

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

PAULO HENRIQUE LAZZAROTO

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE HETEROJUNÇÕES $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NA
REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE
AMARELO REATIVO BF-4G**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2021

PAULO HENRIQUE LAZZAROTO

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE HETEROJUNÇÕES $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NA
REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE
AMARELO REATIVO BF-4G**

**EVALUATION OF THE USE OF $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ HETEROJUNCTIONS IN
THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION REACTION OF THE BF-4G
REACTIVE YELLOW DYE**

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

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann

PATO BRANCO

2021



Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pato Branco
Departamento de Química
Curso de Bacharelado em Química



TERMO DE APROVAÇÃO

Avaliação do emprego de heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ na reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G

por

Paulo Henrique Lazzaroto

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 01 de dezembro de 2021 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann
Prof. Orientador

Prof^a. Dr^a. Elídia Aparecida Vetter Ferri
Membro titular

Prof. Dr. Pericles Inácio Khalaf
Membro titular

- Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.050668/2021-91

Pai, eu sei que você está vendo tudo de onde quer que esteja, essa conquista é para você!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, que sempre me apoiou e me deu esta oportunidade de estudar, agradeço à minha mãe Evani Goularte, ao meu irmão Ivan Ricardo Lazzaroto, ao meu tio Antônio Lazzaroto e à minha tia Loreni Lazzaroto, pois se não fosse por minha família, por todo apoio que recebi, eu não estaria aqui.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Brackmann por toda ajuda e apoio que me forneceu.

Agradeço aos meus colegas de graduação, e aos meus melhores amigos que sempre me apoiaram nesta jornada Jéssica Elias Pereira e Lucas Santana dos Santos.

Agradeço a mim mesmo por não ter desistido apesar de todos os empecilhos que surgiram durante a graduação.

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR campus Pato Branco por todo suporte.

Agradeço à Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco e ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) da UTFPR campus Ponta Grossa pela realização das análises de caracterização dos materiais sintetizados nesse trabalho.

Não sou obrigado a vencer, mas tenho o dever de ser verdadeiro. Não sou obrigado a ter sucesso, mas tenho o dever de corresponder à luz que tenho.

Abraham Lincoln

RESUMO

LAZZAROTO, Paulo Henrique. Avaliação do emprego de heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ na reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G. 77f. TCC (Curso de Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2021.

O presente trabalho visou a síntese de heterojunções magnéticas $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ com diferentes proporções mássicas $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ por meio do método dos precursores poliméricos com o intuito de investigar a sua eficiência na reação de degradação fotocatalítica do corante têxtil amarelo reativo BF-4G. O TiO_2 é um material clássico da fotocatalise heterogênea, mas seu uso ainda encontra limitações nos dias atuais, como a sua difícil remoção do meio reacional e também sua ineficácia em ser ativado por radiação visível. Visando contornar essas deficiências, esse estudo promoveu seu contato íntimo com nanopartículas magnéticas de ferrita de cobre na forma de heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Para a amostra de ferrita de cobre, foram determinadas três fases (ferrita, hematita e óxido cúprico), já para o TiO_2 , foram obtidos dois dos seus polimorfos (anatase e rutilo). Todas as heterojunções, por sua vez, apresentaram as cinco fases cristalinas em sua composição. Destaca-se que a associação do TiO_2 com a ferrita estabilizou a fase anatase, dificultando sua transição para rutilo. Além do mais, o aumento do teor de ferrita nas heterojunções diminuiu o tamanho de cristalito dos polimorfos do TiO_2 , o que pode explicar ao menos parcialmente a melhoria da atividade fotocatalítica. A amostra que obteve destaque na reação de degradação fotocatalítica do corante foi a heterojunção com maior teor de ferrita (proporção mássica $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ igual a 2:1), eliminando completamente o corante após 60 min de adsorção seguidos por 90 min de tratamento fotocatalítico sob radiação ultravioleta, na presença de peróxido de hidrogênio. A amostra manteve a atividade após 5 ciclos sequenciais de reação, sendo facilmente separada e reutilizada nos testes fotocatalíticos. As espécies radicalares hidroxila ($\bullet\text{OH}$) se mostraram atuantes na reação de degradação fotocatalítica do corante.

Palavras-chave: Ferrita de cobre. Dióxido de titânio. Fotocatálise heterogênea.

ABSTRACT

LAZZAROTO, Paulo Henrique. Evaluation of the use of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions in the photocatalytic degradation reaction of the BF-4G reactive yellow dye. 77f. TCC (Course of Chemistry) - Federal University of Technology – Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2021.

The present work aimed at the synthesis of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ magnetic heterojunctions with different $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ mass ratios using the polymeric precursor method in order to investigate its efficiency in the photocatalytic degradation reaction of the BF-4G reactive yellow textile dye. TiO_2 is a classic material of heterogeneous photocatalysis, but its use still has limitations today, such as its difficult removal from the reaction medium and also its ineffectiveness in being activated by visible radiation. In order to overcome these deficiencies, this study promoted its intimate contact with magnetic copper ferrite nanoparticles in the form of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions. For the copper ferrite sample, three phases were determined (ferrite, hematite and cupric oxide), while for TiO_2 , two of its polymorphs were obtained (anatase and rutile). All heterojunctions, in turn, had the five crystalline phases in their composition. It is noteworthy that the association of TiO_2 with ferrite stabilized the anatase phase, making its transition to rutile difficult. Furthermore, increasing the ferrite content in the heterojunctions decreased the crystallite size of the TiO_2 polymorphs, which may at least partially explain the improvement of the photocatalytic activity. The sample that stood out in the photocatalytic degradation reaction of the dye was the heterojunction with the highest content of ferrite (mass ratio $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ equal to 2:1), completely eliminating the dye after 60 min of adsorption followed by 90 min of photocatalytic treatment under ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. The sample maintained its activity after 5 sequential reaction cycles, being easily separated and reused in photocatalytic tests. The hydroxyl radical species ($\cdot\text{OH}$) were shown to be active in the photocatalytic degradation reaction of the dye.

Keywords: Copper ferrite. Titanium dioxide. Heterogeneous photocatalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura do corante amarelo reativo BF-4G.....	6
Figura 2- Modelo esquemático da interação entre o adsorbato e adsorvente.....	7
Figura 3 - Esquema simplificado para a fotoativação de um semicondutor	10
Figura 4- Estrutura para TiO ₂ nas fases anatase (A) e rutilo (B).....	11
Figura 5- Representação da ferrita de cobre com estrutura (a) cúbica e (b) tetragonal...	13
Figura 6- Diferentes tipos de sistema core@shell: (a)partículas esféricas, (b)partículas não esféricas e (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada	14
Figura 7- Esquema da reação pelo método Pechini.....	15
Figura 8- Fluxograma de atividades desenvolvidas no trabalho.....	16
Figura 9- Esquema reacional da síntese da resina polimérica precursora da ferrita CuFe ₂ O ₄ pelo método dos precursores poliméricos	18
Figura 10- Ilustração do procedimento experimental empregado para a síntese da ferrita CuFe ₂ O ₄ pelo método dos precursores poliméricos.....	19
Figura 11- Ilustração do procedimento experimental empregado para a síntese das heterojunções CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ pelo método dos precursores poliméricos.	21
Figura 12- Ilustração do procedimento experimental empregado para a síntese do TiO ₂ pelo método dos precursores poliméricos.....	21
Figura 13- Esquema do sistema reacional de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G	25
Figura 14- Constituintes do reator fotocatalítico empregado nos testes de degradação do corante amarelo reativo BF-4G	27
Figura 15- Reator fotocatalítico durante os testes de degradação do corante amarelo reativo BF-4G.....	28
Figura 16- Análise termogravimétrica simultânea do polímero precursor da ferrita de cobre: (a) Perfis de DTG (em azul) e DTA (em vermelho). (b) Perfil de perda de massa.....	31
Figura 17- Difractogramas de raios X das heterojunções CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ com a identificação das fases cristalinas.....	32
Figura 18- Difractogramas de raios X das heterojunções CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ refinados pelo	

método de Rietveld	35
Figura 19- Distribuição quantitativa das fases identificadas para as heterojunções CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ determinada pelo método de Rietveld	36
Figura 20- Distribuições dos polimorfos anatase e rutilo do TiO ₂ nas heterojunções CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ determinadas (a) pelo método de Rietveld, (b) pelo método de Spurr-Myers.....	38
Figura 21- Representações das células unitárias das fases identificadas nas heterojunções CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutilo, (c) CuFe ₂ O ₄ , (d) CuO e (e) α-Fe ₂ O ₃	41
Figura 22- Imagens de MEV para a amostra F1T0 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b)	44
Figura 23- Imagens de MEV para a amostra F2T1 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b)	44
Figura 24- Imagens de MEV para a amostra F1T1 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b)	45
Figura 25- Imagens de MEV para a amostra F1T2 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b)	45
Figura 26- Imagens de MEV para a amostra F0T1 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b)	46
Figura 27- Análises de MEV-EDS para a amostra F1T0: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento ferro e (e) mapa de cores	47
Figura 28- Análises de MEV-EDS para a amostra F2T1: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento ferro, (e) mapa de cores para o elemento cobre e (f) mapa de cores.....	48
Figura 29- Análises de MEV-EDS para a amostra F1T1: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento ferro, (e) mapa de cores para o elemento cobre e (f) mapa de cores.....	49
Figura 30- Análises de MEV-EDS para a amostra F1T1: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento ferro, (e) mapa de cores para o elemento	

titânio elemento cobre e (f) mapa de cores.....	50
Figura 31- Análises de MEV-EDS para a amostra F0T1: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento titânio	51
Figura 32- Fotografia das amostras sintetizadas nesse trabalho	52
Figura 33- Parâmetros coloriméricos a^* - b^* e L^*	53
Figura 34- Alocação das amostras sintetizadas nesse trabalho no gráfico a^* - b^*	55
Figura 35- Testes fotolíticos de degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso.....	56
Figura 36- Influência da fonte de radiação sobre os testes fotocatalíticos de degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso.....	58
Figura 37- Influência do semicondutor sobre os testes fotocatalíticos de degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso.....	58
Figura 38- Aplicação do modelo de pseudo primeira ordem aos resultados dos testes fotocatalíticos empregando os materiais sintetizados.	60
Figura 39- Avaliação da reutilização do fotocatalisador F2T1 em cinco ciclos sequenciais de degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso sob radiação UV na presença de H_2O_2	61
Figura 40- Investigação das espécies oxidantes reativas presentes no meio reacional durante a degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso sob radiação UV na presença de H_2O_2	63
Figura 41- Modificações registradas ao longo do tempo de tratamento fotocatalítico do corante amarelo reativo BF-4G sob ação do fotocatalisador F2T1 sem sequestrante: (a) variação dos espectros de absorção no UV-Vis, (b) alteração visual da cor	64
Figura 42- Modificações registradas ao longo do tempo de tratamento fotocatalítico do corante amarelo reativo BF-4G sob ação do fotocatalisador F2T1 na presença de álcool isopropílico: (a) variação dos espectros de absorção no UV-Vis, (b) alteração visual da cor.....	65
Figura 43- Modificações registradas ao longo do tempo de tratamento fotocatalítico do corante amarelo reativo BF-4G sob ação do fotocatalisador F2T1 na presença de benzoquinona: (a) variação dos espectros de absorção no UV-Vis, (b)	

alteração visual da cor.....66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de potencial padrão de oxidação9

Tabela 2- Reagentes empregados na síntese das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ 17

Tabela 3- Tabela 3 Método de Spurr-Myers empregado para quantificar as fases anatase e rutilo presentes nas heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂.....33

Tabela 4- Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂..... 34

Tabela 5- Tamanhos de cristalito das principais fases das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ calculados pela equação de Scherrer.....

Erro! Indicador não definido.

Tabela 6- Informações cristalográficas das fases das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ determinadas pelo refinamento de Rietveld 40

Tabela 7- Parâmetros coloriméricos determinados para as heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂53

Tabela 8- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem determinadas para a degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso sob radiação UV empregando os diferentes materiais sintetizados. 60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	2
2	OBJETIVOS	3
2.1	GERAL	3
2.2	ESPECÍFICOS.....	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1	POLUIÇÃO HÍDRICA	4
3.1.1	Poluição por corantes.....	4
3.2	TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	6
3.2.1	Tratamentos adsortivos.....	7
3.2.2	Tratamento por biodegradação.....	8
3.2.3	Processos oxidativos avançados (POAS).....	8
3.2.4	Fotocatálise heterogênea.....	10
3.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO	11
3.4	FERRITAS.....	12
3.4.1	Ferrita de cobre	13
3.5	ESTRUTURAS CORE SHELL.....	14
3.6	MÉTODO DE PECHINI	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1	SÍNTESE DAS HETEROJUNÇÕES $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	17
4.1.1	Síntese da ferrita de cobre (CuFe_2O_4).....	17
4.1.2	Formação das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	19
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS HETEROJUNÇÕES $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	22
4.2.1	Análise termogravimétrica simultânea (TG-DTA).....	22
4.2.2	Difratometria de raios x (DRX) e refinamento de Rietveld	22
4.2.3	Colorimetria.....	24
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de	

raios x (MEV-EDS)	24
4.3 EMPREGO DAS HETEROJUNÇÕES CUFE ₂ O ₄ /TIO ₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AMARELO REATIVO BF-4G	24
4.3.1 Sistema reacional	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	30
5.1.1 Análise termogravimétrica simultânea (TG-DTA).....	30
5.1.2 Difractometria de raios x e refinamento de Rietveld.....	32
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios x (MEV-EDS)	43
5.1.4 Análise colorimétrica.....	52
5.2 EMPREGO DAS HETEROJUNÇÕES CUFE ₂ O ₄ /TIO ₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AMARELO REATIVO BF-4G	55
5.2.1 Ensaios fotolíticos	55
5.2.2 Ensaios fotocatalíticos e cinética reacional	57
5.2.3 Ensaios de reuso dos fotocatalisadores.....	61
5.2.4 Determinação das espécies ativas na degradação fotocatalítica.....	62
6 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Vivemos em uma sociedade que se acostumou com as constantes mudanças sentidas diariamente no seu cotidiano, mas não se sabe mais se essas mudanças são sinônimo de evolução ou não. É fato que a cada dia surgem novos produtos que visam tornar a nossa vida cada vez mais cômoda. Mas isso ocorre a que custo?

Todo processo por trás da produção de um determinado bem gera resíduos. Muitas vezes, o descarte inadequado de parte do produto não consumido também gera poluição, como é o caso dos plásticos. Nesse estudo, focamos na problemática de uma indústria bastante antiga, que é a indústria têxtil. Em seus processos de tingimento de tecidos, esse ramo industrial utiliza excesso de diversos corantes, que acabam gerando um efluente aquoso de difícil descontaminação uma vez que é pouco biodegradável, portanto processos convencionais de tratamento como lodos ativados, tratamentos anaeróbios, sistemas aeróbios com biofilmes são ineficazes para o seu tratamento.

Dessa forma, processos mais eficientes para esse tipo de efluente têm sido investigados, destacando-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que consistem em tecnologias capazes de produzir *in situ* espécies transitórias oxidantes capazes de degradar de forma não seletiva diversos contaminantes. A fotocatalise heterogênea, em particular, é um POA que faz uso de radiação e de materiais semicondutores para gerar essas espécies reativas. Nesse trabalho, a fotocatalise heterogênea foi conduzida com semicondutores consistindo de heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ e radiação visível e ultravioleta para degradar um corante têxtil específico, o corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar e caracterizar heterojunções magnéticas $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ capazes de degradar o corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar, pelo método dos precursores poliméricos, a ferrita de cobre (CuFe_2O_4) e o dióxido de titânio (TiO_2);
- Depositar, sobre a ferrita de cobre, o dióxido de titânio (TiO_2) com diferentes proporções mássicas $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ (1:1, 2:1 e 1:2), (heterojunções magnéticas $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$);
- Caracterizar as propriedades estruturais e morfológicas das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$;
- Avaliar o desempenho das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ na reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso sob radiação visível e ultravioleta;
- Investigar a relação existente entre o desempenho fotocatalítico das heterojunções com suas propriedades estruturais e morfológicas;
- Determinar a cinética da reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso empregando as heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$;
- Analisar a capacidade de separação do meio reacional e de reuso em bateladas sucessivas de reação do fotocatalisador que apresentar o melhor desempenho fotocatalítico;
- Inferir as principais espécies oxidantes responsáveis pela degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso empregando as heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLUIÇÃO HÍDRICA

A água é um recurso imprescindível para que se desenvolva a vida na Terra. Entretanto, durante os últimos anos, a qualidade da água vem sendo comprometida pelo aumento da população e pela elevada taxa de industrialização (Carolin et al., 2017; Vardhan et al., 2019). Destacam-se, entre os poluentes de grande preocupação ambiental, os metais pesados, corantes, produtos de cuidado pessoal e farmacêuticos, matéria orgânica e plásticos (Villarín and Merel, 2020).

3.1.1 POLUIÇÃO POR CORANTES

De acordo com *Association of Textile Chemists na Colorists*, os corantes têxteis podem ser classificados em diferentes categorias seja pelo método de fixação nas fibras dos tecidos seja pela sua estrutura química, destacando-se:

- **Corantes Ácidos:** apresentam forte compatibilidade com as fibras celulósicas dos tecidos, sendo solúveis e apresentam, ao menos, um grupo sulfônico ($-SO_3$)
- **Corantes Azoicos:** possuem ao menos um grupo azo ($-N=N-$) em sua constituição, necessitando do uso de agentes de acoplamento para que ocorra a fixação do corante na fibra, sendo insolúveis em água.
- **Corantes Branqueadores:** apresentam, em sua estrutura, grupos carboxílicos azometino ($-N=CH-$) ou etilênicos ($-CH=CH-$) ligados a anéis aromáticos.
- **Corantes a Cuba:** para sua fixação, faz-se necessária a aplicação de ditionito em solução alcalina, sendo insolúveis em água e apresentam dois ou mais anéis aromáticos em sua estrutura.
- **Corantes Diretos:** interagem com a fibra por meio de forças de van der Waals, sendo solúveis em água e possuindo mais de uma cadeia química azo na sua estrutura.
- **Corantes Dispersivos:** são aplicados por meio de suspensão aquosa, sendo insolúveis em água e não se caracterizam pela presença de grupos azos em sua estrutura.

- **Corantes de Enxofre:** contêm, em sua estrutura química, polissulfetos e são insolúveis em água.

- **Corantes Reativos:** possuem grupos eletrofílicos, o que permite que se liguem aos principais sítios de ligação da fibra do tecido. Os grupos cromóforos são os grupos funcionais como antraquinona e azo.

Os corantes são caracterizados como moléculas de difícil degradação em função da sua complexidade uma vez que apresentam anéis aromáticos, grupos aminas e azos e íons metálicos. Outro problema relacionado ao emprego dos corantes é a inibição que causam em microrganismos, dificultando ainda mais a sua degradação naturalmente (Rodrigues et al., 2016). Os corantes sintéticos se encaixam na categoria de poluentes emergentes, que agrupa substâncias são introduzidas no meio ambiente por atividades antropogênicas, não havendo legislação ainda que regulamente sua concentração máxima nos compartimentos ambientais (HORVAT et al., 2012).

O descarte efluentes contendo corantes sintéticos sem um tratamento adequado resulta em um desequilíbrio no ecossistema, diminuindo, por exemplo, a concentração de oxigênio dissolvido, dificultando a penetração da luz solar em camadas mais profundas de águas, o que resulta em significativa mudança na atividade fotossintética do meio (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

O corante Amarelo Reativo BF-4G, em particular, é um dos mais utilizados pelas indústrias, o que o caracteriza como um significativo poluídos de corpos d'água. Sua estrutura química é apresentada na Figura 1.

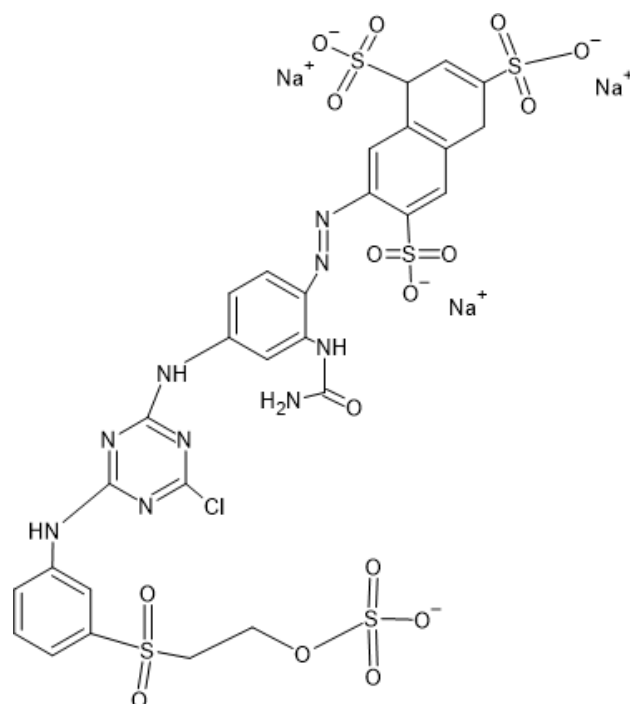


Figura 1 Estrutura do corante amarelo reativo BF-4G.
Fonte: Filho (2012)

3.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

Novas técnicas e abordagens para o tratamento de poluentes tóxicos e não biodegradáveis vêm sendo estudadas nas últimas décadas, pois a preservação e manutenção do meio ambiente contempla uma preocupação da sociedade. Estudos vêm buscando aprimorar as técnicas já existentes para que se tornem ecologicamente corretas e sustentáveis, além de aumentar sua eficiência. Ademais novas técnicas vêm sendo propostas já que os corantes não são facilmente removidos do meio aquoso por técnicas convencionais (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITTLE, 2015; MEHRJOUEI et al., 2015).

Diversas pesquisas empregam técnicas capazes de remover e/ou degradar os corantes do meio aquoso, destacando-se a fotodegradação (FARAH et al., 2007), biodegradação (PRIYA et al., 2015) e métodos adsortivos (MENDES et al., 2015).

3.2.1 Tratamentos adsortivos

A adsorção é uma operação unitária com elevada eficiência na remoção de corantes do meio aquoso. Agrega vantagens como rapidez do processo, baixo custo, funcionamento e aplicabilidade simples, elevada eficácia sem geração de substâncias tóxicas (CHOY et al., 2000). Diversos materiais vêm sendo avaliados como potenciais adsorventes, destacando-se, nos últimos anos, resíduos agrícolas como cascas de alimentos. O carvão ativado desponta ainda como o adsorvente mais utilizado (SHARMA et al., 2011).

A adsorção pode ser classificada como fisissorção e quimissorção. A primeira ocorre quando as interações entre adsorbato e adsorvente são relativamente fracas (forças de van der Waals); na quimissorção, por outro lado, há a formação de ligações iônicas e covalentes. Diversos modelos matemáticos são utilizados para avaliar a interação entre o adsorvente e o adsorbato, sendo os mais investigados os modelos de Langmuir (1918) e Freundlich (1906).

