

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DA NANOESTRUTURA DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

SAMUEL BRITO FERREIRA SANTOS

Natal, fevereiro de 2022

SAMUEL BRITO FERREIRA SANTOS

**POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DA NANOESTRUTURA DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$
ATIVADA POR RADIAÇÃO UVC PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES
ORGÂNICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Coorientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Natal/RN

Fevereiro de 2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Santos, Samuel Brito Ferreira.

Potencial fotocatalítico da nanoestrutura de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ para
degradação de poluentes orgânicos / Samuel Brito Ferreira Santos.
- 2022.

73f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Natal, 2022.

Orientador: Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Coorientador: dr. Edson Luiz Foletto.

1. Nanopartículas magnéticas - Dissertação. 2. Óxidos
metálicos - Dissertação. 3. Efluente petroquímico - Dissertação.
I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Foletto, Edson Luiz. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.0

SANTOS, Samuel Brito Ferreira Santos - Potencial fotocatalítico da nanoestrutura de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ ativada por radiação UVC para degradação de contaminantes orgânicos. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Energia, Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Natal/RN, 2022, Brasil.

Orientadores: Prof. Dr. Osvaldo Chivone Filho e Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

RESUMO: A preocupação com a contaminação dos recursos hídricos decorrente de resíduos petroquímicos, ou do derramamento de petróleo, tem contribuído na busca por sistemas para tratamento destes efluentes, capazes de reduzir a carga dos poluentes orgânicos à níveis aceitáveis para o correto descarte. No presente trabalho, foram sintetizadas nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 e nanoestruturas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ (10:90) via rota solvotérmica. Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR, distribuição granulométrica, espectroscopia de reflectância difusa, análise textural (BET) e MEV-EDS. A aplicação das nanoestruturas para o processo de degradação do contaminante orgânico modelo (Erionyl Vermelho A-3G) foram avaliadas por cinética de adsorção. Os ensaios fotocatalíticos avaliaram a influência do pH inicial (2, 3 e 4) e da concentração de catalisador (0,1, 0,55 e 1,0 g/L) em planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais. Os difratogramas identificaram a síntese das NPMs monofásicas (CoFe_2O_4) e as nanoestruturas com a anatase como fase principal e CoFe_2O_4 como segunda fase. Os espectros confirmaram a formação do espinélio e da ligação metal-oxigênio do TiO_2 . A distribuição granulométrica revelou a escala nanométrica das NPMs sintetizadas e as dimensões da nanoestrutura preparada com o TiO_2 . A ferrita de cobalto apresentou absorção em todo o espectro UV-Vis, o TiO_2 apresentou absorção apenas na região UV e as heterojunções ($\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$) exibiram a contribuição da ferrita no aumento da absorção para a região visível. Os materiais apresentaram os *band gaps* ópticos de 1,38 eV (CoFe_2O_4), 3,15 eV (TiO_2), 2,75 eV (90Ti) e 1,76 eV (50Ti). A análise textural indicou a formação de uma nanoestrutura mesoporosa, com área superficial de 6,34 m^2/g e volume de poros de 0,04 cm^3/g . Os ensaios de adsorção alcançaram o equilíbrio em 15 min (10 e 20 ppm) e 18 min (100 ppm). Os ensaios fotocatalíticos apresentaram efeitos significativos do pH inicial e da concentração de catalisador sobre a degradação do Erionyl Vermelho A-3G, sendo as melhores condições o pH inicial 2 e 1,0 g/L de catalisador, com degradação de 100% em até 60 min e mineralização de 69,4% do contaminante em 120 min. As nanoestruturas $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ apresentaram potencial para degradação de contaminantes orgânicos, com características magnéticas e possibilidade para futuros testes no tratamento de efluentes da indústria de petróleo.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, Óxidos metálicos, Efluente petroquímico

SANTOS, Samuel Brito Ferreira Santos – Photocatalytic potential of CoFe₂O₄:TiO₂ nanostructure activated by UVC radiation for organic contaminants degradation. Post-graduation Program of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN). Area of concentration: Chemical Engineering. Line of research: Energy, Oil, Gas and Biofuels. Natal/RN, 2022, Brazil.

Supervisors: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho e Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

ABSTRACT: The concern with water resources contamination as result of petrochemical residues, or from the oil spill, has contributed in the search for systems to treat those effluents, capable of reducing the load of these pollutants to acceptable levels for correct disposal. In the present study, CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles and CoFe₂O₄:TiO₂ (10:90) nanostructures were synthesized via solvothermal route. Those materials were characterized by XRD, FTIR, size distribution, textural analysis (BET), and SEM-EDS. The application of the nanostructures for the organic contaminant (Erionyl RedA-3G) degradation process were evaluated by adsorption kinetics. The photocatalytic tests evaluated the initial pH (2, 3, and 4) and the catalyst concentration (0.1, 0.55, and 1.0 g/L) influence by an experimental design 2² + 3 central points. The diffractograms identified the MNPs (CoFe₂O₄) monophasic synthesis and the nanostructures with anatase as the main phase and CoFe₂O₄ as the second phase. The spectra confirmed the spinel formation and the metal-oxygen bond from TiO₂. The particle size distribution revealed the MNPs nanometric scale and the dimension of the nanostructures prepared with TiO₂. Cobalt ferrite showed absorption in the entire UV-Vis spectrum, TiO₂ exhibited absorption only in the UV region, and the heterojunctions (CoFe₂O₄:TiO₂) showed the contribution of ferrite in increasing the absorption in the visible region. The materials presented optical *band gaps* of 1,38 eV (CoFe₂O₄), 3,15 eV (TiO₂), 2,75 eV (90Ti), and 1,76 eV (50Ti). The textural analysis indicated the formation of a mesoporous nanostructure, with a surface area of 6.34 m²/g and pore volume of 0.04 cm³/g. The adsorption tests reached equilibrium in 15 min (10 and 20 ppm) and in 18 min (100 ppm). The photocatalytic tests showed significant effects of initial pH and catalyst concentration on the Erionyl Red A-3G degradation, with an optimal condition at pH 2 and 1.0 g/L of catalyst, reaching 100% degradation within 60 min and 69,4% mineralization within 120 min. The CoFe₂O₄:TiO₂ nanostructures showed potential for organic contaminants degradation, with magnetic characteristics and the possibility for future tests on petroleum industry effluents treatment.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Metal oxides, Petrochemical wastewater.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	16
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	18
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1	ÁGUA PRODUZIDA	20
4.1.1	Contaminantes orgânicos	21
4.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	22
4.2.1	Fotocatálise heterogênea	24
4.2.2	Dióxido de titânio	26
4.3	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	29
4.3.1	Ferrita de cobalto	30
4.4	ESTADO DA ARTE	32
5	MATERIAIS E MÉTODOS	37
5.1	SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS.....	37
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	38
5.2.1	Difração de Raios X (DRX)	38
5.2.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	39
5.2.3	Distribuição Granulométrica	39
5.2.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa	39
5.2.5	Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	40
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	41
5.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	41
5.4	ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE.....	43
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1	RESPOSTA MAGNÉTICA.....	47
6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
6.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	50
6.4	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	51
6.5	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	52
6.6	ANÁLISE TEXTURAL	53
6.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
6.8	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	59
6.9	INFLUÊNCIA DO pH NA FOTOCATÁLISE	59

6.10	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ² + 3 PONTOS CENTRAIS	60
7	CONCLUSÃO	68
8	CRONOGRAMA	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do fenol.....	22
Figura 2 – Esquema de um processo fotocatalítico em um sólido sob radiação luminosa.....	25
Figura 3 – Polimorfismos do TiO ₂ , à esquerda a representação planar e à direita o poliedro TiO ₆ , das fases (a) rutilo, (b) anatásio e (c) brookita.....	27
Figura 4 – Espectro UV-Visível dos polimorfismos do TiO ₂	28
Figura 5 – (a) Esquema FCC da estrutura espinélio • oxigênio, • sítios tetraédricos A e • sítios octaédricos B e (b) representação da estrutura espacial	30
Figura 6 – Número de artigos publicados entre 1950-2020 da CoFe ₂ O ₄ aplicada ao tratamento de água ou efluentes	31
Figura 7 – Espectro de absorção UV-Visível da nanopartícula de CoFe ₂ O ₄	32
Figura 8 - Fluxograma da síntese via rota solvotérmica da CoFe ₂ O ₄ e CoFe ₂ O ₄ :TiO ₂	38
Figura 9 – Fórmula estrutural do Erionyl Vermelho A-3G.....	41
Figura 10 – Espectro de absorção UV-Vis do Erionyl Vermelho A-3G	43
Figura 11 – Reator anular para os ensaios fotocatalíticos	44
Figura 12 – Comportamento magnético das NPMs de CoFe ₂ O ₄ sintetizadas (a) sem e (b) com presença de ímã, compósito 90Ti (c) com e (d) sem a presença de ímã.....	47
Figura 13 – Difractogramas das amostras sintetizadas	48
Figura 14 – Bandas de absorção no infravermelho	50
Figura 15 – Histogramas e curvas de distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores.....	51
Figura 16 – (a) Espectro de reflectância difusa e (b) gráfico de Tauc com respectivos band gaps dos catalisadores em diferentes proporções mássicas.....	52
Figura 17 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (A) CoFe ₂ O ₄ , (B) TiO ₂ e (C) 90Ti.....	54
Figura 18- MEV da (a) CoFe ₂ O ₄ , (b) TiO ₂ e (c) 90Ti com ampliação de 30000x	55
Figura 19 – Composição elementar da (a) CoFe ₂ O ₄ e (b) 90Ti por MEV-EDS.....	56
Figura 20 - Mapa composicional 90Ti	58
Figura 21 – Cinéticas de adsorção para diferentes concentrações iniciais do contaminante.....	59
Figura 22 – Efeito do pH na degradação do contaminante.....	60
Figura 23 – Diagrama de Pareto do planejamento experimental realizado	62
Figura 24 – Superfície de resposta do planejamento experimental de degradação do contaminante orgânico.....	62
Figura 25 – Comparação dos perfis de degradação do contaminante	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo da composição da água produzida.....	20
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do fenol	22
Tabela 3 – Processos oxidativos avançados e principais etapas reacionais.....	23
Tabela 4 – Band gap de diferentes óxidos metálicos	25
Tabela 5 – Fases de estruturas de óxido de ferro	29
Tabela 6 – Matriz de planejamento experimental 2 ² + 3 pontos centrais.....	45
Tabela 7 – Análise textural dos catalisadores sintetizados.....	55
Tabela 8 – Planejamento experimental 2 ² + 3 pontos centrais	61
Tabela 9 – Fotodegradação de contaminantes orgânicos	66

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A – Constante de proporcionalidade

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Brunauer, Joyner e Halenda

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

CB – Banda de condução

C_{eq} – Concentração no equilíbrio

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

D_{50} – Média

D_{BET} – Tamanho médio dos aglomerados de partículas

DLS – Dispersão de luz dinâmica

DRX – Difração de Raios X

E_g – *Band gap*, ou gap de energia

e^- - Elétron

FCC – Face Cúbica Centrada

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

FWHM – Largura a meia altura

h – Constante de Planck

h^+ - Vacância eletrônica

k – Constante de proporcionalidade para a geometria da partícula

K_F – Constante de Freundlich

K_L – Constante de Langmuir

n – Natureza da transição eletrônica; expoente de Freundlich

NPM – Nanopartícula Magnética

O&G – Petróleo e Gás

PDS – Peroxidissulfato

PMS – Peroximonossulfato

POA – Processos Oxidativos Avançados

Q_{eq} – Capacidade adsortiva no equilíbrio

Q_{max} – Capacidade adsortiva máxima

R – Reflectância

S_{BET} – Área superficial

TNT – Nanotubos de titanato

UV – Ultravioleta

ν – Frequência do fóton

VB – Banda de valência

λ – Comprimento de onda

β – Alargamento da linha de difração média a meia altura de sua intensidade

ρ – Densidade teórica

Capítulo 1
Introdução

1 INTRODUÇÃO

A indústria de Petróleo e Gás (O&G) é um dos ramos que apresenta uma das maiores gerações de efluente diário (cerca de 100.000 m³/dia, apenas no campo de Guamaré/RN), devido às etapas de extração e/ou refino do petróleo (MOTA *et al.*, 2010). Durante o processo de extração são obtidas misturas multifásicas compostas de areia, óleo, gás e, também, água – denominada de água produzida de petróleo. A água produzida de petróleo é caracterizada como um subproduto de composição química complexa, sendo composto majoritariamente por sais, óleo e graxa, misturas BTEX (Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), ácidos orgânicos, compostos fenólicos, sais orgânicos e hidrocarbonetos poliaromáticos, o que torna um efluente de grande risco operacional e ambiental (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Devido à complexidade e riscos decorrentes da composição química da água produzida, assim como o grande volume diário, tem-se buscado técnicas para o tratamento deste efluente, de forma a permitir o correto descarte, ou reuso, segundo as especificações ambientais (KABYL *et al.*, 2020). Os tratamentos convencionais de efluentes da indústria de O&G tem início nos processos de separação do óleo e sólidos particulados, resultando na água com menor carga poluente, porém ainda imprópria para o descarte. As etapas subsequentes, conhecidas como polimento, por sua vez, objetivam reduzir a toxicidade desta água resultante, por meio de processos como adsorção, biológicos, térmicos, e recentemente, os processos oxidativos avançados (POA), como forma de alcançar limites que permitam o reuso ou o descarte do efluente (AL-GHOUDI *et al.*, 2019; MOTA *et al.*, 2010).

O tratamento químico via POA consiste em processos que objetivam a geração de radicais responsáveis pela oxidação e mineralização de compostos orgânicos, em função de seu caráter altamente reativo. O processo fotoquímico heterogêneo é um método de POA que envolve um semicondutor que, ao ser irradiado por uma fonte luminosa, gera um sítio oxidante na banda de valência e um elétron na banda de condução, responsáveis pelas reações de oxidação e redução na superfície do semicondutor. Dentre os semicondutores de maior potencial fotocatalítico destacam-se os óxidos metálicos (VAIANO *et al.*, 2020), como dióxido de titânio.

Desta forma, este trabalho teve por objetivo sintetizar novos catalisadores

Capítulo 1 – Introdução

heterogêneos, com características magnéticas, e avaliar o potencial para a degradação de contaminantes orgânicos via fotocatalise heterogênea sob radiação UVC, para futuras aplicações no tratamento da água produzida de petróleo, como forma de degradar os poluentes orgânicos e reduzir a toxicidade do efluente.

Capítulo 2
Objetivos

2 OBJETIVO

Desenvolver nanopartículas magnéticas à base de CoFe_2O_4 e TiO_2 e avaliar o seu potencial para degradação de contaminantes orgânicos via fotocatalise heterogênea.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as nanopartículas de CoFe_2O_4 por rota solvotérmica;
- Preparar compósitos magnéticos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$;
- Caracterizar os nanomateriais físico-química, óptica, magnética e morfologicamente;
- Investigar a aplicabilidade dos compósitos para a região do espectro eletromagnético visível;
- Avaliar o potencial fotocatalítico dos semicondutores sintetizados usando o erionylvermelho A-3G como contaminante modelo.

Capítulo 3

Justificativa e relevância do trabalho

3 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A relevância tecnológica e industrial dos processos fotocatalíticos, de uma maneira geral, ocorre pela viabilização da degradação de poluentes de forma específica, convertendo a radiação eletromagnética em energia de ligações químicas. Estes processos tem como vantagem a operação em condições de temperatura e pressão ambientes, possibilitando também o reuso dos catalisadores sólidos, a aplicação na indústria permitiria também a utilização da luz solar como fonte de energia do processo, não sendo necessário o gasto energético com lâmpadas. Aplicação dos óxidos metálicos na escala nano também propicia uma elevada área superficial ao catalisador, contribuindo com a taxa de degradação química dos poluentes, além de permitir a imobilização destas nanopartículas em superfícies para aplicação fotocatalítica em placas e reatores tubulares, assim como a sua aplicação em reatores do tipo tanque agitado com o catalisador disperso, com a facilidade em separar o material do meio por meio de um campo magnético, ou filtração.

O projeto teve papel fundamental no desenvolvimento acadêmico por possibilitar a integração entre os três pilares da universidade: ensino, pesquisa e extensão. Permitindo ao bolsista do programa conciliar as disciplinas cursadas na academia, com pesquisa de novos projetos aplicados ao setor de O&G e atividades de extensão junto à indústria, favorecendo a formação do capital humano.

Assim, o projeto vem a contribuir para a formação de profissionais capacitados para o desenvolvimento e operação de processos no setor de petróleo, gás natural e biocombustíveis, além de prover a ascensão de novas tecnologias destinadas ao fortalecimento do setor em âmbito nacional.

Capítulo 4
Revisão bibliográfica

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ÁGUA PRODUZIDA

A indústria de Petróleo e Gás (O&G) apresenta uma das maiores gerações de efluentes, estima-se uma média diária de geração da água produzida no Brasil de 1,2 Mm³/dia, com basenos dados entre Julho/2019 e Junho/2020 decorrentes das etapas de extração e/ou refino do petróleo (MOTA *et al.*, 2010; ANP, 2020). O efluente gerado consiste em uma mistura multifásicas compostas de areia, óleo, gás e, também, água – denominada de água produzida de petróleo. Assim, a água produzida de petróleo apresenta em sua composição diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos, como sais, óleo e graxa, misturas BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), ácidos orgânicos, compostos fenólicos, sais orgânicos e hidrocarbonetos poliaromáticos, resultando em um subproduto de composição química complexa, de difícil remediação e de grande risco operacional e ambiental (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

A Tabela 1 apresenta os principais componentes inorgânicos e orgânicos presentes na água produzida de diferentes reservatórios.

Tabela 1 – Resumo da composição da água produzida

Componente	Concentração (mg/L)	Referência
Sódio	44,200 ± 2,500	HU <i>et al.</i> (2020)
Cloreto	65,800 ± 1,600	HU <i>et al.</i> (2020)
Enxofre	16.1 ± 5.8	ALMARAZ <i>et al.</i> (2020)
Sulfato	53 ± 7.8 – 210 ± 42	OZGUN <i>et al.</i> (2013)
Sólidos totais dissolvidos	105,030 – 162,880	KHAN <i>et al.</i> (2016)
BTEX	6.31 – 38	OZGUN <i>et al.</i> (2013)
C1-naftalenos	0.38 – 4.20	KHAN <i>et al.</i> (2016)
Teor de óleo e graxa	28 ± 15 – 195 ± 130	OZGUN <i>et al.</i> (2013)
Carbono orgânico total	86.25 – 184.21	KHAN <i>et al.</i> (2016)
Fenol	0.53 – 1.90	OZGUN <i>et al.</i> (2013)

Os íons de sais inorgânicos, como Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Cl⁻, são as principais causas dos processos oxidativos em ligas metálicas na indústria de petróleo, contribuindo para a

Capítulo 4 – Revisão Bibliográfica

ocorrência de fraturas mecânicas e demais falhas estruturais (ALIPOUR e AZARI, 2020). Além dos compostos inorgânicos apresentados, a água produzida contém diversas espécies de metais pesados em sua composição, como chumbo, cádmio e cobre, com concentrações que variam de <0,001 mg/L (cádmio) a 256,8 mg/L (estrôncio) (HU *et al.*, 2020). Um dos compostos orgânicos que pode se apresentar em maior quantidade é o fenol, que pode surgir em decorrência da conversão dos demais resíduos orgânicos presentes no efluente.

