 30. Espectro de infravermelho das amostras sintetizadas com o sistema *core@shell*.



Os espectros da Figura 31 ilustram o comportamento e os valores do band gap calculado para as amostras sintetizadas em diferentes concentrações de titânio e em função da variação de temperatura, fixando a razão em 90 % de TiO_2 .

Figura 31. Absorções na região UV-Vis e band gap para as amostras sintetizadas com o sistema *core@shell*. (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ [10 a 95 %] 700°C e (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90 % [400 a 650 °C].

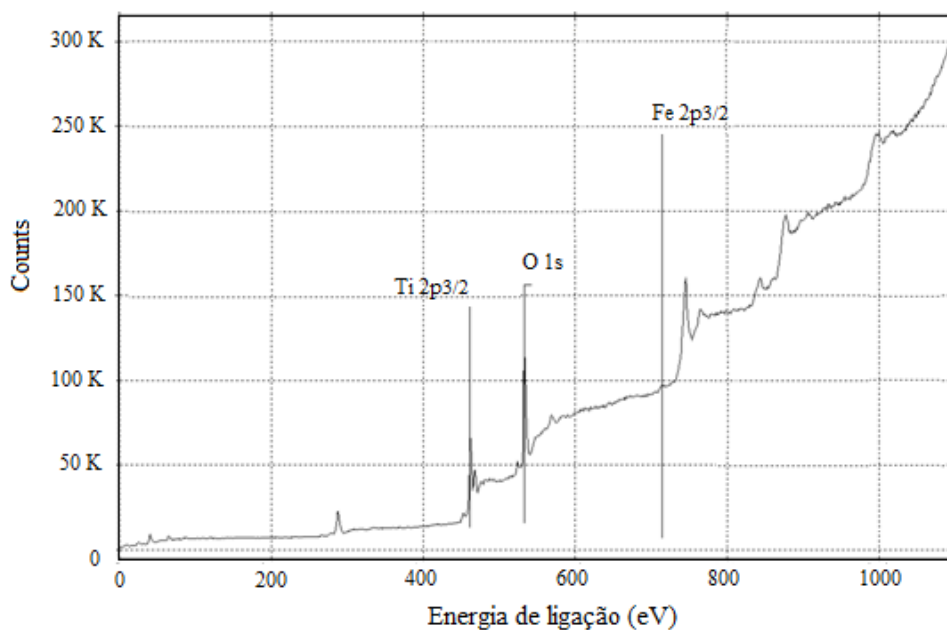


As amostras com concentração de TiO_2 até 20% apresentam curvas com comportamento semelhante ao da ferrita de cobalto pura, com absorção praticamente constante em todo o espectro até a região do gap, o que pode estar relacionado à existência de metais de transição com orbitais *d* parcialmente preenchidos. Para essas amostras, o gap calculado apresentou valores praticamente iguais ao da ferrita de

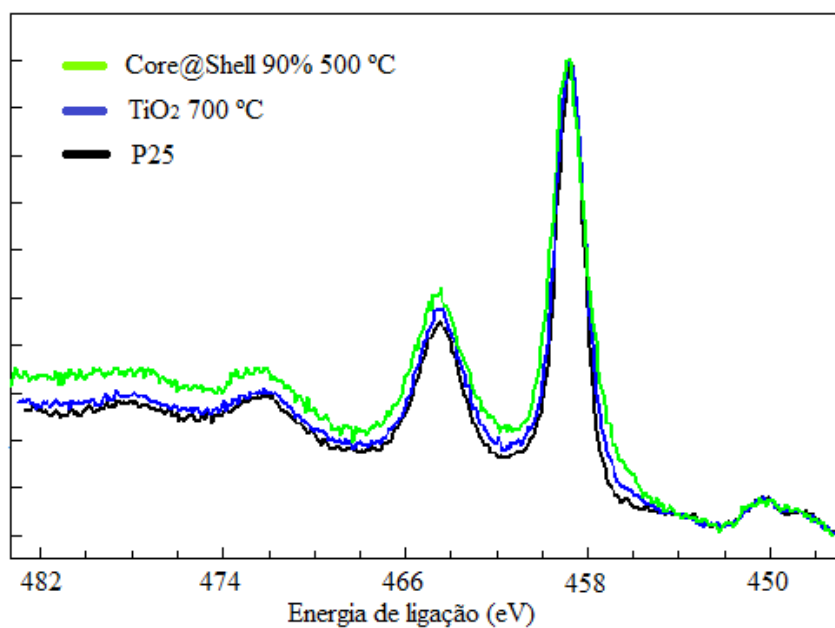
cobalto (1,4 eV), sendo considerado um gap muito baixo, se comparado ao dióxido de titânio puro ($\approx 3,0$ eV). Esse fator pode facilitar a recombinação eletrônica, ou seja, quando induzidos à banda de condução, esses elétrons podem migrar para outros subníveis de energia retornando à camada de valência, tornando difícil a mobilidade e doação de elétrons para uma reação fotocatalítica, por exemplo.