O modelo de Langmuir (Figura 2) fundamenta que a adsorção ocorre apenas na superfície do adsorvente por meio da interação de sítios específicos formando monocamadas (PODKOSCIELNY; NIESZPOREK, 2011). O modelo de Freundlich, por sua vez, propõe a formação de múltiplas camadas (SABER-SAMANDARI; HEYDARIPOUR, 2015).

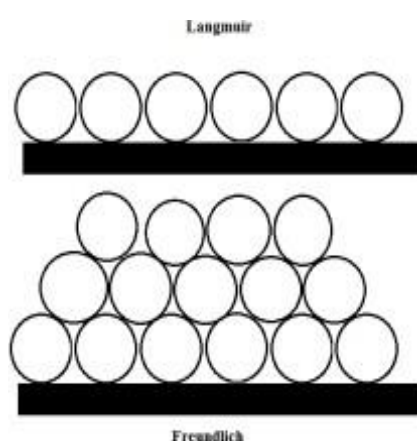


Figura 2 Modelo esquemático da interação entre o adsorbato e adsorvente
Fonte: SABER-SAMANDARI; HEYDARIPOUR.

Faz-se necessário um estudo do composto contaminante no efluente e do adsorvente a ser utilizado para que esta técnica seja realmente efetiva e viável no tratamento de efluentes têxteis a nível industrial (CHIOU et al., 2007).

3.2.2 Tratamento por biodegradação

A biodegradação se caracteriza pela utilização de microrganismos para converter moléculas mais complexas em substâncias mais simples. Os microrganismos utilizam estas moléculas como fonte de carbono para que consigam gerar a energia necessária para seu crescimento e metabolismo (BURATINI, 2008). As recentes pesquisas se dedicam à identificação de microrganismos eficientes na degradação de corantes sintéticos, destacando-se as pesquisas com fungos e bactérias.

A aplicação de bactérias no tratamento de corantes azo apresenta desvantagens como o fato de os subprodutos das descolorações serem recalcitrantes ao ataque bacteriano e o fato de os grupos sulfônilos impedirem o ataque da bactéria ao composto (TAN et al., 2016). Em alternativa às bactérias, os fungos podem degradar e até mesmo mineralizar várias espécies recalcitrantes, pois possuem um sistema lignolítico extracelular com baixa especificidade (SOLÍS et al., 2012). A atividade metabólica dos fungos se deve à produção de conjuntos intra e extracelulares de enzimas que são capazes de degradar os poluentes orgânicos complexos, tais como resíduos orgânicos, hidrocarbonetos poliaromáticos e efluentes contendo corantes (SARA-TALE et al., 2011).

3.2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Os POA's se caracterizam por transformar, parcial ou totalmente, contaminantes em espécies mais simples como CO₂, H₂O e íons inorgânicos (Pignatello et al. 2006). Entretanto, é possível que os subprodutos gerados pela degradação de poluentes sejam ainda mais tóxicos e menos biodegradáveis do que o composto original. Nesse sentido, deve-se procurar empregar POA'S capazes de degradar as moléculas, sem aumento da toxicidade do meio (Vallejo et al., 2015).

Os POA's são caracterizados pela geração de espécies transitórias oxidantes como os radicais hidroxila (HO^\bullet) em seu mecanismo de reação, sendo capazes de oxidar e decompor diversas substâncias, ou seja consiste em um tratamento de baixa seletividade (Pignatello et al., 2006). Durante a atuação dessas espécies oxidantes, os radicais oxidam a espécie orgânica, abstraindo hidrogênio e, dessa forma, originando um novo radical orgânico, que reage com oxigênio, formando o radical peróxido. Dessa forma, desencadeiam-se reações em cadeia, formando diversos tipos de radicais (Pignatello et al., 2006).

O radical hidroxila pode ser originado pela aplicação de radiação ultravioleta (UV) e/ou a partir de oxidantes fortes como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O radical hidroxila possui potencial padrão de oxidação (E^0) maior que das demais espécies oxidantes, como pode ser visualizado na Tabela 1, o que resulta na mineralização de um vasto número de espécies orgânicas (DE ARAÚJO et al., 2016).

Tabela 1 Valores de potencial padrão de oxidação

Espécie	E^0 (V)
Radical Hidroxila, HO^\bullet	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, HO_2^\bullet	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

Fonte: (SHIN ET AL.,2008)

Os POA's apresentam diversas vantagens, como alta versatilidade, mineralização total dos poluentes e capacidade de operar em condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (Dezotti 2008). Alguns estudos apontam que o consumo energético pode ser baixo, no entanto este tipo de processo tem como desvantagem o alto custo de fonte de radiação (Dezotti, 2008). Os principais POA's consistem em processos químicos (processo Fenton, Foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea, Foto-

catálise Sono-Fenton), fotoquímicos (incluindo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e eletroquímicos (incluindo Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton) (Pignatello et al., 2006).

3.2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea consiste em uma tecnologia em que ocorre a irradiação de um material sólido semiconductor conhecido como fotocatalisador, sendo o mais utilizado o dióxido de titânio (TiO_2), sob irradiação UV (DE ARAÚJO et al., 2016).

A ativação do semiconductor pode se dar pela irradiação de luz solar ou artificial. O semiconductor é caracterizado pela presença de uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), separadas entre si por uma região conhecida como *gap*. A energia mínima necessária para se promover elétrons (e^-) da BV para a BC é conhecida como energia de *bandgap*. Esse fenômeno de excitação eletrônica gera lacunas (h^+) na banda de valência (BV) e elétrons (e^-) na banda de condução (BC). A Figura apresenta a representação esquemática para a fotoativação de um semiconductor (JARDIM et al.; 1997).

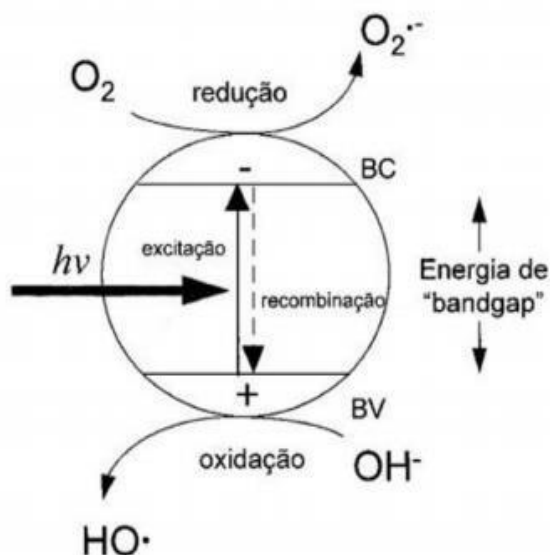


Figura 3 - Esquema simplificado para a fotoativação de um semiconductor.
Fonte: (JARDIM et al., 1997).

As lacunas apresentam valores de potenciais positivos. O semicondutor adsorve moléculas de água, gerando assim radicais hidroxilas, ou seja na BV são conduzidas reações de oxidação, ao passo que, na BC, tomam lugar as reações de redução, como por exemplo do O_2 a radicais superóxido. Tais radicais é que atuam na degradação da molécula do contaminante em estudo (JARDIM et al., 1997). A fotocatalise heterogênea se destaca como uma das técnicas mais utilizadas para a degradação de corantes residuais em efluentes.

3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio é o fotocatalisador mais empregado em reações fotocatalíticas heterogêneas em função de sua energia de *bandgap* de ($\sim 3,2$ eV). Diversos estudos visam ainda reduzir a *bandgap* do TiO_2 por meio de dopagens com outros metais e compostos semicondutores (Khan et al. 2016).

O mecanismo de reação do dióxido de titânio e o seu processo fotocatalítico pode ser diretamente influenciado por sua estrutura e morfologia de superfície. Sua estrutura depende da preparação e do pré-tratamento, podendo ser anatase ou rutilo (Figura 4) (Ziollli; Jardim 1998).

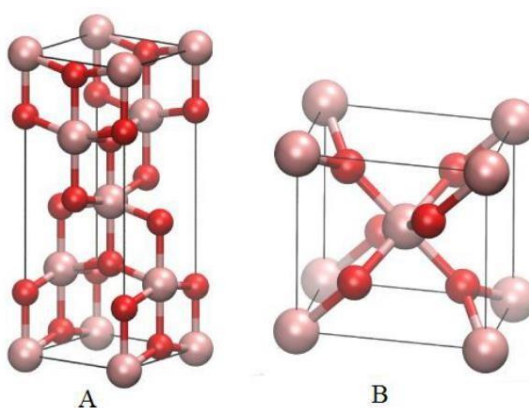


Figura 4 Estrutura para TiO_2 nas fases anatase (A) e rutilo (B)
Fonte: NERIS (2014)

A forma termodinamicamente mais estável do TiO_2 é fase. A anatase é mais aplicada em nanotecnologia, pois é mais estável em escala nanométrica (Neris,2014).

A fase anatase, quando submetida a altas temperaturas, converte-se irreversivelmente a rutilo.

A estrutura do TiO_2 é constituída por íons Ti^{4+} centrados em sítios octaédricos formados por seis ânions O^{2-} . Os íons Ti^{4+} e óxido O^{2-} possuem raios iônicos de 0,146 e 0,066 Å, respectivamente. Os polimorfos anatase e rutilo diferem entre si pela distorção de seus octaedros. Ambas as formas cristalinas apresentam simetria tetragonal, contudo a célula unitária do rutilo possui dois clusters de TiO_6 e a anatase, por sua vez, possui quatro clusters de TiO_6 . A célula unitária do rutilo é mais densa e compacta em comparação com a anatase, que é mais alongada e possui um maior volume (Neris 2014).

3.4 FERRITAS

As ferritas são compostos químicos magnéticos com estrutura MFe_2O_4 , onde $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$ entre outros. A ferrita mais simples é a magnetita (Fe_3O_4), entretanto apresenta baixa atividade como catalisador heterogêneo para reações de Fenton (HOU et al., 2014). Nesse sentido, a incorporação de outros metais em sua estrutura melhora suas propriedades magnéticas e catalíticas (SILVA, 2018, HUDSON et al., 2014). Quanto às propriedades óticas, as ferritas são caracterizadas por baixos valores de energia de *bandgap*, de forma que possam ser ativadas com radiação na região do visível, o que permite que as ferritas utilizem uma faixa mais ampla do espectro eletromagnético em relação ao TiO_2 , por exemplo, o que é extremamente interessante para aplicações fotocatalíticas (GIBSON e HIGHTOWER, 1976).

Em estruturas ferritas do tipo espinélio, com estrutura química MFe_2O_4 , onde M é um metal divalente, os oxigênios formam uma estrutura cúbica compacta simples com 32 sítios de coordenação octaédrica e 64 de coordenação tetraédrica. No entanto, apenas 16 sítios octaédricos e 8 sítios tetraédricos são de fato ocupados por cátions metálicos. Quando os cátions divalentes ocupam os sítios tetraédricos, diz-se que a estrutura espinélio é do tipo normal, mas se ocuparem os sítios octaédricos, a estrutura espinélio é do tipo inversa. Quando há locação dos cátions divalente em sítios octa e tetraédricos, tem-se as estruturas espinélio mistas.

3.4.1 FERRITA DE COBRE

Ferritas em que o cátion divalente é o cobre são caracterizadas por apresentarem uma distorção na rede cristalina, ou seja, a célula unitária do espinélio sofre um discreto aumento em uma de suas arestas. Esse crescimento acaba modificando a estrutura de cúbica para tetragonal, fenômeno esse denominado efeito Jahn-Teller. Essa mudança ocorre em função da preferência dos íons Cu^{2+} de ocuparem os sítios octaédricos ou tetraédricos e o Fe^{3+} passa a ocupar os sítios tetraédricos (ALKMIN et. al, 2018). A Figura 5 apresenta as células unitárias das estruturas cúbicas e tetragonais da ferrita de cobre.

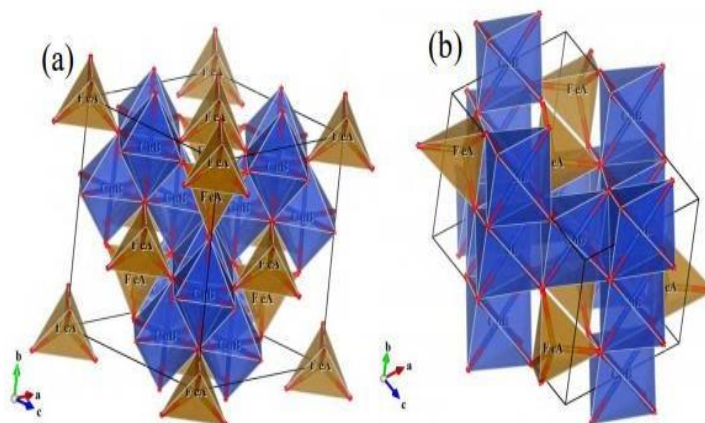


Figura 5 Representação da ferrita de cobre com estrutura (a) cúbica e (b) tetragonal.
Fonte: (ALKMIN et. al, 2018).

A utilização da ferrita de cobre para remoção de corantes do meio aquoso vem sendo estudada nos últimos anos. Zhang et al. (2007) observaram que a ferrita de cobre suportada em carvão ativado possuía relevante decomposição do corante Ácido Laranja II. No trabalho de Wu et al. (2004), foi constatado que a ferrita de cobre mássica (não suportada) possuía elevada capacidade adsortiva do Ácido vermelho B, além de apresentar significativa reatividade catalítica para degradação do corante.

3.5 ESTRUTURAS CORE SHELL

As nanopartículas individuais apresentam melhores propriedades quando comparadas às macropartículas. Após alguns estudos, os pesquisadores chegaram à conclusão de que semicondutores heterogêneos compostos por multicamadas apresentam uma alta eficiência comparado a suas partículas individuais correspondentes, apresentando em alguns inclusive casos novas propriedades (NERIS,2014). No início da década de 1990, nanopartículas concêntricas de semicondutores em multicamadas foram sintetizadas afim de melhorar suas propriedades já existentes. Para esses materiais, foi adotada a nomenclatura "core/shell" (NERIS,2014).

O sistema core@shell é um tipo de heterojunção caracterizado pela presença de dois ou mais materiais, em que o material interno, chamado de núcleo, é envolvido por outro material chamado de casca. Há uma diversidade de combinações de materiais núcleo e casca incluindo compostos orgânicos e inorgânicos.

Ao menos cinco tipos de sistemas core@shell são descritos na literatura, como mostra a figura 6, sendo os mais comuns as nanopartículas esféricas concêntricas (figura 6a), em que o núcleo é formado por uma partícula esférica simples, sendo revestida completamente por outro material. Na figura 6b, é representado o sistema que possui formas não esféricas; na figura 6c, são sistemas em que múltiplas partículas pequenas compõem o núcleo e são revestidas por uma camada de outro material (NERIS 2014).

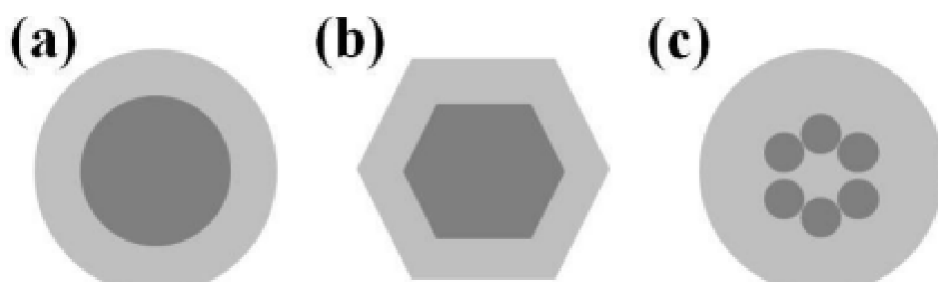


Figura 6 Diferentes tipos de sistema core@shell: (a) partículas esféricas, (b) partículas não esféricas e (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada.
Fonte: (NERIS,2014)

Com o intuito de se facilitar a remoção do fotocatalisador do meio reacional ou de melhorar a sua atividade fotocatalítica, vem se empregando, na degradação de

compostos orgânicos, um “core” magnético, como por exemplo a ferrita de cobre (NERIS, 2014).

3.6 MÉTODO PECHINI

Nos últimos anos, a utilização do Método de Pechini vem aumentando na pesquisa em materiais, em função de suas vantagens, tais como baixa contaminação, síntese a temperaturas baixas e a possibilidade de obtenção de pós nanométricos. Na maioria dos casos, toma-se a base da patente de Pechini e utilizam-se variações dela, em que é possível incorporar diferentes cátions metálicos na rede polimérica (FAROU, 2011). Nesse trabalho, empregou-se o métodos dos precursores poliméricos, uma modificação do método de Pechini, que consiste na reação entre um poliálcool e um ácido policarboxílico em solução aquosa para formação de um poliéster organometálico a partir da quelação simultânea dos íons metálicos (Monjelat et al 2018).

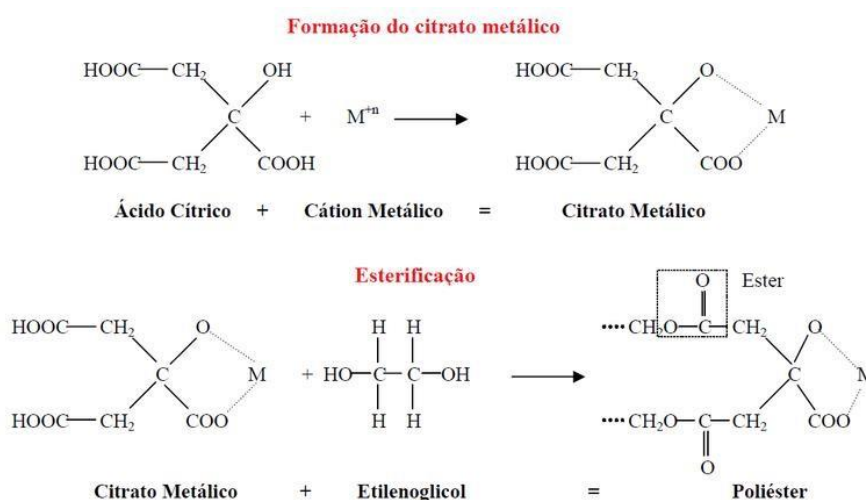


Figura 7 Esquema da reação pelo método Pechini
Fonte: Santos 2016

Para que a reação de esterificação é necessário um aumento da temperatura, resultando assim a resina polimérica altamente viscosa. Deste modo, esse trabalho tem como objetivo somar as propriedades da CuFe_2O_4 com as do TiO_2 para se obter estruturas $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ pelo método dos precursores poliméricos para emprego como fotocatalisador na reação de degradação do corante amarelo reativo BF-4G.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas desenvolvidas no presente trabalho são apresentadas na forma de um fluxograma na Figura 8.

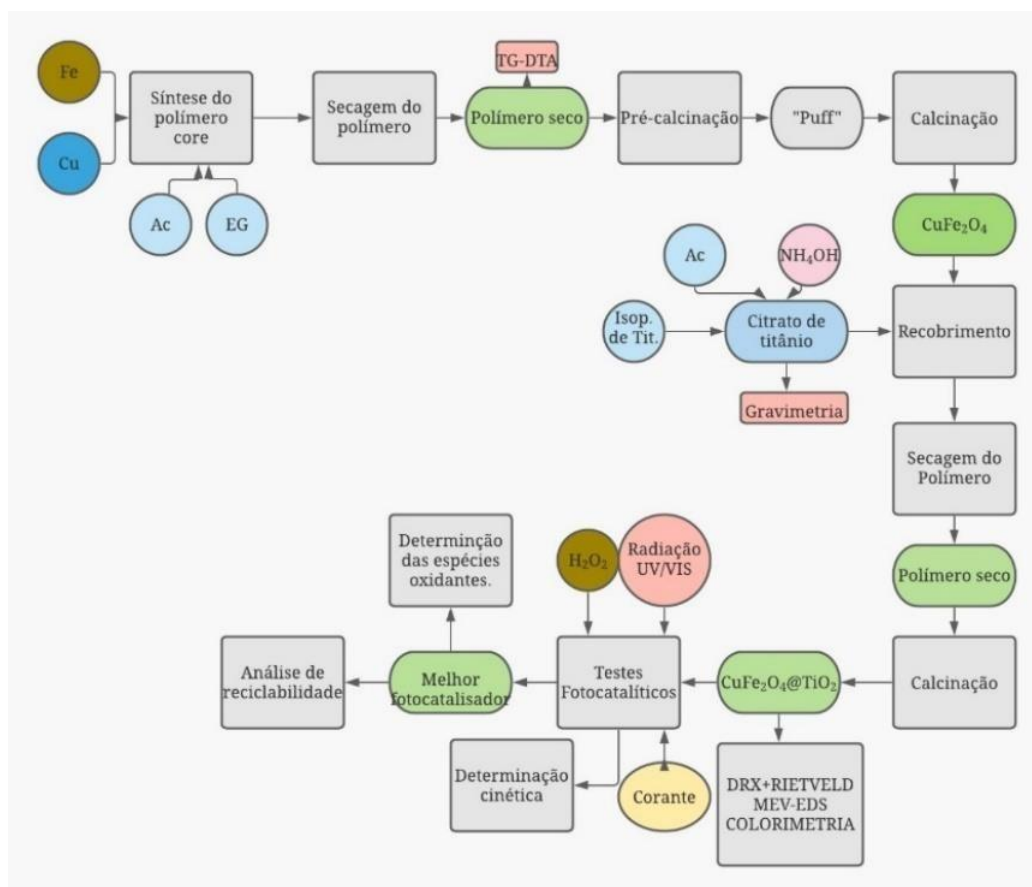


Figura 8 Fluxograma de atividades desenvolvidas no trabalho.
Fonte: Autoria própria.

4.1 SÍNTESE DAS HETEROJUNÇÕES $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

A Tabela 2 apresenta as especificações de todos os reagentes empregados na síntese das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pelo método dos precursores poliméricos.

Tabela 2 Reagentes empregados na síntese das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Reagentes	Química	Fabricante	Pureza (%)	Massa Molar (g mol^{-1})
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Neon	99,5	192,12
Isopropóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Sigma-Aldrich	97,0	284,22
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Neon	99,9	62,07
Nitrato de ferro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Neon	98,0	404,00
Nitrato de cobre trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Neon	99,0	241,60
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Labsynth	30,0	34,00

Fonte: Autoria própria.

4.1.1 Síntese da ferrita de cobre (CuFe_2O_4)

Inicialmente, foram preparadas duas soluções aquosas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1 mol L^{-1} e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que então foram misturadas à temperatura ambiente na proporção molar Cu:Fe de 1:2 (proporção estequiométrica). Na sequência, foi adicionada uma solução aquosa de ácido cítrico (AC) $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ ao sistema na proporção molar AC:(Cu+Fe) de 3:1 e então o pH foi ajustado para 4 por meio da adição de hidróxido de amônio. A mistura foi aquecida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida por 30 min para que ocorresse a complexação dos metais na estrutura do AC – formando o citrato metálico. Em seguida, a temperatura do sistema reacional foi elevada a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, quando foi adicionado etilenoglicol (EG) na proporção mássica AC:EG de 3:2. A temperatura foi mantida por cerca de 8 h sob agitação constante para formação da resina polimérica. O béquer contendo a mistura reacional foi aquecido utilizando-se banho de glicerina para que se provesse maior homogeneidade térmica durante o processo de síntese. A reação entre o complexo metálico e o EG é endotérmica, sendo assim, o aumento de temperatura favorece a reação. Trata-se de uma reação de poliesterificação,

que dá origem a um polímero (poliéster) e água. Na Figura 9, é apresentado o esquema reacional da síntese da resina precursora da ferrita CuFe_2O_4 pelo método dos precursores poliméricos.

