



Encontro Técnico
AESABESP

31º Congresso Nacional
de Saneamento e
Meio Ambiente

ETC31-00094
APLICAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE
CATALISADOR CORE-SHELL
MAGNÉTICO NO PROCESSO DE
REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
SELÊNIO

Maria Eduarda K. Fuziki (*mariafuziki@alunos.utfpr.edu.br.*)

Daniele Toniolo Dias

Rodrigo Brackmann

Giane Golçalves Lenzi

**Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus
Ponta Grossa - PR**

SUMÁRIO

- INTRODUÇÃO
- OBJETIVOS
- METODOLOGIA
- RESULTADOS
- ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS
- CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES
- REFERÊNCIAS

INTRODUÇÃO

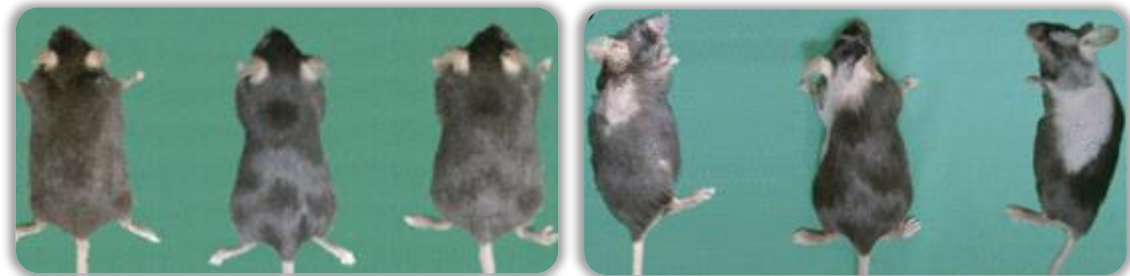
- O **selênio (Se)** é um elemento fundamental para os organismos vivos em **quantidades mínimas**, mas que pode ser **prejudicial** se ingerido em **excesso**.

Figura 1 – Escoliose em peixes causada por excesso de Se.¹



Fonte: Lemly, 2018.¹

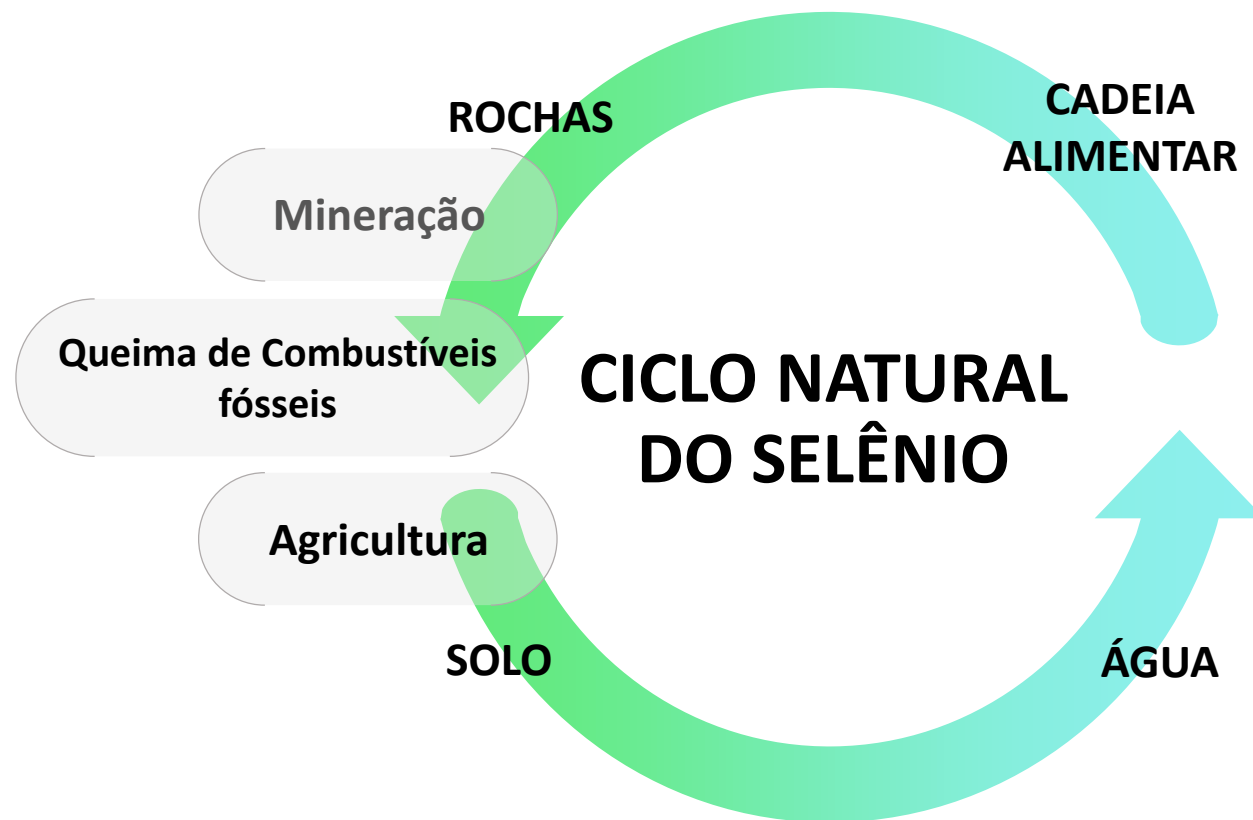
Figura 2 –Efeito do selênio na pelagem de roedores. Animais com dieta adequada de Se (esquerda) e excessiva (direita).²