Para os materiais com concentração de 40, 60 e 80% de TiO_2 , é observada uma elevação na absorbância na região acima de 2,0 eV, resultando em um pico próximo de 3,0 eV. Para as amostras com 90 e 95% de TiO_2 , esse pico de absorbância foi deslocado para energia mais alta ($\approx 3,35$ eV), sendo observada a maior influência do TiO_2 no espectro de absorção do sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$. Esse comportamento demonstrado com o perfil das curvas na região do UV-Vis pode estar relacionado com a desordem a curto alcance, apresentando o formato da cauda de Urbach, principalmente com as amostras sintetizadas com maior teor de TiO_2 (Figura b), consequentemente interferindo no gap, sendo encontrado valores muito baixos se comparado ao TiO_2 puro. Mesmo em concentrações pequenas, a fase hematita (Fe_2O_3), detectada nas análises de DRX e XPS, podem também influenciar no perfil dessas bandas de absorção, tendo em vista que as transições eletrônicas dessa fase são encontradas entre 2,2 e 2,5 eV, além de transições em 3,0 eV, para o sistema $\text{TiO}_2\text{-Fe}$.^[108] Essa última transição, associada ao deslocamento do pico da anatase no DRX, pode indicar a entrada do Fe^{3+} na estrutura.

A amostra sintetizada com 90% de TiO_2 e calcinada a 500 °C/8 h (que apresentou razão de fases anatase e rutilo semelhante ao P25) foi analisada com a espectroscopia de fotoeletrônica de raios-X (XPS), em que, além da presença dos picos referentes ao Ti 2p_{3/2} e O 1s (já discutidos para o TiO_2), também foi identificado o pico Fe 2p_{3/2}, relacionado à presença de ferro (Figura 32). Esses três picos são localizados em valores de energia de ligação igual a 461,5, 533 e 713,6 eV, respectivamente, nas concentrações 21,8, 73,5 e 1,7, seguindo a mesma ordem. A energia de ligação encontrada para esse material foi igual a 2,7 eV. O pico referente ao Fe 2p_{3/2} está relacionado à hematita (Fe_2O_3), a qual também foi identificada na análise de DRX. Entretanto, devido a pequena quantidade de Fe^{3+} na superfície do material, não é possível afirmar, utilizando XPS, que não houve incorporação desse cátion na rede do TiO_2 . Sendo esta uma análise da camada superficial da amostra, não foi detectado nenhum pico referente ao cobalto, que estaria relacionado à ferrita de cobalto. Dessa forma há grandes indícios da formação do sistema core@shell.

Figura 32. Espectro de XPS para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ calcinada a 500 °C.

Com a sobreposição dos espectros de XPS envolvendo as amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90% 500 °C, TiO_2 700 °C e P25, é possível observar a semelhança na posição dos picos referente ao Ti_{2p} localizado em 450 eV, aproximadamente. Essa semelhança também se reproduz em todo o espectro, como observado na Figura 33.

Figura 33. Sobreposição dos picos referente ao Ti_{2p} dos espectros de XPS.

5.2.3. Teste fotocatalítico

Os resultados dos ensaios com as amostras sintetizadas em diferentes concentrações de titânio e calcinadas a 700 °C estão descritos na Tabela 10, a qual mostra baixa atividade para esses materiais, atingindo um máximo de 16,4 % de descoloração com a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 95% calcinada a 700 °C. Após o tratamento para eliminação da matéria orgânica existente, a ferrita de cobalto pura foi submetida ao mesmo teste catalítico, sendo observado cerca de 10% de descoloração, não havendo aumento significativo da atividade com a formação do sistema core@shell. Essa baixa atividade pode estar relacionada à fase de cristalização do TiO_2 observada para essas amostras, sendo observada a predominância da forma rutilo. Outro fator pode ser a baixa concentração de TiO_2 , se tratando da amostra com 20 %.

Tabela 10. Dados do teste fotocatalítico para as amostras sintetizadas com o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ em variadas concentrações de titânio e temperatura fixa de 700 °C.

Catalisador	Tempo irradiação UVC	Concentração final* (mg/L)	Descoloração (%)
CoFe_2O_4 (400 °C/7h em atm O_2)	4h	8,941	10,6
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 20%	4h	8,981	10,2
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 40%	4h	9,103	10,4
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 60%	4h	9,103	10,4
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 80%	4h	8,656	14,8
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90%	4h	8,534	16,0
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 95%	4h	8,493	16,4

*Concentração inicial: 10 mg/L.