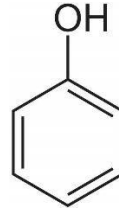
As características composicionais da água produzida estão fortemente atreladas à formação geográfica na qual o petróleo, ou gás natural, origina (VEIL *et al.*, 2004). Além disso, o volume do efluente produzido varia de acordo com o tempo de operação do reservatório. A razão água:óleo geralmente é de 3:1, mas o volume do efluente que é trazido à superfície pode chegar a 95% para poços maduros (KAUR *et al.*, 2009).

4.1.1 Contaminantes orgânicos

Um dos principais poluentes dos ecossistemas aquáticos são os contaminantes emergentes (fármacos, cosméticos e defensivos agrícolas) e os contaminantes orgânicos persistentes. Esta segunda classe de contaminantes é definida como compostos que apresentam elevada estabilidade, não sendo possível (ou de difícil) degradação via processos biológicos, podendo apresentar caráter bioacumulativo (ANGELIS *et al.*, 2021). Um dos principais representantes dos contaminantes orgânicos persistentes são os corantes, pesticidas e o fenol, este último também resultante dos processos de exploração e refino da indústria de petróleo.

O fenol (C_6H_5OH) é um composto que, em condições normais de temperatura e pressão, apresenta-se na forma de um sólido higroscópico, sendo encontrado como subproduto dos processos de produção do petróleo e gás natural, além das etapas de refino. Normalmente, é originado por meio da degradação de resíduos orgânicos, como o benzeno, também podendo ser obtido industrialmente pela destilação do petróleo, oxidação do cumeno e benzeno, e pela hidrólise do clorobenzeno (ARENAL e SAMPLE, 2015). A Figura 1 ilustra a representação da estrutura química do fenol.

Figura 1 – Fórmula estrutural do fenol



A Tabela 2 resume as principais propriedades físico-químicas do fenol.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do fenol	
CAS No. 108-95-2	
Peso molecular	94,11 g/mol
Estado físico	Cristal higroscópico (liquefaz em 8% m/m de água)
Ponto de fusão	40,9 °C
Ponto de ebulição	181,8 °C
Solubilidade em água	83 g/L
Pressão de vapor a 25 °C	0,35 mmHg
Constante de Henry	$3 \cdot 10^{-7}$ m ³ /mol

Fonte: Adaptado de ARENAL e SAMPLE (2015)

Em decorrência da solubilidade do fenol em água, este representa um risco operacional maior para as etapas de tratamento de efluentes convencionais, além de um maior risco ambiental aos corpos hídricos. O fenol apresenta toxicidade para bactérias, fungos, vírus e efeitos adversos em seres humanos, como irritações, parada respiratória e óbito. Desta forma, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA determina na resolução 357/2005 o limite de 0,5 mg/L de fenóis totais para descarte de efluentes.

4.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A presença de diversas espécies químicas presentes na água produzida, e das características recalcitrantes, tem motivado a busca por técnicas para o tratamento deste efluente, de forma a gerar uma autonomia hídrica por meio do reuso em plataformas de exploração e plantas de refino, além de proporcionar o descarte, ou reuso, adequado

segundo as especificações ambientais (KABYL *et al.*, 2020).

Os tratamentos convencionais de efluentes da indústria de O&G podem ser resumidos em duas etapas sequenciais: processos de separação de óleos e particulados sólidos, e as etapas de polimento. Na etapa de tratamento, são separados o óleo e sólidos particulados do efluente, resultando na água com menor carga poluente, porém imprópria para o descarte. Os tratamentos de polimento, por sua vez, objetivam reduzir a toxicidade desta água resultante, por meio de processos como adsorção, flotação, biológicos, térmicos, e recentemente, os processos oxidativos avançados (POA), como forma de alcançar limites que permitam o reuso ou o descarte do efluente (AL-GHOUDI *et al.*, 2019; MOTA *et al.*, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como um conjunto de técnicas que objetivam a geração de radicais com alto poder oxidativo responsáveis pela degradação e mineralização de compostos orgânicos, em função do seu caráter altamente reativo, convertendo os contaminantes em moléculas mais simples e potencialmente biodegradáveis (BRILLAS, 2020). A Tabela 3 apresenta os principais POAs e caminhos reacionais.

Tabela 3 – Processos oxidativos avançados e principais etapas reacionais

Processo	Etapa reacional	Referência
Fenton Homogêneo	$H_2O_2 + Fe^{2+/3+}$	VAIANO <i>et al.</i> (2020)
Fenton Heterogêneo	$H_2O_2 + Fe^{2+/3+}$ @suporte sólido	VAIANO <i>et al.</i> (2020)
Sonólise	$H_2O +$ Ultrassom	KHAN e TAHIR (2019)
Eletroquímico	$O_2 + 2H^+ + 2e^-$	BRILLAS (2020)
UV-Peroxido	$H_2O_2 + hv$	VAIANO <i>et al.</i> (2020)
Fotólise	$H_2O + hv$	VAIANO <i>et al.</i> (2020)
Foto-Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+/3+} + hv$	KHAN e TAHIR (2019)
Fotocatálise	Semicondutor + $H_2O + hv$	KHAN e TAHIR (2019)

A partir da descoberta da possibilidade de utilização da energia solar como fonte de irradiação para promover reações químicas, em especial na reação de geração de hidrogênio a partir da água, novas aplicações têm sido buscadas para a degradação de contaminantes persistentes como corantes, fármacos, aromáticos e demais poluentes orgânicos (RUEDA-MARQUEZ *et al.*, 2020). Em geral, a aplicação de uma fonte de luz

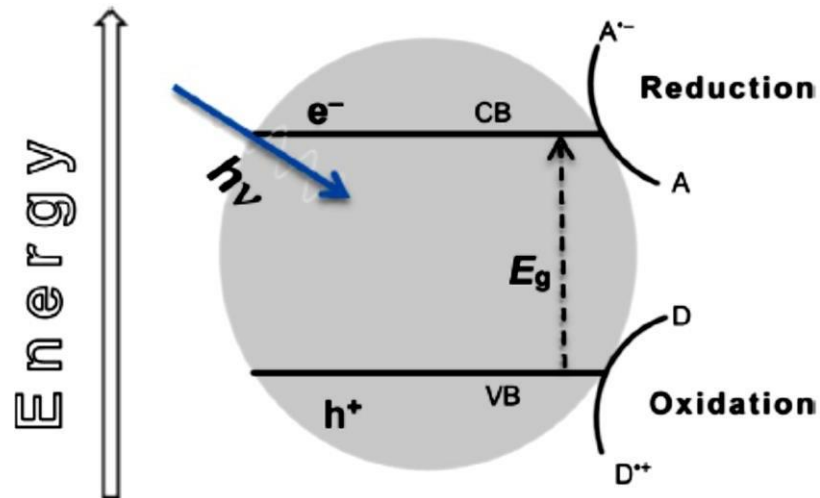
em um processo químico poderá resultar em uma das seguintes etapas: i) fotólise, capaz de converter moléculas apenas pela irradiação (UV, visível ou solar); ii) foto-oxidação, gerando radicais como a hidroxila (HO^{\bullet}), sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e cloro (Cl^{\bullet}), responsáveis pela degradação do poluente orgânico; iii) foto-redução, gerando radicais como o elétron hidratado (e^-) e hidrogênio (H^{\bullet}) (OSSAI *et al.*, 2020). Os processos fotoquímicos podem ser do tipo homogêneo ou heterogêneo, sendo este último bastante explorado por permitir a redução no uso dos reagentes necessários para as reações foto-dirigidas.

4.2.1 Fotocatálise heterogênea

O método de fotoquímica heterogênea, ou fotocatálise, pode ser descrito como o processo de aceleração das reações fotodirigidas decorrentes da utilização de um semicondutor que atua como catalisador (ALBERO e GARCÍA, 2015). O fotocatalisador absorve os fótons provenientes da fonte luminosa, gerando um par elétron-vacância (e^- - h^+) que serão responsáveis pela geração de novos radicais oxidantes ou reagirão diretamente com as moléculas adsorvidas na superfície do material, em ordem de formar novos compostos (SU *et al.*, 2015).

Segundo a teoria da banda de energia, a estrutura eletrônica de banda de um semicondutor é composta de uma valência de menor energia preenchida por elétrons, uma banda de condução altamente energética e *band gaps* (VAIANO *et al.*, 2020). A capacidade de um material inorgânico em exercer a função de semicondutor no processo fotocatalítico depende da banda mínima de condução (CBM) e da banda máxima de valência (VBM), essa diferença é conhecida como *band gap* (E_g , ou *gap* de energia), que corresponde a energia necessária para que um elétron seja excitado e migre da banda de valência para a banda de condução. Assim, para que haja como catalisador, o potencial redox do par e^- - h^+ excitado deverá ser maior que do par redox da reação a ser catalisada, do ponto de vista termodinâmico (SU *et al.*, 2015). A Figura 2 ilustra um processo genérico de fotocatálise que ocorre na superfície de um semicondutor.

Figura 2 – Esquema de um processo fotocatalítico em um sólido sob radiação luminosa



Fonte: VAIANO *et al.*, (2020)

Onde, segundo a Figura 2, um sólido é irradiado por uma fonte luminosa ($h\nu$) cuja energia supera o *band gap* do material (E_g) ativando-o e resultando na formação de um par elétron-vacância (e^- - h^+) na banda de condução (CB) e na banda de valência (VB), respectivamente. A formação do par conduz à redução da substância A adsorvida na superfície e oxidação da espécie B também adsorvida. Desta forma, a eficiência do processo fotocatalítico e taxa reacional dependerão da competição dos diferentes processos interfaciais de transferência na superfície do catalisador, envolvendo os elétrons excitados, vacâncias geradas e taxa de recombinação das cargas (VAIANO *et al.*, 2020).

A Tabela 4 apresenta a energia de *band gap* de diferentes materiais utilizados como semicondutores para os processos fotocatalíticos.

Tabela 4 – *Band gap* de diferentes óxidos metálicos

Semicondutor	<i>Band gap</i> (eV)	Referência
Fe ₃ O ₄	1.92	GHANDOOR <i>et al.</i> (2012)
γ -Fe ₂ O ₃	2.03	RANGARAJU <i>et al.</i> (2009)
CoFe ₂ O ₄	2.31	DILEEP <i>et al.</i> (2014)
ZnFe ₂ O ₄	1.91	SRIVASTAVA e YADAY (2016)
NiFe ₂ O ₄	2.2	HOLINSWORTH <i>et al.</i> (2013)
TiO ₂	3.2	DETTE <i>et al.</i> (2014)

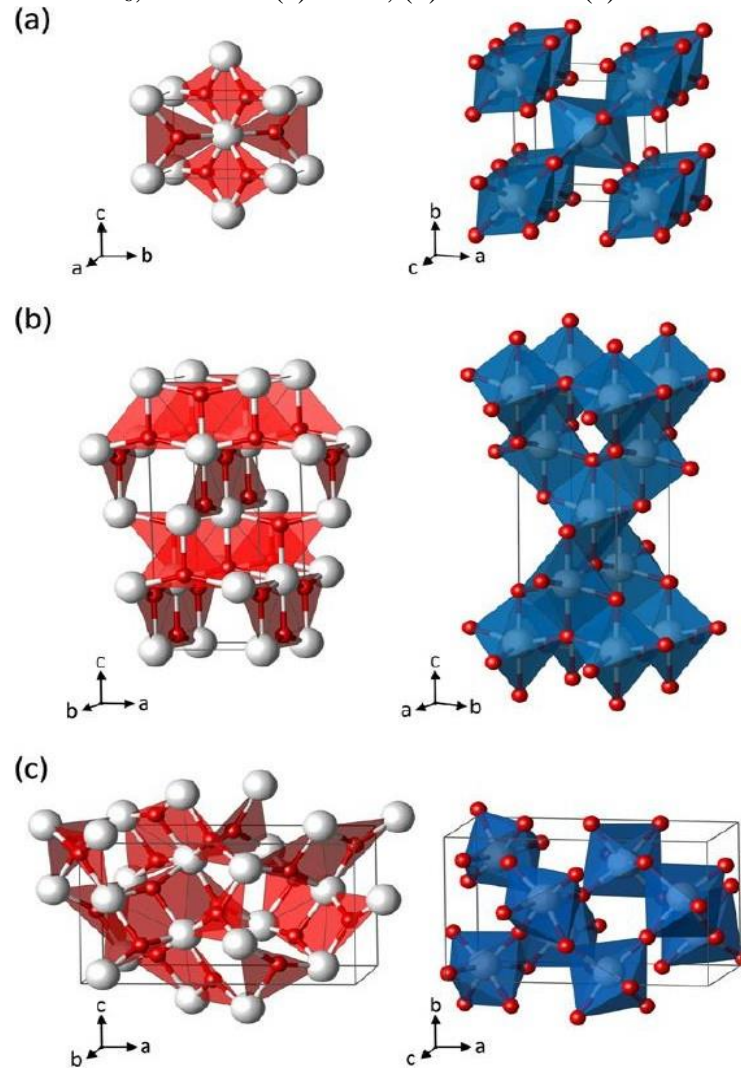
4.2.2 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) ocorre em pelo menos quatro diferentes estruturas cristalinas: rutilo (fase tetragonal), anatásio (fase tetragonal), brookita (fase romboédrica) e TiO_2 (B), podendo estas serem descritas em termos da distorção do octaedro TiO_6 (Ti^{4+} em coordenação 6 com o O^{2-}) (HE *et al.*, 2018). As ligações de Ti-O e Ti-O-Ti exercem papéis importantes na estrutura cristalina e nas propriedades ópticas do polimorfo (GUO *et al.*, 2015). O rutilo é a fase mais estável do ponto de vista termodinâmico, apresentando uma maior simetria entre os três polimorfismos mais comuns (rutilo, anatásio e brookita). Com simetria local D_{2h} , o rutilo apresenta um octaedro central rotacionado com compartilhamento de uma aresta entre dois octaedros e compartilhando o vértice com o octaedro central, considerando a perspectiva de uma célula unitária (FERREIRA NETO, 2018). Já o anatásio e a brookita são metaestáveis, apresentando maiores vacâncias de oxigênio na sua estrutura, o que resulta em um potencial maior de separação de cargas e maior potencial fotocatalítico, se comparados ao rutilo (GUO *et al.*, 2015). O anatásio apresenta uma estrutura de compartilhamento de quatro arestas em torno do octaedro central, favorecendo a formação de uma simetria local D_{2D} . Por fim, a brookita apresenta uma maior distorção do octaedro TiO_6 , com compartilhamentos entre arestas e vértices, resultando numa perda de simetria local para C_1 , em decorrência do comprimento e ângulo das ligações (LANDMANN *et al.*, 2012).

A Figura 3 apresenta a distribuição espacial dos polimorfismos do TiO_2 , esquematizados por representação planar e célula unitária do poliedro TiO_6 , das fases rutilo, anatásio e brookita.

Capítulo 4 – Revisão Bibliográfica

Figura 3 – Polimorfismos do TiO_2 , à esquerda a representação planar e à direita o poliedro TiO_6 , das fases (a) rutilo, (b) anatásio e (c) brookita



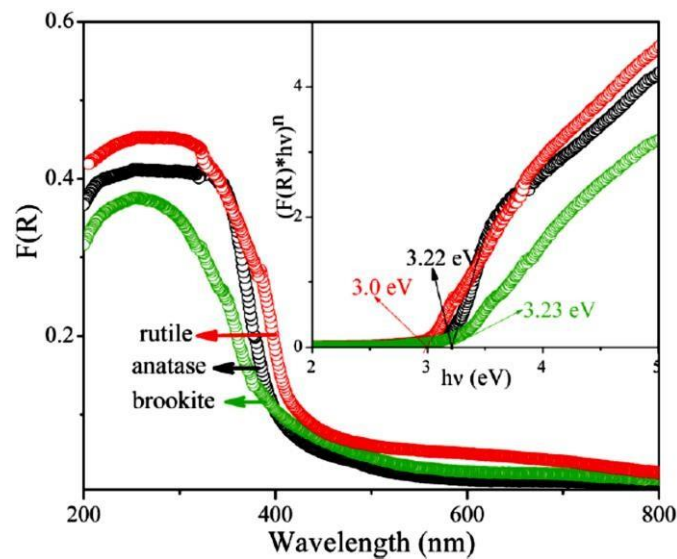
Fonte: Adaptado de LANDMANN *et al.*, (2012)

O dióxido de titânio é um material abundante, atóxico, quimicamente inerte, com elevada fotoestabilidade, eficiente para oxidação na região do UV ($\lambda < 387$ nm) e com um intervalo de banda de energia (*band gap*) que excede 3.0 e 3.2 eV (fases rutilo e anatásio, respectivamente), o que tornam o TiO_2 um dos semicondutores mais aplicados para a fotocatalise heterogênea (GOLABIEWSKA *et al.*, 2018). Devido ao *band gap* largo, o TiO_2 apresenta uma absorção da luz limitada aos comprimentos de onda na região do UV, que corresponde a apenas 4-5% da porção de fótons do espectro solar (SU *et al.*, 2015).

Zhang *et al.* (2017) desenvolveram um método seletivo para síntese dos polimorfismos do TiO_2 anatásio, rutilo e brookita de alta pureza, e investigaram as características estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas. As fases foram

sintetizadas via rota hidrotérmica a 200°C, ajustadas com ácido cloroacético, ureia e hidróxido de sódio, utilizando o oxissulfato de titânio como fonte do titânio. Os materiais apresentaram um limite de absorção no espectro de luz para os comprimentos de onda 410, 419 e 405 nm, e *band gap* para as fases anatásio (3.22 eV), rutilo (3.0 eV) e brookita (3.23 eV), respectivamente. A Figura 4 apresenta os espectros de absorção dos materiais sintetizados pelos autores. Para os testes fotocatalíticos de degradação do alaranjado de metila, a fase anatásio apresentou a maior degradação 90% em 2 h, seguida pelo rutilo (60%) e brookita (40%).

Figura 4 – Espectro UV-Visível dos polimorfismos do TiO₂



Fonte: ZHANG *et al.*, (2017)

Como observado na Figura 4, o TiO₂ e respectivos polimorfismos apresentam absorção significativa apenas na região do ultravioleta, o que resulta em uma atividade fotocatalítica limitada a comprimentos de onda <400 nm. Assim, diversos autores tem buscado o desenvolvimento de novos semicondutores, por formação de compósitos ou métodos de dopagem, que tornem possível um maior aproveitamento da absorção de luz na faixa visível para o TiO₂, como os nanocompósitos SnS₂/TiO₂ (CHEN *et al.*, 2020), TiO₂ co-dopado com Ni-B (NEMATOLLAHI *et al.*, 2020) e WO₃-TiO₂-BiVO₄ (YANG e CHENG, 2020).

4.3 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

O termo ‘nanopartículas magnéticas’ designa materiais que apresentam dimensões na faixa de 1 a 100 nm, tendo como particularidades a sua elevada área superficial, propriedades superficiais, características químicas e biológicas únicas, em especial as suas propriedades magnéticas, elétricas e ópticas (BHADOURIA *et al.*, 2020). Em geral, esses materiais são formados por óxidos de metais de transição, especialmente os óxidos de ferro, por apresentarem propriedades magnéticas naturais como a magnetita (Fe_3O_4).