Fonte: Hwang et al., 2011.²

- Selenose: intoxicação crônica por selênio.
 - Queda de unhas e cabelos, fadiga, irritação e problemas no sistema nervoso.³

INTRODUÇÃO



**AUMENTO DA
CONCENTRAÇÃO DE
SELÊNIO NO SOLO E NA
ÁGUA**

Bioacumulação
Prejuízos à vida
aquática e humana

INTRODUÇÃO

Necessidade de técnicas para remoção de selênio da água



FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

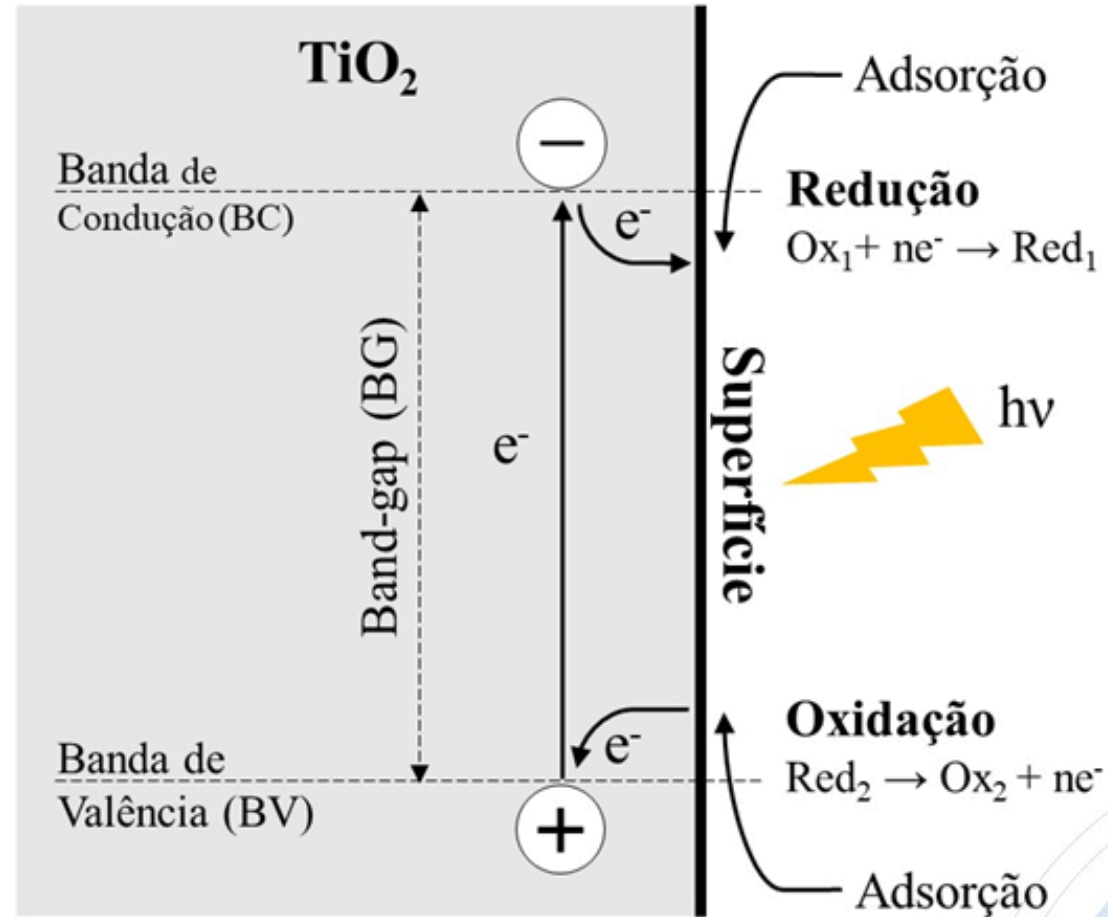


Figura 3 – Esquema representativo da Fotocatálise

INTRODUÇÃO

- Fotocatálise do Selênio
 - $\text{Se(VI)} \rightarrow \text{Se(IV)} \rightarrow \text{Se(0)}$
 - pH ácido, adição de ácido fórmico e uso de TiO_2 (em suspensão).
- Fotocatalisadores magnéticos.



OBJETIVOS

Aplicar fotocatalisador magnético ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$) à fotorredução do Se(IV) , com a finalidade de remover esse contaminante da água, bem como avaliar a possibilidade de reutilização do fotocatalisador.

1) Síntese e caracterização de fotocatalisadores magnéticos –núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) recoberta com TiO_2 .