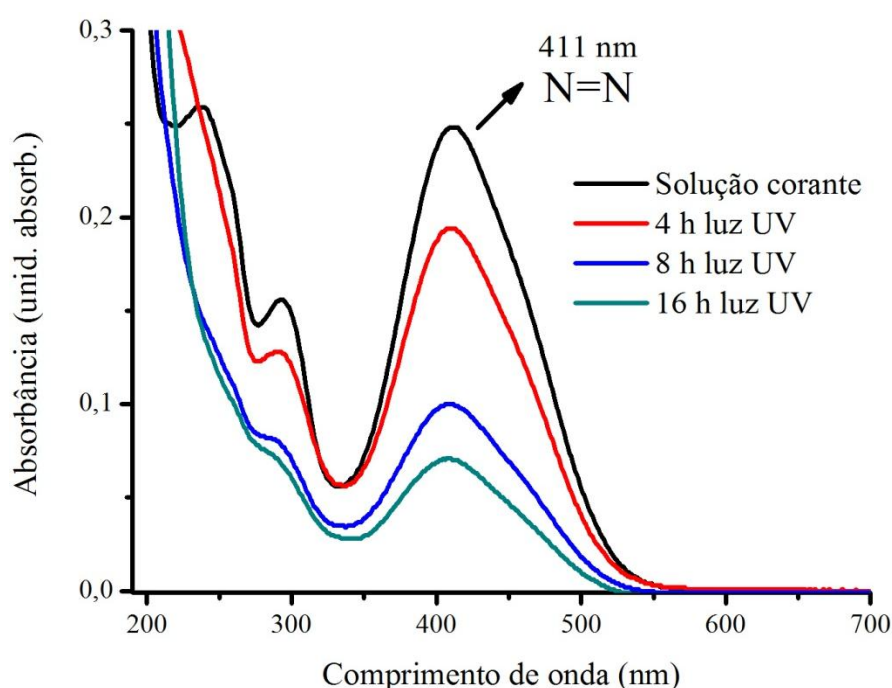
Também foi avaliada a atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas com quantidade fixa de titânio em 90%, submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Os dados da Tabela 11 apresentam um leve aumento da atividade fotocatalítica para as amostras calcinadas a temperaturas mais baixas, havendo correlação com a formação da fase anatase. Os dois melhores resultados foram encontrados para as amostras calcinadas a 450 e 500 °C, apresentando valores de descoloração de 22,9 e 22,0 %, respectivamente. No entanto, a amostra calcinada a 550 °C que apresentou correlação da mistura de fases cristalinas mais próxima da encontrada para o TiO_2 700 °C, não mostrou melhor desempenho catalítico.

Tabela 11. Dados do teste fotocatalítico das amostras sintetizadas com 90% de titânio e submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.

Catalisador	Tempo de irradiação UVC	Concentração final (mg/L)	Descoloração (%)
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 450 °C	4h	7,802	22,9
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 500 °C	4h	7,924	22,0
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 550 °C	4h	8,656	14,8
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 600 °C	4h	8,941	12,0
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 650 °C	4h	8,127	20,0

*Concentração inicial: 10 mg/L.

Visando melhorar a atividade catalítica dos materiais sintetizados, as amostras que apresentaram melhor desempenho (calcinadas a 450 e 500 °C) foram novamente sintetizadas e submetidas a calcinações com o dobro do tempo (8 h) utilizado para as sínteses anteriores. Esses materiais foram novamente aplicados em ensaios fotocatalíticos com as mesmas condições fixadas, com a finalidade de avaliar a atividade catalítica com materiais ainda mais cristalinos. As curvas de descoloração são ilustradas na Figura 34, de acordo com os espectros na região UV-Vis das soluções após teste catalítico.

Figura 34. Comportamento da solução do corante após teste catalítico em diferentes tempos de irradiação com luz UV, e em contato com o fotocatalisador CoFe₂O₄@TiO₂ 90% calcinado a 500 °C.

Os dados do teste catalítico com esses materiais estão descritos na Tabela 12, a qual também apresenta resultados em diferentes tempos de irradiação UVC.

Tabela 12. Dados do teste fotocatalítico com amostras submetidas a maior tempo de calcinação.

Catalisador	Tempo de irradiação UVC	Concentração final (mg/L)	Descoloração (%)
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 450 °C/8h	4h	7,1	29,1
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 500 °C/8h	4h	6,7	32,4
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 500 °C/8h	8h	4,3	57,6
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂ 90% 500 °C/8h	16h	2,4	76,3

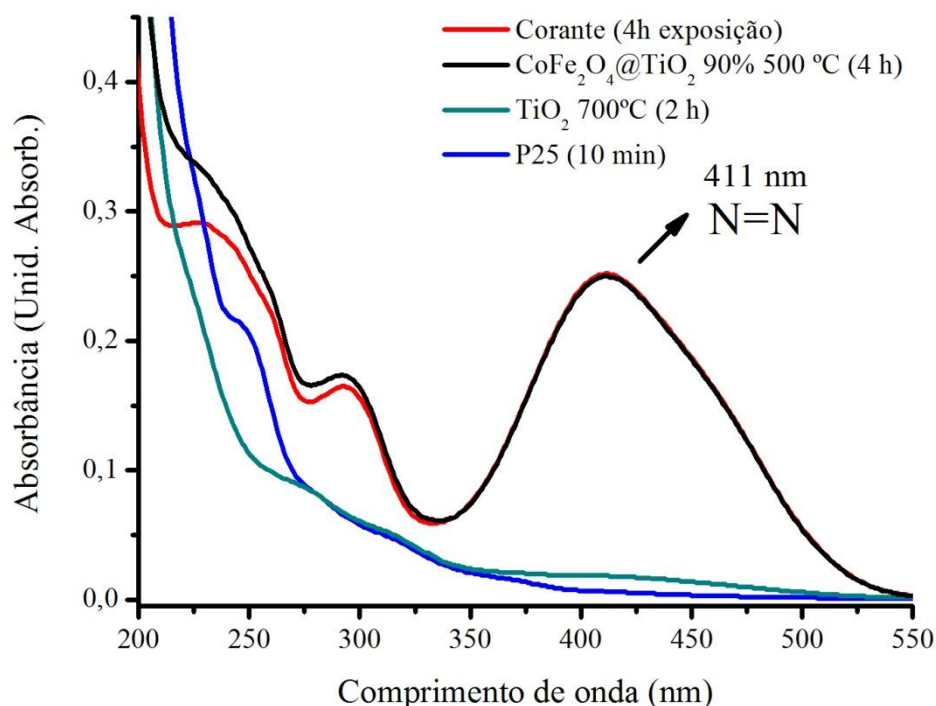
*Concentração inicial: 10 mg/L.