As principais características magnéticas dos óxidos de ferro são a resposta da magnetização de saturação em função do campo magnético aplicado e a coercividade, que podem caracterizar os materiais magnéticos em duros, com magnetização remanescente, ou moles, com rápida reversão de campo (BARSOUM, 2003). A Tabela 5 apresenta os principais óxidos de ferro e o tipo de magnetismo decorrente da estrutura cristalina.

Tabela 5 – Fases de estruturas de óxido de ferro

Fase	Composição Química	Tipo de magnetismo	Estrutura cristalina
Magnetita	Fe_3O_4	Ferrimagnético. Em nanoescala, superparamagnético	Cúbica. $a = 0,8396 \text{ nm}$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimagnético. Em nanoescala, superparamagnético	Cúbica ou tetragonal. $a = 0,8374 \text{ nm}$
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimagnético fraco ou antiferromagnético.	Hexagonal romboédrica. $a = 0,5036 \text{ nm}$, $c = 1,3749 \text{ nm}$
Wustita	FeO	Antiferromagnético	Cúbica. $a = 0,4302\text{-}0,4275 \text{ nm}$

Fonte: Adaptado de SAVLIWALA *et al.*, (2020)

Os óxidos metálicos apresentam a capacidade de aplicação como semicondutores, atuando na conversão da irradiação solar, ou artificial, em energia das ligações químicas,

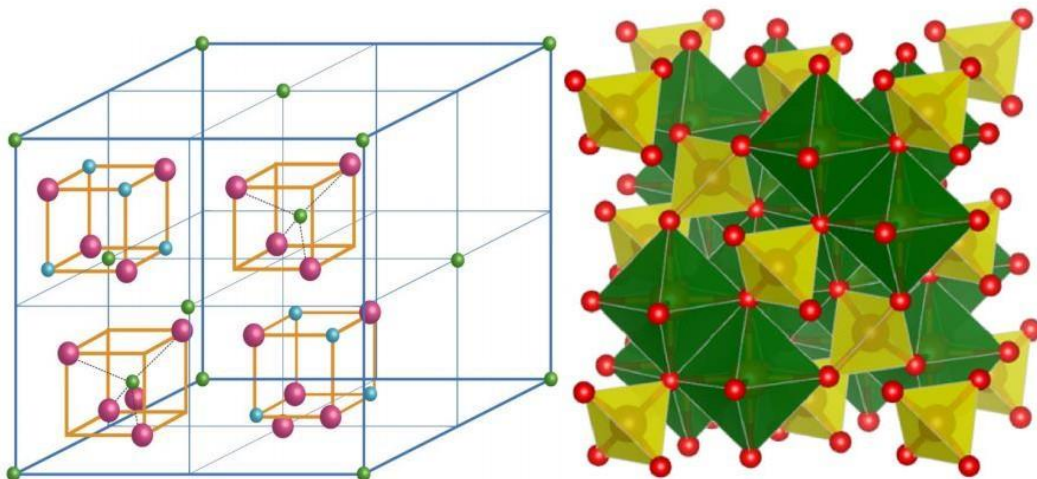
conduzindo reações em sua superfície (ZALESKA *et al.*, 2018). As nanopartículas magnéticas possibilitam a sua aplicação como carreadores ou catalisadores no tratamento de água e efluentes, favorecendo processos oxidativos, de adsorção, antimicrobianos e de precipitação (MARTINEZ-BOUBETA e SIMEONIDIS, 2019).

4.3.1 Ferrita de cobalto

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), ou $[\text{Co}^{2+}][\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, classifica-se como um material cerâmico definido por uma estrutura cristalina do tipo espinélio ($\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), com os cátions divalentes A (Co^{2+}) coordenados em sítios tetraédricos e os cátions trivalentes (Fe^{3+}) coordenados em sítios octaédricos. Do ponto de vista de uma estrutura de face cúbica centrada (FCC), considerando a perspectiva de uma unidade da célula, o arranjo é formado por duas subunidades. Em uma unidade da célula existem disponíveis para os cátions 64 e 32 sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, dos quais apenas 8 e 24 sítios estarão ocupados (BARSOUM, 2003).

A Figura 5 apresenta a o empacotamento FCC unitário da estrutura espinélio e as respectivas subunidades.

Figura 5 – (a) Esquema FCC da estrutura espinélio • oxigênio, • sítios tetraédricos A e • sítios octaédricos B e (b) representação da estrutura espacial



Fonte: DEEPAPRIYA *et al.*, (2019); REDDY e YUN (2016).

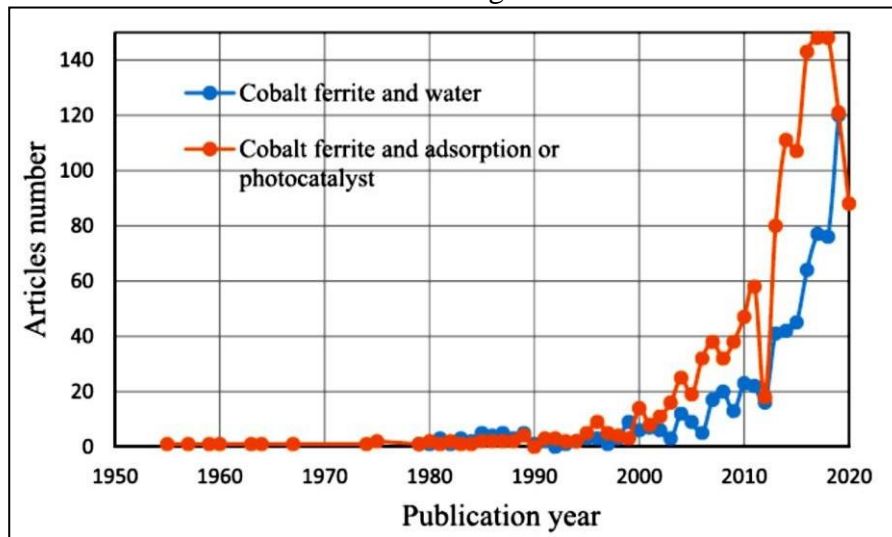
As NPMs de ferrita de cobalto apresentam características físico-químicas de interesse como resistência mecânica, dureza, elevada coercividade (magnetismo duro),

Capítulo 4 – Revisão Bibliográfica

anisotropia (e elevada constante anisotrópica), elevada magnetização de saturação (superparamagnetismo), elevada estabilidade química, diversas rotas de síntese e baixo custo de produção (se comparada a Fe_3O_4) (SHARIFIANJAZI *et al.*, 2020). As características nanoestruturais avançadas destas NPMs refletem a versatilidade de sua aplicação como adsorvente (CHANG *et al.*, 2020), carreador de fármaco (TALUKDAR *et al.*, 2020), dispositivos ópticos (LABCHIR *et al.*, 2020) e catalisador (ALLAHRESANI *et al.*, 2020).

Além das características físico-químicas e magnéticas das NPMs de CoFe_2O_4 , tem crescido as investigações acerca das suas propriedades ópticas e aplicabilidade como fotocatalisador para o tratamento de água e efluentes. Memelesi *et al.* (2020) reportam o número de artigos encontrados no banco de dados do Scopus, para o período de 1955 a 2020, sob as palavras-chave “ CoFe_2O_4 or Cobalt ferrite and Water” e “ CoFe_2O_4 or Cobalt ferrite and adsorption or photocatalyst”, apresentado na Figura 6. Algumas das aplicações como fotocatalisador destinam-se à degradação em efluentes da carbamazepina (HE *et al.*, 2016), benzofenona 3 (PAN *et al.*, 2017), 4-nitrofenol e 4-clorofenol (SUN *et al.*, 2019).

Figura 6 – Número de artigos publicados entre 1950-2020 da CoFe_2O_4 aplicada ao tratamento de água ou efluentes



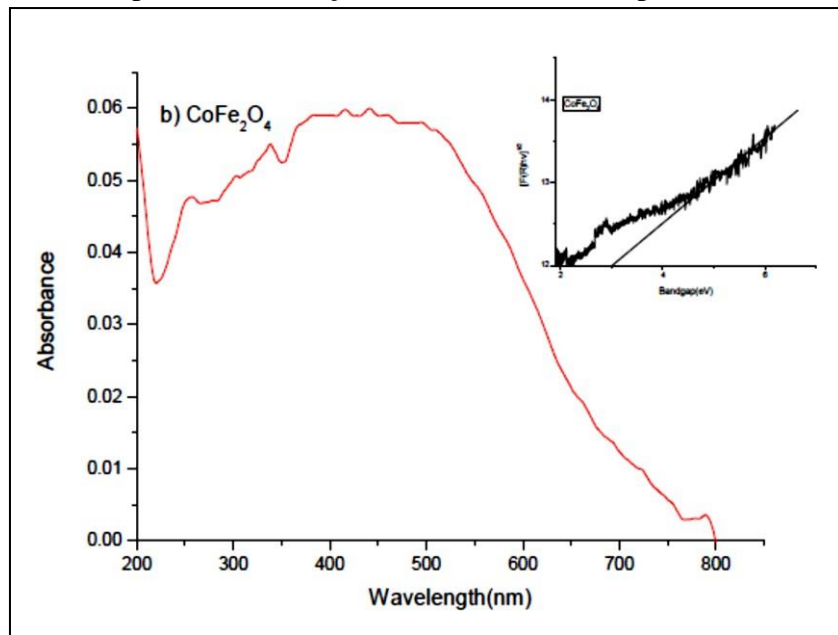
Fonte: Adaptado de MMELESI *et al.*, (2020)

O potencial fotocatalítico das NPMs de CoFe_2O_4 pode ser reportado na forma do espectro de absorção da luz pelo material, na faixa do UV-Visível. A literatura reporta uma faixa de absorção de luz estável pela ferrita de cobalto para o intervalo de 200-550 nm, podendo apresentar queda para comprimentos de onda maiores (DEVI e SRINIVAS,

2017). Em geral, a absorção de luz da CoFe_2O_4 para toda a região do UV-Visível justifica o potencial fotocatalítico, podendo o espectro de absorção variar em função das características ópticas decorrentes das etapas de síntese das NPMs (DEVI e SRINIVAS, 2017; IBRAHIM *et al.*, 2020).

A Figura 7 ilustra o espectro de absorção da luz da ferrita de cobalto sintetizada via método hidrotérmico em autoclave de inox-teflon, a 180 °C por 6 h, a partir dos precursores metálicos na forma de nitratos ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) (DEVI e SRINIVAS, 2017).

Figura 7 – Espectro de absorção UV-Visível da nanopartícula de CoFe_2O_4



Fonte: DEVI e SRINIVAS (2017)

A partir do espectro de absorção UV-Vis da CoFe_2O_4 , Figura 7, pode-se observar uma alta absorção tanto para as regiões do ultravioleta quanto do visível. O comportamento óptico apresentado ressalta a potencial atividade fotocatalítica da ferrita de cobalto sob fonte de radiação solar, representando uma vantagem sobre o dióxido de titânio.

4.4 ESTADO DA ARTE

A aplicação de processos de oxidação avançada (POA) com o emprego de catalisadores sólidos tem sido reportada como uma tecnologia promissora para a

Capítulo 4 – Revisão Bibliográfica

degradação de contaminantes orgânicos persistentes, como os encontrados nos efluentes das indústrias de O&G, os quais não são eliminados pelos processos de tratamento convencionais. A seguir são apresentados os trabalhos reportados na literatura com aplicação da CoFe_2O_4 ou $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ para a degradação do fenol via POA.

Rad *et al.* (2015a) avaliaram o processo foto-Fenton para a degradação do fenol utilizando a CoFe_2O_4 como catalisador e fonte de ferro. As NPMs de CoFe_2O_4 foram sintetizadas via rota hidrotérmica em forno micro-ondas a 160 °C por 10 min. Os autores avaliaram o tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio (0-100 min) e da concentração inicial de fenol (10-200 mg/L), para as condições de 0,2 g/L de CoFe_2O_4 , 50 mmol/L de H_2O_2 , pH 3 e temperatura de 45 °C. Como resultados para o tempo de contato, foram alcançadas degradações do fenol >70% (30min) e >99% (1h), sendo este segundo o tempo de equilíbrio do processo. O processo foto-Fenton foi capaz de degradar 100% do fenol para concentrações <200 mg/L, para as concentrações na faixa de 300-700 mg/L foram reportadas degradações >80%.

Rad *et al.* (2015b) aplicaram o processo foto-Fenton para degradação da mistura binária de fenol e paracetamol utilizando a CoFe_2O_4 como catalisador. As NPMs de CoFe_2O_4 foram sintetizadas via rota hidrotérmica em forno micro-ondas a 160 °C por 10 min. Os autores investigaram o efeito dos parâmetros pH (3-4), concentração de H_2O_2 (30-70 mmol/L), fenol e paracetamol (20-100 mg/L) e dosagem do catalisador (0.1-0.3 g/L) na degradação dos contaminantes da mistura, considerando um tempo de contato de 1h e temperatura de 45 °C. Como conclusão, os autores observaram que os parâmetros escolhidos apresentaram influências significante na degradação dos contaminantes para o processo foto-Fenton, sendo a melhor condição a de pH 3.5, concentração de H_2O_2 de 50 mmol/L e dosagem de catalisador de 0.2 g/L, alcançando a degradação de 95% do fenol e 85% do paracetamol, ambos com concentrações iniciais de 20 mg/L.

Irani *et al.* (2015) investigaram o processo combinado de adsorção/foto-Fenton para a remoção simultânea em um sistema binário de fenol e paracetamol. O fotocatalisador consistiu em nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas via rota hidrotérmica em forno micro-ondas a 160 °C por 10 min, o adsorvente aplicado foi a nanozeólita NaX. O planejamento experimental avaliou o efeito dos parâmetros pH (3-4), concentração inicial de fenol e paracetamol (20-100 mg/L), a proporção mássica NaX/ferrita (0.5-1.5), foram constantes nos experimentos as dosagens de 0,2 g/L de CoFe_2O_4 e 0,2 g/L de NaX, o tempo de contato (30 min) e temperatura (45 °C). A

Capítulo 4 – Revisão Bibliográfica

otimização dos experimentos alcançou degradações de 99,95% e 99,80% para o fenol e paracetamol, respectivamente, nas condições de pH 3, concentração de fenol (20 mg/L) e paracetamol (20 mg/L), NaX/ferrita (1.5).

Shi *et al.* (2015) desenvolveram microesferas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}/\text{TiO}_2$ para a fotodegradação do fenol. Os catalisadores apresentaram uma estrutura do tipo *core-shell*, com núcleo de CoFe_2O_4 sintetizada via rota solvotérmica com etilenoglicol como solvente, FeCl_3 e CoCl_2 como precursores metálicos, e acetato de amônio, em autoclave de inox e revestimento de teflon a 180 °C por 24 h. A MCM-41 foi formada sobre o núcleo de CoFe_2O_4 utilizando o tetraetilortossilicato como fonte de sílica e o brometo de centrônio como surfactante. A síntese do composto foi finalizada com a hidrólise e condensação do tetrabutyl titanato sobre as microesferas, formando o composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}/\text{TiO}_2$. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados utilizando 10 mg do catalisador em 10 mL de uma solução de fenol (10 mg/L), com fonte simulada de irradiação solar. As caracterizações do composto indicam comportamento ferromagnético e magnetização de saturação elevada (7,43 emu/g), absorção máxima na região do espectro de 200-400 nm e elevada área superficial (682,83 m²/g). O composto alcançou uma degradação de 85% do fenol, maior que a alcançada pelo catalisador P25 (<60%). Para os testes de reuso do catalisador, após 6 ciclos o composto ainda apresentou atividade para degradar 75% do fenol em solução.

Du *et al.* (2016) desenvolveram nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 suportadas em nanotubos de titanato (TNTs) como catalisador na ativação do peroximonosulfato (PMS) e consequente degradação de poluentes orgânicos. Os TNTs foram sintetizados via tratamento hidrotérmico, em autoclave de inox-Teflon, do TiO_2 anatase em solução básica, por 16h a 150 °C. As NPMs foram formadas sobre o suporte por método de impregnação a úmido sob ultrassom, com os precursores metálicos ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) e ácido cítrico dissolvidos em etanol absoluto e adicionados aos TNTs, seguido da evaporação do solvente a 80° C e calcinação em mufla a 350 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min. Os ensaios catalíticos de degradação do fenol tiveram como condições: temperatura de 20 °C, 50 ml da solução de fenol (20 mg/L), concentração do PMS de 3,0 g/L e equivalente de CoFe_2O_4 de 0,01g. Para a ativação do PMS pelo CoFe_2O_4 , foi alcançada a degradação de 83,9% do fenol, 65,2% de remoção do TOC e 928 µg/L de cobalto lixiviado, enquanto que para ativação utilizado o $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TNTs}$ alcançou 97,2% de degradação, 81,3% de remoção de TOC e uma menor lixiviação do cobalto (662 µg/L).

Capítulo 4 – Revisão Bibliográfica

Li *et al.* (2019) investigaram a ativação do peroxidissulfato (PDS) pelas ferritas CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 , para degradação do fenol. As ferritas foram sintetizadas via método sol-gel com adição de epóxido com os respectivos metais divalentes Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II). Para avaliação da atividade das diferentes ferritas, foi realizada a degradação do fenol sob as condições de temperatura de 20 °C, concentração da ferrita (0,75 mg/L), inicial do fenol (0,21 mmol/L) e do PDS (1 mmol/L). Como resultado, o PDS sem as ferritas não foi capaz de degradar o fenol, enquanto com a ativação pela adição das ferritas apresentou as seguintes taxas de degradação Zn-(0%), Co-(30%), Ni-(40%), Cu-(>95%).

Alqassem *et al.* (2021) avaliaram a atividade fotocatalítica da CoFe_2O_4 pura, dopada ($\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e modificada por fontes de fósforo. As ferritas de cobalto foram sintetizadas via método sol-gel com autocombustão, utilizando os precursores metálicos cloretos (CoCl_2) ou nitrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$). As NPMs dopadas foram sintetizadas com os precursores cloretos (CoCl_2 e NiCl_2), as ferritas modificadas (P- CoFe_2O_4) foram preparadas utilizando H_3PO_4 ou $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ como fontes de fósforo. Os ensaios de fotodegradação do fenol alcançaram 100% (90 min) para o precursor cloreto da CoFe_2O_4 , enquanto o precursor nitrato atingiu 40% (180 min) de degradação, ambos para as condições de concentração inicial de fenol (200 mg/L), massa de catalisador (60 mg) e temperatura de 25 °C, enquanto a ferrita dopada $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alcançou a fotodegradação completa do fenol em até 8 min para as mesmas condições.