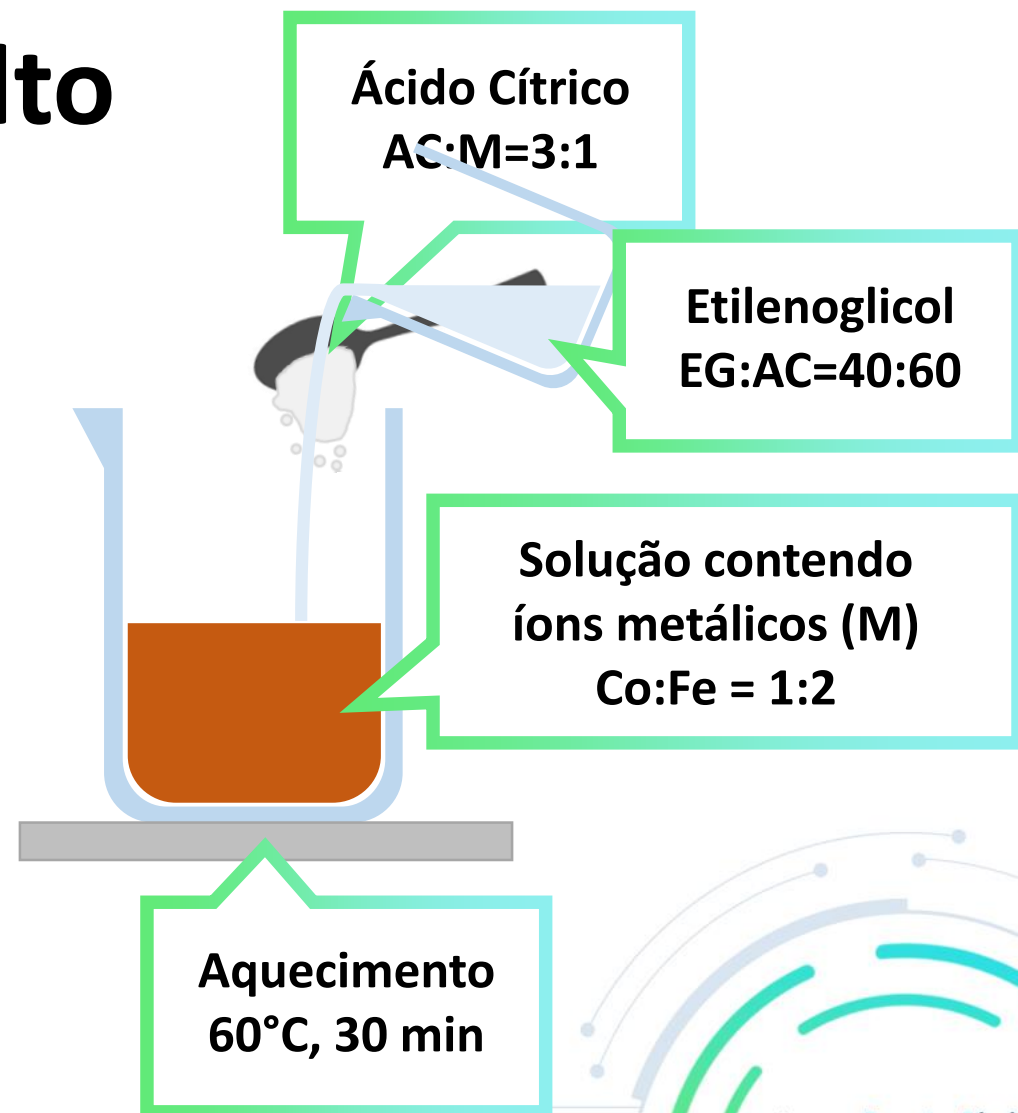
OBJETIVOS

- 2) Aplicação dos fotocatalisadores sintetizados em testes de adsorção e fotocatalise do Se(IV).
- 3) Análise dos resultados por meio de uma metodologia de planejamento experimental.
- 4) Realização de testes de reuso do fotocatalisador.

METODOLOGIA

Síntese da Ferrita de Cobalto

- Método de Pechini (adaptado de Gharagozlou, 2009⁷)
 - Solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
 - Adição de ácido cítrico (AC);
 - Aquecimento a 60°C por 30 min;
 - Adição de etilenoglicol (EG);