A amostra calcinada a 500 °C por 8 h apresentou melhor desempenho se comparado à amostra calcinada a 450 °C, sendo observado o aumento da descoloração proporcional ao tempo de irradiação UVC.

Mesmo com atividade fotocatalítica inferior se comparado ao TiO₂ 700 °C e P25, o sistema core@shell sintetizado apresentou resultados satisfatórios, atingindo 76% de descoloração em 16 h de exposição à luz UV. Essa diminuição da atividade fotocatalítica pode estar relacionada a três fatores. A baixa energia de band gap com valores abaixo de 2 eV facilitando a recombinação eletrônica e impedindo a doação de elétrons para a reação fotocatalítica. Baixos valores de área superficial e a difícil dispersão do catalisador na solução também contribuem para a baixa atividade dos materiais. Tendo em vista que os testes fotocatalíticos não foram realizados com nenhum tipo de agitação, observando a deposição do catalisador na parte mais profunda do recipiente, não há interação do catalisador com toda a solução. Dessa forma, espera-se que ao utilizar um sistema de agitação sejam obtidos melhores resultados de atividade fotocatalítica para esses materiais.

A amostra que apresentou melhor resultado com luz UVC, CoFe₂O₄@TiO₂ 90% calcinada a 500 °C/8h, foi submetida a um teste fotocatalítico utilizando irradiação com luz solar, porém esta não apresentou atividade fotocatalítica, mantendo a mesma concentração da solução do corante após 4 h de irradiação por luz solar, como observado nas curvas de absorção no UV-Vis, ilustrado na Figura 35.

Figura 35. Comportamento das bandas de absorção da solução de corante após irradiação com luz solar em contato com diferentes fotocatalisadores.



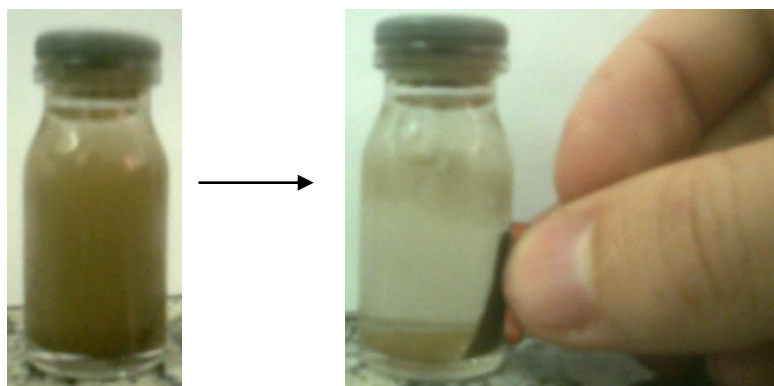
Fábregas et al. (2010)^[108] sintetizaram o TiO₂:Fe pelo método sol-gel com o objetivo de melhorar as propriedades fotocatalíticas do TiO₂. Em teste para fotodegradação do corante azul de metileno, foi observada a diminuição da atividade catalítica com o aumento da concentração do dopante Fe, sendo esse fato associado à formação de estruturas a base de ferro, como o titanato de ferro ou pseudobruquita, que são altamente inativos como fotocatalisadores. Observa-se, portanto, que a migração do Fe para a superfície pode reduzir a atividade fotocatalítica do sistema, no presente caso.

Fu et al. (2005)^[109] sintetizaram o sistema TiO₂/CoFe₂O₄ com a estrutura core-shell. Nanopartículas do core CoFe₂O₄ preparadas a partir da técnica de co-precipitação foram dispersas em uma solução de TiO₂ obtida com o método sol-gel. Após 5 h em dispersão, a mistura foi calcinada a diferentes temperaturas, obtendo melhor cristalinidade a 450 °C, não observando a formação de materiais secundários ou contaminantes. Além de observar a permanência da propriedade magnética, o material obtido foi aplicado na degradação do Procion Red MX-5B com irradiação de luz UV, o

qual apresentou elevação da atividade catalítica com o aumento do teor de TiO_2 , degradando totalmente o corante em menos de 5 h utilizando um material sintetizado com 95 % de TiO_2 em sua composição. Outro trabalho utiliza o método sol-gel e a electrospinning para sintetizar o sistema $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, o qual foi aplicado como fotocatalisador para a degradação do azul de metileno, atingindo 96% de descoloração em 5 h de exposição à irradiação UV.^[110]

Mesmo obtendo menor eficiência fotocatalítica se comparado ao TiO_2 -P25, o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ mostrou-se um possível fotocatalisador que possa revolucionar a utilização desses materiais no tratamento de efluentes contaminados com corantes, por proporcionar maior facilidade na remoção do meio catalítico (Figura 36) e reutilização.