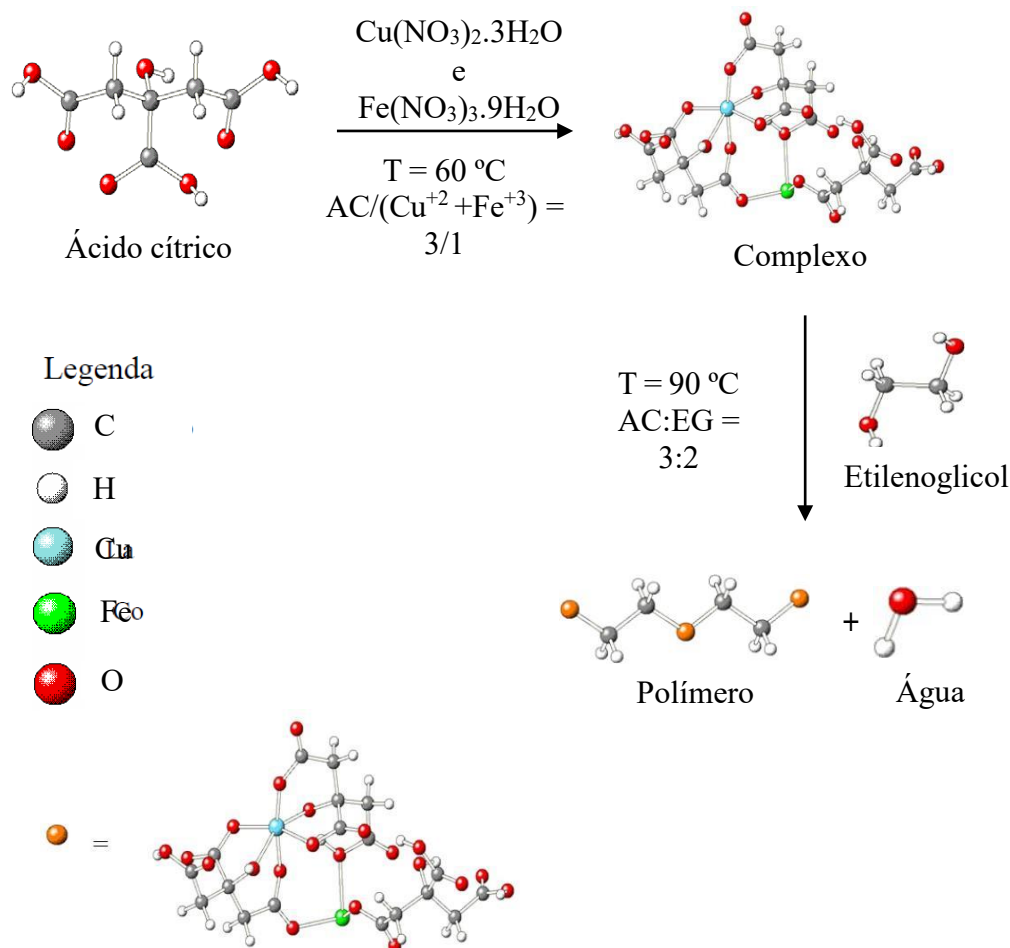


Figura 9 Esquema reacional da síntese da resina polimérica precursora da ferrita CuFe_2O_4 pelo método dos precursores poliméricos. Fonte: Adaptado de MELO (2007).

O polímero formado foi seco em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ *overnight* para que a água produzida na reação e a água adsorvida fossem eliminadas. Após a secagem, a resina foi pré-calcinada para eliminação da maior parcela do material orgânico, sob taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir $400\text{ }^\circ\text{C}$, sendo mantida nessa temperatura por 2,5 h; na sequência, o material resultante foi resfriado à temperatura ambiente, maceado para que se obtivesse um material com menor tamanho de partícula e maior homogeneidade e então calcinado à taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir

800 °C, temperatura esta que foi mantida por 2,5 h, resultando assim no material CuFe_2O_4 . O procedimento de síntese da ferrita de cobre é ilustrada na Figura 10.

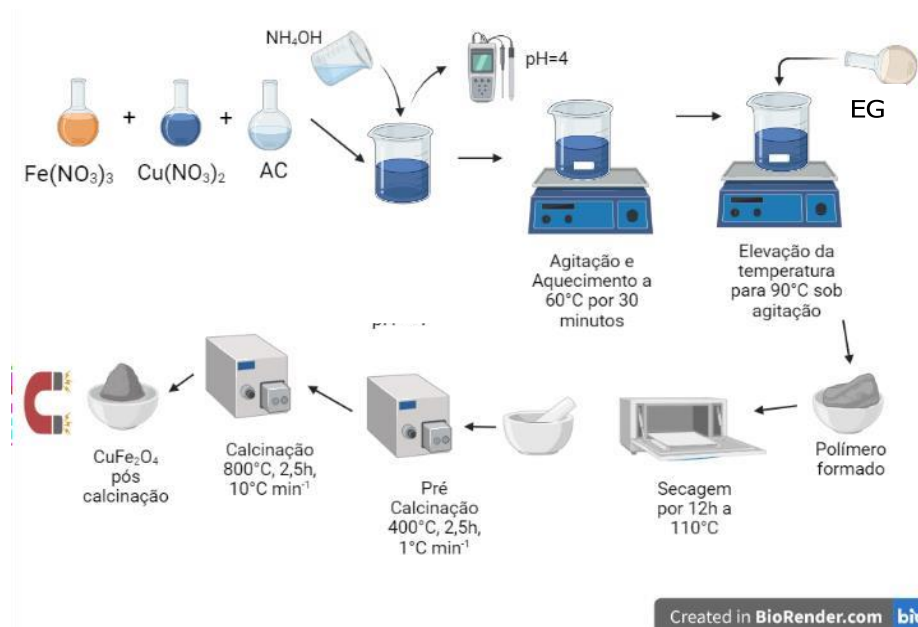


Figura 10 . Ilustração do procedimento experimental empregado para a síntese da ferrita CuFe_2O_4 pelo método dos precursores poliméricos. Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Formação das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Nesse trabalho, foram sintetizados 5 materiais, denominados F_xT_y , em que x e y representam a proporção mássica entre a ferrita de cobre e o TiO_2 . Dessa forma, a CuFe_2O_4 e o TiO_2 receberam, respectivamente, as denominações F1T0 (100% de ferrita e 0% de TiO_2) e F0T1 (0% de ferrita e 100% de TiO_2) e as outras 3 amostras foram as heterojunções F1T2 (33,3% de ferrita e 66,7% de TiO_2), F1T1 (50,0% de ferrita e 50,0% de TiO_2) e F2T1 (66,7% de ferrita e 33,3% de TiO_2).

A formação das heterojunções foi conduzida em três etapas. A primeira consistiu na preparação de uma solução aquosa de citrato de titânio por meio da dissolução de AC e isopropóxido de titânio na proporção molar $\text{AC}:\text{Ti}^{4+}$ de 3:1 em água ultrapura, seguido de aquecimento da mistura a 80 °C, que permaneceu nessa condição e sob agitação magnética até a total solubilização dos reagentes. Na sequência, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada para remoção de precipitados e teve seu pH ajustado para 4 por meio da adição de NH_4OH . Conduziu-

se então uma análise gravimétrica com o intuito de se quantificar o titânio presente na solução de citrato de titânio. Cadinhos de porcelana de 5 mL foram calcinados em forno mufla a 900 °C por 2 h à taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após a calcinação e subsequente resfriamento, a massa dos cadinhos foi determinada. Em seguida, 1 mL da solução aquosa de citrato de titânio foi adicionado em cada cadinho, que foram submetidos ao mesmo tratamento térmico empregado previamente para os cadinhos vazios. Após a calcinação e resfriamento à temperatura ambiente, as massas dos cadinhos foram mais uma vez determinadas. A diferença de massa dos cadinhos após as calcinações foi atribuída à formação de TiO₂, o que possibilitou a quantificação da concentração de Ti na solução aquosa de citrato de titânio. A análise gravimétrica foi conduzida em quintuplicata.

Na segunda etapa, uma determinada massa de ferrita de cobre foi suspensa em um determinado volume da solução aquosa de citrato de titânio. A massa de ferrita e o volume de citrato foram definidos com base na proporção mássica ferrita:TiO₂ desejada. A suspensão foi sonicada em cuba ultrassônica por 30 min para desaglomeração das partículas sólidas. A temperatura da suspensão foi aumentada para 90 °C e então foi adicionado, à mistura reacional, EG na proporção mássica AC:EG de 3:2; a suspensão foi mantida nessa temperatura sob agitação mecânica até a formação de uma resina polimérica envolvendo as partículas de CuFe₂O₄.

A terceira e última etapa consistiu no tratamento térmico dos materiais obtidos, que foram secos em estufa a 110 °C *overnight* e então calcinados a 500 °C à taxa de 1°C min⁻¹ durante 2 h em forno mufla. O procedimento experimental empregado para o preparo das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ é apresentado na Figura 11. A preparação do TiO₂ (amostra F0T1) seguiu o mesmo protocolo experimental, porém sem a adição da ferrita de cobre (Figura 12).

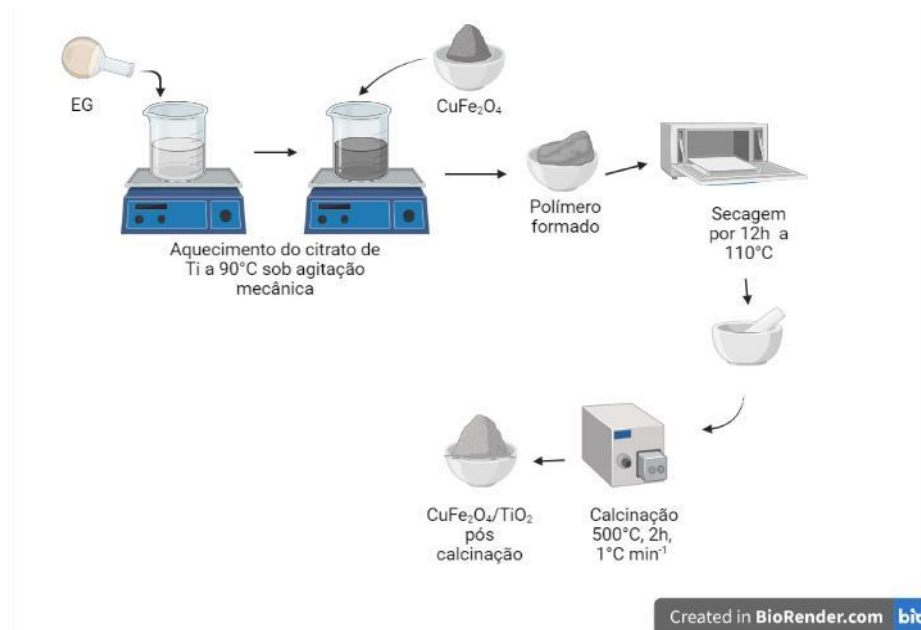


Figura 11 Ilustração do procedimento experimental empregado para a síntese das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pelo método dos precursores poliméricos. Fonte: Autoria própria.

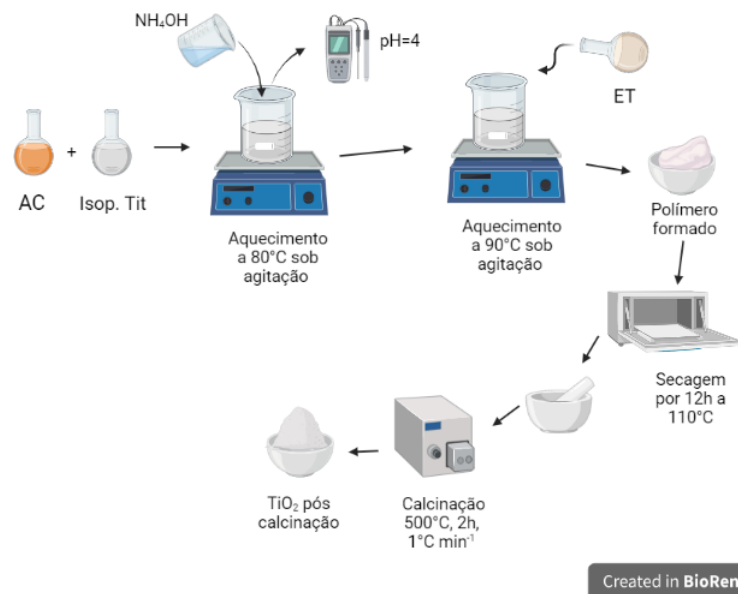


Figura 12 Ilustração do procedimento experimental empregado para a síntese do TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos. Fonte: Autoria própria.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS HETEROJUNÇÕES $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

4.2.1 Análise termogravimétrica simultânea (TG-DTA)

A análise de TG-DTA foi realizada em equipamento SDT Q600 na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco para se analisar a decomposição do polímero precursor da ferrita de cobre. Aproximadamente 10 mg do polímero seco foram submetidos a aquecimento da temperatura ambiente a 1000 °C à taxa de 10 °Cmin⁻¹ em porta amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em atmosfera de ar sintético cuja vazão foi fixada em 100 mL min⁻¹.

4.2.2 Difractometria de raios X (DRX) e refinamento de Rietveld

Análises de DRX foram conduzidas com o objetivo de se determinar as fases cristalinas obtidas após a calcinação dos materiais uma vez que o TiO_2 pode assumir diferentes polimorfismos (fases anatase, rutilo e broquita) e o óxido misto CuFe_2O_4 pode ser obtido na forma pura ou associado a outros óxidos simples como CuO e Fe_2O_3 , por exemplo. Para tanto, foi empregado difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Miniflex, com fonte de radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5418$ Å), corrente de 15 mA e tensão de 40 kV disponível na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

Os difratogramas foram registrados em modo *step scan*, no intervalo de ângulo de Bragg de $3 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de 0,02 ° e tempo por passo de 1s. A indexação das fases cristalinas se deu por meio da comparação dos padrões de difração obtidos com as fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Os tamanhos médios de cristalito foram calculados pela equação de Scherrer (Eq. 1).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \phi \cdot L} \quad (1)$$

Em que d representa o tamanho médio do cristalino, k é a constante de Scherrer, que depende da forma do cristalino (assumida 0,893), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, ϕ representa o ângulo de difração em radianos e L , a largura à meia altura do pico mais intenso da fase.

Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, que consiste no ajuste de um modelo matemático adequado aos dados experimentais. O objetivo do refinamento é a obtenção de informações cristalográficas e a quantificação de fases. O método de Rietveld se baseia na minimização da função de mínimos quadrados, ou seja, visa-se reduzir ao máximo o somatório do quadrado da diferença dos pontos experimentais e calculados pelo modelo (Eq. 2).

$$S_y = \sum_i w_i \cdot (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (2)$$

onde S_y é a função de resíduos, I_{obs} e I_{calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada ponto experimental, respectivamente, e w_i é o fator de ponderação ($w_i = 1/I_{obs}$). O refinamento foi realizado com o uso do *software* GSAS.

As proporções relativas das fases anatase e rutilo foram determinadas pelo método de Spurr-Myers (SPURR; MYERS, 1957). As frações mássicas de rutilo (FR) e de anatase (FA) foram calculadas pelas Equações 3 e 4, respectivamente.

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

$$FA = 100 - \frac{1}{1+0,8 \left[\frac{I_a(101)}{I_r(110)} \right]} 100 \quad (4)$$

Em que I_a e I_r correspondem, respectivamente, às intensidades dos picos mais intensos das fases anatase e rutilo.

4.2.3 Colorimetria

As análises colorimétricas foram aplicadas nesse estudo com o intuito de se avaliar quantitativamente a alteração da cor dos materiais em decorrência de suas composições. As análises foram conduzidas em triplicata, em equipamento Konica Minolta, modelo CR-400 na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A análise de MEV foi empregada para se avaliar a morfologia das amostras. Já o EDS foi utilizado para se analisar a distribuição dos elementos cobre, ferro e titânio na superfície das amostras. As análises foram conduzidas em equipamento Hitachi, modelo TM3000 no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) na UTFPR campus Ponta Grossa.

4.3 EMPREGO DAS HETEROJUNÇÕES CUFe₂O₄/TiO₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AMARELO REATIVO BF-4G

4.3.1 Sistema reacional

As heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ sintetizadas foram empregados na reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso. Os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos em reator em batelada de bancada

apresentado na Figura 13.

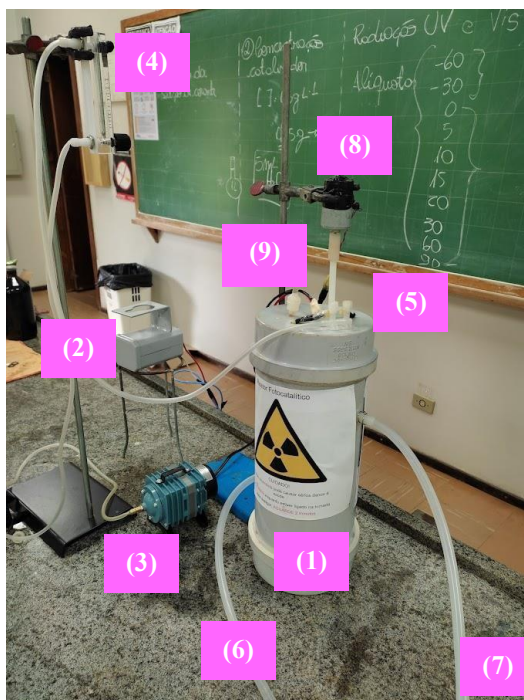


Figura 13 Esquema do sistema reacional de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G. Fonte: Autoria própria.

Os componentes do sistema fotocatalítico são especificados a seguir:

- 1 – Reator fotocatalítico;
- 2 – Reator da lâmpada visível ou ultravioleta;
- 3 – Compressor de ar eletromagnético Resun Aco-002;
- 4 – Medidor de vazão de ar (rotâmetro) da marca MKB;
- 5 – Entrada de ar;
- 6 – Entrada de água de resfriamento;
- 7 – Saída de água de resfriamento;
- 8 – Sistema de agitação mecânica;
- 9 – Sistema de retirada de alíquotas do meio reacional.

O reator é constituído por um tubo de vidro borossilicato de 100 mm de diâmetro revestido com papel alumínio e um tubo externo de policloreto de vinila (PVC) com diâmetro de 150 mm. As reações conduzidas sob radiação visível empregaram uma fonte de radiação visível (lâmpada halógena Osram - HQI-T 250 W/D PRO, com

emissão de energia na faixa de 300 a 800 nm); as reações executadas sob radiação ultravioleta fizeram uso de lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W (Osram) com bulbo protetor de quartzo. A lâmpada foi fixada na parte interna da tampa de PVC que fecha o sistema e assim, quando o sistema está em funcionamento, a lâmpada fica parcialmente submersa na solução de corante. Em função do calor liberado pelo funcionamento da fonte de radiação, o sistema reacional foi resfriado por uma corrente de água ininterrupta à temperatura ambiente que fluía entre o tubo de borossilicato e o tubo de PVC. Para oxigenação do meio reacional, foi empregado um compressor de ar eletromagnético Resun Aco-002, sendo a vazão de ar ajustada em 3 L min^{-1} por um medidor de vazão de ar (rotâmetro) da marca MKB. Para homogeneização do meio reacional, foi empregado sistema de agitação mecânica, sendo a haste e o impelidor desenvolvidos em polímero. O reator está instalado nos laboratórios do curso de Química da UTFPR campus Pato Branco. A Figura 14 mostra os constituintes do reator fotocatalítico.

Todos os testes fotocatalíticos foram efetuados em volume reacional de 1,5 L, concentração inicial de corante de 50 mg L^{-1} e concentração de fotocatalisador igual a $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Inicialmente, os materiais permaneceram em contato com a solução do corante por 1 h para avaliação da sua remoção por adsorção. Alíquotas do meio reacional foram retiradas nos tempos 0, 30 e 60 min de adsorção. Na sequência, a lâmpada foi ligada e alíquotas foram coletadas do meio reacional nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 90 min de processo fotocatalítico. A Figura 18 apresenta o sistema reacional durante a reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G.

As alíquotas retiradas do meio reacional foram filtradas em membranas Durapore® de 13 mm e tamanho de poro de $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore®) de PVDF (fluoreto de polivinilideno) e analisadas por espectroscopia UV-Vis em equipamento Shimadzu UV-1800 em modo varredura. O comprimento de onda de 427 nm foi adotado para quantificação do corante. Para avaliar o efeito apenas da luz sobre a degradação do corante (fotólise), promoveu-se uma reação na ausência de fotocatalisador.

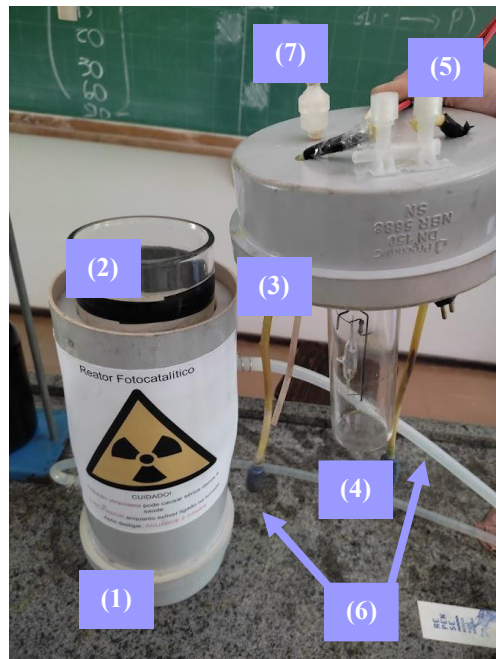


Figura 14 Constituintes do reator fotocatalítico empregado nos testes de degradação do corante amarelo reativo BF-4G. Fonte: Autoria própria.

Os componentes do reator fotocatalítico estão especificados a seguir:

- 1 – Tubo externo de PVC de 150 mm de diâmetro;
- 2 – Tubo interno de borossilicato de 100 mm de diâmetro;
- 3 – Tampa do reator fotocatalítico construída em PVC;
- 4 – Lâmpada UV ou Vis;
- 5 – Sistema de entrada de ar;
- 6 – Pedras porosas para borbulhamento de ar;
- 7 – Sistema de coleta de alíquotas do meio reacional.



Figura 15 Reator fotocatalítico durante os testes de degradação do corante amarelo reativo BF-4G. Fonte: Autoria própria.