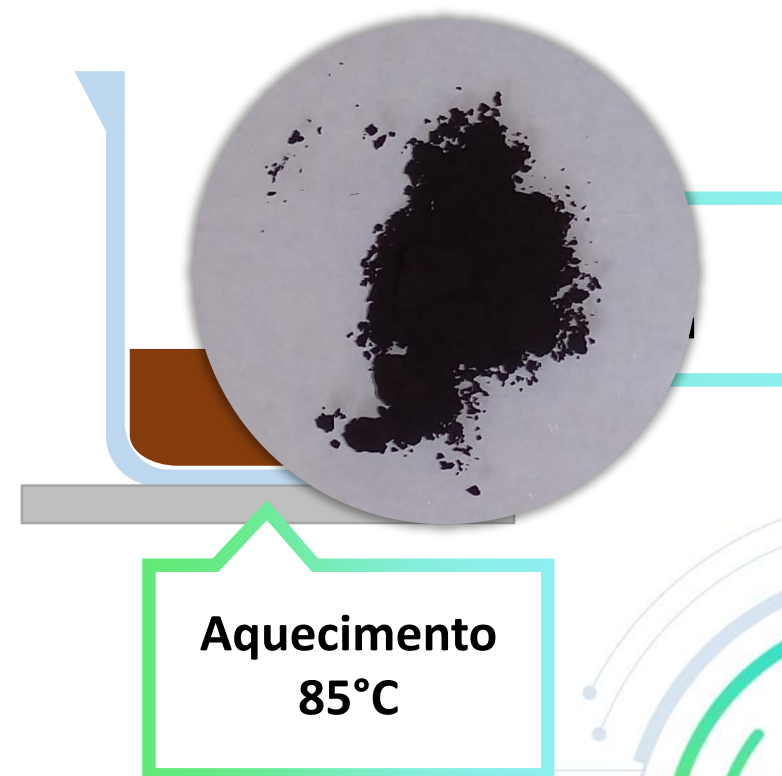


METODOLOGIA

Síntese da Ferrita de Cobalto

- Método de Pechini (adaptado de Gharagozlou, 2009⁷)
 - Solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
 - Adição de ácido cítrico (AC);
 - Aquecimento a 60°C por 30 min;
 - Adição de etilenoglicol (EG);
 - Aquecimento a 85°C até a formação da resina;
 - Calcinação da resina (400°C por 5h);
 - Material foi triturado e armazenado.

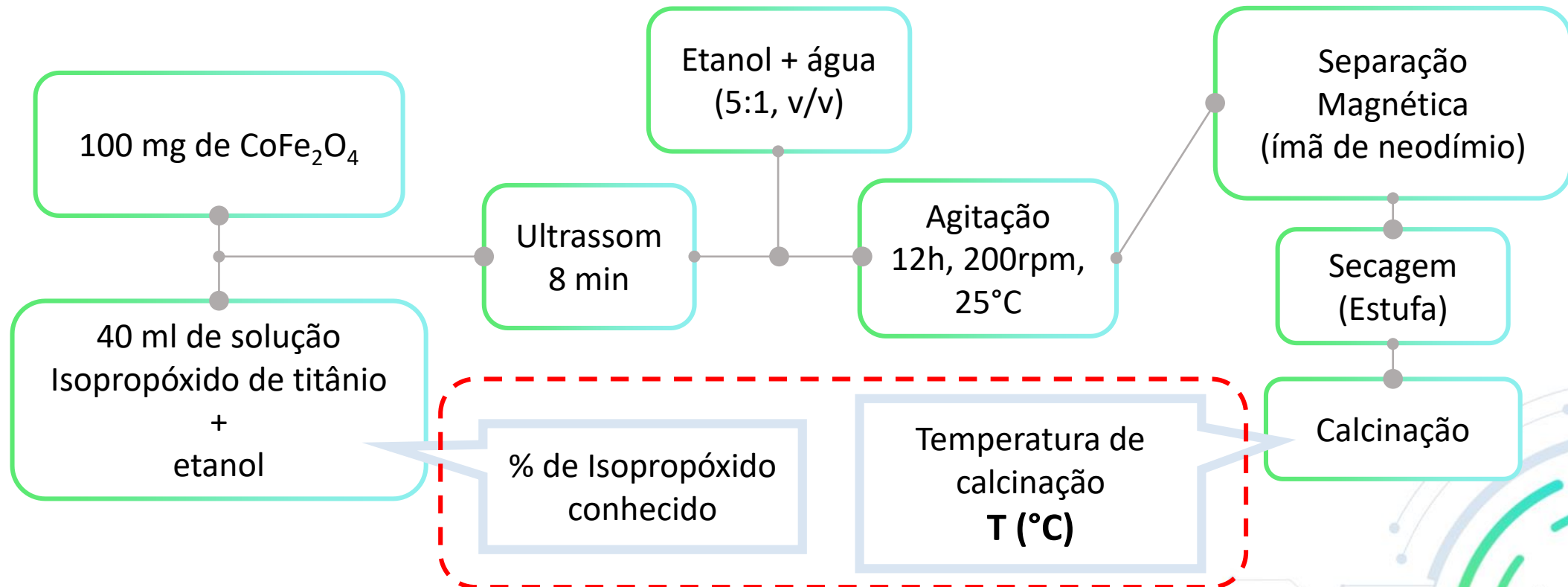
Figura 5 – Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4).



METODOLOGIA

Recobrimento com TiO_2

- Metodologia Sol-gel (adaptada de Li et al., 2008⁸)



METODOLOGIA

- Caracterização:
 - Difractometria de raios X (DRX);
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*);
 - Medidas experimentais de adsorção/dessorção de N₂;
 - Ponto de carga zero (PCZ);
 - Espectroscopia Fotoacústica (PAS)
- Testes Fotocatalíticos:
 - Câmara fotocatalítica com lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W;
 - Temperatura = 20°C;
 - Agitação constante;
 - Solução de Se(IV) (500 µg L⁻¹) e ácido fórmico (50 µL de ácido fórmico 85%);
 - pH ajustado entre 2 e 5;
 - Catalisador em suspensão (0.1g L⁻¹).