Figura 36. Atração magnética da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 80 % 700 °C.



6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi sintetizado o TiO_2 com diferentes proporções das fases anatase e rutilo, sendo observada a maior eficiência fotocatalítica para a amostra que apresentou relação anatase:rutilo de 77:23 %, semelhante à observada para o semiconductor de referência TiO_2 -P25. Alguns fatores como baixos valores de band gap e baixa área superficial podem ter diminuído a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados. No entanto foram obtidos resultados satisfatórios para a descoloração de soluções contendo o corante amarelo ouro remazol (RNL), com 93% em 2 h de irradiação de luz solar e 81 % com luz UVC, utilizando o TiO_2 calcinado a 700 °C como fotocatalisador. A maior eficiência em luz menos energética parece identificar que um gap intermediário pode favorecer a fotocatalise.

A análise de XPS não detectou cobalto na amostra sintetizada com a deposição do TiO_2 sobre a CoFe_2O_4 , indicando a possível formação do sistema core-shell, o que pode ser confirmado com análise de microscopia eletrônica de transmissão.

Materiais com sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ foram sintetizados destacando a permanência da propriedade magnética da ferrita de cobalto mesmo em teor elevado de TiO_2 (90%) na sua composição, o que proporcionou maior facilidade na remoção desse material meio catalítico. Descoloração de até 76 % foi obtida após 16 h de irradiação UV, para o $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 90% calcinado a 500 °C, com redução, também, das bandas referentes aos compostos aromáticos. A menor atividade fotocatalítica pode estar relacionada à maior desordem a curto alcance da anatase e à migração do Fe^{3+} para a superfície, podendo atuar como uma fonte de eliminação do par elétron-buraco.

7. REFERÊNCIAS

1. A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S. Gomes de Moraes, N. Durán. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, 25, 78, 2002.
2. P. Nigam, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochem.*, 31, 435, 1996.
3. J. Sacks, C. A. Buckey. Anaerobic treatment of textile size effluent. *Water Sci. Technol.*, 40, 177, 1999.
4. J. Swamy, J. A. Ramsay. The evaluation of white rot fungi for the decoloration of textile dyes. *Enzyme Microb. Technol.*, 24, 130, 1999.
5. J. S. Knapp, P. S. T. Newby. The microbiological decolorization of an industrial effluent containing a diazo-linked chromophore. *Water Res.*, 29, 1807, 1995.
6. Lee Y. H., Pavlostathis S. G.. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. *Water Res.*, 38, 1838, 2004.
7. S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel. Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. *Water Sci. Technol.*, 40, 425, 1999.
8. A. Kornmuller, S. Karcher, M. Jekel. Cucurbituril for water treatment. Part II: Ozonation and oxidative regeneration of cucurbituril. *Water Res.*, 35, 3317, 2001.
9. Tunay O., Kabdasli I., Eremektar G., Orhon D.. Color Removal From Textile Wastewaters. *Water Sci. Technol.* 34, 9, 1996.
10. A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 22, 417, 1993.
11. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69, 1995.
12. I. Arslan, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Appl. Catal. B*, 26, 193, 2000.
13. C. A. K. Gouvêa, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Durán, N. Nagata, P. P. Zamora. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*, 40, 433, 2000.

14. M. S. T. Gonçalves, A. M. F. O. Campos, E. M. M. S. Pinto, P. M. S. Plasência, M. J. R. P. Queiroz. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere*, 39, 781, 1999.
15. P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka. TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129, 257, 1998.
16. S. Naskar, S. A. Pillay, M. Chanda. Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet. *J. Photochem. Photobiol. A*, 113, 257, 1998.
17. Z. Shourong, H. Qingguo, Z. Jun, W. Bingkun. A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *J. Photochem. Photobiol. A*, 108, 235, 1997.
18. K. Vinodgopal, D. E. Wynkoop, P. V. Kamat. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: Photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1660, 1996.
19. J. Ovenstone, K. Yanagisawa. Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination. *Chem. Mater*, 11, 2770, 1999.
20. L. J. Alemany, M. A. Bañares, E. Pardo, F. Martín – Jiménez, J. M. Blasco. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. *Materials Characterizations*, 44, 271, 2000.
21. F. D. Brandão. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de física, UFMG, Belo Horizonte. 2008.
22. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110, 6595, 2010.
23. J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner and S. Grimme. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of physics: condensed matter*, 24, 424206, 2012.
24. K. F. Moura. TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante. 2013. 100f. Dissertação (Mestrado em química) – Departamento de química, UFPB, João Pessoa. 2013.
25. U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53, 2003.