Os testes que empregaram peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o fizeram a uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

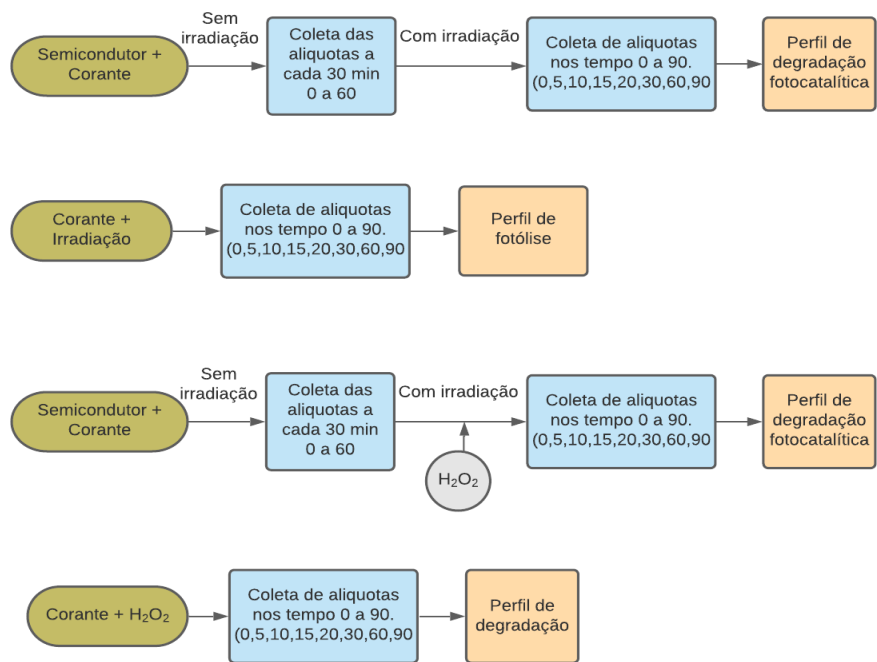


Figura 16 Ilustração dos testes fotolíticos e fotocatalíticos realizados. Fonte: Autoria própria

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

5.1.1 Análise termogravimétrica simultânea (TG-DTA)

A Figura 17 apresenta os resultados da análise termogravimétrica conduzida para o polímero precursor da ferrita de cobre. O perfil de perda de massa (TG) em função da elevação da temperatura é apresentado na Figura 17(b), enquanto as curvas DTG e DTA são mostradas na Figura 17(a). O perfil de TG revela duas regiões de acentuadas perda de massa, comprovadas pela curva DTG, centradas em 210 °C (com um ombro em 202 °C) e em 410 °C (com um ombro em 420 °C).

A primeira região está associada com um evento endotérmico no perfil de DTA, o que indica que se trata da eliminação de água. Por outro lado, o segundo evento de perda de massa tem associação com um pico fortemente exotérmico no perfil de DTA, o que possivelmente permite inferir que esse evento está associado à eliminação de matéria orgânica do polímero por meio da combustão. Como praticamente não há mais registros de perda de massa em temperaturas superiores a 430 °C, decidiu-se que a temperatura de 400 °C seria empregada para a pré-calcinação das amostra (remoção da maior parte da matéria orgânica) ao passo que uma temperatura mais elevada (800 °C) seria utilizada para a cristalização da ferrita de cobre.

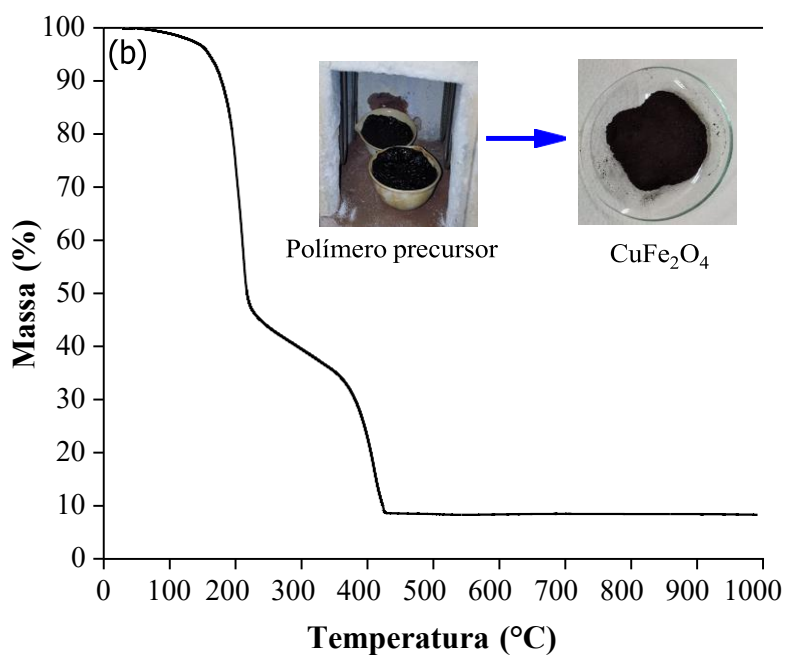
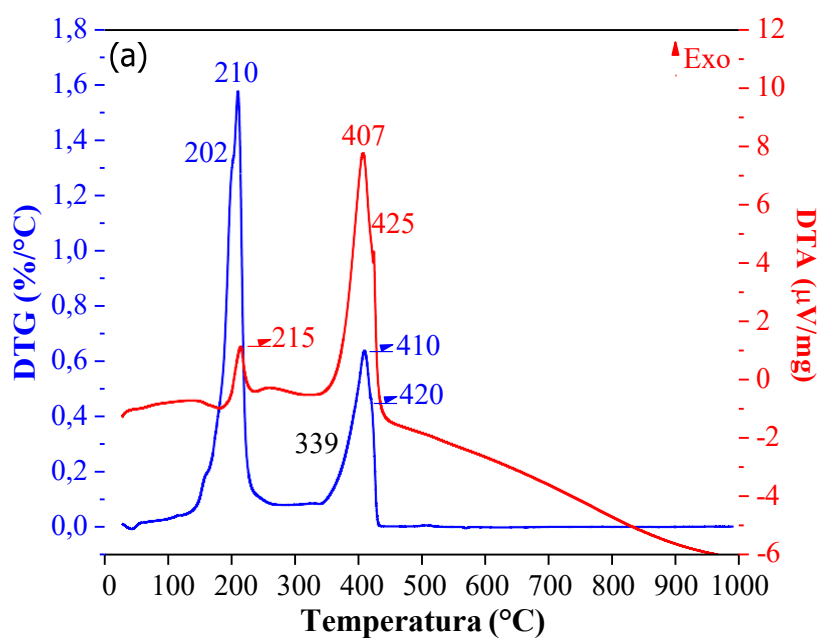


Figura 17 Análise termogravimétrica simultânea do polímero precursor da ferrita de cobre: (a) Perfis de DTG (em azul) e DTA (em vermelho). (b) Perfil de perda de massa. Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Difractometria de raios X e Refinamento de Rietveld

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizadas juntamente com a identificação de suas respectivas fases cristalinas.

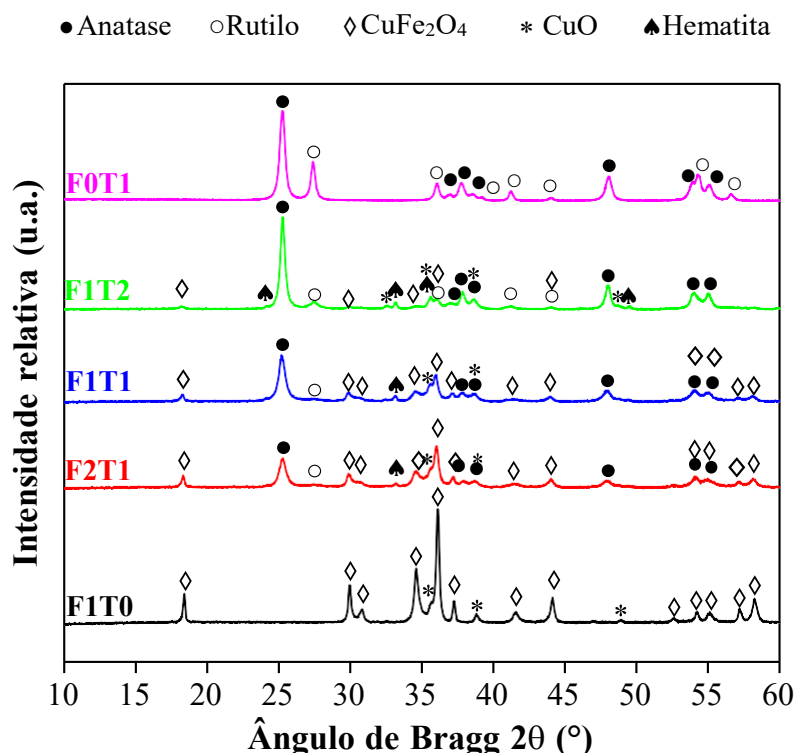


Figura 18 Difratomogramas de raios X das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ com a identificação das fases cristalinas. Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 18, é possível observar que a amostra F1T0 apresentou a ferrita de cobre (JCPDS34-0425) como fase majoritária e CuO (JCPDS80-0076), como fase minoritária. A amostra F2T1 apresentou as fases CuFe_2O_4 , CuO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS80-2377) e os polimorfos anatase (JCPDS84-1285) e rutilo (JCPDS71-0650) do TiO_2 . Picos intensos relativos à fase anatase foram identificados no difratograma da amostra, ao passo que os picos referentes ao rutilo são pouco intensos. O difratograma da amostra F1T1 é muito similar ao da amostra F2T1, porém, como é de se esperar, em função dessa amostra apresentar maior teor de TiO_2 em relação à amostra F2T1, os picos associados com os polimorfos do TiO_2

são mais intensos em relação aos picos referentes às fases CuFe_2O_4 e CuO . No

entanto, é registrado um aumento de intensidade dos picos referentes à α -Fe₂O₃. No difratograma da amostra F1T2, é possível identificar um aumento significativo na intensidade dos picos das fases anatase e rutilo e uma diminuição bastante relevante na intensidade dos picos da fase CuFe₂O₄.

Por fim, o difratograma da amostra F0T1 revelou a presença dos polimorfos anatase e rutilo, sendo que os picos referentes à fase anatase são mais expressivos em relação aos da fase rutilo. Verifica-se, na Figura 18, que o aumento do teor de material magnético nas amostras dificulta a transição da fase anatase para rutilo, ou seja, estabiliza um polimorfo termodinamicamente menos estável, que é a anatase, o que pode ser verificado, nos difratogramas de raios X, pelo aumento relativo da razão entre as intensidades dos picos das fases anatase e rutilo conforme o teor de material magnético é aumentado. Para comprovar esta constatação, empregou-se o método de Spurr-Myers para quantificar a proporção relativa dos polimorfos do TiO₂ nas amostras sintetizadas. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Método de Spurr-Myers empregado para quantificar as fases anatase e rutilo presentes nas heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂.

Amostra	Anatase		Rutilo		Anatase (%)	Rutilo (%)
	2 θ (°)	Intensidade	2 θ (°)	Intensidade		
F0T1	25,237	1879	27,377	817	65	35
F1T2	25,249	1913	27,441	133	92	8
F1T1	25,191	940	27,454	31	96	4
F2T1	25,235	555	27,617	27	94	6

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 3 comprovam que a associação do TiO₂ com a ferrita de cobre levou a uma estabilização da fase anatase. A amostra F0T1, que não foi associada com a ferrita, apresentou 65% de fase anatase e 35% de rutilo, à medida que, para toda as amostras de TiO₂ associadas com a ferrita de cobre, o percentual relativo de anatase foi superior a 90%.

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas foram refinados pelo método de Rietveld, sendo apresentados na Figura 19. O aspecto visual dos difratogramas refinados indica que o modelo empregado se ajustou bem aos dados experimentais, o que foi comprovado pelos índices de qualidade de refinamento,

listados na Tabela 4.

Tabela 4 Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂.

Amostra	R _p (%)	R _{wp} (%)	χ^2
F1T0	5,99	7,98	1,949
F2T1	5,49	7,08	1,254
F1T1	5,65	7,21	1,147
F1T2	6,36	8,69	1,310
F0T1	7,81	10,53	1,152

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 4 comprovam que o método de refinamento dos difratogramas foi adequadamente planejado e executado uma vez que os valores dos índices de qualidade R_p e R_{wp} foram inferiores a 10% para todas as amostras, com exceção de F0T1, em que o valor do índice R_{wp} foi sutilmente superior a 10%, o que não inviabiliza os dados obtidos pelo refinamento dessa amostra. Além do mais, o valor de χ^2 foi muito próximo a 1 para todas as amostras. Dessa forma, pode-se inferir que as informações apresentadas a seguir determinadas pelo refinamento de Rietveld são válidas.

A Figura 20 apresenta a distribuição das fases quantificadas pelo método de Rietveld para as heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ sintetizadas nesse trabalho.

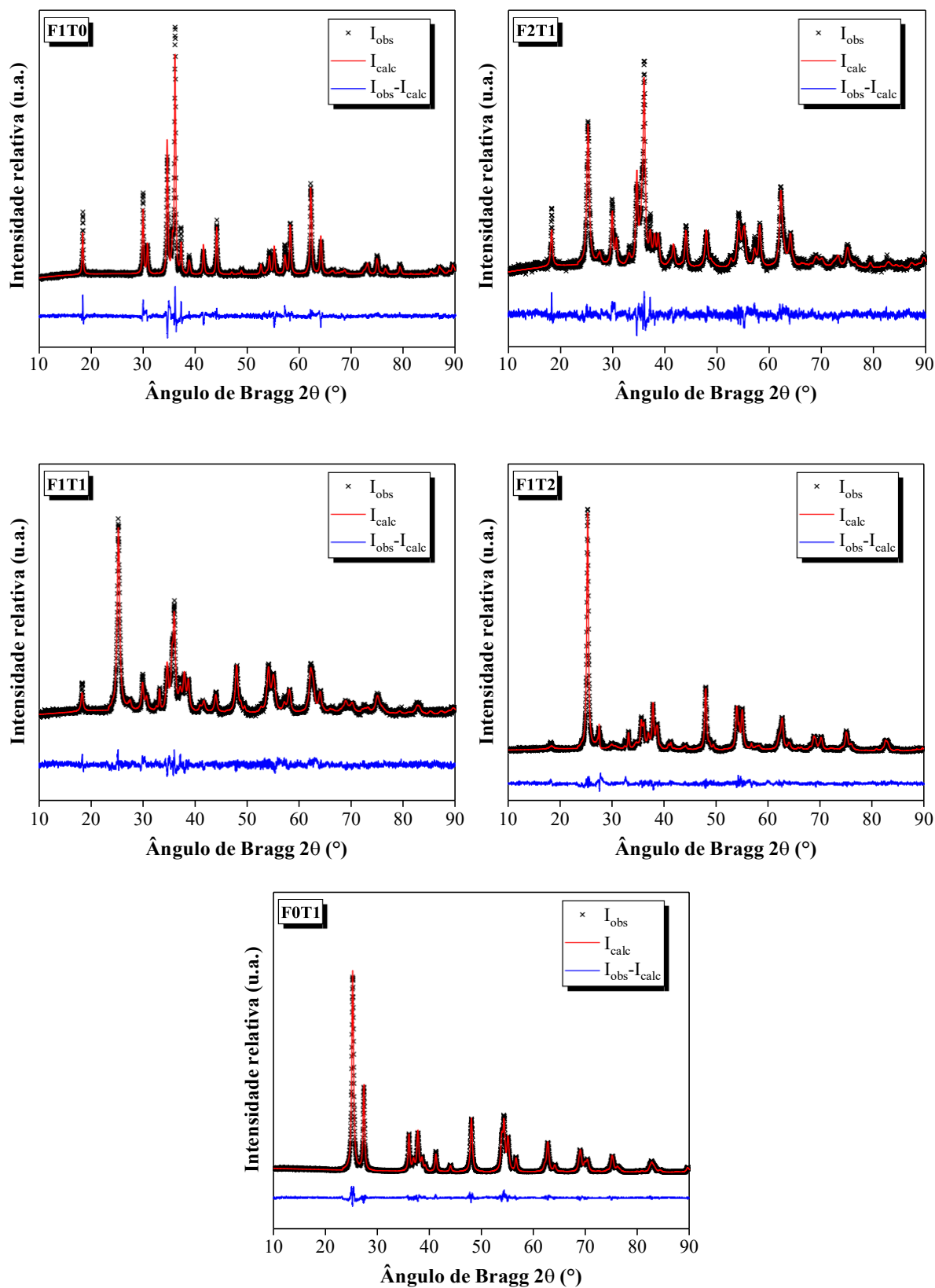


Figura 19 Difractogramas de raios X das heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ refinados pelo método de Rietveld. Fonte: Autoria própria.

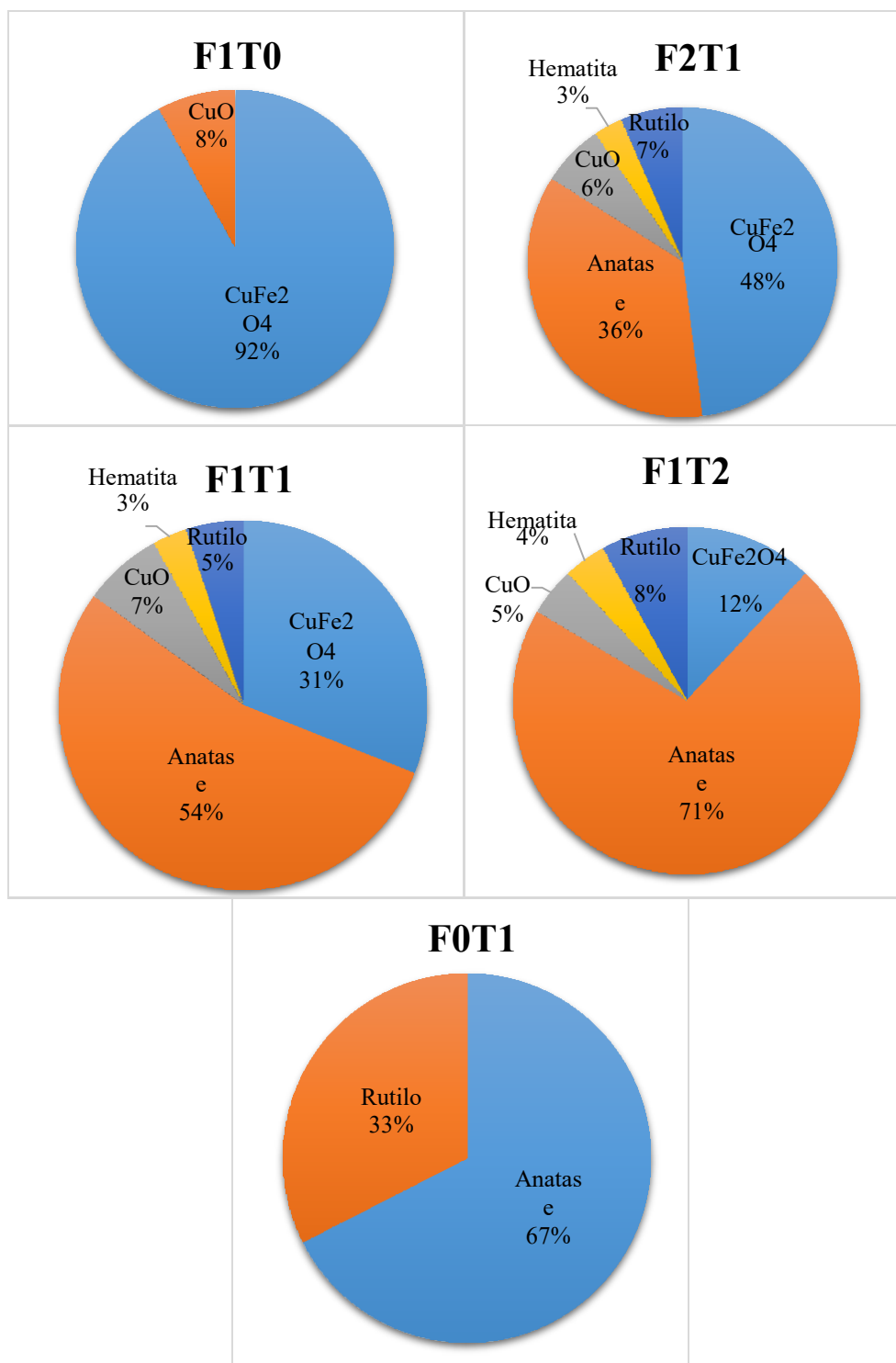


Figura 20 Distribuição quantitativa das fases identificadas para as heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ determinada pelo método de Rietveld. Fonte: Autoria própria.

A amostra F1T0 apresentou 92% de fase CuFe_2O_4 e apenas 8% de CuO . A amostra F2T1 é composta por 48% de CuFe_2O_4 , 6% de CuO e 3% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, totalizando 57% de material, e pelos polimorfos do TiO_2 anatase (36%) e rutilo (7%), totalizando 43%. Para essa amostra, o valor nominal da proporção mássica $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ era de 67%:33%. A amostra F1T1 cujo valor da proporção mássica nominal $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ era de 50%:50% apresentou 31% de CuFe_2O_4 , 7% de CuO e 3% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, somando 41%, além de 54% de anatase e 5% de rutilo (totalizando 59%).