METODOLOGIA

Tabela 1 – Testes fotocatalíticos seguindo o planejamento experimental.

Ensaio	T (°C)	% Isop. (v/v)	pH
1	381 (-1)	8,0 (-1)	2,61 (-1)
2	619 (+1)	8,0 (-1)	2,61 (-1)
3	381 (-1)	17,0 (+1)	2,61 (-1)
4	619 (+1)	17,0 (+1)	2,61 (-1)
5	381 (-1)	8,0 (-1)	4,39 (+1)
6	619 (+1)	8,0 (-1)	4,39 (+1)
7	381 (-1)	17,0 (+1)	4,39 (+1)
8	619 (+1)	17,0 (+1)	4,39 (+1)
9	300 (- α)	12,5 (0)	3,50 (0)
10	700 (+ α)	12,5 (0)	3,50 (0)

Ensaio	T (°C)	% Isop. (v/v)	pH
11	500 (0)	5,0 (- α)	3,50 (0)
12	500 (0)	20,0 (+ α)	3,50 (0)
13	500 (0)	12,5 (0)	2,00 (- α)
14	500 (0)	12,5 (0)	5,00 (+ α)
15	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)
16	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)
17	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)
18	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)
19	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)

- Planejamento do tipo Composto Central Rotacional
 - ✓ Isso levou à realização de 19 testes fotocatalíticos;
 - ✓ Superfície de resposta

RESULTADOS

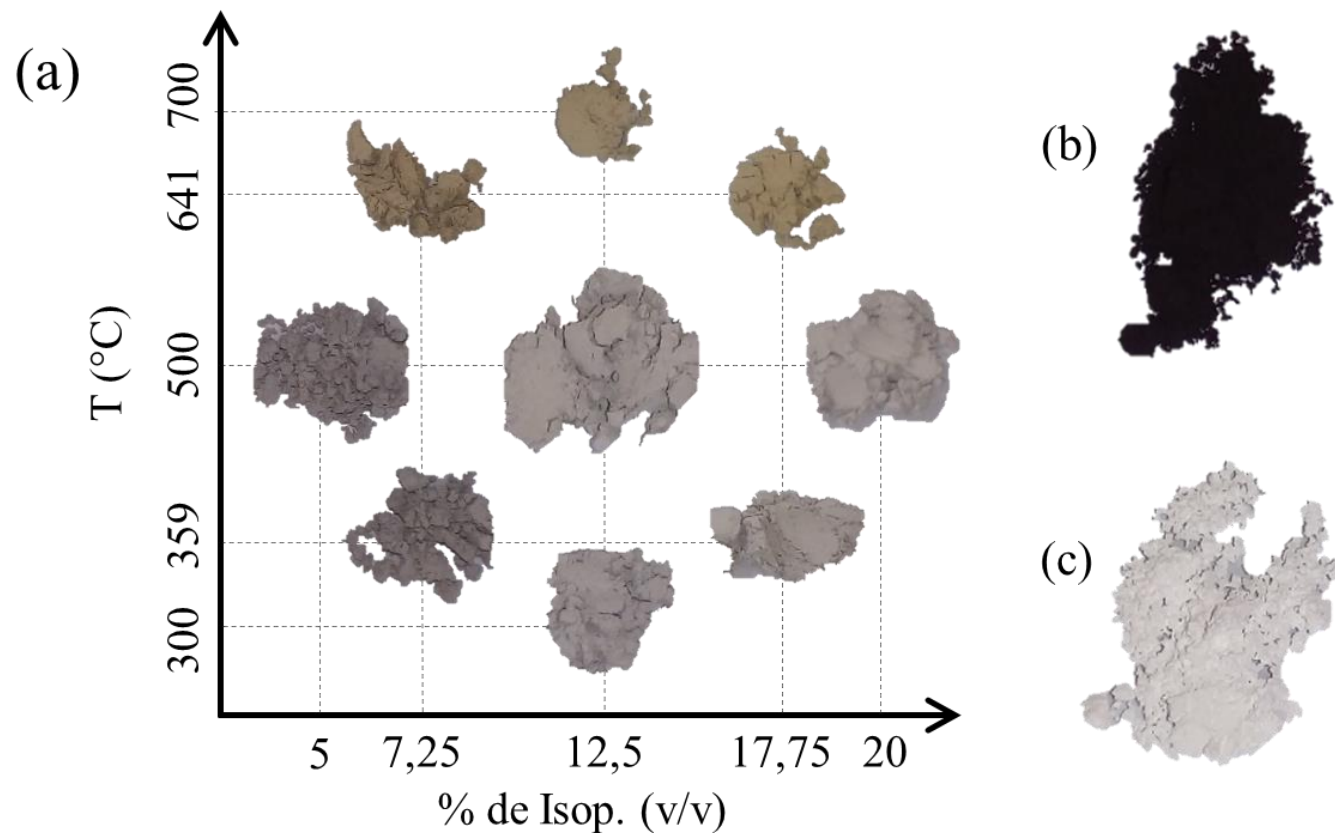



Figura 6 - Fotografias de: **(a)** Fotocatalisadores $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ **(b)** Material core (CoFe_2O_4); **(c)** Material shell (TiO_2).