26. X. Chen, S. S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.*, 107, 2891, 2007.
27. X. Chen e S. S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107, 2891, 2007.
28. Maggio P Pechini. U. S. Patent N°. 3.330.697 (1967).
29. A. L. M. Oliveira. Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. 213f. Tese (Doutorado) – UFPB / Université de Rennes 1(França), João Pessoa. 2013.
30. J. N. Lalena, D. A. Cleary. Principles of inorganic materials design. [S.1.]: John Wiley e Sons, 2010.
31. T. Šalkus, M. Barre, A. Kežionis, E. Kazakevičius, O. Bohnke, A. Selskienė e A.F. Orliukas. Ionic conductivity of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3-x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) solid electrolytes prepared by Pechini process. *Solid State Ionic*, 225, 615, 2012.
32. Yin-Lai Chai, Yee-Shin Chang, Guo-Ju Chen, Yu-Jen Hsiao. The effects of heat-treatment on the structure evolution and crystallinity of ZnTiO_3 nano-crystals prepared by Pechini process. *Materials Research Bulletin*, 43, 1066, 2008.
33. Adriane V. Rosario, Ernesto C. Pereira. Comparison of the electrochemical behavior of $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ and $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ electrodes produced by the Pechini method. *Thin Solid Films*, 410, 1, 2002.
34. H Takamura, K Enomoto, A Kamegawa, M Okada. Electrical conductivity of layered compounds in $\text{SrO--La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ systems prepared by the Pechini process. *Solid State Ionic*, 154, 581, 2002.
35. L. Ramajo, R. Parra, M. Reboredo, M. Zaghete, M. Castro. Heating rate and temperature effects on the BaTiO_3 formation by thermal decomposition of (Ba,Ti) organic precursors during the Pechini process. *Materials Chemistry and Physics*, 107, 110, 2008.
36. M. Deluca, C. A. Vasilescu, A. C. Ianculescu, D. C. Berger, C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, L. Stoleriu, A. Gajovic, L. Mitoseriu, C. Galassi. Investigation of the composition-dependent properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by the modified Pechini method. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3551, 2012.

37. S. Qiu, X. Zheng, C. Gao, X. Gan, J. Chen, C. Yang, H. Fan. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ powders and porous ceramics prepared by one-step pyrolysis process using non-aqueous Pechini method. *Ceramics International*, 35, 733, 2009.
38. F. T. G. Vieira, Soraia C. Souza, A. L. M. Oliveira, S. J. G. Lima, E. Longo, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, I. M. G. Santos. Thermogravimetric and UV–Vis spectroscopic studies of chromium redox reactions in rutile pigments. *J Therm Anal Calorim*, 97, 99, 2009.
39. M. P. F. Graça, C. Nico, M. Peres, M. A. Valente, e T. Monteiro. Study of the Optical and Dielectric Properties of TiO_2 Nanocrystals Prepared by the Pechini Method, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 1, 2012.
40. P. C. Ribeiro, A. C. F. M. Costa, J. M. Sasaki, R. H. G. A. Kiminami, H. L. Lira. Synthesis of TiO_2 by the Pechini Method and Photocatalytic Degradation of Methyl Red. *Materials Research*, 16, 468, 2013.
41. G. Cristian Vasquez, M. Andrea Peche-Herrero, David Maestre, Ana Cremades, Julio Ramírez-Castellanos, JoséMaría Gonzalez-Calbet e Javier Piqueras. Effects of Transition Metal Doping on the Growth and Properties of Rutile TiO_2 Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 117, 1941, 2013.
42. A. Henglein. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.* 89, 1861, 1989.
43. L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6632, 1987.
44. H.C. Youn, S. Baral, J. H. Fendler. Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed cadmium sulfide and zinc sulfide semiconductor particles: preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. *J. Phys. Chem.* 92, 6320, 1988.
45. R. G. Chaudhuri and S. Paria. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Review*. 112, 2373, 2012.
46. D. Beydoun, R. Amal, G. K. C. Low, S. McEvoy. Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution. *Journal of physical chemistry B*, 104, 4387, 2000.

47. H. Li, X. Shi, L. Qiao, X. Lu, G. Xu. Synthesis of a new type of echinus-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ core-shell-structured microspheres and their applications in selectively enriching phosphopeptides and removing phospholipids. *Journal of Chromatography A*, 1275, 9, 2013.
48. L. Zeng, W. Ren, L. Xiang, J. Zheng, B. Chen and A. Wu. Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanocomposites for magnetic resonance imaging and potential photodynamic therapy. *Nanoscale*, 5, 2107, 2013.
49. Y. Li, J. Wu, D. Qi, X. Xu, C. Deng, P. Yang and X. Zhang. Novel approach for the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ core-shell microspheres and their application to the highly specific capture of phosphopeptides for MALDI-TOF MS analysis. *Chem. Commun.*, 564, 2008.
50. Sun-Dong Kim, Hyang-Tae Kim, Doo-Won Seo, Se Young Kim, Min-Soo Seo e Sang-Kuk Woo. Novel Mo/TiN composites for an alkali metal thermal-to-electric converter (AMTEC) electrode. *Ceramics International*, 2014, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.06.014.
51. E. William Barrera, M. Cinta Pujol, Concepción Cascales, Joan J. Carvajal, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz. Synthesis and characterization of core-shell $\text{SiO}_2@(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})\text{:Lu}_2\text{O}_3$. *Optical Materials*, 34, 355, 2011.
52. Henrique A. J. L. Mourão, A. R. Malagutti, C. Ribeiro. Synthesis of TiO_2 -coated CoFe_2O_4 photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. *Applied Catalysis A*, 382, 284, 2010.
53. A. Kunz, P. P. Zamora, S.G. Moraes, N. Durán. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, 25, 78, 2002.
54. T. N. M. Cervantes, D. A. M. Zaia e H. de Santana. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos. *Quim. Nova*, 32, 2423, 2009.
55. L. T. C. Beltrame, T. N. C. Dantas, A. A. Dantas Neto, E. L. Barros Neto e F. F. S. Lima. Influence of cosurfactant in microemulsion systems for color removal from textile wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80, 92, 2005.
56. M. Catanho, G. R. P. Malpass, A. J. Motheo. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Quim. Nova*, 29, 983, 2006.