Capítulo 5

Materiais e métodos

5 MATERIAIS E MÉTODOS

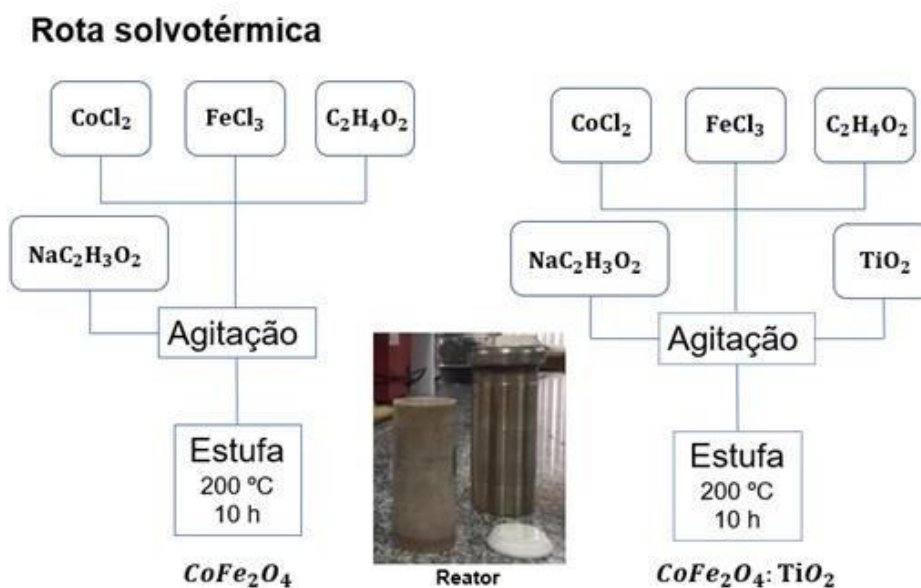
O projeto está organizado em três etapas principais: síntese das nanopartículas, ensaios fotocatalíticos e otimização das condições experimentais.

5.1 SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS

As NPMs de CoFe_2O_4 e os compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ a serem utilizados como catalisadores foram sintetizados via rota solvotérmica, seguindo a metodologia proposta por Oliveira *et al.* (2019). Os precursores cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram utilizados em uma razão molar de 1 mmol:2 mmol (Co:Fe) e dissolvidos em etilenoglicol, sob agitação, e posterior adição de 60 mmol de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$). A solução seguiu para uma autoclave de aço inox com revestimento de teflon e a síntese ocorreu em estufa a 200 °C por 24 h. Os catalisadores obtidos foram submetidos a lavagens de água e etanol, e secos a temperatura ambiente por 48 h. Para o compósito, foi adicionada uma quantidade de TiO_2 à mistura inicial equivalente à proporção mássica de 10:90 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$), sendo identificado como 90Ti, prosseguindo com as mesmas etapas subsequentes de síntese. Os nanomateriais obtidos foram lavados em 3 ciclos com água e etanol, sucessivamente.

A Figura 8 apresenta o fluxograma utilizado para a síntese das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 e do compósito 90Ti a serem aplicados como fotocatalisadores no processo de degradação.

Figura 8 - Fluxograma da síntese via rota solvotérmica da CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$



Após as etapas de síntese dos catalisadores, os mesmos foram caracterizados de acordo com morfologia, estrutura e atividade óptica.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os catalisadores foram caracterizados morfologicamente e estruturalmente por técnicas como difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, distribuição granulométrica, espectroscopia de reflectância difusa e adsorção/dessorção de nitrogênio, segundo as respectivas metodologias.

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os catalisadores foram caracterizados quanto às fases presentes. Foi utilizado um Miniflex (Rigaku), com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA. As fases presentes nos materiais sintetizados foram determinadas por comparação entre os difratogramas obtidos e as fichas cristalográficas padrão.

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi aplicada para investigar a estrutura química e grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores. Os espectros foram obtidos para o intervalo 450-4500 cm⁻¹ em espectrofotômetro IRPrestige-21 (Shimadzu) utilizando o método de transmitância com KBr como agente dispersante.

5.2.3 Distribuição Granulométrica

Os histogramas e curvas de distribuição granulométrica dos catalisadores foram obtidos por técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS), com Ludox TM-50 coloidal como dispersante, em analisadores de nanopartículas SZ-100 (Horiba Scientific), com limite de detecção para o intervalo de 0,3 a 8000 nm.

5.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa

O comportamento óptico dos catalisadores sintetizados, absorção e *band gap* óptico, foram caracterizados por meio da espectroscopia de reflectância difusa em Cary 5G UV-Vis (Varian) na faixa de comprimento de onda de 200 a 900 nm.

A estimativa do *band gap* óptico dos materiais foi realizada partindo-se do método de Tauc (Equação 1) (SUAREZ *et al.*, 2015):

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, n indica a natureza da transição eletrônica (permitida direta, $n = 1/2$; permitida indireta, $n = 2$; proibida direta, $n = 3/2$; proibida indireta, $n = 3$), A é uma constante de proporcionalidade e E_g é o *band gap* óptico do material.

Para semicondutores, o gráfico de Tauc pode ser convertido pela função de

Kubelka- Munk ($F(R)$) que utiliza o valor da reflectância (R) como forma de aproximar a absorção óptica do material (LIU *et al.*, 2021). Assim, o *bandgap* pode ser obtido por meio da Equação 2, considerando a transição permitida direta:

$$(h\nu F(R))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

Onde $F(R)$ é proporcional ao coeficiente de absorção em função do comprimento de onda.

O *band gap* dos catalisadores foi determinado pela tangente do ponto de inflexão do gráfico $(h\nu F(R))^2 \times h\nu$.

5.2.5 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A análise textural dos catalisadores, com a estimativa da área superficial e tamanho médio dos poros, foi realizada por método de adsorção/dessorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) em ASAP 2020 (Micromeritics). A partir da área superficial (S_{BET}).

O volume médio e diâmetro de poros foram determinados pela teoria de Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

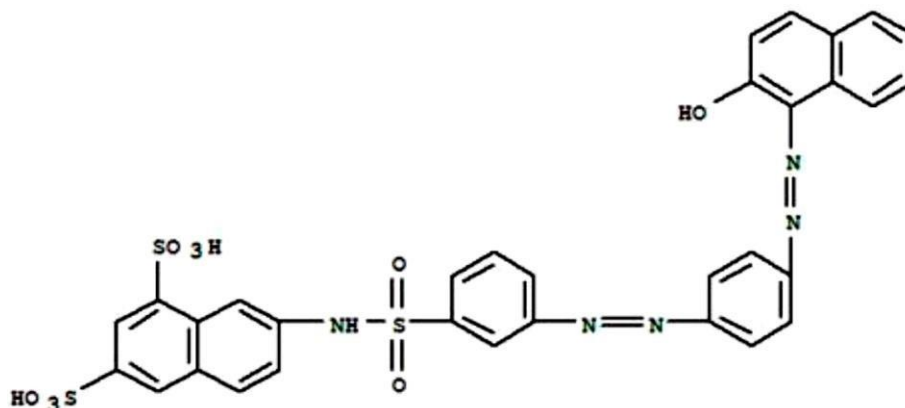
A morfologia dos catalisadores sintetizados foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Jeol JSM 6010LV, acoplada com microsonda de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), para investigar a composição dos elementos presentes na superfície das amostras. As amostras foram recobertas com ouro.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para avaliar o potencial da aplicação das nanoestruturas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ como catalisadores no processo de fotodegradação de contaminantes orgânicos, foram investigados o processo interfacial entre o contaminante e a superfície dos sólidos, além dos ensaios fotocatalíticos sob radiação UVC. O contaminante orgânico modelo utilizado

para todos os testes foi o Erionyl Vermelho A-3G (Acid Red 447, CAS N° 141880-36-6), com estrutura química ilustrada na Figura 9.

Figura 9 – Fórmula estrutural do Erionyl Vermelho A-3G

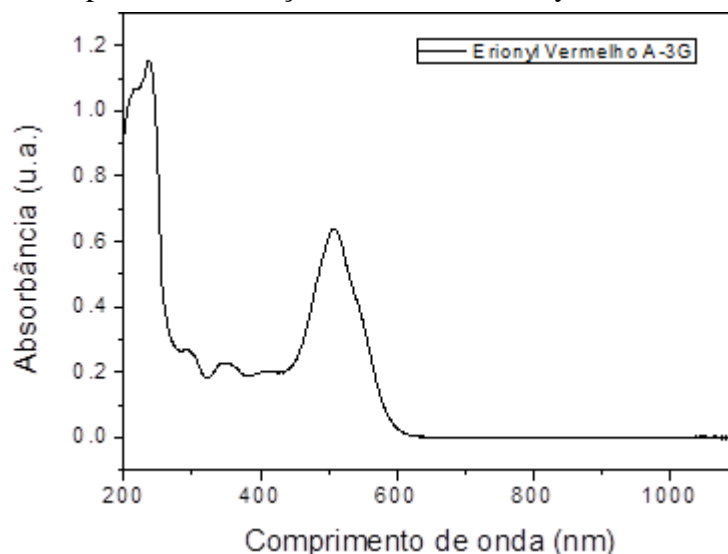


Fonte: Oliveria *et al.* (2017)

Os ensaios de adsorção foram realizados em Becker contendo 400 mL da solução contaminante em pH 2, agitado magneticamente, onde o catalisador foi disperso em quantidade equivalente a concentração de 0,55 g/L. Os ensaios de adsorção foram avaliados para as concentrações iniciais do contaminante orgânico de 10, 20 e 100 ppm. Os experimentos foram realizados ao abrigo da luz.

Para todos os ensaios experimentais envolvendo o Erionyl Vermelho A-3G, as concentrações foram quantificadas por espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de absorbância máxima (522 nm), como apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Espectro de absorção UV-Vis do Erionyl Vermelho A-3G



Capítulo 5 – Materiais e Métodos

A cinética de adsorção dos catalisadores desenvolvidos foi avaliada em função da quantidade de contaminante adsorvido por quantidade de adsorbato utilizados, Equação 3:

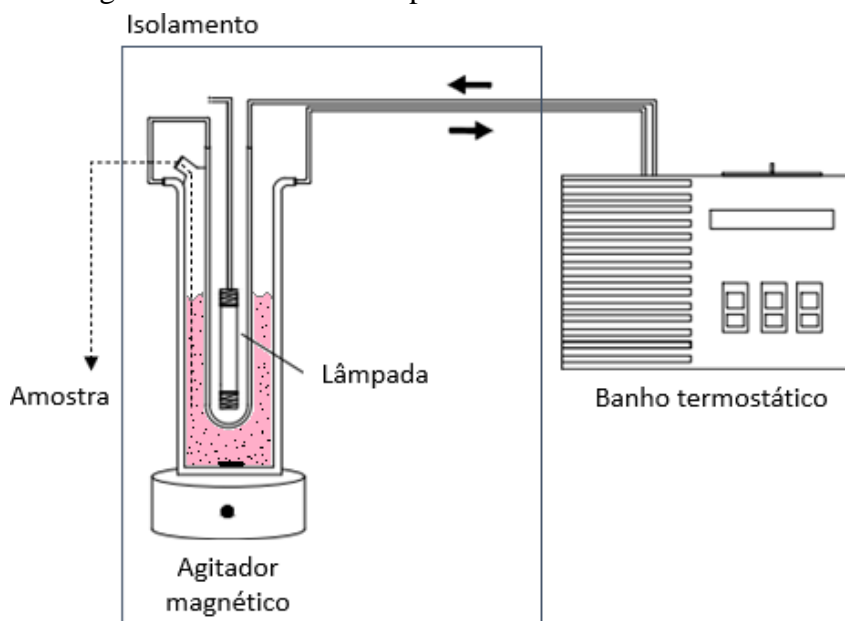
$$Q_t = \frac{(M_{cont_0} - M_{cont_t})}{M_{cat}} \quad (3)$$

Onde M_{cont_0} e M_{cont_t} são a massa de contaminante inicial e no tempo t (mg), e M_{cat} a massa de catalisador (g).

5.4 ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE

Para avaliar o potencial das nanopartículas magnéticas e semicondutores desenvolvidos, foi utilizado um sistema de bancada para os experimentos de fotocatalise. O sistema utilizado para os ensaios de fotocatalise heterogênea consistiu em um reator anular composto por uma lâmpada UVC (vapor de mercúrio, 250 W), inserida em um poço de quartzo, acoplada a um tanque de borosilicato com capacidade para 1L de volume reacional, como esquematizado na Figura 10. Tanto o poço de quartzo, quanto o tanque, tiveram suas temperaturas mantidas por um banho termostático a 20 °C. Todo o aparato foi mantido em uma caixa fechada para isolamento de fontes luminosas externas.

Figura 11 – Reator anular para os ensaios fotocatalíticos



Fonte: Adaptado de Hollanda *et al.* (2021)

Inicialmente, foi avaliada a influência do pH sobre o processo de degradação via

Capítulo 5 – Materiais e Métodos

fotocatálise heterogênea. Para isso, foi utilizado um volume reacional de 400 mL, temperatura de 20 °C, concentração do catalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ (10:90) de 0,55 g/L e concentração inicial de contaminante orgânico (Erionyl Vermelho A-3G) de 20 ppm. O processo de fotodegradação foi investigado para os valores de pH de 2, 4, 5 e 7.

A fim de avaliar o potencial fotocatalítico do compósito 90Ti, foi realizado um planejamento experimental $2^2 +$ triplicata do ponto central sobre a degradação do Erionyl Vermelho A-3G como contaminante orgânico. Os fatores independentes foram o pH inicial e a concentração de catalisador. Os resultados do planejamento experimental foram avaliados utilizando o software Statistica 10. A Tabela 6 apresenta a matriz de planejamento experimental codificada e com os valores reais.

Tabela 6 – Matriz de planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais

Ensaio	Fatores Codificados		Fatores originais	
	pH	[catalisador] (g/L)	pH	[catalisador] (g/L)
1	-1	-1	2	0,1
2	+1	-1	4	0,1
3	-1	+1	2	1,0
4	+1	+1	4	1,0
5	0	0	3	0,55
6	0	0	3	0,55
7	0	0	3	0,55

A partir de ensaios preliminares de fotocatalise heterogênea do contaminante, foi escolhida a faixa de pH ácida (2, 3 e 4) para a investigação da melhor condição (DOS SANTOS *et al.*, 2019). Com relação à concentração do catalisador, a faixa 0,1 a 1,0 g/L foi escolhida com base nas concentrações utilizadas na literatura (PARHIZKAR *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021). Os experimentos do planejamento foram realizados sob as mesmas condições reportadas para o estudo da influência do pH: volume reacional de 400 mL, temperatura de 20 °C, concentração do contaminante de 20 ppm e radiação UVC (250 W).

Os resultados dos ensaios de fotodegradação foram expressos em termos da quantidade degradada em relação à concentração inicial do contaminante, Equação 4, quantificadas por espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de absorvância máxima (522 nm):

$$\% \text{ Degradação} = \frac{[\text{Contaminante}]_t}{[\text{Contaminante}]_0} \cdot 100 \quad (4)$$

Sendo $[\text{Contaminante}]_t$ e $[\text{Contaminante}]_0$ a concentração do contaminante no tempo t e inicial, respectivamente.

Para a melhor condição do planejamento experimental, foi avaliado o processo de fotodegradação em termos de carbono orgânico total (TOC), Equação 5, a fim de investigar o processo de mineralização do contaminante.

$$\% \text{ TOC mineralizado} = 100 - \left(\frac{\text{TOC}_f}{\text{TOC}_0} \cdot 100 \right) \quad (5)$$

Onde TOC_f é a quantidade de carbono orgânico total ao final do processo de fotodegradação (120 min) e TOC_0 a quantidade no tempo zero.

Capítulo 6

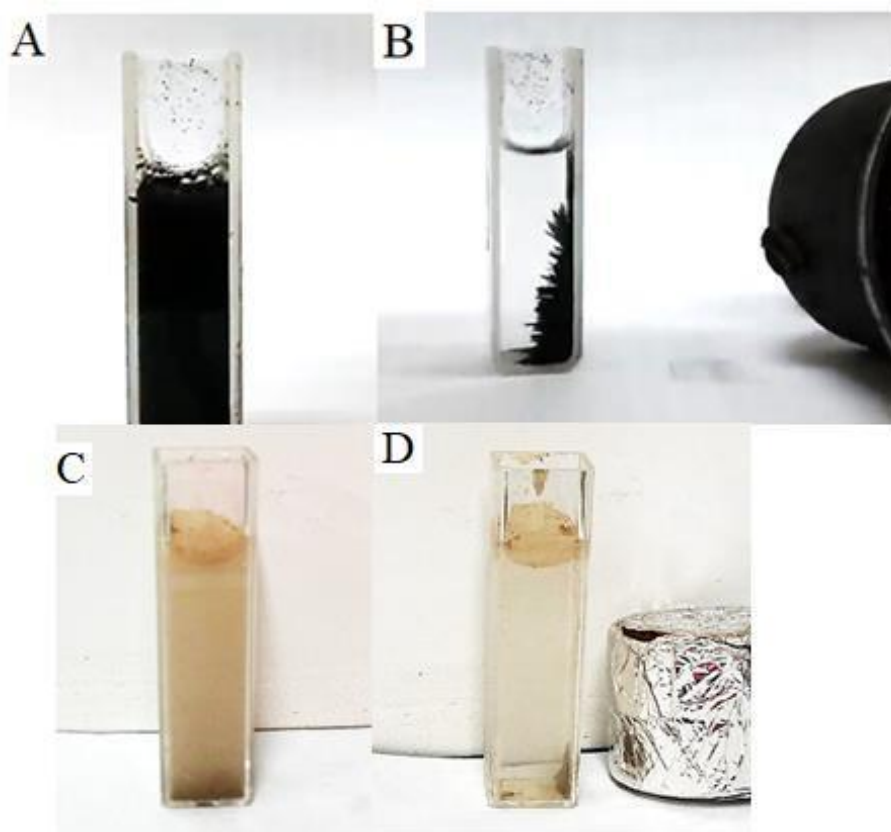
Resultados e Discussão

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 RESPOSTA MAGNÉTICA

Um dos principais interesses no desenvolvimento de novos materiais a base de óxidos de ferro, sejam como catalisadores, dispositivos eletrônicos carreadores de fármaco ou semicondutores, referem-se às suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas (BHADOURIA *et al.*, 2020). A Figura 12 apresenta o comportamento das NPMs de ferrita de cobalto sintetizadas sob a influência de um campo magnético externo.