O método de Rietveld ainda revelou que a amostra F1T2 é constituída por 12% de CuFe_2O_4 , 5% de CuO e 4% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (totalizando 21%), além dos polimorfos anatase (71%) e rutilo (8%) do TiO_2 , totalizando 79%. Para essa amostra, a proporção mássica nominal $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ era de 33%:67%. Por fim, a amostra F0T1 apresentou apenas os polimorfos do TiO_2 , anatase (67%) e rutilo (33%). Os resultados revelam que, para o material magnético, a CuFe_2O_4 foi a fase majoritária em todas as amostras, associada com fases secundárias de CuO e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Já para o TiO_2 , em todas as amostras, a fase majoritária foi a anatase. A Figura 21 compara as proporções mássicas relativas anatase:rutilo determinadas pelo método de Spurr- Myers e pelo refinamento de Rietveld. É possível verificar que, de fato, a associação do TiO_2 com o material magnético promoveu maior estabilização da fase anatase uma vez que todas as heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ apresentaram proporção mássica anatase:rutilo superior ao do TiO_2 não associado. Essa evidência é interessante para o processo fotocatalítico uma vez que, de acordo com a literatura, o polimorfo anatase é o mais ativo do ponto de vista fotocatalítico. Os resultados obtidos pelos métodos de Rietveld e de Spurr-Myers foram muito semelhantes, à exceção da amostra F2T1, em que a anatase foi quantificada em 84% e 94% pelos métodos de Rietveld e Spurr-Myers, respectivamente. Provavelmente essa discrepância tenha se dado, pois essa é a amostra com menor teor de TiO_2 e, dessa forma, o pico mais intenso da fase rutilo não se apresentou bem definido, o que acaba dificultando os cálculos. De forma geral, ambos os métodos podem ser utilizados para determinação da proporção mássica anatase:rutilo em heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

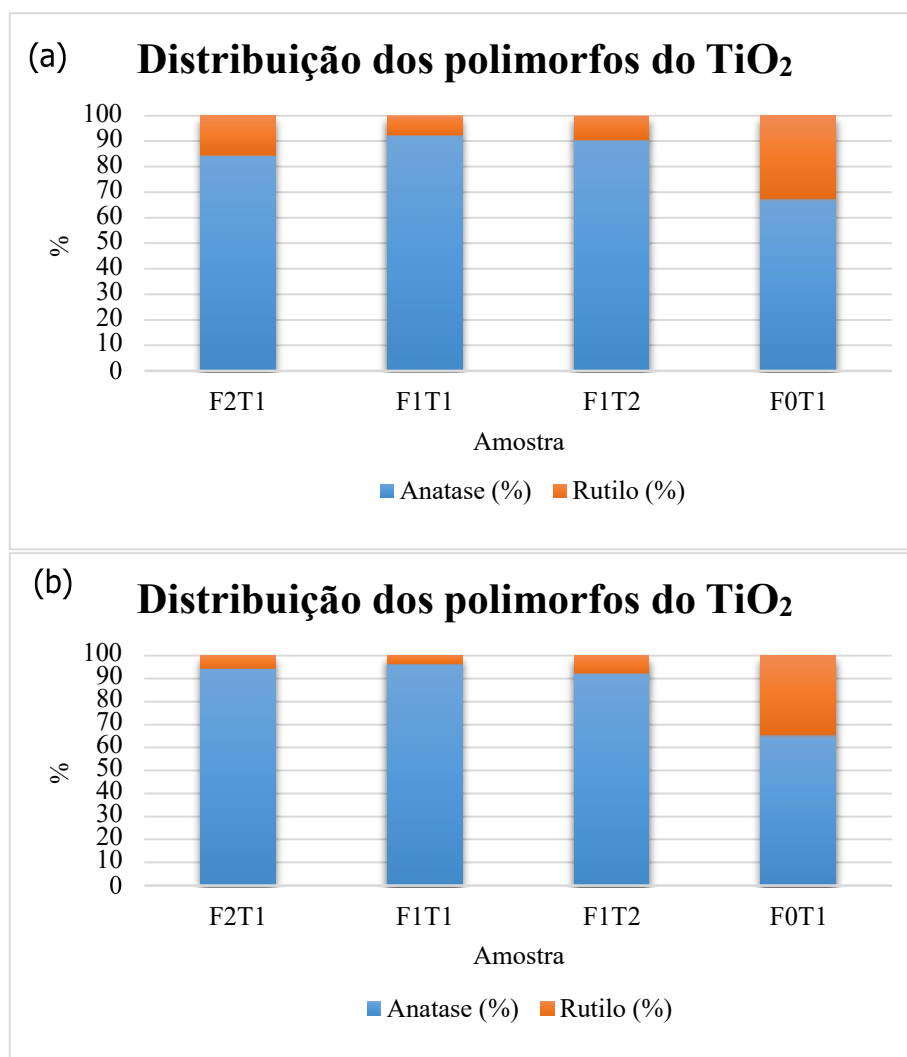


Figura 21 Distribuições dos polimorfos anatase e rutilo do TiO₂ nas heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ determinadas (a) pelo método de Rietveld, (b) pelo método de Spurr-Myers. Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5 apresenta os tamanhos de cristalito das três principais fases identificadas nos difratogramas das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂: anatase, rutilo e CuFe₂O₄ determinados pela equação de Scherer.

Tabela 5 Tamanhos de cristalito das principais fases das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ calculados pela equação de Scherrer.

Amostra	Fase	2θ (°)	FWHM (°)	Tamanho do cristalito (nm)
F1T0	CuFe ₂ O ₄	36,094	0,348	24,9
	CuFe ₂ O ₄	35,994	0,340	25,7
F2T1	Anatase	25,236	0,553	15,0
	Rutilo	27,566	1,087	7,6
F1T1	CuFe ₂ O ₄	35,909	0,304	29,2
	Anatase	25,189	0,521	15,9
	Rutilo	27,249	0,795	10,4
F1T2	CuFe ₂ O ₄	36,029	0,459	18,7
	Anatase	25,250	0,365	23,2
	Rutilo	27,443	0,591	14,0
F0T1	Anatase	25,237	0,419	20,0
	Rutilo	27,381	0,338	25,3

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, é possível observar que o tamanho de cristalito das fases anatase e rutilo foram de 20,0 e 25,3 nm, respectivamente, para a amostra não associada com material magnético (F0T1). Quando o TiO₂ foi associado com a ferrita de cobre, houve redução expressiva desses valores, com exceção da fase anatase na amostra F1T2. Esses resultados indicam que a presença da ferrita de cobre possivelmente limitou o crescimento dos cristalitos dos polimorfos do TiO₂, o que é outro ponto vantajoso do emprego das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ em fotocatalise heterogênea uma vez que, de modo geral, cristalitos menores dificultam a recombinação dos pares e⁻/h⁺.

Na Tabela 6, são apresentadas as informações cristalográficas, determinadas pelo método de Rietveld, das fases presentes nas diferentes amostras sintetizadas.

Tabela 6 Informações cristalográficas das fases das heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ determinadas pelo refinamento de Rietveld.

Amostra	Parâmetros de rede						
	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
F1T0	CuFe ₂ O ₄	5,815480	=a	8,702893	90	= α	= α
	CuO	4,679222	3,411578	5,135809	90	99,3849	= α
F2T1	CuFe ₂ O ₄	5,820189	=a	8,679492	90	= α	= α
	CuO	4,659427	3,395640	5,130546	90	99,3215	= α
	α-Fe ₂ O ₃	5,074898	=a	13,692792	90	= α	120
	TiO ₂ (anatase)	3,803426	=a	9,486184	90	= α	= α
	TiO ₂ (rutilo)	4,544577	=a	2,983594	90	= α	= α
F1T1	CuFe ₂ O ₄	5,825917	=a	8,668123	90	= α	= α
	CuO	4,674078	3,413407	5,138064	90	99,4264	= α
	α-Fe ₂ O ₃	5,029598	=a	13,726560	90	= α	120
	TiO ₂ (anatase)	3,795805	=a	9,496471	90	= α	= α
	TiO ₂ (rutilo)	4,554933	=a	2,971459	90	= α	= α
F1T2	CuFe ₂ O ₄	5,845037	=a	8,697192	90	= α	= α
	CuO	4,732649	3,407651	5,063522	90	99,4525	= α
	α-Fe ₂ O ₃	5,036780	=a	13,736394	90	= α	120
	TiO ₂ (anatase)	3,792283	=a	9,507868	90	= α	= α
	TiO ₂ (rutilo)	4,582572	=a	2,960103	90	= α	= α
F0T1	TiO ₂ (anatase)	3,784875	=a	9,515838	90	= α	= α
	TiO ₂ (rutilo)	4,594297	=a	2,959071	90	= α	= α

Fonte: Autoria própria.

A Figura 22 representa as células unitárias das diversas fases identificadas nas heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂ sintetizadas nesse trabalho. Na Figura 22(a), visualiza-se a célula unitária do polimorfo anatase do TiO₂, que apresenta estrutura tetragonal grupo espacial I41/amd. Verifica-se que os cátions Ti⁴⁺ se localizam em sítios octaédricos coordenados a 6 ânions O²⁻. Os octaedros [TiO₆] são ligados por arestas compartilhadas. Em cada célula unitária, há 4 octaedros [TiO₆]. Verifica-se que, para o TiO₂ não associado com a ferrita de cobre, o valor dos parâmetros de rede da fase anatase são a=b=3,784875 Å e c=9,515838 Å. À medida que o teor de ferrita de cobre associado com o TiO₂ aumenta, registra-se uma elevação dos parâmetros a e b, chegando a a=b=3,803426 Å e uma diminuição do parâmetro c, que chega a c=9,486184 Å para a amostra F2T1.

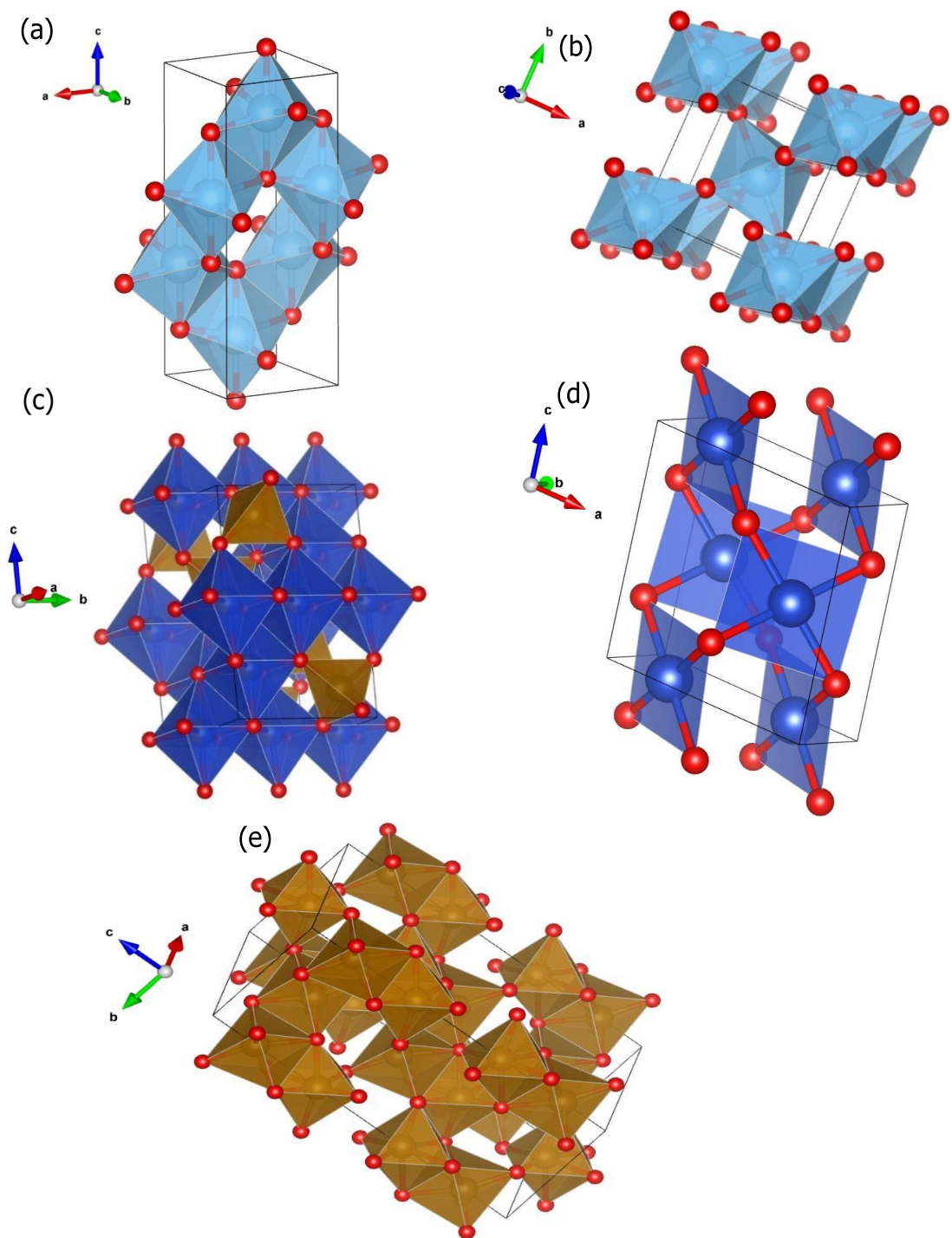


Figura 22 Representações das células unitárias das fases identificadas nas heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$: (a) anatase, (b) rutilo, (c) CuFe_2O_4 , (d) CuO e (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Fonte: Autoria própria.

A célula unitária da fase rutilo é apresentada na Figura 22(b). Trata-se de uma estrutura tetragonal com grupo espacial P42/mnm. Assim como na anatase, os cátions Ti^{4+} se situam em sítios octaédricos $[TiO_6]$, mas diferentemente do seu polimorfo, os octaedros não são ligados pelas arestas, mas sim pelos vértices. Quando se analisa o efeito da proporção $CuFe_2O_4:TiO_2$ sobre a fase rutilo, verifica-se que o aumento do teor relativo de ferrita acarreta uma diminuição dos parâmetros de rede a e b e um aumento no parâmetro c. Para a amostra sem ferrita (F0T1), $a=b=4,594297 \text{ \AA}$ e $c=2,959071 \text{ \AA}$; para a heterojunção com maior teor de ferrita (F2T1), $a=b=4,544577 \text{ \AA}$, $c=2,983594 \text{ \AA}$.

A célula unitária da ferrita de cobre é mostrada na Figura 22(c). Usualmente essa ferrita é representada por $(Cu^{2+})_{1-x}(Fe^{3+})_x[(Cu^{2+})_x(Fe^{3+})_{2-x}]O_4^{2-}$, o que significa que tanto os cátions Cu^{2+} quanto Fe^{3+} podem se localizar nos sítios tetraédricos, representados pelos parênteses, e octaédricos, representados pelos colchetes, da estrutura. Dependendo das condições de síntese e da temperatura de calcinação, as nanopartículas de $CuFe_2O_4$ podem ser encontradas como espinélio cúbico (misto) ou tetragonal (inverso). De acordo com Masunga et al. (2019), a estrutura de espinélio inverso é estável em temperaturas inferiores a $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Acima dessa temperatura, devido ao efeito Jahn-Teller, uma estrutura cúbica é obtida. Nessa estrutura, a maior parte dos íons Cu^{2+} passa a ocupar os sítios tetraédricos ao passo que apenas poucos continuam ocupando sítios octaédricos. Os cátions Fe^{3+} também se distribuem entre os sítios tetra e octaédricos, formando um espinélio misto. Em nosso trabalho, no entanto, verificou-se que, mesmo as amostras de ferrita de cobre tendo sido calcinadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, o modelo de estrutura tetragonal se ajustou melhor aos dados experimentais de DRX do que a cúbica. A $CuFe_2O_4$ com estrutura tetragonal exibe grupo espacial I41/amd. Os dados obtidos pelo refinamento de Rietveld revelam que, quanto maior o teor de ferrita de cobre na amostra, menores são os valores dos parâmetros de rede a e b. O parâmetro c, por outro lado, não apresentou tendência definida.

A presença do óxido de cobre II ou óxido cúprico (CuO) foi identificada em todas as amostras contendo a ferrita de cobre. Esse óxido apresenta estrutura monoclinica e grupo espacial C2/c. Nessa estrutura, os átomos de cobre são ligados a 4 ânions O^{2-} em uma configuração plana aproximadamente quadrada (Figura 21(d)). Os

ângulos de ligação são $\alpha=\gamma=90^\circ$ e $\beta=99,54^\circ$ (Sahdan et al., 2015). Não foi registrada uma tendência de aumento ou redução dos valores dos parâmetros de rede do CuO com o aumento ou diminuição do teor de ferrita nas amostras.

Por fim, a última fase identificada nas amostras foi a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) cuja célula unitária é representada na Figura 21(e). Essa fase foi verificada em todas as heterojunções, porém surpreendentemente não foi identificada na amostra de ferrita de cobre (F1T0). Sob condições ambientais, trata-se da fase mais estável do ponto de vista termodinâmico de óxidos de ferro e também a forma cristalina mais comum. Apresenta estrutura romboédrica e grupo espacial R-3c (Tamirat et al., 2016). Para os parâmetros a e b, não se verificou um perfil de aumento ou diminuição com a mudança de composição das amostras, no entanto o parâmetro de rede c registrou um aumento com a diminuição do teor de ferrita nas amostras. De forma geral, os parâmetros de rede do TiO_2 foram mais afetados pela composição das amostras do que as fases referentes à ferrita de níquel, o que é plausível uma vez que, na calcinação final das amostras, a ferrita de cobre já estava formada, no entanto o polímero precursor do TiO_2 ainda precisava ser decomposto e só então os polimorfos anatase e rutilo cristalizariam.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

Nas Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 são apresentadas, respectivamente, as imagens de MEV das amostras F1T0, F2T1, F1T1, F1T2 e F0T1.

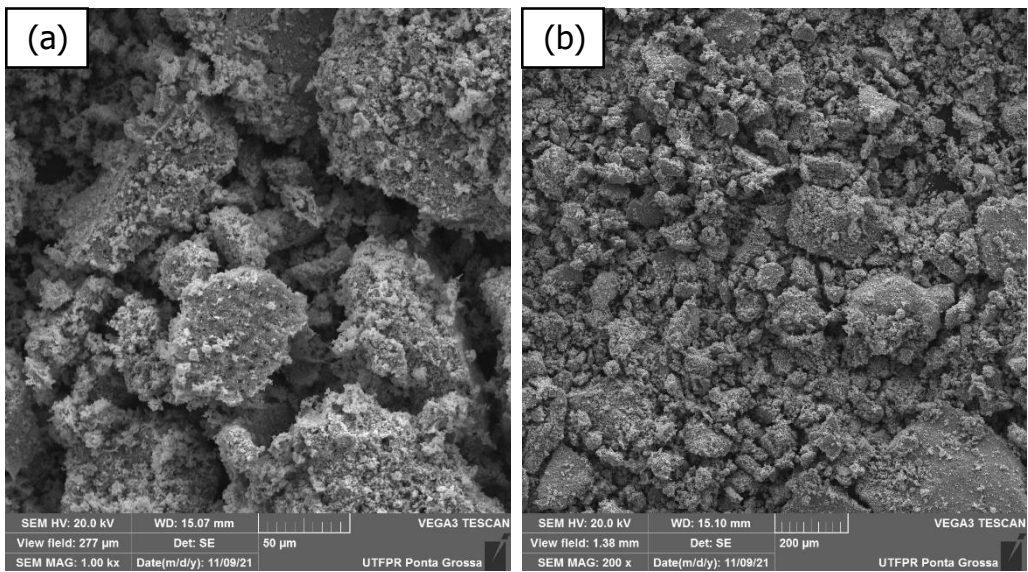


Figura 23 Imagens de MEV para a amostra F1T0 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b).
Fonte: Autoria própria.

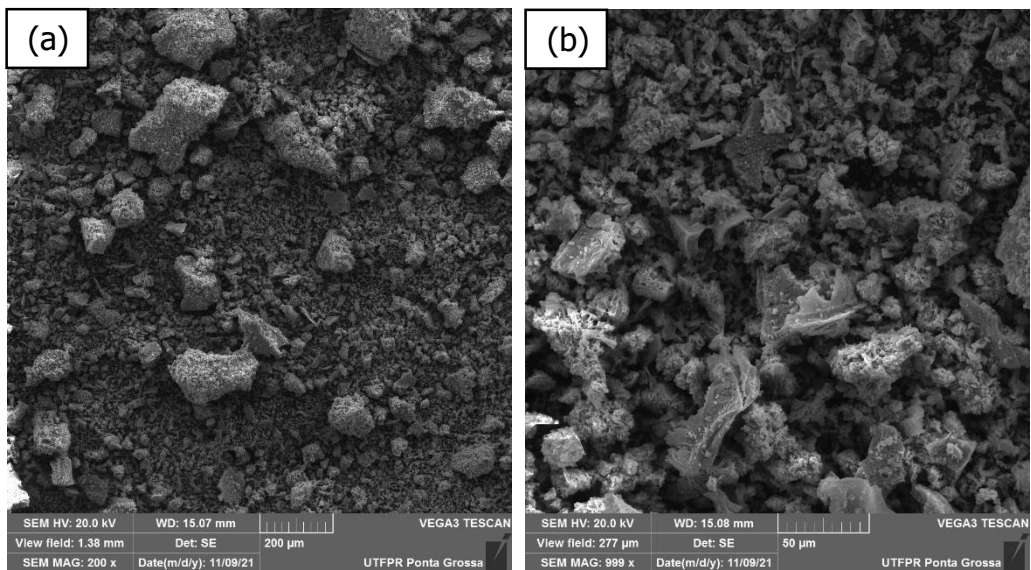


Figura 24 Imagens de MEV para a amostra F2T1 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b). Fonte:
Autoria própria.

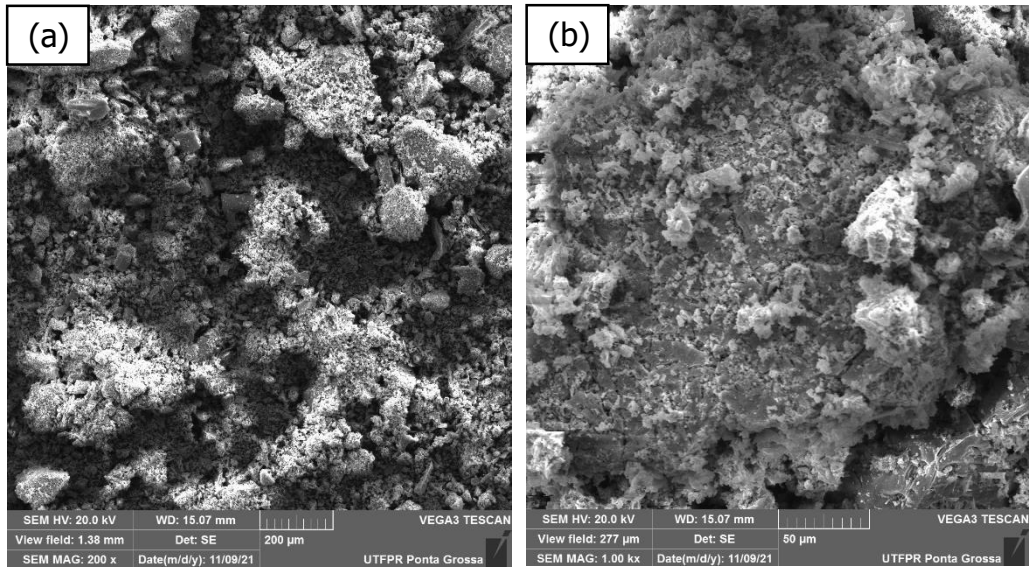


Figura 25 Imagens de MEV para a amostra F1T1 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b).
Fonte: Autoria própria.

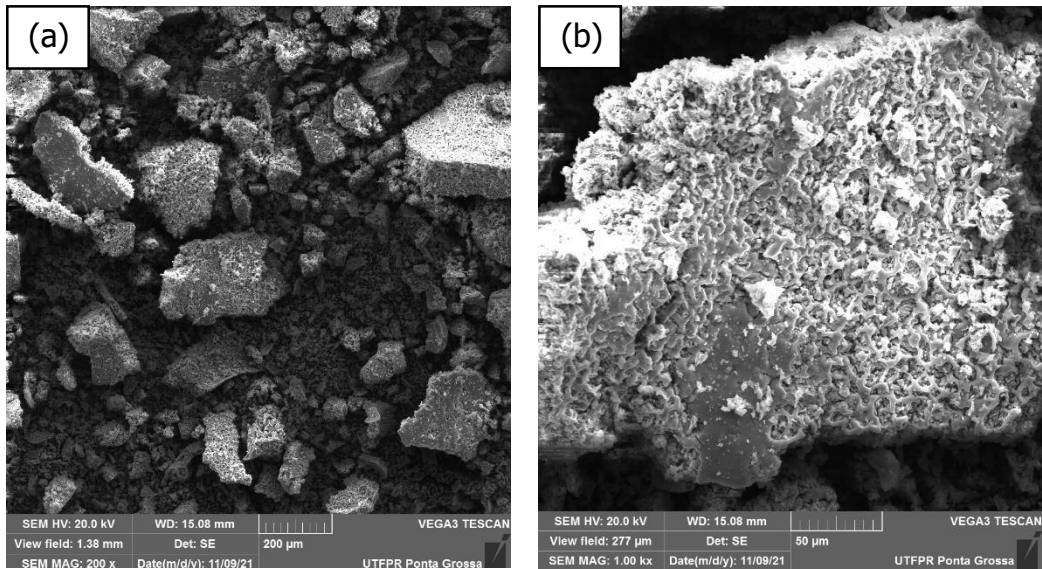


Figura 26 Imagens de MEV para a amostra F1T2 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b).
Fonte: Autoria própria.