RESULTADOS - MEV

Aumento do teor de TiO_2 

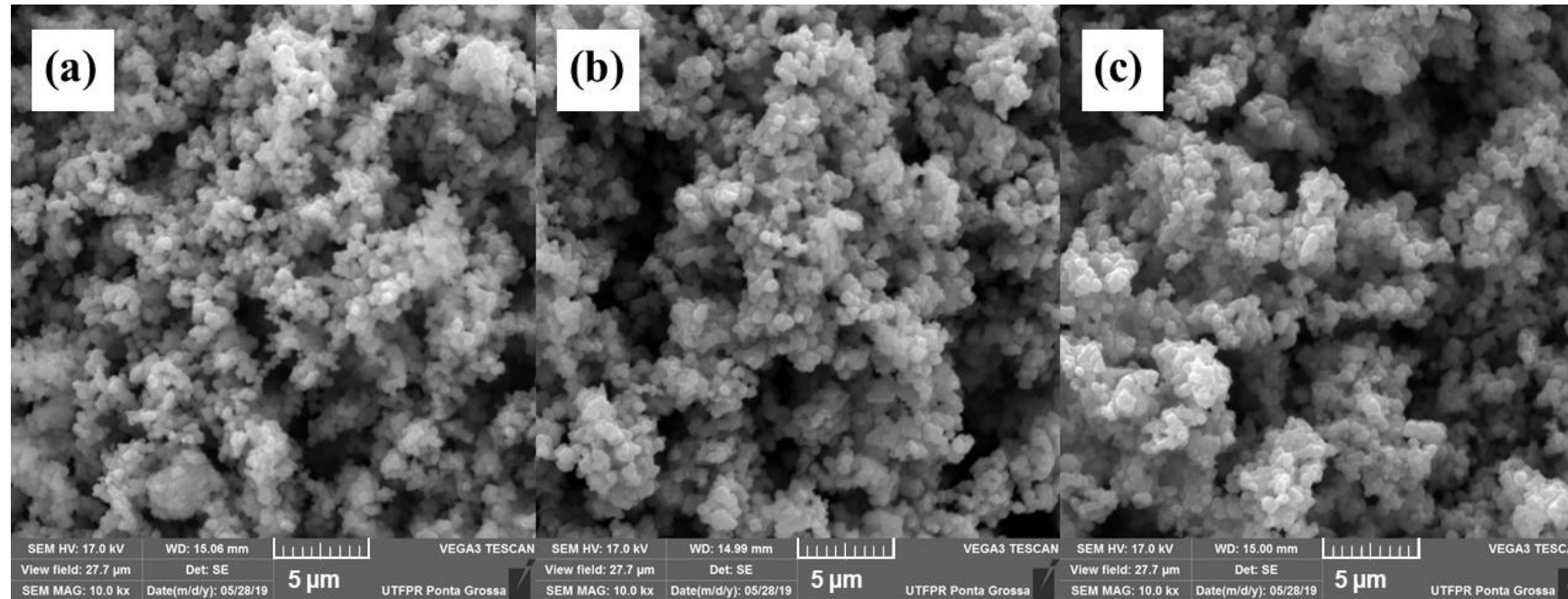


Figura 7 - Imagens de MEV de partículas de fotocatalisadores com a mesma temperatura de calcinação (500°C) e diferentes percentuais de isopropóxido: (a) 5%, (b) 12,5% e (c) 20% (ampliação de 5000x)