Figura 12 – Comportamento magnético das NPMs de CoFe_2O_4 sintetizadas (a) sem e (b) com presença de ímã, compósito 90Ti (c) com e (d) sem a presença de ímã



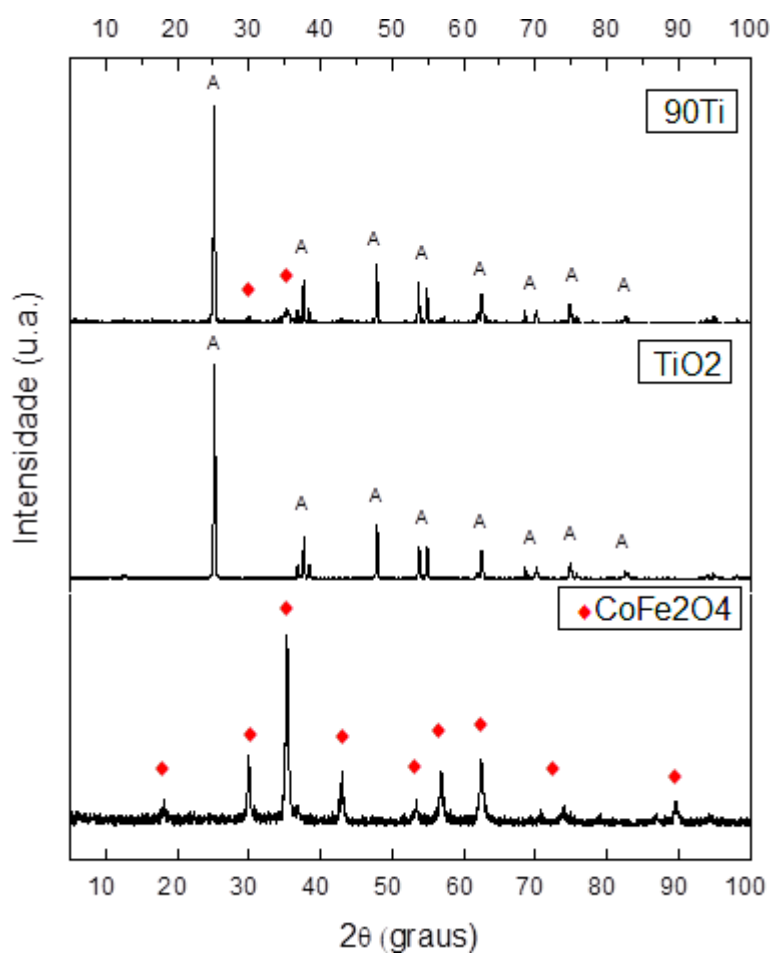
Quando em solução, as NPMs magnéticas de CoFe_2O_4 sintetizadas via método solvotérmico apresentaram capacidade de dispersão, Figura 12a. A presença de um campo magnético permitiu a separação das NPMs do meio, Figura 12b, apresentando uma conformação que segue as linhas de campo do ímã. Para o compósito 90Ti, a capacidade

de dispersão em meio aquoso (Figura 12c) e o comportamento magnético (Figura 12d) do material também foram identificados. O comportamento magnético exibido tanto pelas NPMs quanto pelas nanoestruturas, possibilita uma separação dos catalisadores do meio reacional com a ação de um ímã externo, eliminando a necessidade de etapas de filtração.

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 13 ilustra a caracterização via DRX dos materiais sintetizados.

Figura 13 – Difratomogramas das amostras sintetizadas



Por meio da Figura 13, foi possível confirmar a síntese da CoFe_2O_4 monofásica, com presença dos picos característicos em 2θ e respectivos planos de reflexão $18,17^\circ$ (111), $30,23^\circ$ (220), $35,24^\circ$ (311), $36,68^\circ$ (222), $43,28^\circ$ (400), $53,21^\circ$ (422), $56,84^\circ$ (511), $62,33^\circ$ (440), identificados pela ficha cristalográfica JCPDF 22-1086. Para o compósito 90Ti, foi confirmada a presença dos picos característicos em 2θ e respectivos planos de reflexão da fase anatase do TiO_2 : $25,22^\circ$ (101), $36,86^\circ$, $37,61^\circ$ (004), $38,81^\circ$,

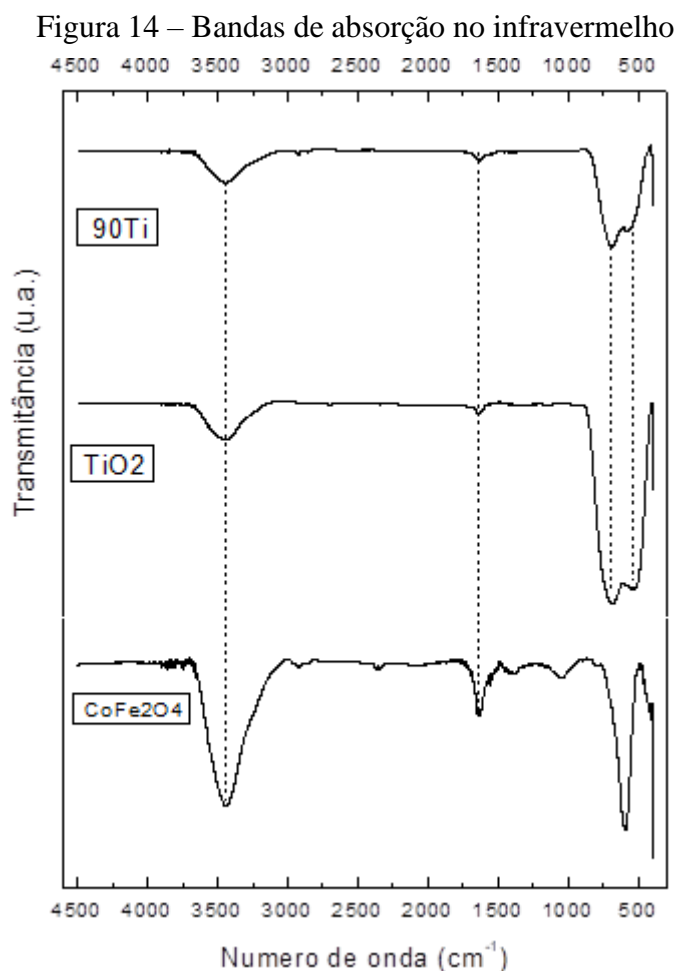
Capítulo 6 – Resultados e Discussão

47,96° (200), 53,93° (105), 54,92° (211), 62,60° (204), 68,45° (116) sendo a fase majoritária e identificada pela ficha cristalográfica JCPDS 21-1272. A segunda fase do compósito foi confirmada pelos picos em 30,23° (220) e 35,24° (311), referentes à CoFe_2O_4 . As amostras apresentaram picos bem definidos e elevada largura basal, evidenciando a cristalinidade e nanoestrutura dos materiais sintetizados.

Oliveira *et al.* (2019) observou os mesmos picos de refração para a CoFe_2O_4 sintetizada via rota solvotérmica e por Vlazan e Stoia (2018), enquanto os planos de refração para o nanocompósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ foram similares aos obtidos por Sun *et al.* (2020) via método de hidrólise-hidrotérmico e condensação por refluxo.

6.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DEFOURIER

A Figura 14 ilustra os espectros de absorção no infravermelho dos materiais sintetizados.



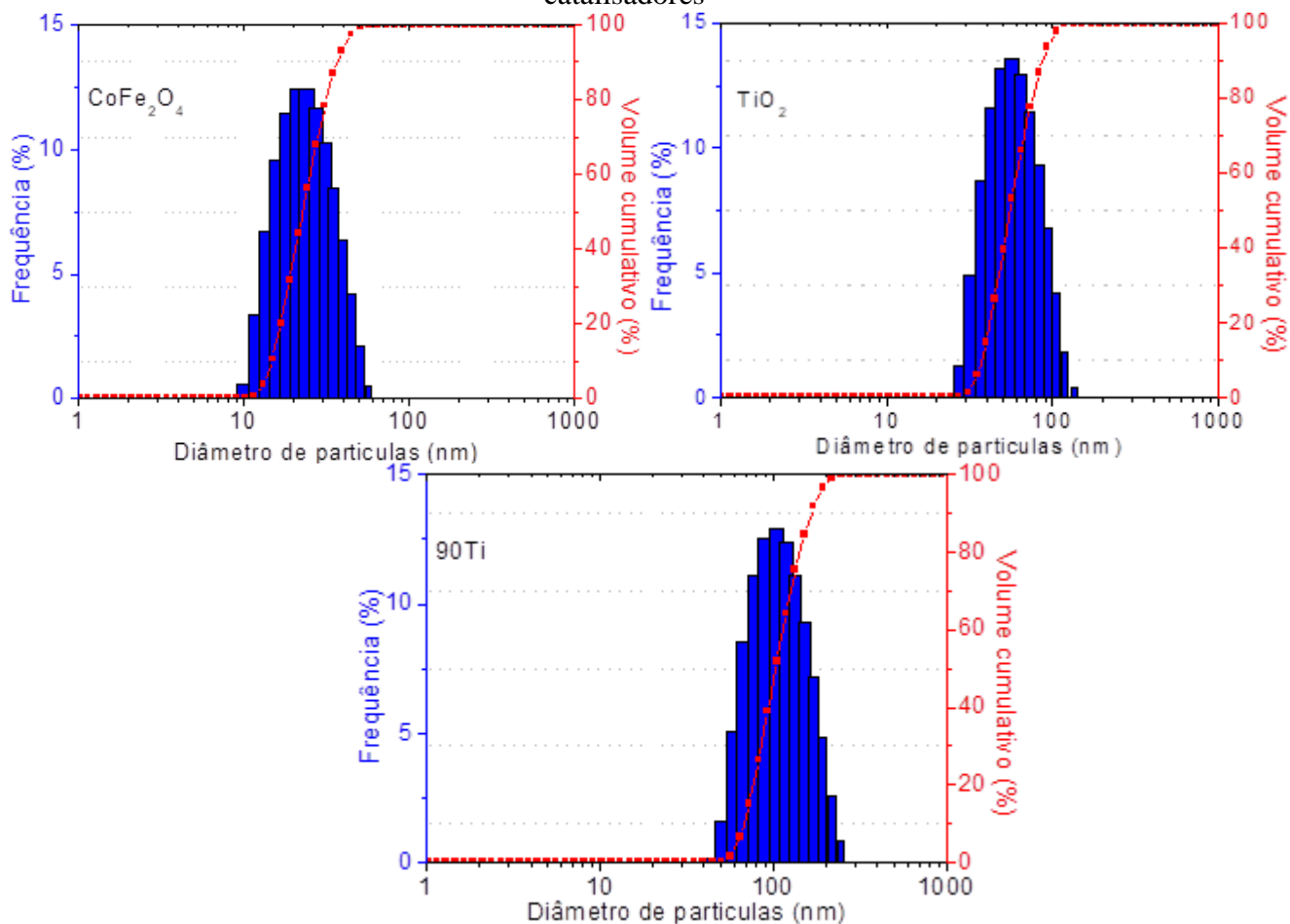
Capítulo 6 – Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR, Figura 14, apresentam para todas as amostras as bandas 3457 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo O-H, e 1633 cm^{-1} , referentes à água livre e adsorvida, respectivamente. A banda 591 cm^{-1} confirma o estiramento oxigênio-metal em sítios tetraédricos, indicando a formação dos óxidos metálicos. A presença do pico 402 cm^{-1} indica a banda da ligação Co-O em sítios tetraédricos, atribuída às nanopartículas de CoFe_2O_4 . Para o compósito, a banda característica atribuída à ligação Co-O apresenta-se sobreposta pela banda característica de absorção do Ti-O em 402 cm^{-1} (SUN *et al.*, 2020). Vlazan e Stoia (2018) reportaram resultados similares para as bandas de absorção características de nanopós de CoFe_2O_4 sintetizados via método Pechini com etilenoglicol.

6.4 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A Figura 15 apresenta os histogramas de frequência e curvas cumulativas de distribuição do tamanho de partícula para os catalisadores desenvolvidos.

Figura 15 – Histogramas e curvas de distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores



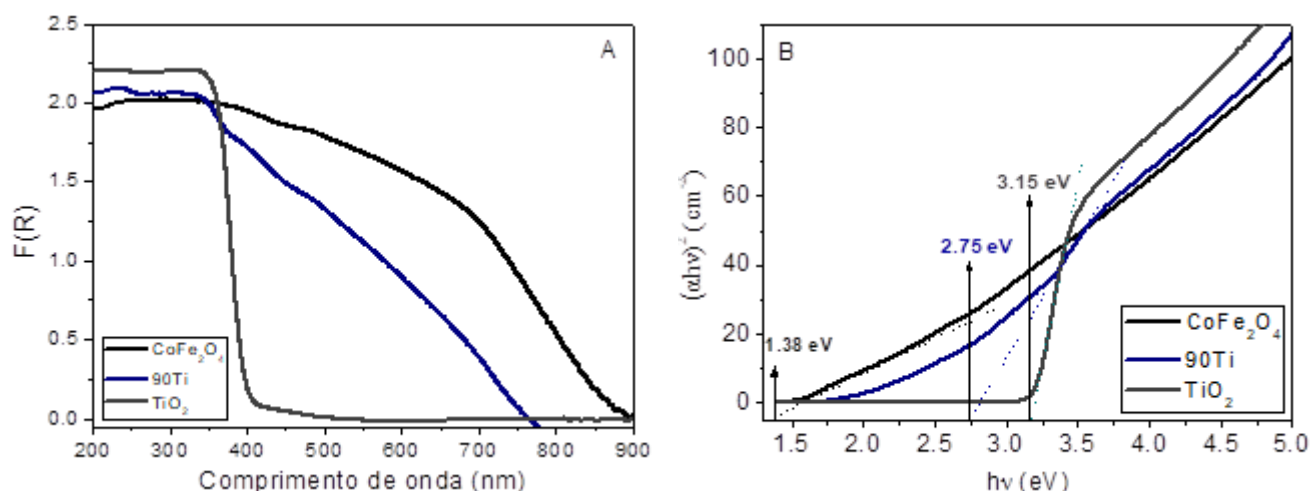
Capítulo 6 – Resultados e Discussão

De acordo com os histogramas de frequência de ocorrência das partículas, Figura 15, estes podem ser caracterizados como do tipo monomodal, com uma distribuição leptocúrtica e sutilmente assimétrica para os catalisadores sintetizados. A distribuição cumulativa do tamanho médio de partículas apresentou como índice de tendência central D50 (média) para os catalisadores os seguintes valores: 23,0 nm (CoFe_2O_4), 54,6 nm (TiO_2) e 102,7 nm (90Ti).

6.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

A Figura 16 apresenta a avaliação da composição do composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ nas proporções 10:90 (90Ti) e 50:50 (50Ti), bem como dos catalisadores puros (CoFe_2O_4 e TiO_2), e seus respectivos comportamentos ópticos.

Figura 16 – (a) Espectro de reflectância difusa e (b) gráfico de Tauc com respectivos *bandgaps* dos catalisadores em diferentes proporções mássicas



A partir do espectro de reflectância difusa plotado a partir do método de Kubelka-Munk, Figura 16a, pode-se observar uma atividade óptica característica para o TiO_2 na região do ultravioleta (200 a 380 nm), exibindo maiores absorções da radiação luminosa. O TiO_2 apresentou um limite de absorção próximo de 400 nm. A ferrita de cobalto exibiu uma atividade óptica para um vasto comprimento de onda, que abrange tanto a região UV como a visível, com um limiar de absorção próximo do comprimento de onda de 900 nm. A formação de uma heterojunção entre a CoFe_2O_4 e o TiO_2 , para ambas as proporções estudadas, favoreceu uma intensificação da absorção na região UV e estendeu a atividade

Capítulo 6 – Resultados e Discussão

óptica à região visível. Os compósitos apresentaram limites de absorção para os comprimentos de onda próximos a 900 e 775 nm, para 50Ti e 90Ti, respectivamente.

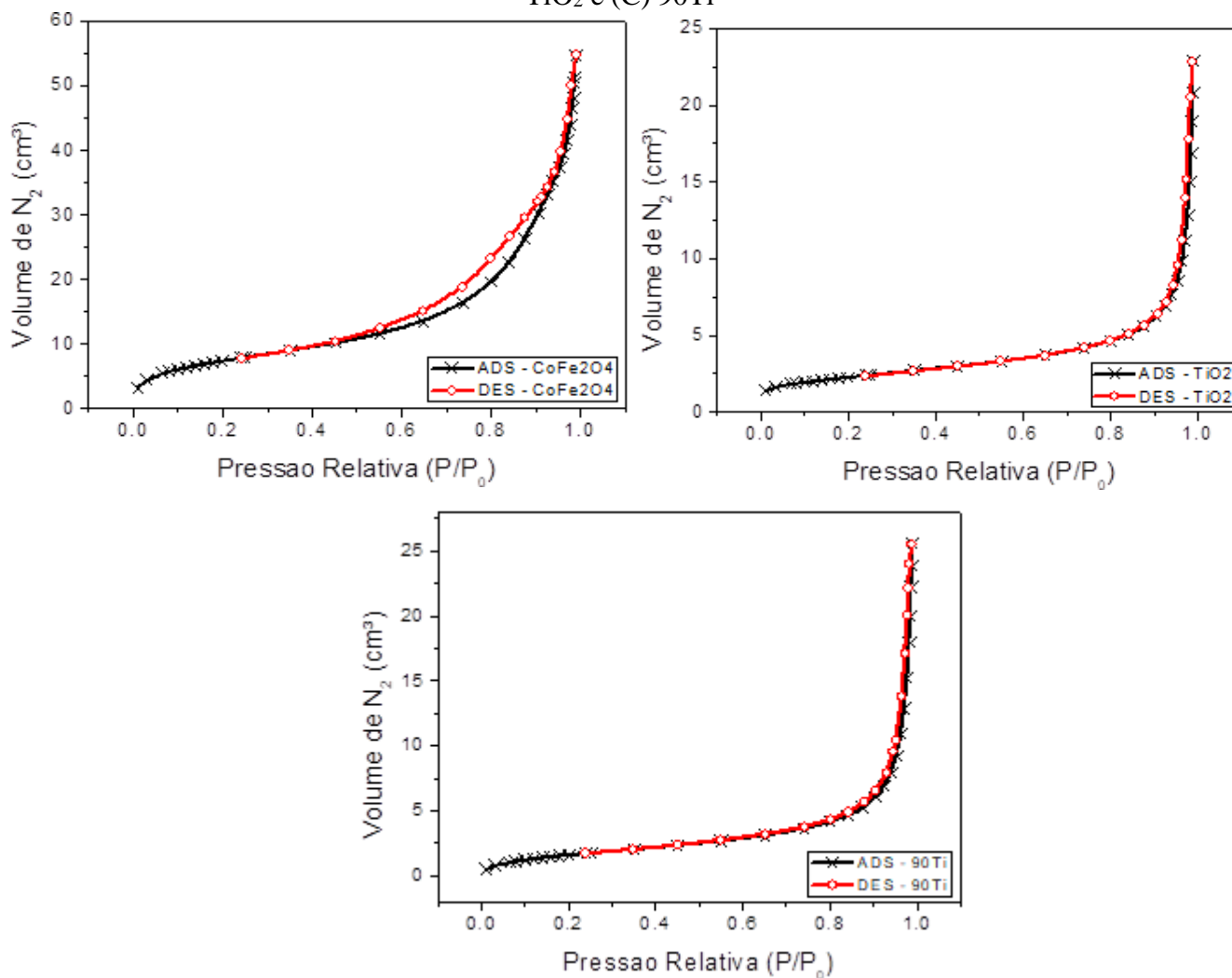
O gráfico de Tauc, Figura 16b, permitiu determinar o *band gap* óptico dos materiais a partir da tangente do ponto de inflexão. A presença da ferrita de cobalto na formação da heterojunção com o TiO₂ ocasionou em um estreitamento do *band gap* óptico, sendo o mais largodeles para o TiO₂ (3,15 eV), seguido pelo compósito 90Ti (2,75 eV), 50Ti (1,76 eV) e CoFe₂O₄ (1,38 eV). Resultado similar foi observado por Liu *et al.* (2021) ao sintetizar nanofios de CoFe₂O₄/TiO₂ (1:1), onde a adição do óxido de ferro favoreceu o estreitamento do *band gap* óptico (2,21 eV) e expandiu o limite de absorção no espectro.