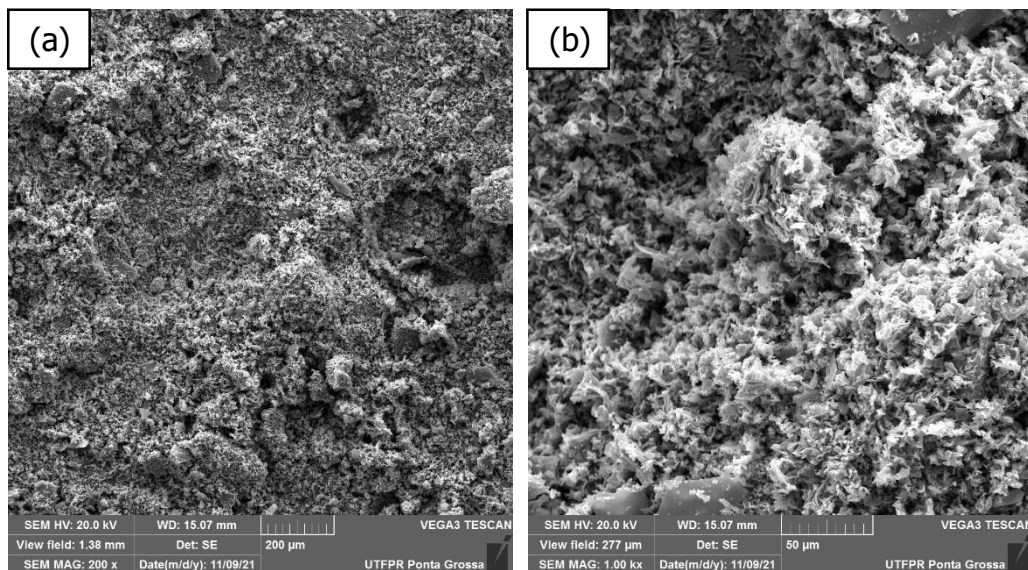


Figura 27 Imagens de MEV para a amostra F0T1 com ampliações de 200x (a) e 1kx (b).
Fonte: Autoria própria.

De acordo com as imagens de MEV, verifica-se que o tamanho das partículas é bastante heterogêneo. Há aglomerados de pequenos grãos que formam partículas maiores.

Os resultados da análise de MEV-EDS para a ferrita de cobre (F1T0) são apresentados na Figura 28. Verifica-se uma boa dispersão dos elementos cobre e ferro na superfície da região analisada. Pelos mapas de cores, não é possível visualmente distinguir possíveis aglomerados de CuO cuja presença foi determinada por DRX. A razão mássica Fe/Cu determinada foi de 1,87, sendo o valor nominal para a CuFe_2O_4 de 1,76. Essa pequena diferença pode ser devida a erros da técnica de análise ou do preparo da amostra.

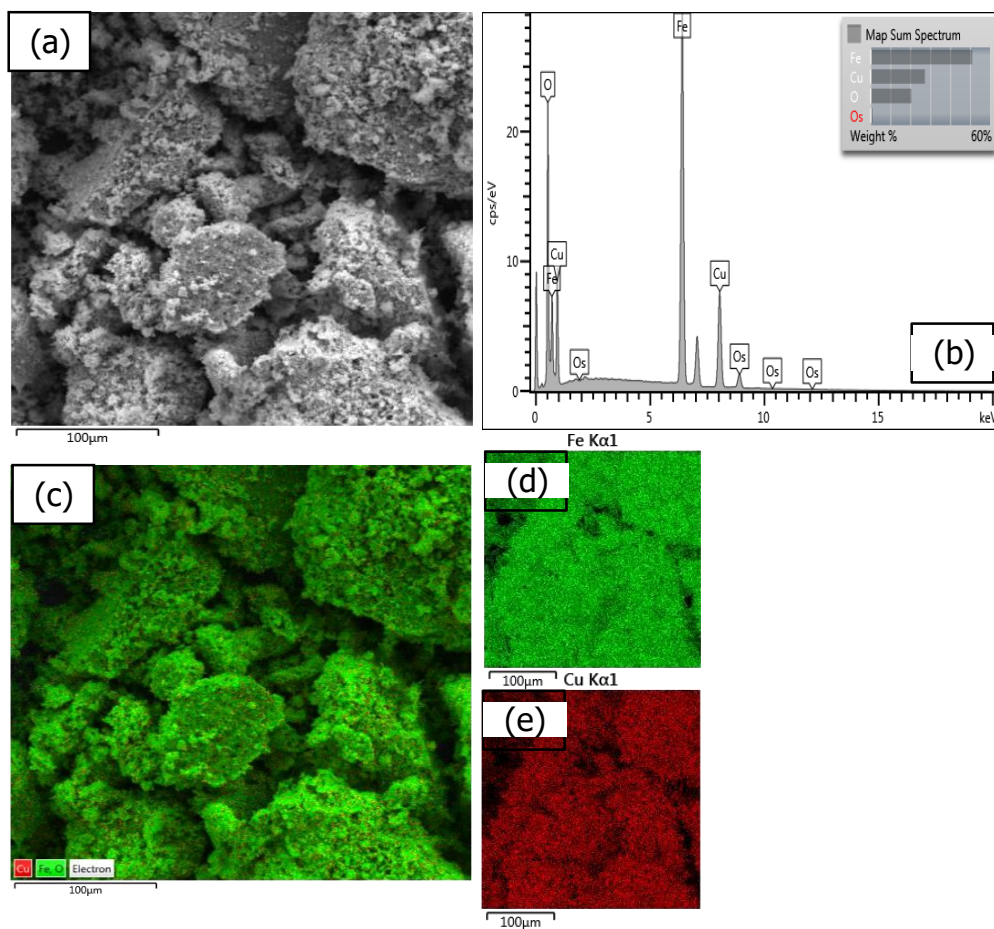


Figura 28 Análises de MEV-EDS para a amostra F1T0: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento ferro e (e) mapa de cores. Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 apresenta os resultados de MEV-EDS para a amostra F2T1. Para essa amostra, o valor da razão mássica Fe/Cu foi de 1,43, inferior ao valor nominal de 1,76. A razão nominal Ti/Cu, por sua vez, é de 1,11 para a amostra. O valor reportado para a região analisada foi de 2,11, ou seja, valor bem superior ao nominal. O valor dessa razão determinado pela técnica de DRX (2,02) está de acordo com os dados de MEV-EDS, que indicam uma maior concentração de TiO₂ nessa amostra em relação ao que era teoricamente esperado. Nota-se que a distribuição dos elementos químicos na superfície da amostra é heterogênea.

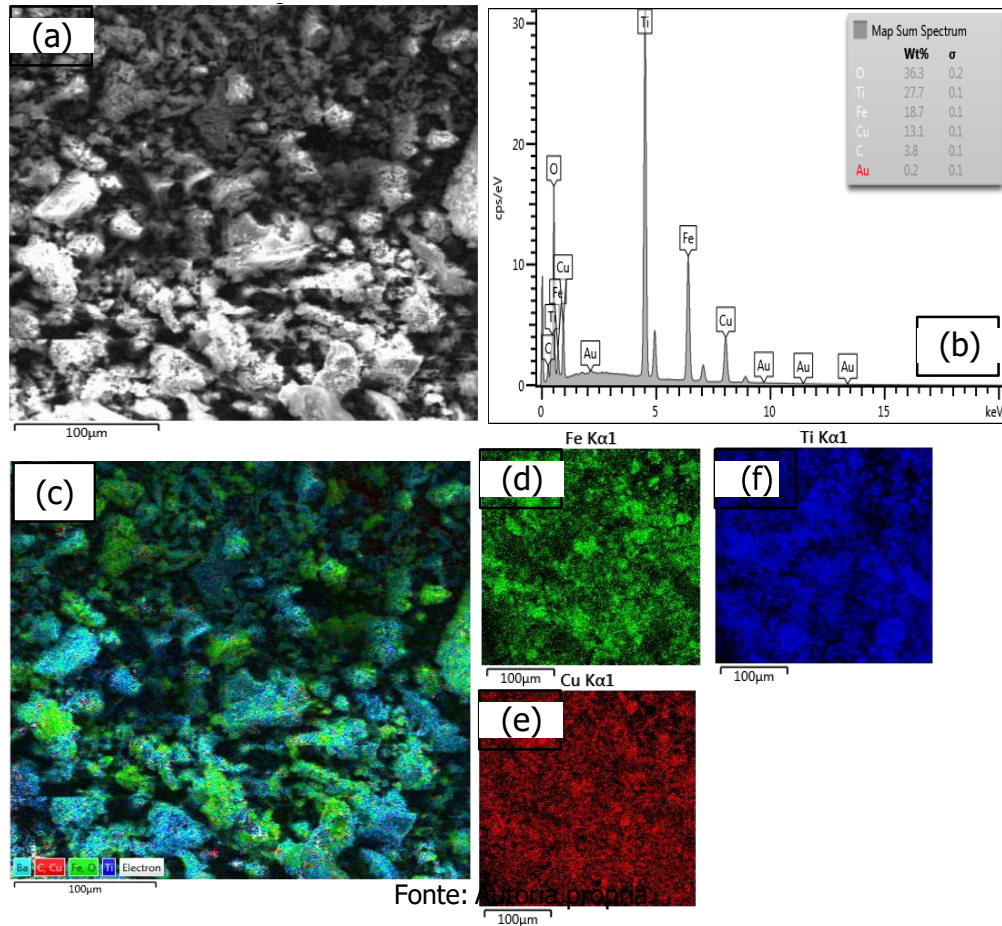


Figura 29 Análises de MEV-EDS para a amostra F2T1: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento ferro, (e) mapa de cores para o elemento cobre e (f) mapa de cores. Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 apresenta os resultados de MEV-EDS para a amostra F1T1. Para essa amostra, o valor da razão mássica Fe/Cu foi de 1,91, superior ao valor nominal de 1,76. A razão nominal Ti/Cu, por sua vez, é de 2,26 para a amostra. O valor reportado para a região analisada foi de 2,11, ou seja, valor bem similar ao nominal.

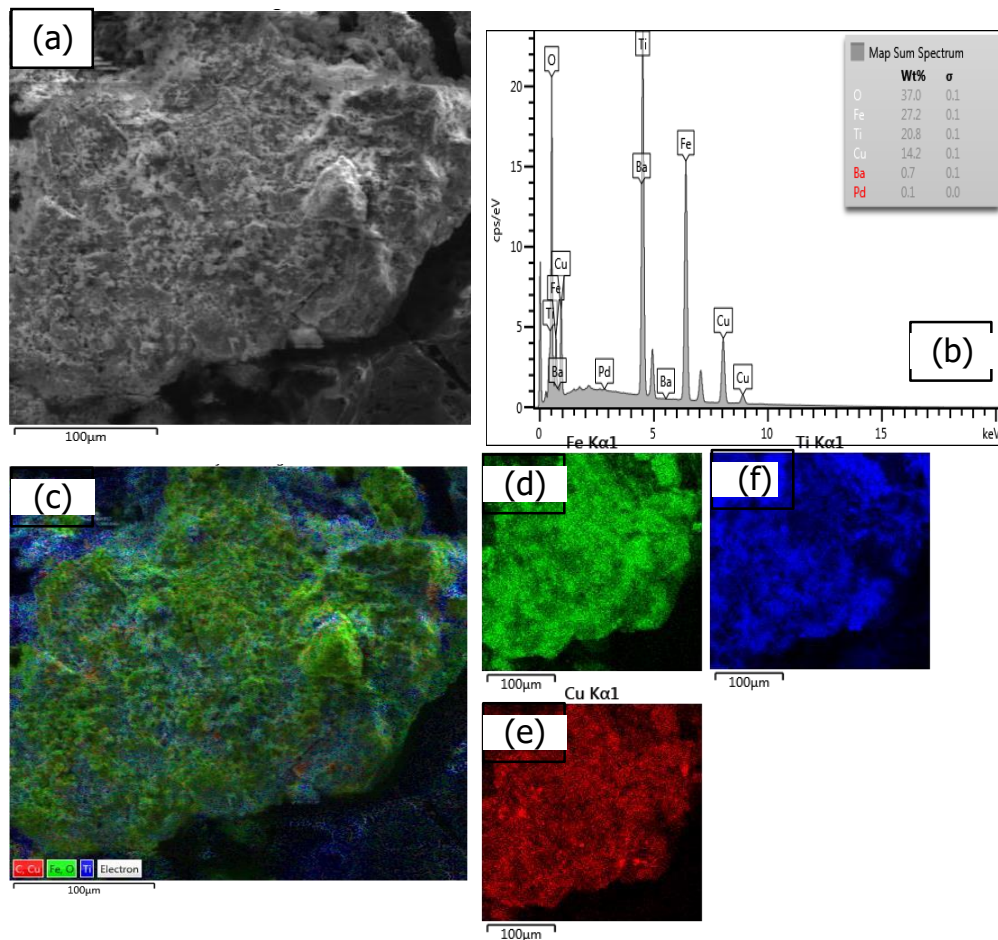


Figura 30 Análises de MEV-EDS para a amostra F1T1: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento ferro, (e) mapa de cores para o elemento cobre e (f) mapa de cores

Fonte: Autoria própria.

A Figura 31 apresenta os resultados de MEV-EDS para a amostra F1T2. Para essa amostra, o valor da razão mássica Fe/Cu foi de 1,63, próximo ao valor nominal de 1,76. A razão nominal Ti/Cu, por sua vez, é de 4,58 para a amostra. O valor reportado para a região analisada foi de 10,33, ou seja, valor muito superior ao nominal, podendo-se inferir que, na região analisada, há predominância de TiO₂ em detrimento ao CuFe₂O₄.

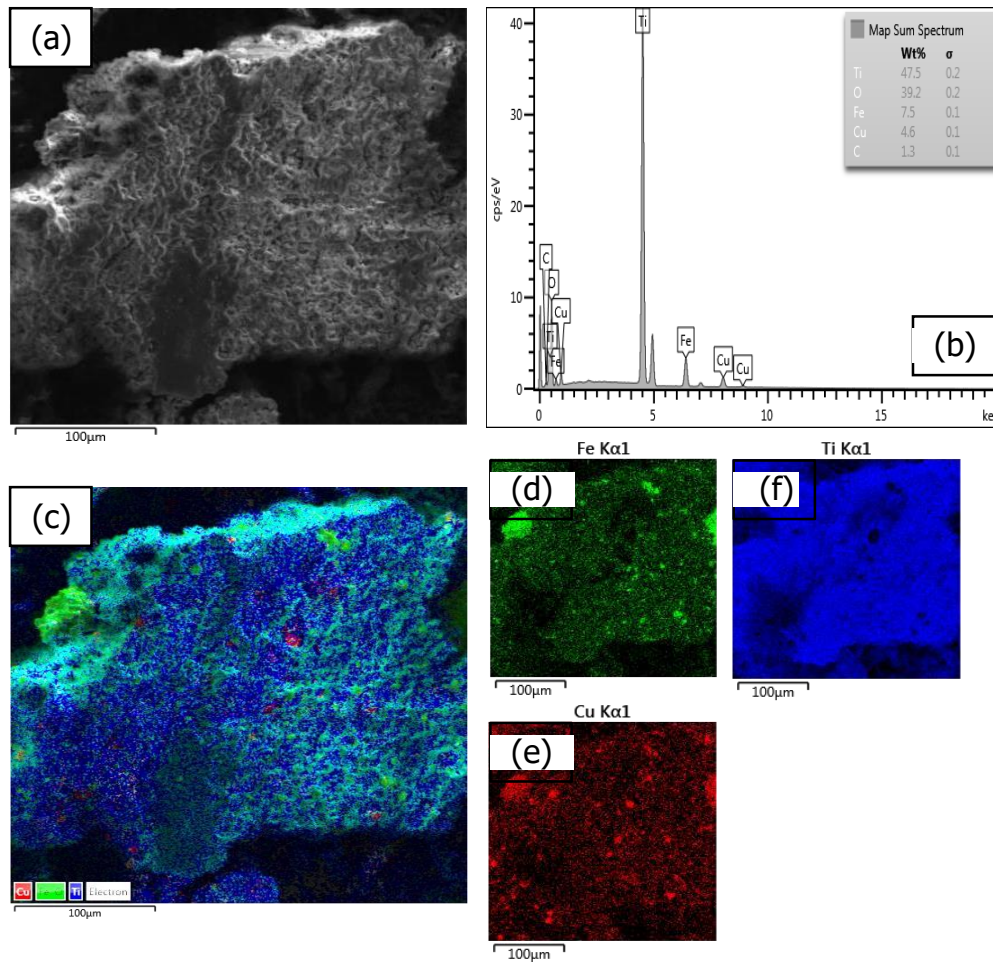


Figura 31 Análises de MEV-EDS para a amostra F1T1: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento ferro, (e) mapa de cores para o elemento titânio cobre e (f) mapa de cores para o elemento titânio. Fonte: Autoria própria.

A Figura 32 apresenta os resultados de MEV-EDS para a amostra F0T1. Como era de se esperar, o titânio se dispersa homogeneamente por toda a amostra de TiO_2 .

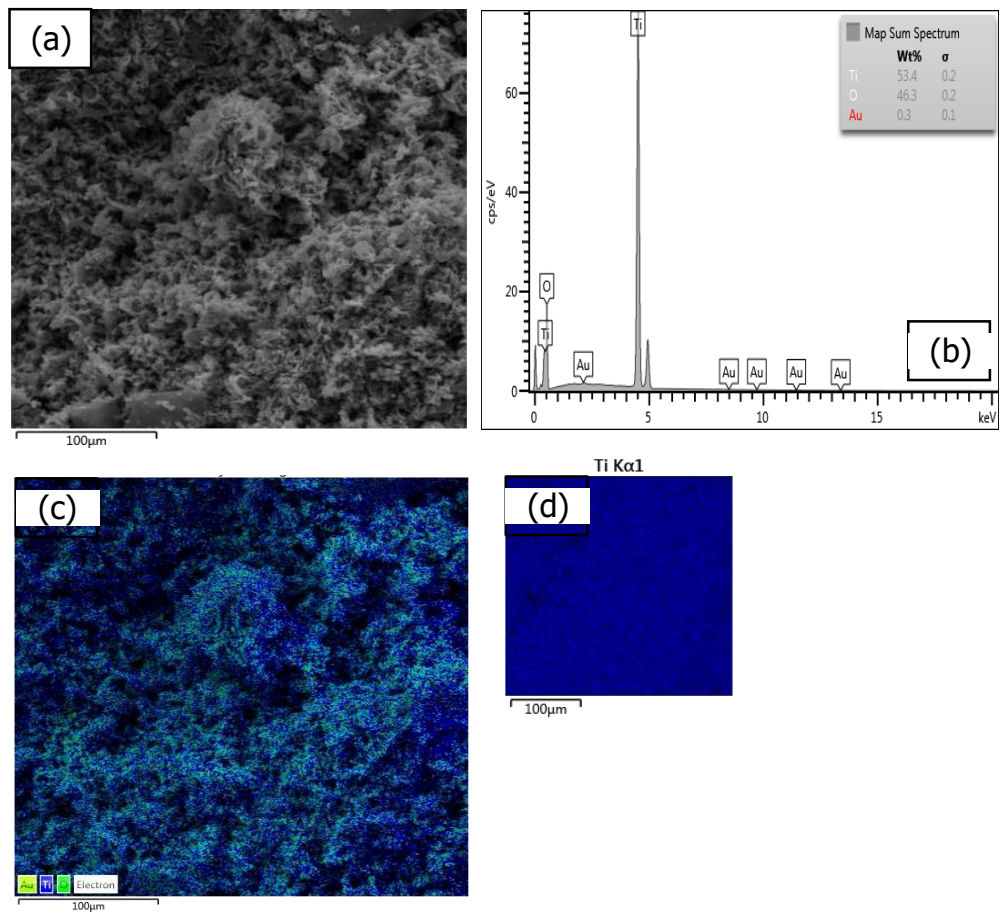


Figura 32 Análises de MEV-EDS para a amostra F0T1: (a) MEV da região analisada, (b) espectro de EDS, (c) distribuição dos elementos na superfície da amostra, (d) mapa de cores para o elemento titânio. Fonte: autoria própria.

5.1.4 Análise colorimétrica

A Figura 33 apresenta a fotografia das amostras sintetizadas neste trabalho. Pode-se verificar que as amostras não combinadas (CuFe_2O_4 e TiO_2 puras) correspondem aos extremos no que se refere à cor, enquanto as heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ apresentam um aspecto intermediário entre os extremos reportados. De fato, a amostra F0T1 é a mais branca dentre as amostras uma vez que corresponde ao TiO_2 , que é reportado na literatura como um pó branco. No outro extremo, verifica-se que a ferrita de cobre (F1T0) é a mais escura dentre todas as amostras. A olho nu, a amostra F2T1, que corresponde à heterojunção com maior teor de ferrita apresenta uma coloração bastante escura, tendendo ao preto. A amostra F1T1, equimássica no que tange às fases CuFe_2O_4 e TiO_2 apresenta coloração marrom e o aumento do teor de TiO_2 nas heterojunções (amostra F1T2) torna esse marrom mais claro. Visando-se quantificar esses registros visuais, recorreu-se à análise colorimétrica. Os valores dos parâmetros colorimétricos (L , a^* e b^*) determinados para as amostras sintetizadas são apresentados na Tabela 7.



Figura 33 Fotografia das amostras sintetizadas nesse trabalho.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 Parâmetros coloriméricos determinados para as heterojunções CuFe₂O₄/TiO₂.

Amostra	L*	L* médio	a*	a* médio	b*	b* médio
F1T0	34,33	34,29	3,52	3,52	1,71	1,71
	34,21		3,51		1,70	
	34,34		3,54		1,73	
F2T1	40,97	41,07	3,62	3,67	6,71	6,71
	40,97		3,64		6,69	
	41,26		3,75		6,74	
F1T1	45,97	46,03	3,92	3,96	10,39	10,40
	46,07		4,02		10,41	
	46,04		3,95		10,41	
F1T2	50,50	50,44	4,93	4,88	14,41	14,41
	50,27		4,84		14,36	
	50,56		4,88		14,46	
F0T1	88,32	87,28	0,82	0,87	10,42	10,34
	87,74		0,87		10,55	
	85,77		0,92		10,04	

Fonte: Autoria própria.

Para facilitar a compreensão dos resultados apresentados na Tabela 7, incluíse, nesse momento, a Figura 34, que apresenta os gráficos a*-b* e L*.