RESULTADOS - MEV

Aumento da temperatura

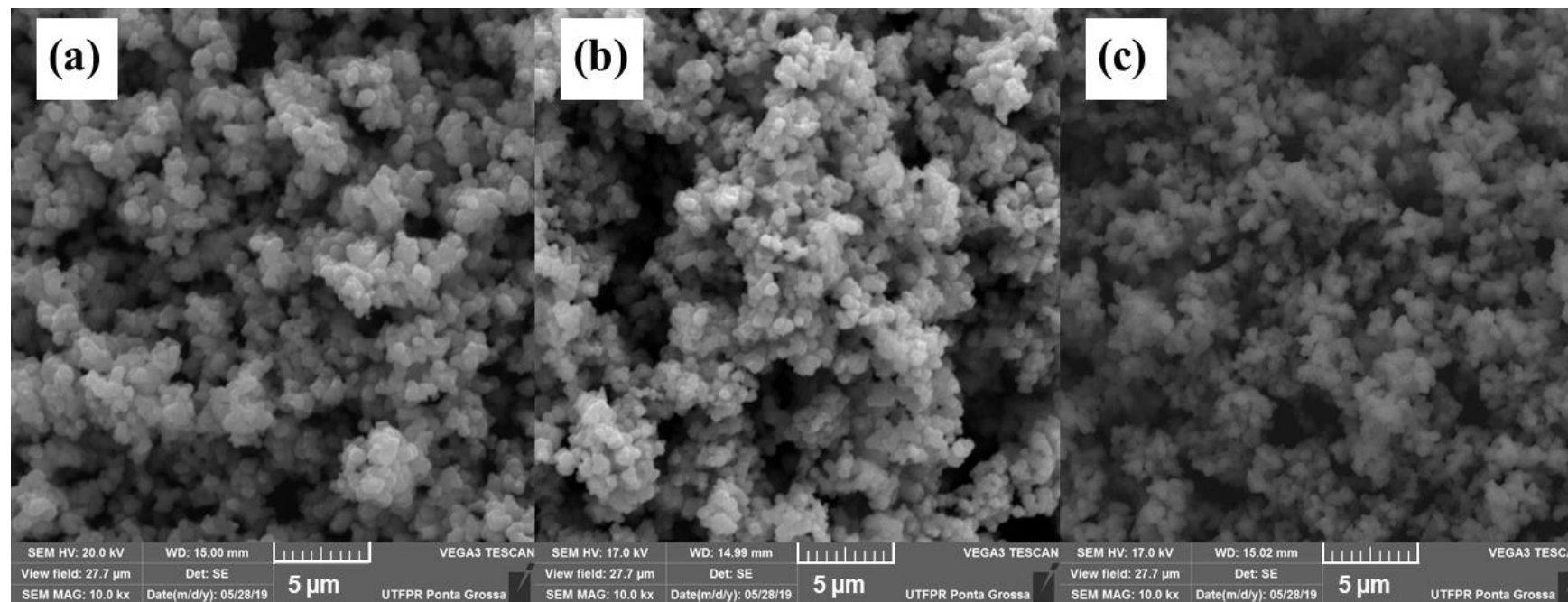


Figura 8 - Imagens de MEV de partículas de fotocatalisadores com o mesmo volume de isopropóxido (12,5%) e diferentes temperaturas de calcinação: (a) 300°C, (b) 500°C e (c) 700°C. (ampliação de 5000x)

RESULTADOS - DRX

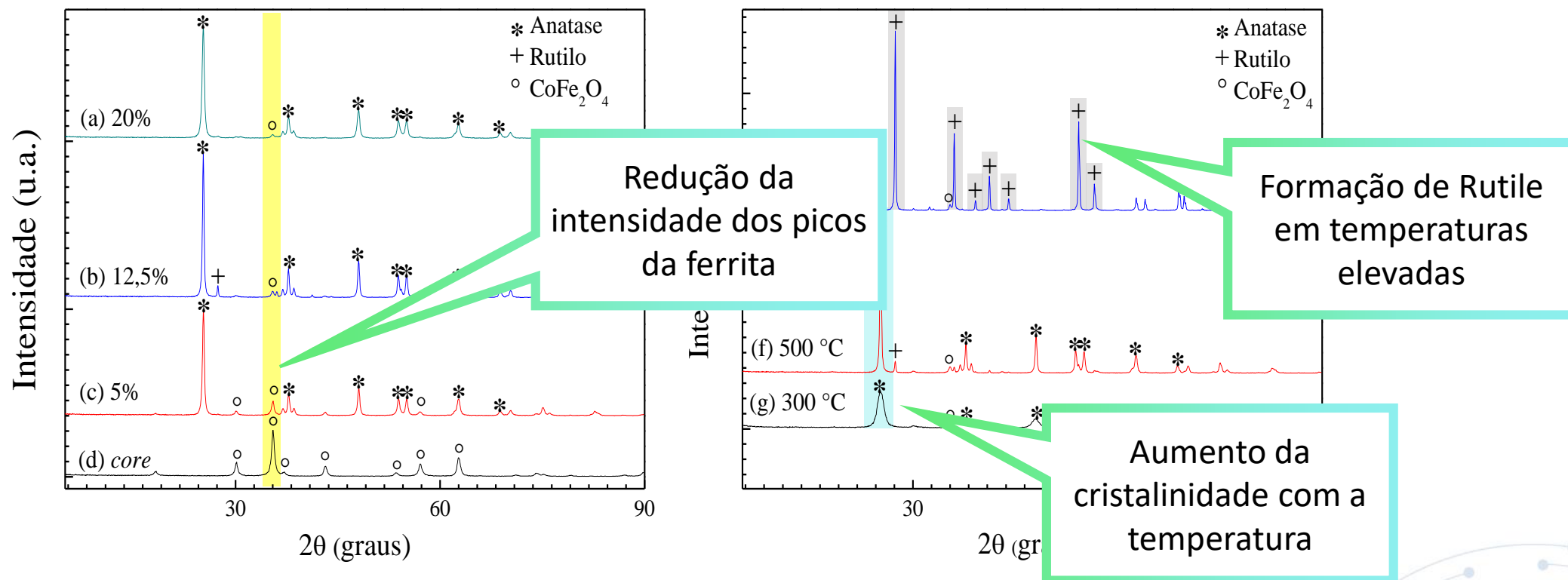


Figura 10 - Difractogramas de (a-b) fotocatalisadores CoFe₂O₄@TiO₂ produzidos a partir de soluções com diferentes percentuais de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados a 500°C; (d) da ferrita de cobalto; e de (e-g) fotocatalisadores CoFe₂O₄@TiO₂ produzidos a partir de solução com 12,5% de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados em diferentes temperaturas.