57. H. de Santana, C. E. Bonancea, K. Takashima. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim. Nova*, 26, 807, 2003.
58. A. Fujishima e K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37, 1972.
59. C. W. Dunnill et al. Nanoparticulate silver coated-titania thin films- Photo-oxidative destruction of stearic acid under different light sources and antimicrobial effects under hospital lighting conditions. *J. Photochem. Photobiol. A* 220, 113, 2011.
60. S. U. M. Khan, M. Al-Shahry e W. B. Ingler. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science* 297, 2243, 2002.
61. David O. Scanlon, Charles W. Dunnill, John Buckeridge, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials*, 12, 798, 2013.
62. C. A. M. Lacerda. Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico como óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio. 2010, 100 p, Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
63. A. S. Brito Silva. Síntese e caracterização de KNbO₃ aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa. 2014, 70p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
64. M. G. Neelavannan, M. Revathi, C. Ahmed Basha. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 371, 2007.
65. J. C. Garcia, J. L. Oliveira, A.E.C. Silva, C.C. oliveira, J. Nozaki, N.E. de Souza. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105, 2007.
66. M. A. Rauf, S. S. Ashraf. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, 151, 10, 2009.
67. M. Catanho, G. R. P. Malpass e A. J. Motheo. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, 29, 983, 2006.

68. X. Guo, C. Chen, W. Song, X. Wang, W. Di, W. Qin. CdS embedded TiO₂ hybrid nanospheres for visible light photocatalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 387, 1, 2014.
69. A. C. Affam, M. Chaudhuri. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 130, 160, 2013.
70. S. Kaneco, M. A. Rahman, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta. Optimization of solar-photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *J. Photochem. Photobiol. A*, 163, 419, 2004.
71. M. Sioi, A. Bolosis, E. Kostopoulou, I. Poullos. Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: Photocatalytic oxidation of hematoxylin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184, 18, 2006.
72. A. Chatzidakis, C. Berberidou, I. Paspaltsis, G. Kyriakou, T. Sklaviadis, I. Poullos. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Research*, 42, 386, 2008.
73. L. Yang, L. E. Yu, M. B. Ray. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 42, 3480, 2008.
74. A.O. Kondrakov, A.N. Ignatev, F.H. Frimmel, S. Bräse, H. Horn, A.I. Revelsky. Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160, 106, 2014.
75. F. Oshani, R. Marandi, S. Rasouli, M. K. Farhoud. Photocatalytic investigations of TiO₂-P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method. *Applied Surface Science*, 311,308, 2014.
76. D. F.M. Oliveira, P. S. Batista, P. S. Muller Jr., V. Velani, M. D. França, D. R. Souza, A. E. H. Machado. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes and Pigments*, 92, 563, 2011.
77. R. Velmurugan, B. Krishnakumar, B. Subash, M. Swaminathan. Preparation and characterization of carbon nanoparticles loaded TiO₂ and its catalytic activity driven by natural sunlight. *Solar Energy Materials e Solar Cells*, 108, 205, 2013.

78. K. H. Leong, P. Monash, S. Ibrahim, P. Saravanan. Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolitic sol-gel method. *Solar Energy*, 101, 321, 2014.
79. P. Sathishkumar, R. V. Mangalaraja, S. Anandan, M. Ashokkumar. CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors. *Chemical Engineering Journal*, 220, 302, 2013.
80. F. A. Harraz, R. M. Mohamed, M. M. Rashad, Y. C. Wang, W. Sigmund. Magnetic nanocomposite based on titania-silica/cobalt ferrite for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Ceramics International*, 40, 375, 2014.
81. J. Liu, S. Zuo, L. Yu, Y. Yu, B. Li, P. Chen. Visible light photodegradation of methylene blue by AgBr-TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄ magnetic photocatalysts. *Particuology*, 11, 728, 2013.
82. M. S. Lucasa, P. B. Tavares, J. A. Peres, J. L. Faria, M. Rocha, C. Pereira, C. Freire. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. *Catalysis Today*, 209, 116, 2013.
83. M. Ye, Q. Zhang, Y. Hu, Z. Lu, L. He, Z. Chen, Y. Yin. Magnetically Recoverable Core-Shell Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity *Chemistry: A European Journal*, 16, 6243, 2010.
84. L. Hongfei, J. Shengfu, Z. Yuanyuan, L. Ming, Y. Hao. Porous TiO₂-coated magnetic core-shell nanocomposites: preparation and enhanced photocatalytic activity. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21, 569, 2013.
85. X. Shihong, T. Dongdong, L. Wei, S. Penghui, B. Defu, M. Chunyan, S. Wenfeng. Photocatalytic properties of magnetically separable composite photocatalyst nanosphere prepared by liquid-phase deposition. *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 367, 2013.
86. Y. Zhang, X. Yu, Y. Jia, Z. Jin, J. Liu, X. Huang. A facile approach for the synthesis of Ag-Coated Fe₃O₄@TiO₂ core/shell microspheres as highly efficient and recyclable photocatalysts. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 33, 5096, 2011.
87. S. Xu, D. Feng, W. Lu, S. Zhao, C. Ma, D. Tan, W. Shangguan. Preparation and photocatalytic properties of magnetically separable photocatalyst nanospheres with egg-type structure by electrostatic self-assembly technique. *Science of Advanced Materials*, 5, 987, 2013.