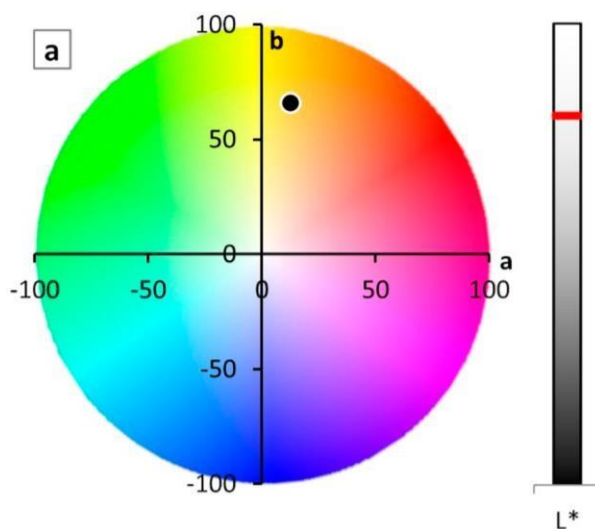


Figura 34 Parâmetros coloriméricos a*-b* e L*.
Fonte: Delgado-Gonzalez et al. (2018).

As coordenadas colorimétricas ou parâmetros colorimétricos (L*, a* e b*) permitem a universalização e a normalização das medidas de cor de uma amostra.

Dessa forma, o aspecto visual de qualquer amostra pode ser descrito em termos dessas três coordenadas. O parâmetro a^* define a componente verde ou vermelha da cor, enquanto o parâmetro b^* se refere à componente azul ou amarela. Verifica-se, na Figura 34, que a^* pode assumir tanto valores positivos quanto negativos. Valores positivos desse parâmetro caracterizam amostras com componente vermelha da cor mais pronunciada do que a componente verde, por outro lado, quando o valor de a^* é negativo, significa que a componente verde é mais acentuada do que a vermelha. O mesmo ocorre para o parâmetro b^* ; em amostras com valores positivos de b^* , destaca-se a componente amarela da cor à medida que, quando valores negativos desse parâmetro são obtidos para uma determinada amostra, a sua componente azul prevalece sobre a amarela. Por fim, o parâmetro L^* corresponde à luminosidade da amostra. Em uma escala de 0 a 100, quanto mais próximo de 0, mais escura é a amostra ao passo que, quanto mais próximo a 100, mais luminosa a amostra se apresenta (Delgado-Gonzalez et al., 2018).

Quando se analisa a Tabela 7, verifica-se que, em termos de luminosidade, as amostras seguem a seguinte ordem do parâmetro L^* : $F1T0 < F2T1 < F1T1 < F1T2 < F0T1$. Esse resultado comprova quantitativamente o que pôde ser registrado a olho nu que a ferrita de cobre é a amostra com menor luminosidade ($L^*=34,29$) ao passo que TiO_2 é a amostra mais luminosa ($L^*=87,28$). Verifica-se também que, para todas as amostras, os valores dos parâmetros a^* e b^* são positivos, o que significa que prevalecem as componentes vermelho e amarelo, respectivamente em detrimento às componentes verde e azul respectivamente. Em outras palavras, no gráfico a^*-b^* apresentado na Figura 35, todas as amostras seriam alocadas no primeiro quadrante (Figura 34).

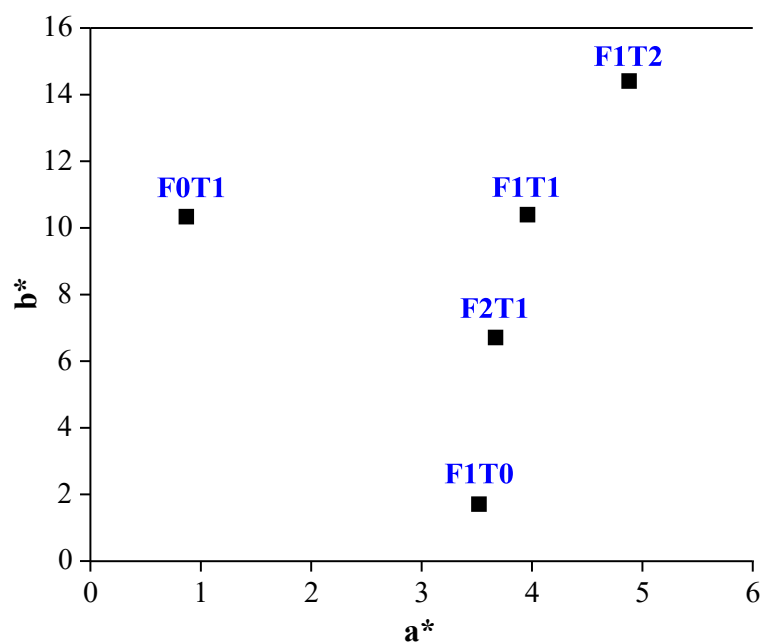


Figura 35 Alocação das amostras sintetizadas nesse trabalho no gráfico a*-b*.
Fonte: Autoria própria.

5.2 EMPREGO DAS HETEROJUNÇÕES CUFE₂O₄/TiO₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AMARELO REATIVO BF-4G

Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (VALCARENGHI, 2019, MASSAROLI, 2018), já havia sido determinado o valor do comprimento de onda de máxima absorção pelo corante amarelo reativo BF-4G como $\lambda_{\text{máx.}}=427$ nm. Esse foi, portanto, o comprimento de onda empregado nesse trabalho para quantificação da concentração do corante durante os processos de tratamento.

5.2.1 Ensaio fotolítico

Todo estudo que trate de fotocatalise deve levar em consideração a influência somente da radiação (fotólise) de forma a se avaliar a importância relativa desse processo em relação ao tratamento fotocatalítico como um todo. Os ensaios fotolíticos foram realizados empregando-se radiação visível e também radiação UV, na presença e ausência de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Os resultados são apresentados na Figura 36.

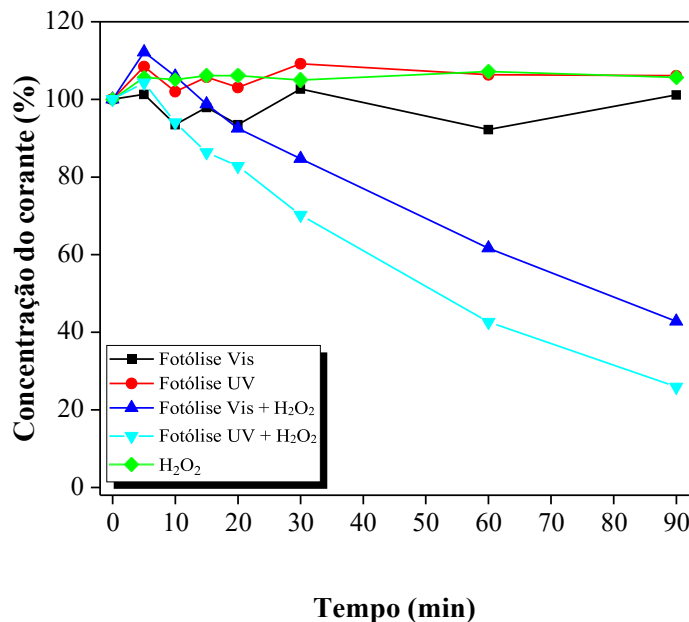


Figura 36 Testes fotolíticos de degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 37, verifica-se que o processo fotolítico tanto sob radiação visível quanto sob radiação ultravioleta, na ausência de H₂O₂, não foi eficiente na degradação do corante em meio aquoso. Por outro lado, a adição de H₂O₂ favoreceu a degradação fotolítica do corante para ambas as fontes de radiação, alcançando valores de degradação, após 90 min de tratamento, de 57% e 75% para radiação visível e UV, respectivamente.

De acordo com Goldstein et al. (2007), as reações abaixo descritas devem se desenvolver durante a aplicação de radiação sobre o peróxido de hidrogênio. A molécula de H₂O₂, sob incidência de radiação, dá origem a radicais hidroxila (\bullet OH), extremamente oxidantes e portanto efetivos na degradação não seletiva de diversas substâncias orgânicas. Os radicais hidroxila, por sua vez, podem reagir com moléculas de peróxido, formando radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$), que também atuam eficientemente na degradação de diversos compostos.



Essas reações podem explicar o melhor desempenho na degradação do corante quando foi adicionado peróxido de hidrogênio ao tratamento fotolítico. Para fins de comparação, foi realizada uma reação apenas com H_2O_2 , ou seja, na ausência de qualquer fonte de radiação. A Figura 35 mostra que não houve degradação do corante.

5.2.2 Ensaio fotocatalítico e cinética reacional

A Figura 37 apresenta os resultados dos testes fotocatalíticos empregando a amostra F1T1 sob radiação visível, sob radiação UV e sob radiação UV na presença de peróxido de hidrogênio. Verifica-se que, assim como visto para a fotólise, a radiação UV é mais eficiente do que a visível para a degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G. Após 60 min de adsorção seguidos por 90 min de fotocatalise, as remoções do corante empregando radiação visível e UV foram de 6% e 16%, respectivamente. Por fim, a adição de H_2O_2 ao tratamento fotocatalítico sob radiação UV levou à remoção de 100% do corante após o mesmo tempo reacional. Para fins de comparação, é apresentado novamente o perfil da fotólise do corante sob radiação UV, que removeu 75% do corante após 90 min de tratamento. Em termos de remoção de corante, os resultados até aqui apresentados sugerem que os ensaios fotocatalíticos devem ser conduzidos sob radiação UV na presença de H_2O_2 .

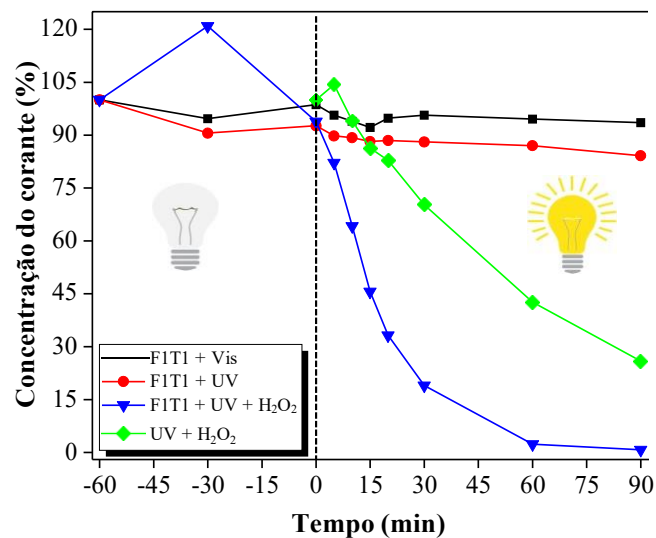


Figura 37 Influência da fonte de radiação sobre os testes fotocatalíticos de degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso. Fonte: Autoria própria.

A Figura 38 compara a eficácia dos diferentes materiais sintetizados nesse trabalho no tratamento fotocatalítico da solução de corante sob radiação UV e presença de H₂O₂.

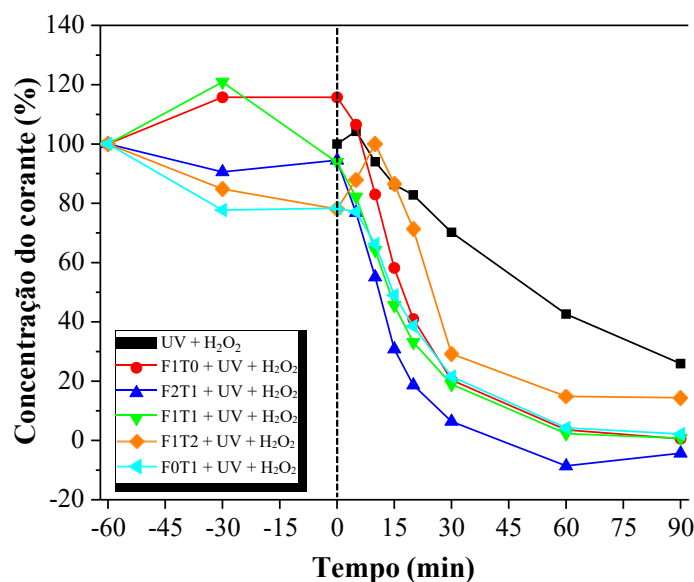


Figura 38 Influência do semicondutor sobre os testes fotocatalíticos de degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso. Fonte: Autoria própria.

A análise da Figura 38 permite inferir que, dentre os materiais sintetizados, a amostra F1T0 apresentou o pior desempenho fotocatalítico nos primeiros 5 min sob radiação, o que não é uma surpresa visto que se trata da ferrita pura, que apresenta

o inconveniente da elevada taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ , o que reduz o desempenho fotocatalítico. Transcorridos os primeiros 5 min sob radiação, a amostra F1T2 assumiu a posição da amostra com a pior eficácia fotocatalítica. A amostra que mais se destacou foi a F2T1, que removeu, após 30 min sob radiação, 93% do corante e, após 60 min, a conversão já havia sido total. Em termos de adsorção, a amostra que merece destaque é F0T1, que corresponde ao TiO_2 puro, que removeu, após 60 min de contato, 23% do corante. Massaroli 2019 obteve uma descoloração de 93% empregando somente o dióxido de titânio na degradação do corante amarelo reativo BF-4G por meio de fotocatalise. Silva 2018 empregou o composto $CuFe_2O_4@TiO_2$ também em diferentes proporções mássicas para a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno onde obteve uma redução de apenas 25% da coloração da solução. Também Neris 2018, utilizou compostos de $CoFe_2O_4@TiO_2$ com diferentes proporções mássicas e de diferentes temperaturas de calcinação para degradação fotocatalítica do corante amarelo ouro Remazol, onde obteve uma descoloração de no máximo 16,04% e uma diminuição de concentração de 16% do corante.

As reações fotocatalíticas têm sido descritas na literatura (Aisien et al., 2013) pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood cuja expressão de taxa de reação é dada por:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (7)$$

Em que r_A corresponde à taxa de reação da espécie A ($mg L^{-1} min^{-1}$), C é a concentração do reagente A ($mg L^{-1}$), t é o tempo do procedimento fotocatalítico (min), k é a constante de velocidade da reação ($mg L^{-1} min^{-1}$) e K representa o coeficiente de adsorção do reagente ($L mg^{-1}$).

Quando a concentração da espécie reagente é relativamente baixa, a equação acima pode ser simplificada para uma equação de aparente primeira ordem (modelo cinético de pseudo primeira ordem):

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -k \cdot t \quad (8)$$

Onde C e C_0 representam a concentração do reagente no tempo t e no tempo zero, respectivamente, e k é a constante de pseudo primeira ordem, expressa em min^{-1} . A Figura 41 apresenta, para todos os materiais sintetizados nesse trabalho, os gráficos de $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ em função de t , que, de acordo com Equação 8, devem consistir em retas cujo coeficiente angular é k .

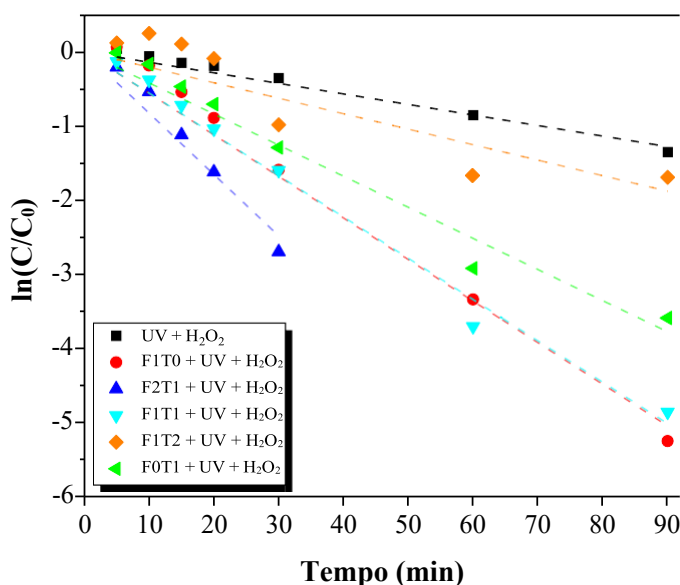


Figura 39 Aplicação do modelo de pseudo primeira ordem aos resultados dos testes fotocatalíticos empregando os materiais sintetizados. Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos da aplicação do modelo cinético de pseudo primeira ordem aos dados experimentais são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem determinadas para a degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso sob radiação UV empregando os diferentes materiais sintetizados.

Fotocatalisador	k (min^{-1})	R^2
-----	0,01422	0,9816
F1T0	0,05605	0,9877
F2T1	0,08278	0,9797
F1T1	0,05569	0,9935
F1T2	0,02089	0,8483
F0T1	0,04195	0,9832

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 8, o menor valor de constante de velocidade foi determinado para o processo fotolítico (ausência de fotocatalisador), enquanto o maior valor da constante foi determinado para o processo fotocatalítico empregando a heterojunção F2T1, cerca de 5,8 vezes superior ao do processo de fotólise. O menor valor da constante de velocidade para os processos fotocatalíticos foi reportado para a amostra F1T2 (cerca de 4 vezes inferior ao determinado para a amostra F2T1). Os coeficientes de correlação foram elevados para todas as amostras, com exceção de F1T2, o que revela que, de fato, o modelo de pseudo primeira ordem é adequado para modelar a cinética da reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G em reator em batelada de bancada.

5.2.3 Ensaios de reuso dos fotocatalisadores

Uma vez que a amostra F2T1 foi a que apresentou a maior eficiência na reação de degradação fotocatalítica do corante em meio aquoso, testes de reciclabilidade do material e subsequente reuso foram realizados em cinco ciclos sequenciais de reação. A eficiência adsorptiva-fotocatalítica do material é apresentada na Figura 40.

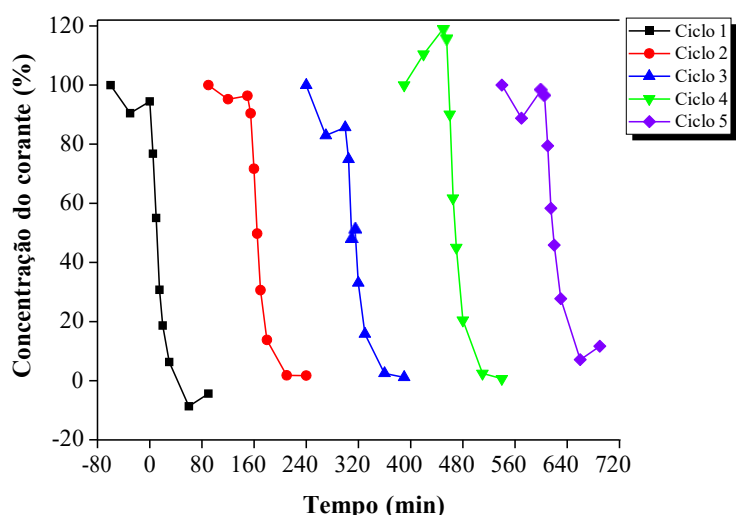


Figura 40 Avaliação da reutilização do fotocatalisador F2T1 em cinco ciclos sequenciais de degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso sob radiação UV na presença de H₂O₂. Fonte: Autoria própria.

A Figura 40 mostra que, mesmo após cinco ciclos sequenciais de reação, a perda de atividade da amostra F2T1 não foi significativa. Para os primeiros quatro ciclos, a remoção de corante foi de 100%, somente para o último ciclo que foi reportada uma remoção de 94%, o que permite inferir que a heterojunção sintetizada é ativa, pode ser facilmente separada do meio reacional e reaproveitada em diversos ciclos sequenciais de reação.

5.2.4 Determinação das espécies ativas na degradação fotocatalítica

Reações fotocatalíticas são extremamente complexas, pois diversas espécies podem estar envolvidas no mecanismo reacional, como por exemplo os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), elétrons (e^-), lacunas positivamente carregadas (h^+), oxigênio singlete e oxigênio atômico excitado. Nesse sentido, com o intuito de elucidar quais das espécies citadas de fato participam da reação fotocatalítica, diversos trabalhos têm reportado estudos com agentes sequestrantes que sejam específicos para cada espécie um vez que a sua determinação direta é muito difícil, pois possuem tempos de vida extremamente curtos (Fónagy et al., 2021). O álcool isopropílico (ISOP) e a benzoquinona (BQ) são reportados como eficientes sequestrantes de radicais hidroxila e superóxido, respectivamente, portanto reações fotocatalíticas empregando o fotocatalisador mais ativo foram realizadas na presença dessas espécies à concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados são apresentados na Figura 41.

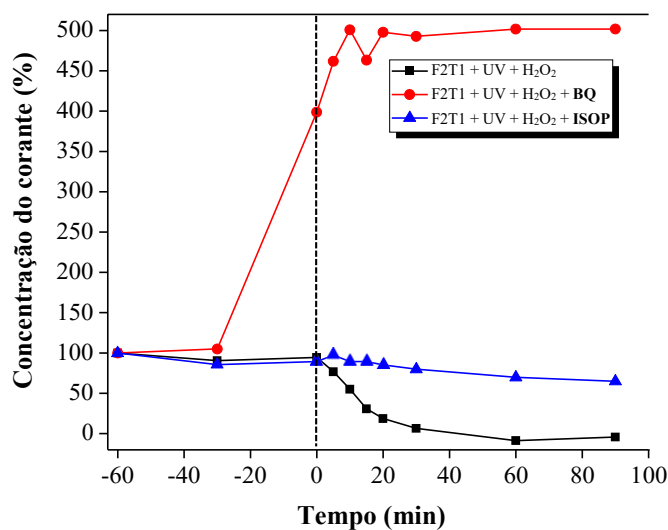


Figura 41 Investigação das espécies oxidantes reativas presentes no meio reacional durante a degradação do corante amarelo reativo BF-4G em meio aquoso sob radiação UV na presença de H₂O₂. Fonte: Autoria própria.

A Figura 41 revela que a adição de álcool isopropílico ao meio reacional reduziu a eficácia da degradação fotocatalítica do corante, o que significa que as espécies hidroxila são de fato atuantes no mecanismo de degradação fotocatalítica do corante. Sem a adição do sequestrante, como visto anteriormente, a conversão foi completa após o tratamento fotocatalítico. A reação conduzida com o sequestrante apresentou uma conversão de 65% após o mesmo procedimento de tratamento.

No que tange ao teste de determinação de radicais superóxido, o mesmo foi inconclusivo. Verifica-se, na Figura 41, que a concentração de corante ultrapassa rapidamente os 500%, o que não apresenta nenhum significado físico. Visualmente para essa reação, verificou-se que o meio reacional não foi tendendo para o incolor com o passar do tempo, mas sim para uma cor marrom, o que é um indício de que possivelmente uma reação química envolvendo a benzoquinona e o corante possa ter ocorrido, levando à formação de um produto que absorve radiação em uma faixa de comprimento de onda que se sobrepõe ao espectro de absorção do corante, dessa forma tornando inviável a quantificação da conversão do corante amarelo. As Figuras 42, 43 e 44 comparam os espectros de absorção e as modificações da cor do meio reacional ao longo dos tratamentos sem sequestrante, com álcool isopropílico e com benzoquinona, respectivamente.