A diminuição do *band gap* favorece a absorção energética do material para maiores comprimentos de onda, podendo permitir aplicações do material para a região visível do espectro eletromagnético. Além disso, a dopagem ou formação de heteroestruturas podem favorecer a separação das cargas e reduzir a capacidade de recombinação das cargas na superfície do material (KIRANKUMAR e SUMATHI, 2020).

He *et al.* (2021) reportaram um limiar de absorção para a CoFe₂O₄ em um comprimento de onda de 950 nm, e um *band gap* para o mesmo nanocatalisador de 1,3 eV, para aplicação na produção de hidrogênio por fotocatalise. Resultados similares foram observados por Hafeez *etal.* (2019), com limites de absorção e *band gaps* estimados em 388 nm e 3,20 eV, para o TiO₂, enquanto para a CoFe₂O₄, 1000 nm e 1,38 eV. Assim, as características ópticas dos materiais desenvolvidos apresentam potencial para aplicação sob radiação solar.

6.6 ANÁLISE TEXTURAL

A Figura 17 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os catalisadores estudados.

Figura 17 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (A) CoFe_2O_4 , (B) TiO_2 e (C) 90Ti

A partir da Figura 17, pode-se observar que o comportamento das isotermas de adsorção de N_2 da ferrita de cobalto e do dióxido de titânio seguem as classificações II e III, propostas inicialmente por Brunauer, Emmett e Teller (HOSTERT, 2013). Assim, os catalisadores sintetizados apresentam características de adsorção em multicamadas e de estruturas mesoporosa. As histereses ainda podem ser classificadas como do tipo H3, que indicam agregados não rígidos com partículas em forma de placas e poros em formato de fendas.

A Tabela 7 apresenta os resultados de área superficial, tamanho médio de aglomerados, volume de poros e diâmetro de poros, obtidos a partir dos ensaios de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores desenvolvidos.

Tabela 7 – Análise textural dos catalisadores sintetizados

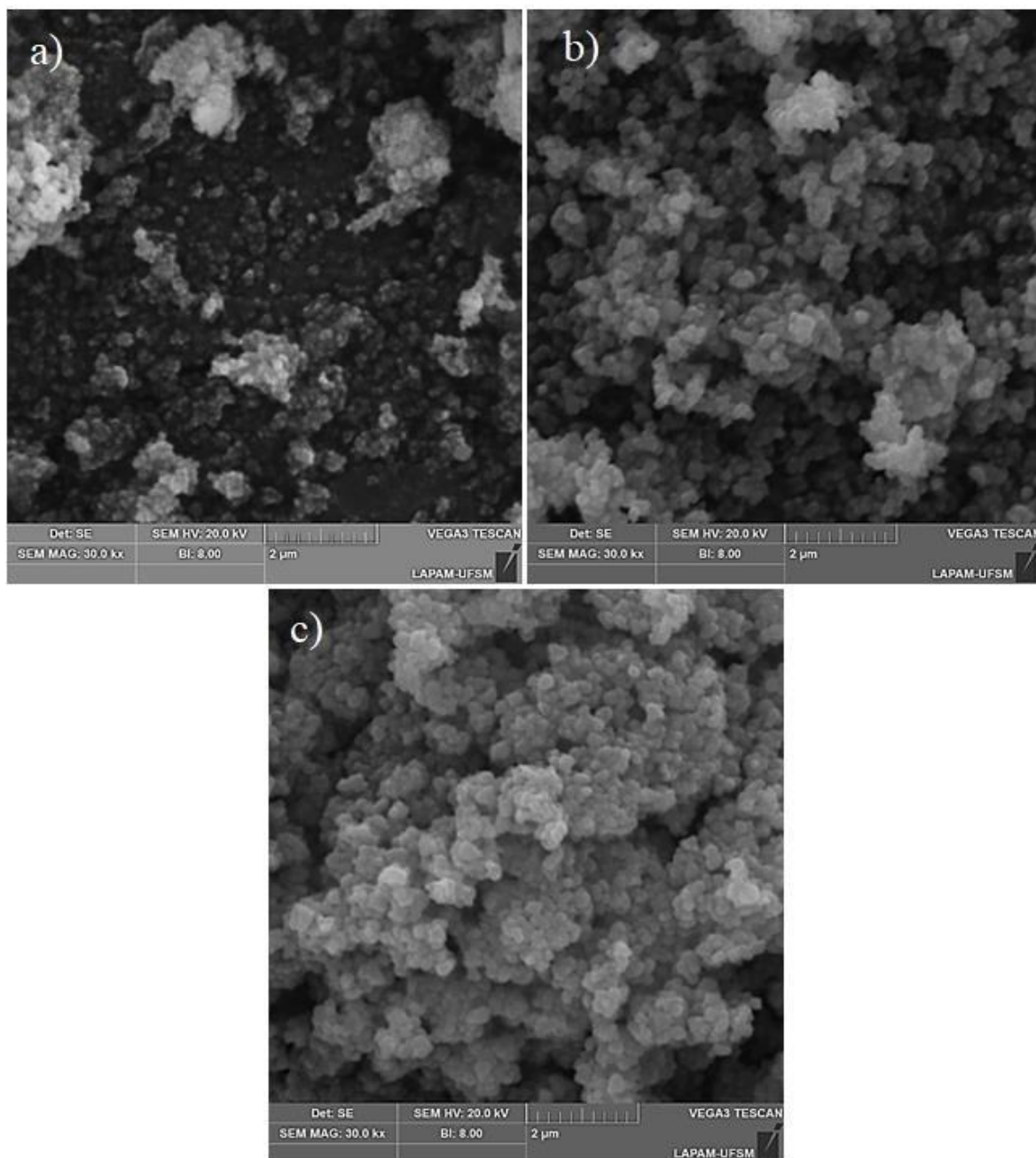
Catalisadores	S _{BET} (m ² /g)	D _{BET} (nm)	V _P (cm ³ /g)	D _P (nm)
CoFe ₂ O ₄	27,20	38,54	0,09	10,92
TiO ₂	7,99	177,53	0,03	13,05
90Ti	6,34	216,10	0,04	19,49

Os resultados da análise textural, Tabela 7, indicam a síntese das nanopartículas magnéticas de CoFe₂O₄ mesoporosa, com área superficial (27,20 m²/g) e volume de poros (0,09 cm³/g) favoráveis a aplicação como catalisador. O composto 90Ti apresentou o maior diâmetro de poros (19,49 nm) e tamanho médio de partículas (216,10 nm), o que sugere a formação de uma estrutura formada pelos aglomerados de NPMs sobre a superfície do TiO₂ (suporte). Resultados similares são reportados por Oliveira *et al.* (2020) com a CoFe₂O₄ sintetizada via método de combustão, apresentando área superficial de 34,14 m²/g, tamanho médio de partículas de 20 nm e volume de poros de 0,039 cm³/g. Para a CoFe₂O₄ sintetizada via rota hidrotérmica, Alharthi *et al.* (2021) reportam área superficial, volume de poros e raio de poros de 25,03 m²/g, 0,115 cm³/g e 8,777 nm, respectivamente.

6.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 18 apresenta as micrografias das NPMs sintetizadas, do TiO₂ e do composto 90Ti com ampliação de 30000x.

Capítulo 6 – Resultados e Discussão

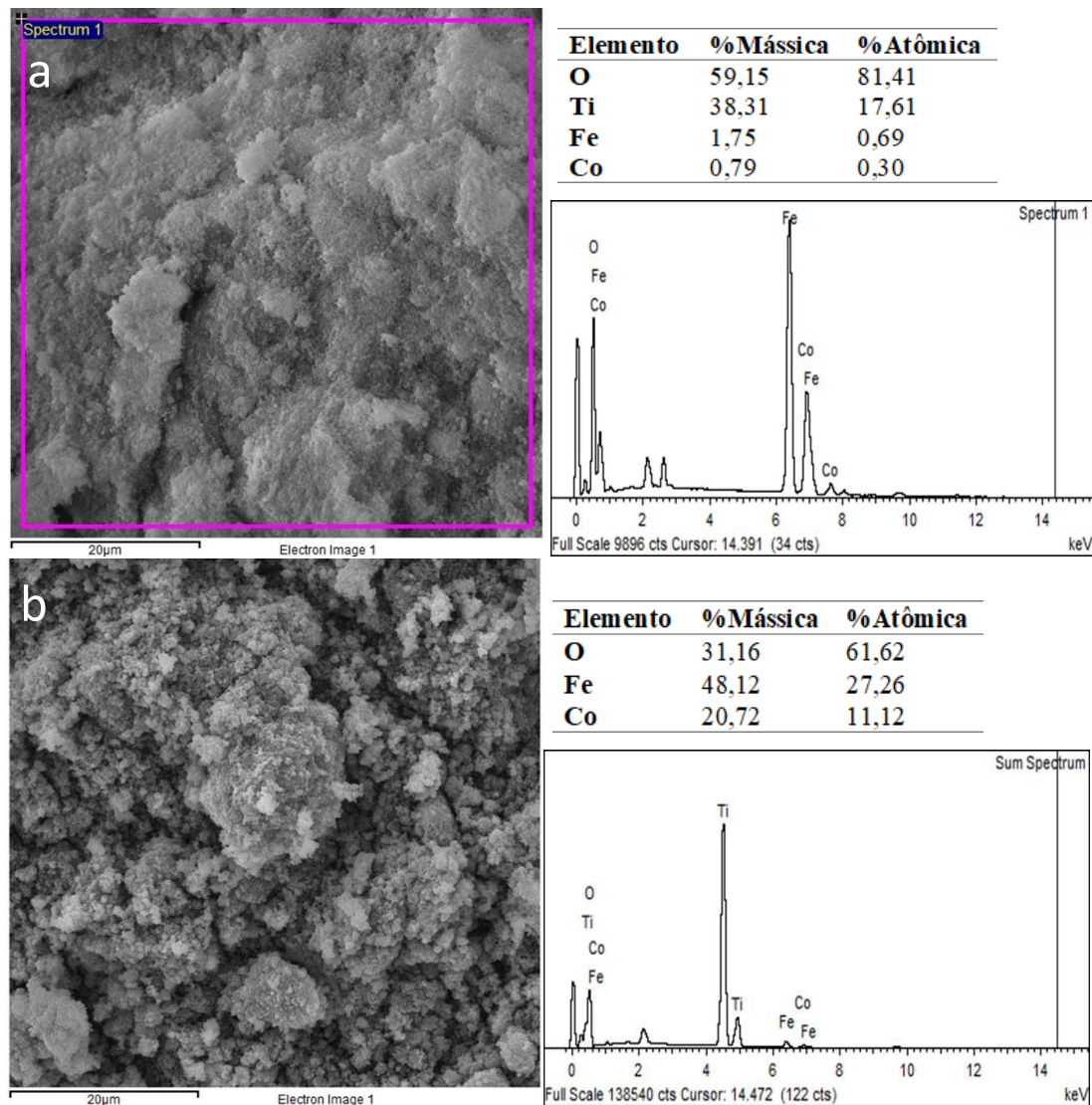
Figura 18- MEV da (a) CoFe_2O_4 , (b) TiO_2 e (c) 90Ti com ampliação de 30000x

A morfologia apresentada pela micrografia das nanopartículas de CoFe_2O_4 , Figura 18a, é caracterizada pela formação de *clusters* não uniformes e resultantes da aglomeração das nanopartículas, ocasionada pela tensão de superfície interfacial das partículas. Resultados similares são reportados por Nabi *et al.*, (2020) para a CoFe_2O_4 sintetizada via rota hidrotérmica. O dióxido de titânio, Figura 18b, apresentou formato predominante esférico com formação de *clusters*. Abraham e Drazic (2021) reportaram uma morfologia similar para o TiO_2 (anatase) sintetizado via precipitação. O compósito 90Ti, Figura 18c, apresentou uma distribuição uniforme dos *clusters* formados por uma geometria esférica.

Capítulo 6 – Resultados e Discussão

A Figura 19 apresenta os elementos identificados pela microsonda de EDS a partir das imagens obtidas pelo MEV.

Figura 19 – Composição elementar da (a) CoFe_2O_4 e (b) 90Ti por MEV-EDS



Para as NPMs de CoFe_2O_4 foi identificado o oxigênio em maior composição atômica, 61,6%, seguido do ferro (27,3%) e cobalto (11,1%), Figura 19a. A maior quantidade de oxigênio na estrutura refere-se à presença do elemento nos vértices do octaedro do cátion trivalente (Fe^{3+}) e do tetraedro do cátion bivalente (Co^{2+}), características do empacotamento da estrutura cristalina do tipo espinélio (DEEPAPRIYA *et al.*, 2019). Labchir *et al.* (2020) observaram uma composição atômica de O (61%), Fe (25%) e Co (14%) para filmes de CoFe_2O_4 sintetizados por eletrodeposição. Simbolon *et al.* (2021) observaram resultados semelhantes, apresentando uma faixa na composição

Capítulo 6 – Resultados e Discussão

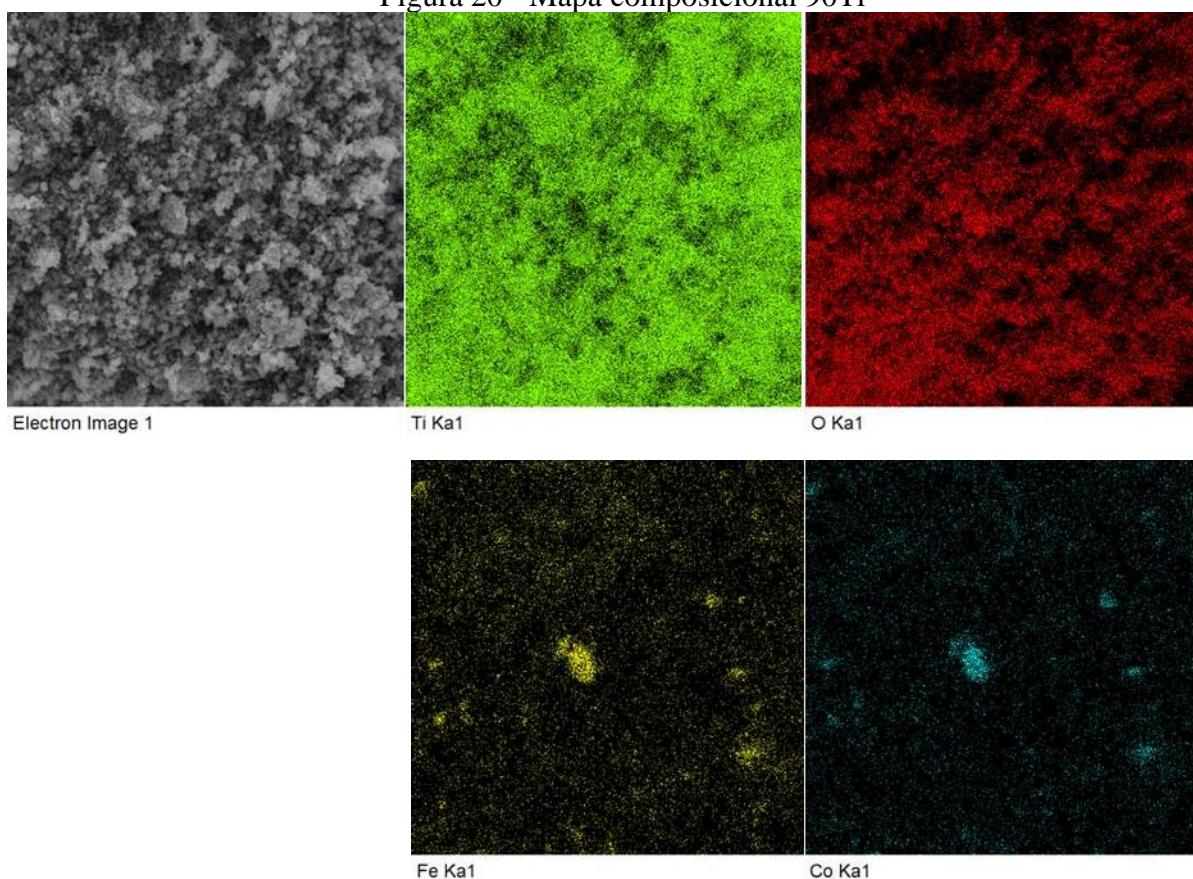
atômica da CoFe_2O_4 sintetizada via método de precipitação para o O (53-64%), Fe (25-41%) e Co (0,2-22%), em função da proporção $\text{CoCl}_2:\text{FeCl}_3$ durante a síntese.

Para o compósito 90Ti, Figura 19b, foram identificados o oxigênio (81,4%), titânio (17,6%), ferro (0,7%) e cobalto (0,3%), nas respectivas composições atômicas. O composicional de oxigênio apresentado na estrutura do compósito 90Ti sofre influência tanto do sistema cristalino tetragonal da fase anatase do TiO_2 utilizado, como da estrutura do tipo espinélio da CoFe_2O_4 formada.

O quantitativo dos elementos identificados tanto para NPMs quanto para o compósito 90Ti apresentou proximidade com o valor teórico da composição atômica dos respectivos materiais.

A Figura 20 apresenta o mapeamento por EDS da superfície do compósito 90Ti em relação à presença dos elementos Ti, O, Fe e Co.

Figura 20 - Mapa composicional 90Ti



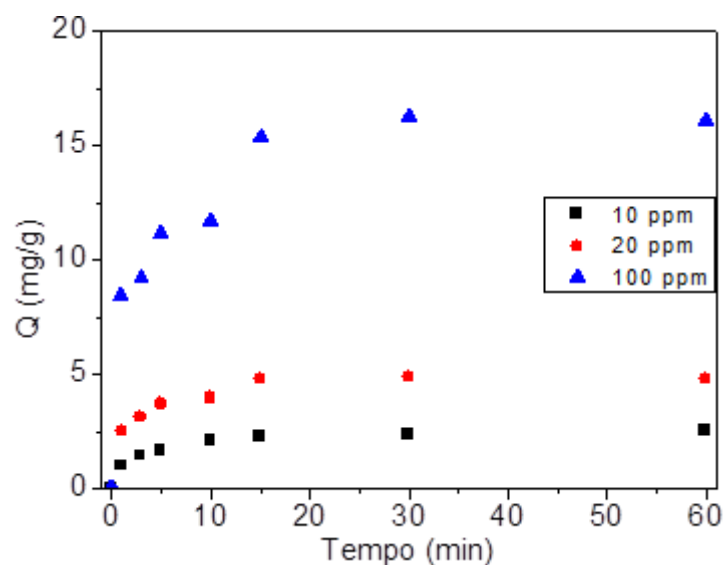
A distribuição elemental da superfície do compósito 90Ti, Figura 20, apresenta uma distribuição uniforme da presença dos elementos Ti, O, Fe e Co. A presença de pequenos agrupamentos nos mapas de Fe e Co são característicos da interação entre

nanopartículas, a fim de reduzir a sua energia superficial a partir da formação de aglomerados, com possível ocorrência durante o processo de síntese (NABI *et al.*, 2020). Os sinais de Fe e Co podem ser sobrepostos, indicando a presença da CoFe_2O_4 sobre a superfície do TiO_2 e a sua contribuição para o comportamento magnético do composto formado.