88. M. Jing, C. Han, Z. Wang, X. Shen. Magnetic core-shell nano-TiO₂/Al₂O₃/NiFe₂O₄ microparticles with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 4949, 2013.
89. A. Khanna, V. K. Shetty. 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*, 99, 67, 2014.
90. Spurr RA, Myres H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an x-ray diffractometer. *Anal Chem.*, 29, 760, 1957.
91. D. L. Wood, J. Tauc. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
92. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
93. Fagner Ticiano Gomes Vieira. Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO₂: Cr. 2007, 99 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
94. G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H. Cheng and G. Q. Lu. Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring. *J. Mater. Chem.*, 20, 831, 2010.
95. N.R. Khalid, E. Ahmed, M. Ikram, M. Ahmad, D.A. Phoenix, A. Elhissi, W. Ahmed, and M.J. Jackson. Effects of Calcination on Structural, Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanopowders Via TiCl₄ Hydrolysis. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22, 371, 2013.
96. N.R. Khalid, E. Ahmed, M. Ikram, M. Ahmad, D.A. Phoenix, A. Elhissi, W. Ahmed, and M.J. Jackson. Effects of Calcination on Structural, Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanopowders Via TiCl₄ Hydrolysis. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22, 371, 2013.
97. F.T.G. Vieira, Soraia C. Souza, A.L.M. Oliveira, S.J.G. Lima, E. Longo, C.A. Paskocimas, L.E.B. Soledade, A.G. Souza, Iêda M.G. Santos. Thermogravimetric and UV-vis spectroscopic studies of chromium redox reactions in rutile pigments. *J. Therm Anal Calorim*, 97, 99, 2009.

98. S. Girish Kumar and L. Gomathi Devi. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 115, 13211, 2011.
99. F. Liu, L. Lu, P. Xiao, H. He, L. Qiao, and Y. Zhang. Effect of Oxygen Vacancies on Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Nanotubes Aggregation. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33, 2255, 2012.
100. R. Zanoni, G. Righini, A. Montenero, G. Gnappi, G. Montesperelli, E. Traversa and G. Gusmano. XPS analysis of sol-gel processed doped and undoped TiO₂ films for sensors. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 22, 376, 1994.
101. B. Sun, P. G. Smirniotis. Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation. *Catalysis Today*, 88, 49, 2003.
102. T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii and S. Ito. A Patterned TiO₂(Anatase)/TiO₂(Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity. 41, 2811, 2002.
103. P. C. Ribeiro, A. C. F. M. Costa, J. M. Sasaki, R. H. G. A. Kiminami, H. L. Lira. Synthesis of TiO₂ by the Pechini Method and Photocatalytic Degradation of Methyl Red. *Materials Research*, 16, 468, 2013.
104. P. C. Ribeiro, A. C. F. M. Costa, J. M. Sasaki, R. H. G. A. Kiminami, H. L. Lira. Influence of Citric Acid/Metallic Cations Ratio in the Structure, Morphology and Photocatalytic Activity of TiO₂ Prepared by Pechini Method. *Materials Science Forum*, 727-728, 1278, 2012.
105. G. C. Collazzo, E. L. Foletto, S. L. Jahn, M. A. Villetti. Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO₂ as photocatalyst. *Journal of Environmental Management*, 98, 107, 2012.
106. T. S. Jamil, M. Y. Ghaly, N. A. Fathy, T. A. Abd el-halim, L. Osterlund. Enhancement of TiO₂ behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO₂/AC under visible irradiation and sunlight radiation. *Separation and Purification Technology*, 98, 270, 2012.
107. Maria C. D'Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiola, A.C. González-Baró, E.J. Baran e R. C. Mercader. Spectroscopic investigations of Iron (II) and Iron (III) oxalates. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20, 445, 2009.
108. C. Fábrega, T. Andreu, A. Cabot e J. R. Morante. Location and catalytic role of iron species in TiO₂:Fe photocatalysts: An EPR study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 211, 170, 2010.

109. W. Fu, H. Yang, Minghua Li, Minghui Li, N. Yang e G. Zou. Anatase TiO_2 nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. *Materials Letters*, 59, 3530, 2005.

110. C.-J. Li, J.-Na Wang, B. Wang, J.R. Gong e Z. Lin. A novel magnetically separable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanofiber with high photocatalytic activity under UV-Vis light. *Materials Research Bulletin*, 47, 333, 2012.