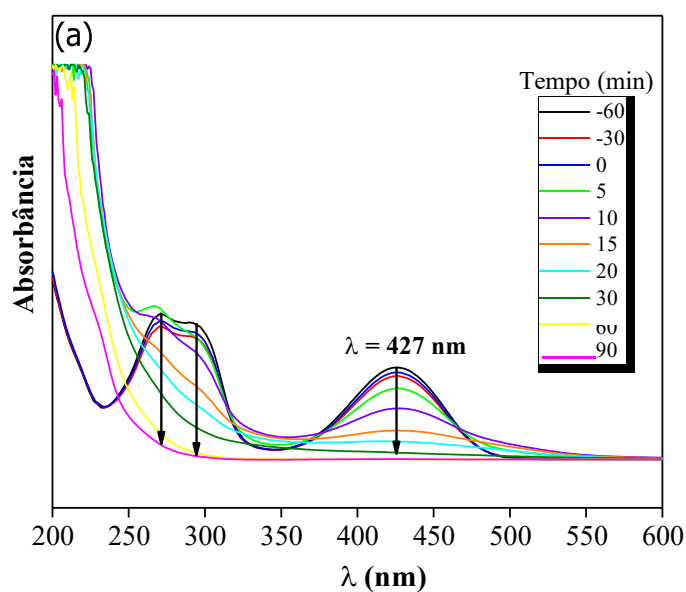


Figura 42 Modificações registradas ao longo do tempo de tratamento fotocatalítico do corante amarelo reativo BF-4G sob ação do fotocatalisador F2T1 sem sequestrante: (a) variação dos espectros de absorção no UV-Vis, (b) alteração visual da cor. Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 42(a), todas as bandas de absorção tiveram sua intensidade diminuída com o passar do tempo de ensaio fotocatalítico e a Figura 42(b) mostra a alteração na coloração do meio reacional com o tempo de tratamento, do amarelo ao transparente.

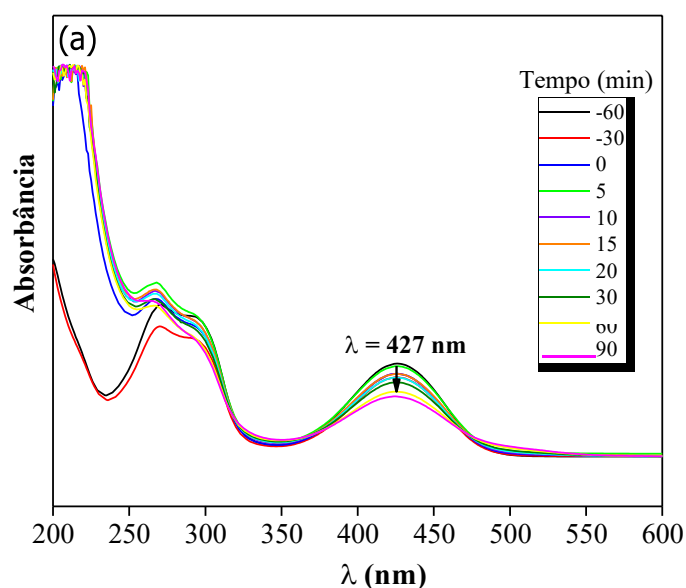


Figura 43 Modificações registradas ao longo do tempo de tratamento fotocatalítico do corante amarelo reativo BF-4G sob ação do fotocatalisador F2T1 na presença de álcool isopropílico: (a) variação dos espectros de absorção no UV-Vis, (b) alteração visual da cor
 Fonte: Autoria própria.

A Figura 43(a) reporta que a alteração da intensidade da banda de absorção em 427 nm foi bem menos efetiva na presença do álcool isopropílico, o que sugere que, de fato, os radicais hidroxila que atuariam na degradação do corante, foram aprisionados pelo álcool, dessa forma, não sendo registrada uma alteração visível na coloração do meio reacional (Figura 43(b)).

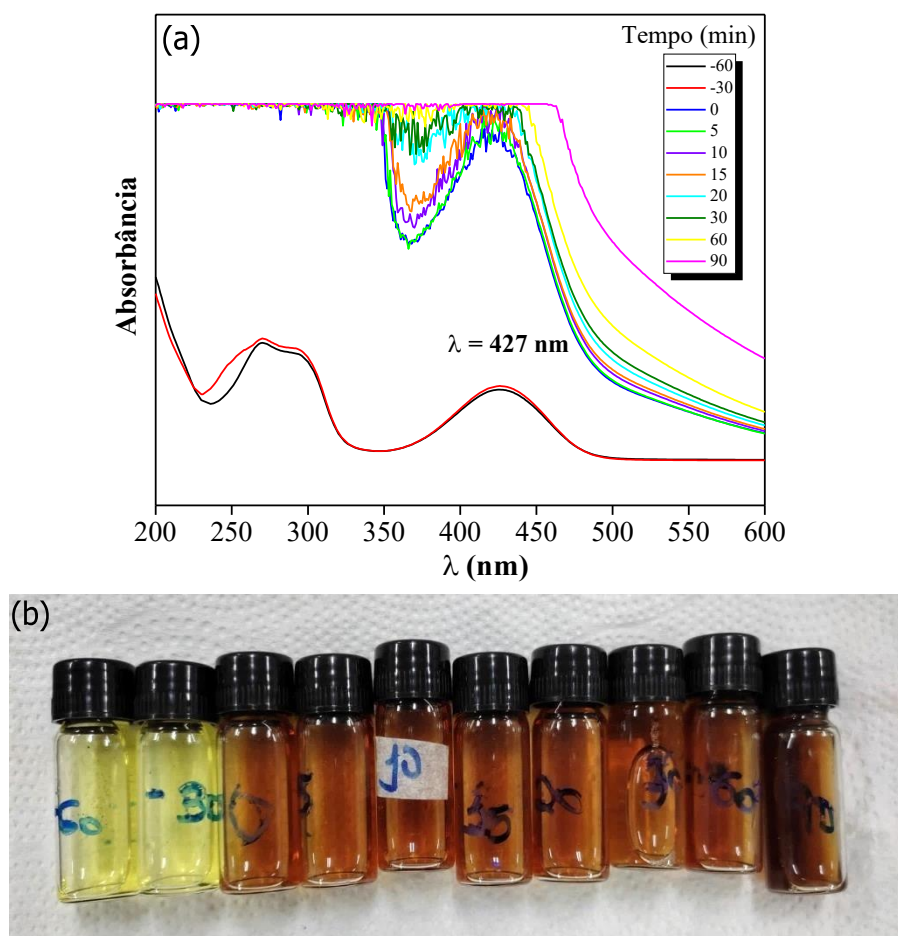


Figura 44 Modificações registradas ao longo do tempo de tratamento fotocatalítico do corante amarelo reativo BF-4G sob ação do fotocatalisador F2T1 na presença de benzoquinona: (a) variação dos espectros de absorção no UV-Vis, (b) alteração visual da cor.
 Fonte: Autoria própria.

Por fim, a Figura 44(a) mostra que de fato o ensaio fotocatalítico na presença de benzoquinona não forneceu nenhuma informação relativa à atuação dos radicais superóxido, enquanto a Figura 44(b) revela que um produto de coloração marrom, que absorve de forma efetiva radiação na região do visível, se formou ao longo do tratamento fotocatalítico.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho sintetizou heterojunções magnéticas $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ com diferentes proporções mássicas pelo método dos precursores poliméricos para aplicação na degradação fotocatalítica do corante têxtil amarelo reativo BF-4G em meio aquoso sob radiação visível. Referente à estrutura CuFe_2O_4 , três fases cristalinas foram identificadas: ferrita de cobre (CuFe_2O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e óxido de cobre II (CuO). No que tange à estrutura TiO_2 , dois polimorfos foram identificados (anatase e rutilo), sendo que a fase anatase foi majoritária para todas as amostras. A formação das heterojunções estabilizou o polimorfo anatase em detrimento ao desenvolvimento do rutilo. O aumento da proporção $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ reduziu o tamanho dos cristalitos das fases anatase e rutilo, o que pode ter contribuído para a formação de fotocatalisadores mais ativos para a degradação do corante. O aumento da proporção de TiO_2 nas heterojunções aumentou a luminosidade das amostras.

O fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho na reação foi justamente a heterojunção com maior teor de ferrita de cobre, sob radiação ultravioleta, na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As reações fotocatalíticas obedeceram a um modelo cinético de pseudo primeira ordem independentemente do material empregado (óxidos CuFe_2O_4 e TiO_2 e heterojunções $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$), em que se comprovou que as espécies de hidroxila radicalar ($\bullet\text{OH}$) desempenham papel fundamental para a degradação do corante. Mesmo após cinco ciclos reacionais consecutivos, os fotocatalisadores se mantiveram ativos e puderam ser facilmente removidos do meio reacional via separação magnética.

Para trabalhos futuros, sugere-se realizar um planejamento experimental com as variáveis de síntese, por exemplo razão mássica $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e temperatura de calcinação. Outro trabalho poderia dar sequência direta a esse; empregando-se o melhor fotocatalisador obtido nesse trabalho, poder-se-ia realizar um planejamento experimental na reação de degradação do corante em que as variáveis de entrada poderiam ser as concentrações de fotocatalisador, de corante, de peróxido e o pH do meio e como variável resposta, a efetividade de degradação do corante. Futuros trabalhos também devem determinar o peróxido residual uma vez que de nada adianta obter uma elevada degradação do corante têxtil sendo que a quantidade de peróxido

de hidrogênio tenha sido demasiadamente elevada e, dessa forma, impossibilitar o descarte do efluente tratado em corpos d'água. Por fim, pode-se ainda investigar a importância de atuação de mais espécies na degradação do corante, tais como elétrons, lacunas e oxigênio singlete.

REFERÊNCIAS

- AISIEN, F. A.; AMENAGHAWON, N. A.; EKPENISI, E. F. Photocatalytic decolourisation of industrial wastewater from a soft drink company. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 9, p. 11-16, 2013.
- ALMEIDA, E. P.; RIBEIRO, P. C.; FREITAS, N. L.; et al. Síntese pelo método pechini e reação de combustão para preparação de TiO₂: uma análise comparativa. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, 2010.
- ALKMIN, V.; APARECIDA, S.; SILVA, M. INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE AND THE MAGNETIC. *TMM*, p. 115–121, 2018.
- ANDRADE, J. M. DE. Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas , precursores poliméricos , reação no estado sólido e decomposição térmica. , p. 109, 2012.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M., 2017. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: A review. *ChemBioEng. Rev.* 4, 37–59. <http://dx.doi.org/10.1002/cben.201600010>
- BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An update review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166-167, p. 203-643, 2015.
- BURATINI, S. V. Biodegradação. In. ZAGATTO, P.; BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*. 2 ed, São Carlos: RiMa, 2008. 472 p.
- CALDEIRA VIEGAS, M. Mini Curso # 4: Estatística para Bioquímica e Biotecnologia. Disponível em: <http://www.uel.br/eventos/simbbtec/pages/arquivos/Apresentacao_Minicurso_4-Estatstica.pdf>. Acesso em: 24/5/2019.
- Cabral-Pinto, M.M.S., Inácio, M., Neves, O., Almeida, A.A., Pinto, E., Oliveiros, B., Ferreira da Silva, E.A., 2020a. Human health risk assessment due to agricultural activities and crop consumption in the surroundings of an industrial area. *Expo. Health* 12, 629–640. <http://dx.doi.org/10.1007/s12403-019-00323-x>

Cabral Pinto, M.M.S., Marinho-Reis, A.P., Almeida, A., Freitas, S., Simões, M.R., Diniz, M.L., Pinto, E., Ramos, P., Ferreira da Silva, E., Moreira, P.I., 2019a. Fingernail trace element content in environmentally exposed individuals and its influence on their cognitive status in ageing. *Expo. Health* 11, 181–194. <http://dx.doi.org/10.1007/s12403-018-0274-1>.

Cabral Pinto, M.M.S., Marinho-Reis, P., Almeida, A., Pinto, E., Neves, O., Inácio, M., Gerardo, B., Freitas, S., Simões, M.R., Dinis, P.A., Diniz, L., da Silva, E.F., Moreira, P.I., 2019b. Links between cognitive status and trace element levels in hair for an environmentally exposed population: A case study in the surroundings of the estarreja industrial area. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16, <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph16224560>

Cabral Pinto, M.M.S., Silva, M.M.V., Ferreira da Silva, E.A., Marinho-Reis, A.P., 2017. The cancer and non-cancer risk of santiago island (cape verde) population due to potential toxic elements exposure from soils. *Geoscience* 7, <http://dx.doi.org/10.3390/geosciences7030078>.

Cabral Pinto, M.M.S., Ordens, C.M., Condesso de Melo, M.T., Inácio, M., Almeida, A., Pinto, E., Ferreira da Silva, E.A., 2020b. An inter-disciplinary approach to evaluate human health risks due to long-term exposure to contaminated groundwater near a chemical complex. *Expo. Health* 12, 199–214. <http://dx.doi.org/10.1007/s12403-019-00305>.

Cabral Pinto, M.M.S., Ferreira da Silva, E.A., 2018. Heavy metals of santiago island (cape verde) alluvial deposits: Baseline value maps and human health risk assessment. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16, <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph16010002>.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Langmuir, isotherms models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, p. 575–584, 2000.

CHIOU, M.; KUO, W.; LI, H. Removal of Reactive Dye from Wastewater by Adsorption Using ECH Cross-Linked Chitosan Beads as Medium. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, v. 38, p. 2621-2631, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, p. 255–259, 2007.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DE ARAÚJO, Karla Santos *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Uberaba, MG, Brasil, ano 2016, v. 11, n. 2, p. 1-15, 24 mar. 2016. DOI doi:10.4136/ambi-agua.1862. Disponível em: <http://www.ambi-agua.net/splash-seer/>. Acesso em: 20 jul. 2021.

DEZOTTI, M. (Coord.). Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DE ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues *et al.* A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **BOLETIM DAS ÁGUAS**, ¹Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), p. 1-18, 23 nov. 2016. Disponível em: <https://conexaoagua.mpf.mp.br/boletim-das-aguas/edicao-2016>. Acesso em: 20 jul. 2021.

DELGADO-GONZÁLEZ, M. J. *et al.* **Color space mathematical modeling using Microsoft Excel**. 2018.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, p. 269, 2016.

FAROU, M. H. EL. Método pechini para preparação de nanopartículas. **IX Semana de Estudos em Física**, p. 1, 2011.

FILHO, G. M. R. ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO REATIVO BF-4G 200% por argila esmectita. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal., 2012.

FARAH, J. Y.; EL-GENDY, N. S.; FARAHAHAT, L. A. Biosorption of astrazone blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 402–408, 2007.

FÓNAGY, Orsolya; SZABÓ-BÁRDOS, Erzsébet; HORVÁTH, Ottó. 1, 4-Benzoquinone and 1, 4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 407, p. 113057, 2021.

GIBSON, M. A.; HIGHTOWER, J. W. Oxidative dehydrogenation of butenes over magnesium ferrite kinetic and mechanistic studies. *Journal of Catalysis*. v. 41, p. 420–430. 1976.

GOLDSTEIN, Sara et al. Photolysis of aqueous H₂O₂: quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 21, p. 7486-7490, 2007

GOLSHAN, M.; KAKAVANDI, B.; AHMADI, M.; AZIZI, M. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 359, n. June, p. 325–337, 2018

HUDSON, R.; FENG, Y.; VARMA R. S.; MOORES, A. Bare magnetic nanoparticles: sustainable synthesis and applications in catalytic organic transformations. *Green Chemistry*. v.16, p.4493–4505. 2014.

HWANG, C. S.; WANG, N. C. Preparation and characteristics of ferrite catalysts for reduction of CO₂. *Material Chemistry and Physics*. v. 88, p. 258–263. 2004.

Hosseini, S. M., Aliabadi Farahani, M., Khalili, H., Van der Bruggen, B., Nemat, M., Rajabi, Z., & Ahmadi, A. (2019). CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles to improve the ionic transfer properties of electro dialysis heterogeneous cation exchange membrane.

HORVAT, A. J. M.; PETROVIC, M.; BABIC, S.; PAVLOVIC, D. M.; ASPERGER, D.; PELKO, S.; MANCE, A. D.; KASTELAN-MACAN, M. Analysis, occurrence and fate anthelmintics and their transformation products in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 31, p. 61-24, 2012.

HOU, L.; ZHANG, Q.; JÉRÔME, F.; DUPREZ, D.; ZHANG, H.; ROYER, S. Shapecontrolled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* v. 144, p. 739-749. 2014.

JIA, Junjun et al. On the crystal structural control of sputtered TiO₂ thin films. *Nanoscale research letters*, v. 11, n. 1, p. 1-9, 2016.

KHAN, M. M. R.; UDDIN, M. R.; ABDULLAH, H.; et al. Preparation and Characterization of CuFe₂O₄/TiO₂ Photocatalyst for the Conversion of CO₂ into Methanol under Visible Light. **World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 10, n. 10, p. 1203–1210, 2016.

KYONO, Atsushi et al. High-pressure behavior of cuprospinel CuFe₂O₄: Influence of the Jahn-Teller effect on the spinel structure. **American Mineralogist**, v. 100, n. 8-9, p. 1752-1761, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quimica Nova*, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 39-46, 2016.

LIU, X. M.; GAO, W. L. Preparation and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles by modified pechini method. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 27, n. 9, p. 905–909, 2012.

MASSAROLI, Crístiellen Rizzon. **Síntese e caracterização de TiO₂ e aplicação na degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MASUNGA, Ngonidzashe et al. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103179, 2019.

Masoumi, S., Nabiyouni, G., & Ghanbari, D. (2016). Photo-degradation of azo dyes: photo catalyst and magnetic investigation of $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanoparticles and nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(9), 9962–9975. doi:10.1007/s10854-016-5067-3

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

MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2015.

MEZA FUENTES, Edgardo. Desenvolvimento de catalisadores de níquel e de cobre obtidos através de hidrotalcitas para a purificação de hidrogênio, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/20271>.

MONJELAT, N.; CARRETERO; LA, E. N.; et al. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO CATALISADOR HÍBRIDO $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS JOÃO. *Director*, v. 15, n. 2, p. 2017–2019, 2018. Disponível em: <[https://www.uam.es/gruposinv/meva/publicaciones_jesus/capitulos_espanyol_jesus/2005_motivacion para el aprendizaje Perspectiva alumnos.pdf%0Ah-https://www.researchgate.net/profile/Juan_Aparicio7/publication/253571379_Los_estudios_sobre_el_cambio_conceptual_>](https://www.uam.es/gruposinv/meva/publicaciones_jesus/capitulos_espanyol_jesus/2005_motivacion_para_el_aprendizaje_Perspectiva_alumnos.pdf%0Ah-https://www.researchgate.net/profile/Juan_Aparicio7/publication/253571379_Los_estudios_sobre_el_cambio_conceptual_>)>.

NASIRI, A.; NASIRI, M.; NOUHI, S.; KHODADADIAN, S. Nanocrystalline copper ferrite: synthesis of different shapes through a new method and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017.

NERIS, A. M. 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 de Pechini modificado. **Tese De Mestrado - Universidade Federal Da Paraíba**, 2014.

NEEDLES, H. L. *Textile Fibers, Dyes Finishes, And Processes: A Consice Guide*. Ed. William Andrew, 1987.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*. Campinas, V. 2, N. 1, P. 69–72, Jul.1998. 1997.

PAPA, F.; PATRON, L.; CARP, O.; PARASCHIV, C.; IOAN, B. Catalytic activity of neodymium substituted zinc ferrites for oxidative conversion of methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 299, p. 93–97. 2009.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO. **HOLOS**, 2013. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>>. Acesso em: 23/5/2019.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>

PODKOSCIELNY, P.; NIESZPOREK, K. Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 354, p. 282-291, 2011.

PRIYA, E. S.; SELVAN, P. S.; UMayAL, A. N. Biodegradation studies on dye effluents and selective remazol dyes by indigenous bacterial species through spectral characterization. *Desalination and Water Treatment*, v. 55, p. 241–251, 2015.

RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. DE M. DA; KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M.; LIRA, H. L. Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 468–472, 2012.

RIBEIRO, V. A. S.; PEREIRA, A. C.; OLIVEIRA, A. F.; MENDONÇA, C. S. P.; DA SILVA, M. R. Evaluation of microstructure and magnetic properties of copper ferrite doped with lead sintered with liquid phase | Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferrita de cobre dopada com chumbo sinterizada com fase líquida. **Revista Materia**, v. 21, n. 2, p. 330–341, 2016.

RIBEIRO, P. C. Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador [Tese]. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande,

2011. RIBEIRO, R. S.; SILVA, A. M. T.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L.; GOMES, H. T. Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review, *Appl. Catal. B: Environ.* v. 187, p. 428-460. 2016.

SANTOS, GOS; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de ânodos dimensionalmente estáveis. In: **CONGRESSO. BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA.** 2016

SAHDAN, M. Z. et al. Fabrication and characterization of crystalline cupric oxide (CuO) films by simple immersion method. *Procedia Manufacturing*, v. 2, p. 379-384, 2015

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers*, v. 42, p. 138-157, 2011.

SARMA, J.; SARMA, A.; BHATTACHARYYA, K. G. Biosorption of commercial dyes on *Azadiracta indica* leaf powder: A case study with a basic dye Rhodamine B. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 5433–5440, 2008.

SIMÕES, A. N.; VIEIRA, D. A.; SILVA, M. C.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini, v. 2, p. 26–31, 2009.

SILVA, Elton da Nóbrega. Síntese de catalisadores a base de óxidos mistos de ferro e cobre (Fe/Cu) e seu uso em Processos Oxidativos Avançados. 2018.

SILVA, Felipe Lindolfo da. Síntese, caracterização e aplicação do catalisador híbrido $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ em processos oxidativos avançados. 2018.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 183, p. 151-195, 2011.

SOLÍS, M.; SOLÍS, A.; PEREZ, H. I.; MANJARREZ, N.; FLORES, M. Microbial decolorization of azo dyes: a review. *Process Biochemistry*, v. 47, p. 1723- 1748, 2012.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 178-182, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.027>.

SPURR, Robert A.; MYERS, Howard. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Analytical chemistry*, v. 29, n. 5, p. 760-762, 1957.

TAMIRAT, Andebet Gedamu et al. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons*, v. 1, n. 4, p. 243-267, 2016.

TAN, L.; HE, M.; SONG, L.; FU, X.; SHI, S. Aerobic decolorization, degradation and detoxification of azo dyes by a newly isolated salt-tolerant yeast *Scheffersomyces spartinae* TLHS-SF1. *Bioresourse Technology*, v. 203, p. 287-294, 2016.

VALCARENGHI, Rafaela. **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO E CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Nb₂O₅ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE TÊXTIL AMARELO REATIVO BF-4G**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Villarín, M.C., Merel, S., 2020b. Paradigm shifts and current challenges in wastewater management. *J. Hazard. Mater.* 390, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122139>.

WENDEN, A. L. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. *Conexão Água*, v. 3, n. September, p. 1–18, 1981.

WU, R.; QU, J.; HE, H.; YU, Y. Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by adsorption and catalytic combustion using magnetic CuFe₂O₄ powder. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48, n. 1, p. 49-56, 2004.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Quimica Nova*, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

ZHANG, GAOSHENG, QU J, LIU, H; COOPER, A T. WU, R. CuFe₂O₄/activated carbono composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid Orange II and catalytic regeneration. *Chemosphere*, v. 68, n. 6, p. 1058-1066, 2007