6.8 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A Figura 21 apresenta as cinéticas de adsorção em pH 2 e concentração do catalisador 90Ti de $0,55\text{ g/L}$, nas concentrações iniciais do contaminante de 10, 20 e 100 ppm

Figura 21 – Cinéticas de adsorção para diferentes concentrações iniciais do contaminante

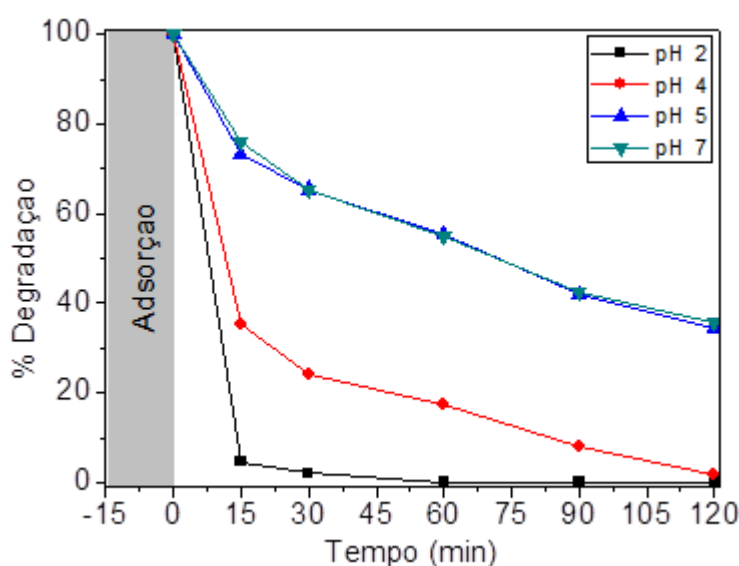


Por meio da Figura 21, observa-se que um tempo de 15 min foi suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção, considerando uma concentração inicial de contaminante de 10 e 20 ppm. Para o ensaio com 100 ppm, o equilíbrio foi atingido por volta dos 18 min de contato. Os tempos para alcançar o equilíbrio de adsorção serão necessários para os estudos de fotodegradação, representados pela etapa realizada no escuro para o equilíbrio entre adsorbato e adsorvente.

6.9 INFLUÊNCIA DO pH NA FOTOCATÁLISE

A Figura 22 apresenta o estudo exploratório da influência do pH no processo de fotocatalise do contaminante orgânico, nas condições de volume reacional de 400 mL, temperatura de 20 °C, concentração do catalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ (30:70) de 0,55 g/L e concentração inicial de contaminante orgânico (Erionyl Vermelho A-3G) de 20 ppm. O volume reacional, contendo os catalisadores, foi mantido sob agitação no escuro por 15 min, para que fosse alcançado o equilíbrio e adsorção.

Figura 22 – Efeito do pH na degradação do contaminante



A partir dos experimentos de fotodegradação em diferentes valores de pH inicial, Figura 22, pode-se observar que a degradação do contaminante ocorreu em maior intensidade para os valores de pH ácidos ($\text{pH} < 5$). O pH 2 apresentou uma degradação total do contaminante para um tempo de até 60 min, enquanto entre os valores de pH 5 e 7 não houve diferença significativa na degradação, com um máximo de 35% em 120 minutos. Por se tratar de um corante aniônico, a interação entre o erionyl vermelho A-3G e a superfície do catalisador é favorecida para pH ácidos (OLIVERIA *et al.*, 2017; DOS SANTOS *et al.*, 2019). Além disso, para valores ácidos de pH, a CoFe_2O_4 e o TiO_2 exibem superfícies carregadas positivamente, o que favorece a atração do contaminante estudado para a superfície dos catalisadores (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Dos Santos *et al.* (2019) também observaram a influência de baixos valores de pH na interação do corante aniônico indigotina com a superfície do adsorvente CoFe_2O_4 / quitosana.

6.10 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2² + 3 PONTOS CENTRAIS

A Tabela 8 apresenta os resultados de degradação do corante orgânico, obtidos para cada ensaio em 15 min, e as condições dos parâmetros independentes pH inicial e concentração de catalisador.

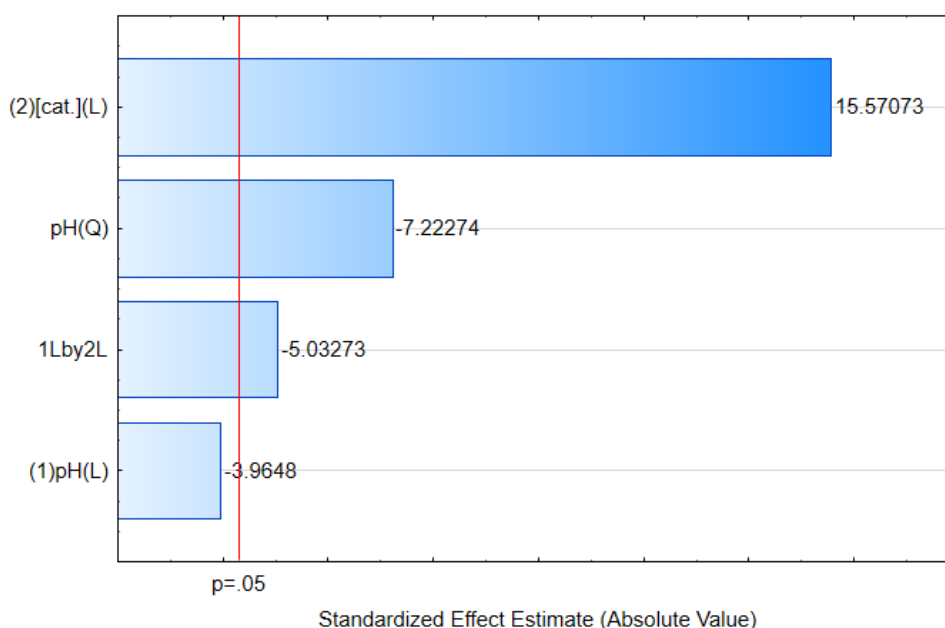
Tabela 8 – Planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais para os tempos iniciais

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
pH inicial	2	4	2	4	3	3	3
[Catalisador] (g/L)	0,1	0,1	1,0	1,0	0,55	0,55	0,55
% Degradação	25,15	28,79	95,40	64,72	76,23	70,77	69,97

Os resultados do planejamento experimental, considerando o tempo inicial de 15 min, Tabela 8, apresentou o ensaio 3 (pH inicial 2 e [cat.] 1,0 g/L) como a melhor condição (95,4% de degradação). Os ensaios com as maiores concentrações de catalisador apresentaram maiores taxas de degradação, se comparados ao efeito da variação do pH inicial.

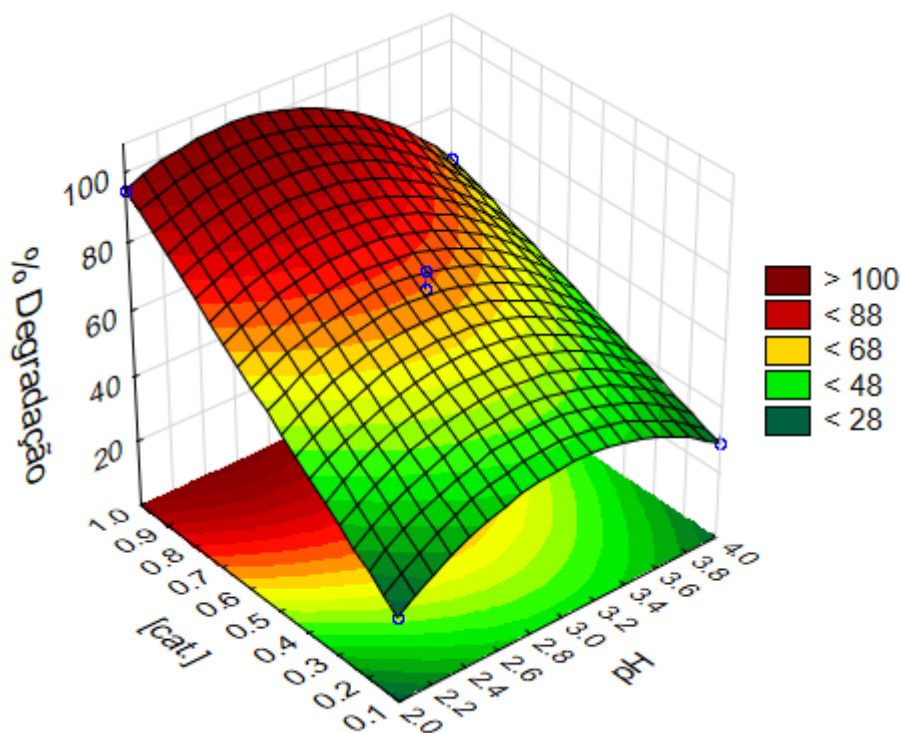
A Figura 23 apresenta a análise dos efeitos das variáveis independentes sobre a degradação do contaminante, por diagrama de Pareto e valor p com 95% de confiança.

Figura 23 – Diagrama de Pareto do planejamento experimental realizado



A Figura 23 exibe os efeitos do pH inicial e da concentração de catalisador por meio do diagrama de Pareto, onde o efeito do catalisador exerce influência linear sobre o modelo, enquanto o pH inicial exerce efeito quadrático, ambos significativos sobre a degradação do contaminante orgânico, tendo a concentração de catalisador a maior influência sobre o processo. O fator pH apresentou efeito negativo, o que significa que a degradação do contaminante é maior para menores valores de pH (ácidos). A interação linear entre ambos os fatores também apresentou efeito significativo sobre a variável resposta para os tempos iniciais.

Figura 24 – Superfície de resposta do planejamento experimental de degradação do contaminante orgânico



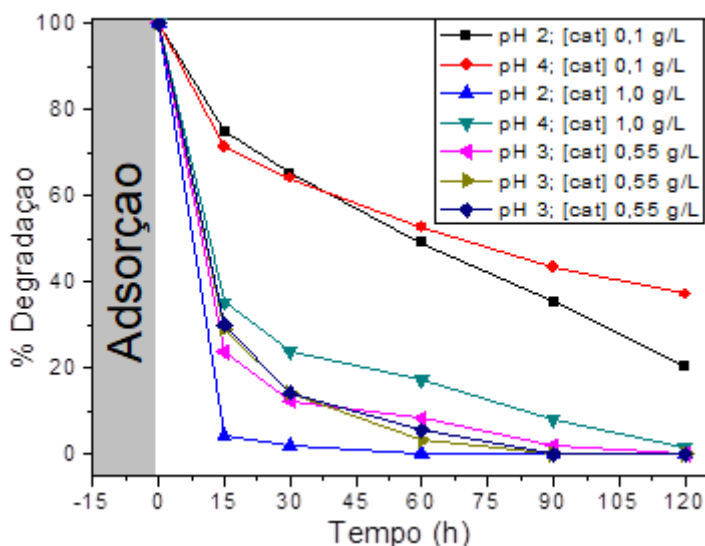
A partir da superfície de resposta, Figura 24, as melhores condições para o planejamento experimental realizado foram para o menor nível de pH inicial ($\text{pH} = 2$) e o maior nível de concentração de catalisador (1,0 g/L), resultando em 100% de degradação do contaminante. Para os pontos centrais do planejamento, a superfície de resposta e curvas de nível, também estimam uma degradação $> 98\%$. A Equação 6 apresenta o modelo obtido com nível de significância de 95% e coeficiente de correlação (R^2) de 0,994 e ajuste de dados de 0,982, sendo as variáveis pH inicial e [cat.].

Capítulo 6 – Resultados e Discussão

$$z = -140,58 + 116,19. [\text{cat.}] - 18,81. \text{pH}^2 - 19,07. \text{pH}. [\text{cat.}] \quad (6)$$

A Figura 25 apresenta a cinética de fotodegradação, nas condições do planejamento experimental, considerando um tempo reacional de 120 minutos.

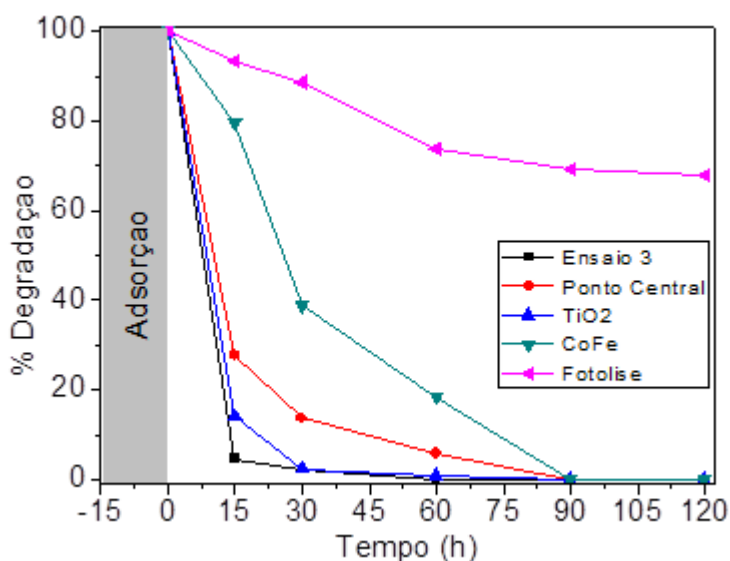
Figura 25 – Cinética do planejamento experimental para 120 min



Os perfis de degradação para os ensaios segundo a matriz de planejamento experimental, Figura 25, mostram que os ensaios com menor concentração de catalisador (0,1 g/L) obtiveram menores porcentagens de degradação do contaminante. O ensaio 3, com pH 2 e 1,0 g/L de catalisador, foi o que apresentou a maior degradação (100%), alcançado em até 60 min, além de reduzir o TOC de 23,77 para 7,28 mg C/L, mineralizando 69,4% do contaminante em 120 min. Para um tempo de 120 min, os pontos centrais também apresentaram condições que favoreceram a total degradação do contaminante, representando uma menor necessidade da manutenção da acidez do meio e de uso de catalisador no processo.

A Figura 26 exibe a comparação entre os perfis de degradação para os ensaios na melhor condição do planejamento (ensaio 3, pH = 2 e [cat.] = 1,0 g/L), no ponto central (pH = 3 e [cat.] = 0,55 g/L), e em pH 2 para o TiO_2 puro, CoFe_2O_4 e de fotólise.

Figura 26 – Comparação dos perfis de degradação do contaminante



Os perfis de degradação ilustrados na Figura 26, exibem a menor degradação para o ensaio de fotólise em meio ácido (68,4%), a ferrita de cobalto e o ensaio no ponto central alcançaram 100% da degradação do contaminante até 90 min, com o ponto central apresentando uma taxa de degradação maior que a da CoFe_2O_4 . O ensaio 3 do planejamento apresentou a melhor performance, 100% da degradação em tempos menores que 60 min, com a maior velocidade inicial de degradação, seguido do ensaio utilizando o TiO_2 como catalisador. Os perfis de degradação avaliados sugerem que a associação da CoFe_2O_4 com o TiO_2 , em uma única estrutura semicondutora, favorece um melhor aproveitamento da radiação para a atividade fotocatalítica. Revathi *et al.* (2020) reportam a influência da dopagem da CoFe_2O_4 com Ni sobre a absorção de luz e variação do *band gap* óptico, que resultou em um aumento de mais de 40%, 30% e 35% na degradação dos corantes azul de metileno, rhodamina B e cristal violeta, respectivamente.

A Tabela 9 apresenta uma comparação entre ensaios de fotocatalise heterogênea para a degradação de contaminantes orgânicos modelos (corantes), com os resultados obtidos no presente estudo.

Tabela 9 – Fotodegradação de contaminantes orgânicos

Contaminante orgânico	Catalisador	Condições	Degradação	Referência
Reactive Red 195 (9,28 ppm)	CoFe ₂ O ₄ via combustão e imobilizada em vidro	0,8 g de cat./placa petri, 25 mL de contaminante, radiação UV, 105 min e temperatura ambiente.	74%	Parhizkar <i>et al.</i> (2019)
Vermelho Congo (20 ppm)	ZnO/PALFs*	3,0 g/L de cat., 10 mL de contaminante, 300 W (UV-Vis), 300 min e 35 °C.	100%	Deebansok <i>et al.</i> (2020)
Reactive Red 141 (10 ppm)	ZnO/CdS	0,25 g/L de cat., 200 mL de contaminante, UV e Visível, 240 min, pH 3 e temperatura ambiente	90% (Visível) 100% (UV)	Senasu <i>et al.</i> (2020)
Vermelho Congo (50 ppm)	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	0,2 g/L de cat., 100 mL de contaminante, 300 W (Visível), 60 min e temperatura ambiente.	100%	Wang <i>et al.</i> , (2021)
Eryonil Vermelho A-3G (20 ppm)	CoFe ₂ O ₄ :TiO ₂	1,0 g/L de cat., 400 mL de contaminante, 250 W (UVC), 60 min, pH 2 e 20 °C.	100% 69,4% **	Neste estudo

*PALFs = *pineapple leaf fibers* (fibras da folha do abacaxi)

**Mineralização do contaminante

Capítulo 7

Conclusão

7 CONCLUSÃO

- Os catalisadores sintetizados apresentaram como fase principal a anatase (TiO_2) e a CoFe_2O_4 como segunda fase, com elevada cristalinidade e características nanoestruturais, identificadas por DRX.
- O FTIR indicou as bandas vibracionais referentes às duas fases identificadas do material, confirmando a formação de ambos os óxidos metálicos sobre a estrutura do compósito.
- A distribuição granulométrica confirmou a síntese das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 (23 nm) e a formação da nanoestrutura do compósito com dimensões de 102,7 nm.
- Os espectros de reflectância difusa confirmaram a absorção das nanoestruturas (50Ti e 70Ti) tanto para as regiões UV e visível, confirmando que a formação da heterojunção favoreceu a atividade na região do visível. Os materiais apresentaram *band gap* óptico de 3,15 eV (TiO_2), 2,75 eV (90Ti), 1,76 eV (50Ti) e 1,38 eV (CoFe_2O_4).
- A formação da nanoestrutura $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ favoreceu no aumento do volume e diâmetro de poros, se comparado ao TiO_2 , apresentando um tamanho médio dos aglomerados de 216,1 nm e área superficial de 6,34 m^2/g .
- A nanoestrutura do compósito apresentou uma distribuição uniforme, de formato esférico, das NPMs de CoFe_2O_4 sobre a estrutura do TiO_2 , observada via composição elementar por MEV acoplado a microsonda EDS.
- A nanoestrutura alcançou o equilíbrio de adsorção em 15 min (10 e 20 ppm) e em 18 min (100 ppm).
- O pH ácido do meio favoreceu uma maior degradação do contaminante em função do maior contato interfacial, uma vez que o corante aniônico estaria carregado negativamente em solução, enquanto as nanoestruturas positivamente.
- Os ensaios fotocatalíticos apresentaram efeitos significativos do pH inicial e da concentração de catalisador sobre a degradação do contaminante orgânico Erionyl Vermelho A-3G, sendo as melhores condições o pH inicial 2 e 1,0 g/L de catalisador, com degradação de 100% do contaminante em até 60 min e

Capítulo 7 – Conclusão

mineralização de 69,4% do contaminante em 120 min.

Assim, o presente trabalho apresenta o potencial das nanoestruturas $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ sintetizadas na degradação de contaminantes orgânicos, com características magnéticas e possibilidade para futuros testes no tratamento de efluentes da indústria de petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, A.; DRAZIC, G.. Structural and photocatalytic properties of hydrothermally-prepared boehmite/TiO₂ coatings. *Open Ceramics*, v. 7, 2021.

AL-GHOUTI, M. A.; AL-KAABI, M. A.; ASHFAQ, M. Y.; DA'NA, D. A.. Produced water characteristics, treatment and reuse: a review. *J. Water Process Engineering*, v. 28, p. 222-239, 2019.

ALBERO, J.; GARCÍA, H.. Photocatalytic CO₂ reduction. In: COLMENARES, J. C.; XU, Y.. *Heterogeneous photocatalysis: from fundamentals to green applications*. Springer, 2015. Cap. 1, p. 1-33.

ALIPOUR, Z.; AZARI, A.. COD removal from industrial spent caustic wastewater: a review. *J. Environmental Chemical Engineering*, v. 8, 2020.

ALLAHRESANI, A.; SANGANI, M. M.; NASSERI, M. A.; HEMMAT, K.. CoFe₂O₄@SiO₂-NH₂-CoII NPs: An effective magnetically recoverable catalyst for Biginelli reaction. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 118, 2020.

ALHARTHI, A. I.; ALOTAIBI, M. A.; DIN, I. U.; ABDEL-FATTAH, E.; BAKHT, M. A.; AL-FATESH, A. S.; ALANAZI, A. A.. Mg and Cu incorporated CoFe₂O₄ catalyst: characterization and methane cracking performance for hydrogen and nano-carbon production. *Ceramics International*, v. 47, p. 27201-27209, 2021.

ALMARAZ, N.; REGNERY, J.; VANZIN, G. F.; RILEY, S. M.; AHOOR, D. C.; CATH, T. Y.. Emergence and fate of volatile iodinated organic compounds during biological treatment of oil and gas produced water. *Science of the Total Environment*, v. 699, 2020.

ALQASSEM, B.; OTHMAN, I.; HAIJA, M. A.; BANAT, F.. Comparative catalytic activity of pure, mixed, and P-modified CoFe₂O₄ nanoparticles for water treatment at neutral pH. *Catalysis Communications*, v. 150, 2021.

ANGELIS, M.; SCHRAMM, K.. Perinatal effects of persistent organic pollutants on thyroid hormone concentration in placenta and breastmilk. *Molecular Aspects of Medicine*, 2021.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, 2020.

ALQASSEM, B.; OTHMAN, I.; HAIJA, M. A.; BANAT, F.. Comparative catalytic activity of pure, mixed and P-modified CoFe₂O₄ nanoparticles for water treatment at neutral pH. *Catalysis Communications*, v. 150, 2021.

ARENAL, C. A.; SAMPLE, B. E.. Wildlife toxicity assesment for phenol. In: WILLIAMS, M. A.; REDDY, G.; JOHNSON, M. S.. *Wildlife toxicity assesments for chemicals of military concern*. Elsevier, 2015.

BARSOUM, M. W.. *Fundamentals of Ceramics*. Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003.
BRILLAS, E.. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical

advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere*, 2020.

CHANG, S.; ZHANG, Q.; LU, Y.; WU, S.; WANG, W.. High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic CoFe₂O₄/graphene oxide adsorbents: Experimental and molecular dynamics simulation study. *Separation and Purification Technology*, 2019.

CHEN, J.; LIU, L.; HU, J.; ZHANG, Q.; GONG, L.; WEI, X.. Preparation of SnS₂/TiO₂ by a thermo-solvent ultrasonic method and its high photo-catalytic performance for decontamination under visible light. *J. Environmental Chemical Engineering*, v. 8, 2020.

CULLITY, B.D. Introduction to magnetic materials. Addison Wesley Publishing Company, 1972.

DEEBANSOK, S.; TAWEECHAI, A.; PANNAGORN, S.; PUNNAMA S.; SIWAPORN, M. S.. Sphere-like and flake-like ZnO immobilized on pineapple leaf fibers as easy-to-recover photocatalyst for the degradation of Congo Red. *J. Env. Chem. Eng.*, v. 20, 2020.

DEEPAPRIYA, S.; DEVI, S. L.; VINOSHA, P. A.; RODNEY, J. D.; RAJ, C. J.; JOSE, J. E.; DAS, S. J.. Estimating the ionicity of an inverse spinel ferrite and the cation distribution of La-doped NiFe₂O₄ nanocrystals for gas sensing properties. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, p. 682-696, 2019.

DETTE, C.; PÉREZ-OSORIO, M. A.; KLEY, C. S.; PUNKE, P.; PATRICK, C. E.; JACOBSON, P.; GIUSTINO, F.; JUNG, S. J.; KEM, K.. TiO₂ anatase with a band gap in the visible region. *Nano Lett.*, v. 14, p. 6533-6538, 2014.

DEVI, L. G.; SRINIVAS, M.. Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide- CoFe₂O₄ heteroarchitecture for high visible light photocatalytic activity: Exploration of efficiency, stability and mechanistic pathways. *J. Environmental Chemical Engineering*, 2017.

DILEEP, K.; LOUKYA, B.; PACHAURI, N.; GUPTA, A.; DATTA, R.. Probing optical band gaps at the nanoscale in NiFe₂O₄ and CoFe₂O₄ epitaxial films by high resolution electron energy loss spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, v. 116, 2014.

DOS SANTOS, J. M. N.; PEREIRA, C. R.; PINTO, L. A. A.; FRANTZ, T.; LIMA, E. C.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L.. Synthesis of a novel CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite for fast adsorption of indigotine blue dye. *Carbohydrate Polymers*, v. 217, p. 6-14, 2019.

DU, Y.; MA, W.; LIU, P.; ZOU, B.; MA, J.. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxydisulfate activation and degradation of organic pollutants. *J. Hazardous Materials*, v. 308, p. 58-66, 2016.

FERREIRA NETO, E. P.. Partículas e aerogéis nanoestruturados de SiO₂/TiO₂ e SiO₂/TiO₂-Azul da prússia para aplicação em fotocatalise heterogênea. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2018.

GHANDOOR, H. E.; ZIDAN, H. M.; KHALIL, M. M. H.; ISMAI, M. I. M.. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, p. 5734-5745, 2012.

GOLABIEWSKA, A.; KOBYLAŃSKI, M. P.; ZALESKA-MEDYŃSKA, A.. Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis. In: ZALESKA-MEDYŃSKA, A.. Metal oxide-based photocatalysis: Fundamentals and prospects for application. Elsevier, 2018. Cap. 2, p. 3-49.

GUO, Q.; ZHOU, C.; MA, Z.; REN, Z.; FAN, H.; YANG, X.. Fundamental processes in surface photocatalysis on TiO₂. In: COLMENARES, J. C.; XU, Y.. Heterogeneous photocatalysis: from fundamentals to green applications. Springer, 2015. Cap. 11, p. 361-407.

HAFEEZ, H. Y.; LAKHERA, S. K.; NARAYANAN, N.; HARISH, S.; HAYAKAWA, Y.; LEE, B.; NEPPOLIAN, B.. Environmentally sustainable synthesis of a CoFe₂O₄-TiO₂/rGO ternary photocatalyst: a highly efficient and stable photocatalyst for high production of hydrogen (solar fuel). ACS Omega, v. 4, p. 880-891, 2019.

HOLLANDA, L. R.; SANTOS, S. B. F.; FAUSTINO, J. G. A. A.; DOTTO, G. L.; FOLETTTO, E. L.; CHIAVONE-FILHO, O.. Oil field-produced water treatment: characterization, photochemical systems, and combined processes. Environmental Science and Pollution Research, v. 28, p. 52744-52763, 2021.

HOLINSWORTH, B. S.; MAZUMDAR, D.; SIMS, H.; SUN, Q. C.; YURTISIGI, M. K.; SARKER, S. K.; GUPTA, A.; BUTLER, W. H.; MUSFELDT, J. L.. Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites: CoFe₂O₄ vs NiFe₂O₄. Appl. Phys. Lett, v. 103, p. 99-103, 2013.

HU, L.; YU, J.; LUO, H.; WANG, H.; XU, P.; ZHANG, Y.. Simultaneous recovery of ammonium, potassium and magnesium from produced water by struvite precipitation. Chemical Engineering Journal, v. 382, 2020.

IRANI, M.; RAD, L. R.; POURAHMAD, H.; HARIRIAN, I.. Optimization of the combined adsorption/photo-Fenton method for the simultaneous removal of phenol and paracetamol in a binary system. Microporous and Mesoporous Materials, v. 206, 2015.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S.. State of the art of produced water treatment. Chemosphere, v. 192, p. 186-208, 2018.

KABYL, A.; YANG, M.; ABBASSI, R.; LI, S.. A risk-based approach to produced water management in offshore oil and gas operations. Process Safety and Environmental Protection, v. 139, n. 1, p. 341-361, 2020

KAUR, G.; MANDAL, A. K.; NIHLANI, M. C.; LAL, B.. Control of sulfidogenic bacteria in produced water from the Kathloni oilfield in northeast India. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 63, p. 151-155, 2009.

KHAN, N. A.; ENGLE, M.; DUNGAN, B.; HOLGUIN, F. O.; XU, P.; CARROLL, K. C.. Volatile-organic molecular characterization of shale-oil produced water from the Permian Basin. Chemosphere, v. 148, p. 126-136, 2016.

KHAN, A. A.; TAHIR, M.. Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO₂ reduction to renewable fuels. J. CO₂ Utilization, v. 29, p. 205-239, 2019.

KIRANKUMAR, V. S.; SUMATHI, S.. A review on photodegradation of organic pollutants using spinel oxide. *Materials Today Chemistry*, v. 18, 2020.

LABCHIR, N.; HANNOUR, A.; HSSI, A. A.; VINCENT, D.; ABOUABASSI, K.; IHLAL, A.; SAJIEDDINE, M.. Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ thin films for solar absorber application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 111, 2020.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G.. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *J. Physics: Condensed Matter*, v. 24, 2012.

LI, M.; LI, W.; WEN, D.; BOLTON, J.R.; BLATCHLEY, E.R.; QIANG, Z.. Micropollutant Degradation by the UV/H₂O₂ Process: Kinetic Comparison among Various Radiation Sources. *Environmental Science and Technology*, v. 53, p. 5241–5248, 2019.

LIU, Z.; WANG, N.; MA, L.; LIU, Y.; LIU, W.; LI, J.; WANG, J.; LIU, Q.. Elaboration and photocatalytic properties of CoFe₂O₄/TiO₂ composite nanowires with the side-by-side structure. *Materials Research Bulletin*, v. 141, 2021.

MARTINEZ-BOUBETA, C.; SIMEONIDIS, K.. Magnetic nanoparticles for water purification. In: THOMAS, S.; PASQUINI, D.; GOPAKUMAR, D. A.. *Nanoscale materials in water purification*. Elsevier, 2019.

MMELESI, O. K.; MASSUNGA, N.; KUVAREGA, A.; NKAMBULE, T. T.; MAMBA, B. B.; KEFENI, K. K.. Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020.

MOTA, A. L. N. Desenvolvimento de um Sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. Tese de Doutorado. Programa de Pós graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

NABI, G.; RAZA, W.; KAMRAN, M. A.; ALHARBI, T.; RAFIQUE, M.; TAHIR, M. B.; HUSSAIN, S.; KHALID, N. R.; UL-AAIN, Q.; MALIK, N.; AHMED, R. S.; CAO, C. B.. Role of cerium-doping in CoFe₂O₄ electrodes for high performance supercapacitors. *J. Energy Storage*, v. 29, 2020.

NEMATOLLAHI, R.; GHOTBI, C.; KHORASHEH, F.; LARIMI, A.. Ni-Bi co-doped TiO₂ as highly visible light response nano-photocatalyst for CO₂ photo-reduction in a batch photo-reactor. *J. CO₂ utilization*, v. 41, 2020.

OLIVEIRA, C. P. M.; VIANA, M. M.; AMARAL, M. C. S.. Coupling photocatalytic degradation using a green TiO₂ catalyst to membrane bioreactor for petroleum refinery wastewater reclamation. *Journal of Water Process Engineering*, v. 34, n. 1, p. 93-101, 2020.

OLIVEIRA J S, HALMENSCHLAGER F C, JAHN S L, FOLETTTO E L, Síntese de CoFe₂O₄ sobre suportes MgAl₂O₄ e ZSM-5 para uso na degradação de poluente orgânico pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob irradiação visível e solar. *Rev. Matéria*, v. 24, 2019.

OLIVEIRA, P. L.; LIMA, N. S.; COSTA, A. C. F. M.; CAVALCANTI, E. B.; CONRADO, L. S.. Obtaining TiO₂: CoFe₂O₄ nanocatalyst by Pechini method for diuron degradation and mineralization. *Ceramics International*, v. 46, p. 9421-9435, 2020.

OLIVERIA, F. R.; OLIVEIRA, D. A. J.; STEFFENS, F.; NASCIMENTO, J. H. O.; SILVA, K. K. O. S.; SOUTO, A. P.. Dyeing of cotton and polyester blended fabric previously cationized with synthetic and natural polyelectrolytes. *Procedia Engineering*, v. 200, p. 309-316, 2017.

OSSAI I. C.; AHMED A.; HASSAN A.; HAMID F. S.. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review. *Environmental Technology & Innovation*, 2020.

OZGUN, H.; ERSAHIN, M. E.; ERDEM, S.; ATAY, B.; SAYILI, S.; EREN, E.; HOSHAN, P.; ATAY, D.; ALTINBAS, M.; KINACI, C.. Comparative Evaluation for Characterization of Produced Water Generated from Oil, Gas, and Oil-Gas Production Fields. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 41, p. 1175-1182, 2013.

PARHIZKAR, J.; HABIBI, M. H.; MOSAVIAN, S. Y.. Synthesis and characterization of nano CoFe_2O_4 prepared by sol-gel auto-combustion with ultrasonic irradiation and evaluation of photocatalytic removal and degradation kinetic of reactive red 195. *Silicon*, v. 11, p. 1119-1129, 2019.

RANGARAJU, R. R.; PANDAY, A.; RAJA, K.S.; MISRA, M.. Nanostructured anodic iron oxide film as photoanode for water oxidation. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, v. 42, 2009.

RAD, L. R.; IRANI, M.; DIVSAR, F.; POURAHMAD, H.; SAYYAFAN, M. S.; HARIRIAN, I.. Simultaneous degradation of phenol and paracetamol during photo-Fenton process: During and optimization. *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015a.

RAD, L. R.; HARIRIAN, I.; DIVSAR, F.. Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: single and binary systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015b.

REED, J. S.. *Principles of ceramics processing*. New York: John Wiley & Sons, 1996.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y.-S.. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?. *Coordination Chemistry Review*, 2016.

REVATHI, J.; ABEL, M. J.; ARCHANA, V.; SUMITHRA, T.; THIRUNEELAKANDAN, R.; PRINCE, J. J.. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 and Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles by chemical co-precipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight. *Physica B*, v. 587, 2020.

RUEDA-MARQUEZ, J. J.; LEVCHUK, I.; IBANEZ, P. F.; SILLANPAA, M.. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *J. Cleaner production*, v. 254, 2020.

RUTHVEN, D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. 1st ed., Ed. Wiley, US, 1984.

SAVLIWALA, S.; CHIU-LAM, A.; UNNI, M.; RIVERA-RODRIGUEZ, A.; FULLER, E.; SEN, K.; THREADCRAFT, M.; RINALDI, C.. Magnetic nanoparticles. In: CHUNG, E. J.; LEON, L.; RINALDI, C.. *Nanoparticles for biomedical applications*. Elsevier, 2020.

SENASU, T.; CHANKHANITTHA, T.; HEMAVIBOOL, K.; NANAN, S.. Visible-light-responsive photocatalyst based on ZnO/CdS nanocomposite for photodegradation of reactive red azo dye and ofloxacin antibiotic. *Mat. Sci. in Semiconductor Processing*, 2020.

SHARIFIANJAZI, F.; MORADI, M.; PARVIN, N.; NEMATI, A.; RAD, A. J.; SHEYSI, N.; ABOUCHENARI, A.; MOHAMMADI, A.; KARBASI, S.; ALMADI, Z.; ESMAEILKHANIAN, A.; IRANI, M.; PAKSERESHT, A.; SAHMANI, S.; ASL, M. S.. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: A review. *Ceramics International*, v. 46, p. 18391-18412, 2020.

SHI, B.; WAN, J.; LIU, C.; YU, X.; MA, F.. Synthesis of CoFe₂O₄/MCM-41/TiO₂ composite microspheres and its performance in degradation of pheno. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015.

SIMBOLON, T. R.; SINUHAJI, P.; HAMID, M.; SEMBIRING, T.; RIANNA, M.; GINTING, M.. Influences of Co composition in CoFe₂O₄ on microstructures, thermal, and magnetic properties. *Case studies in thermal engineering*, v. 21, 2021.

SRIVASTAVA, R.; YADAY, B. C.. Nanostructured ZnFe₂O₄ thick films as room temperature liquefied petroleum gas sensor. *J. Exp. Nanosci.*, v. 10, p. 703-717, 2016.

SU, R.; BESENBACHER, F.; HUTCHINGS, G.. Alternative materials to TiO₂. In: COLMENARES, J. C.; XU, Y.. *Heterogeneous photocatalysis: from fundamentals to green applications*. Springer, 2015. Cap. 4, p. 109-151.

SUAREZ, C. M.; HERNANDEZ, S.; RUSSO, N.. BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: a short review. *App. Catalysis A*, v. 504, p. 158-170, 2015.

SUN Q, WU S, LI K, HAN B, CHEN Y, PANG B, YU L, DONG L, The favourable synergistic operation of photocatalysis and catalytic oxygen reduction reaction by a novel heterogeneous CoFe₂O₄-TiO₂ nanocomposite. *App. Surf. Sci.*, v. 516, 2020

TALUKDAR, S.; SAHA, P.; CHAKRABORTY, I.; MANDAL, K.. Surface functionalized CoFe₂O₄ nano-hollowspheres: Novel properties. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, v. 513, 2020.

VAIANO, V.; SANNINO, D.; SACCO, O.. The use of nanocatalysts (and nanoparticles) for water and wastewater treatment by means of advanced oxidation processes. In: AMRANE, A.; RAJENDRAN, S.; NGUYEN, T. A.; ASSADI, A. A.; SHAROBA, A. M.. *Nanotechnology in the beverage industry*, Elsevier, 2020

Veil, J. A., 2020. U. S. Produced Water Volumes and Management Practices in 2017. Prepared for the Ground Water Research and Education Formation. http://www.veilenvironmental.com/publications/pw/pw_report_2017_final.pdf. Acessado em 10 maio 2021.

VLAZAN P, STOIA M, Structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanopowders, prepared using a modified Pechini method. *Ceram. Internt*, v. 44, p. 530-536, 2018.

WANG, J.; WANG, G.; CHENG, B.; YU, J.; FAN, J.. Sulfur-doped g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme

heterojunction photocatalyst for congo red photodegradation. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 42, p. 56-68, 2021.

YANG, Y.; CHENG, F.. Visible light illuminated high-performance WO₃-TiO₂-BiVO₄ nanocomposite photoanodes capable of energy self-storage for photo-induced cathodic protection. *Corrosion Science*, 2019.

ZHANG, M.; CHEN, T.; WANG, Y.. Insights into TiO₂ polymorphs: highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph-dependent properties. *RSC Advances*, v. 7, p. 52755-52761, 2017.