RESULTADOS – Área Superficial e PCZ

Tabela 2 - Valores de área superficial específica e ponto de carga zero (PCZ) para diferentes fotocatalisadores.

Catalisador		Área superficial (m ² g ⁻¹)	PCZ
T (°C)	% Isop. (v/v)		
359	7,25	78	6,78
641	7,25	14	7,41
359	17,75	119	6,75
641	17,75	17	7,31
300	12,50	130	7,35
700	12,50	51	7,06
500	12,50	29	6,69
500	5,00	40	7,07
500	20,00	51	6,95
500	12,5	24	7,09
500	12,5	26	6,91

Maiores áreas foram obtidas em temperaturas menores

Não foi possível identificar uma tendência clara para a propriedade PCZ

Valor médio 7,03

RESULTADOS – Testes Fotocatalíticos

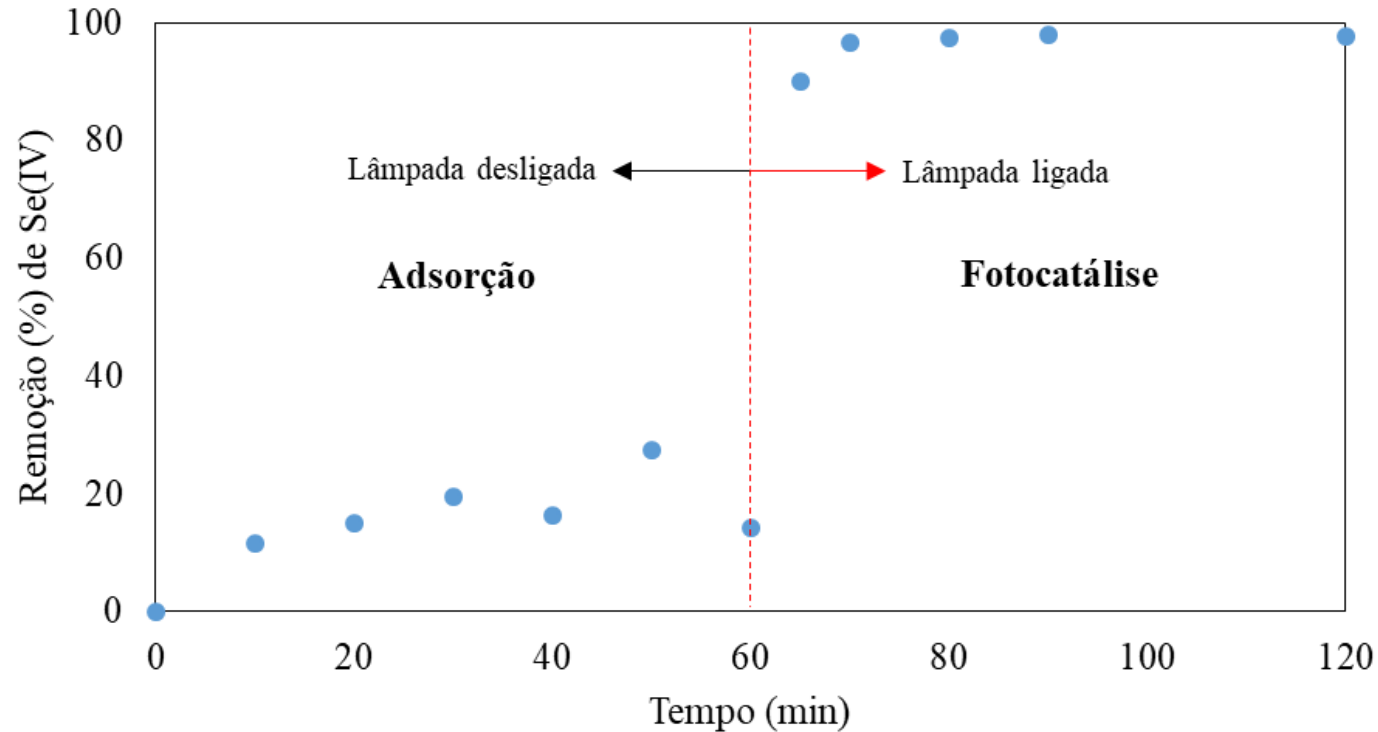


Figura 11 - Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo, com 60 min de adsorção no escuro seguido de 60 min de fotocatalise. Fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ produzido com solução de 12,5% de isopropóxido de titânio e calcinado a 500°C . Concentração de catalisador= $0,1\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH}=3,5$.

RESULTADOS – Testes Fotocatalíticos

Efeito da Temperatura

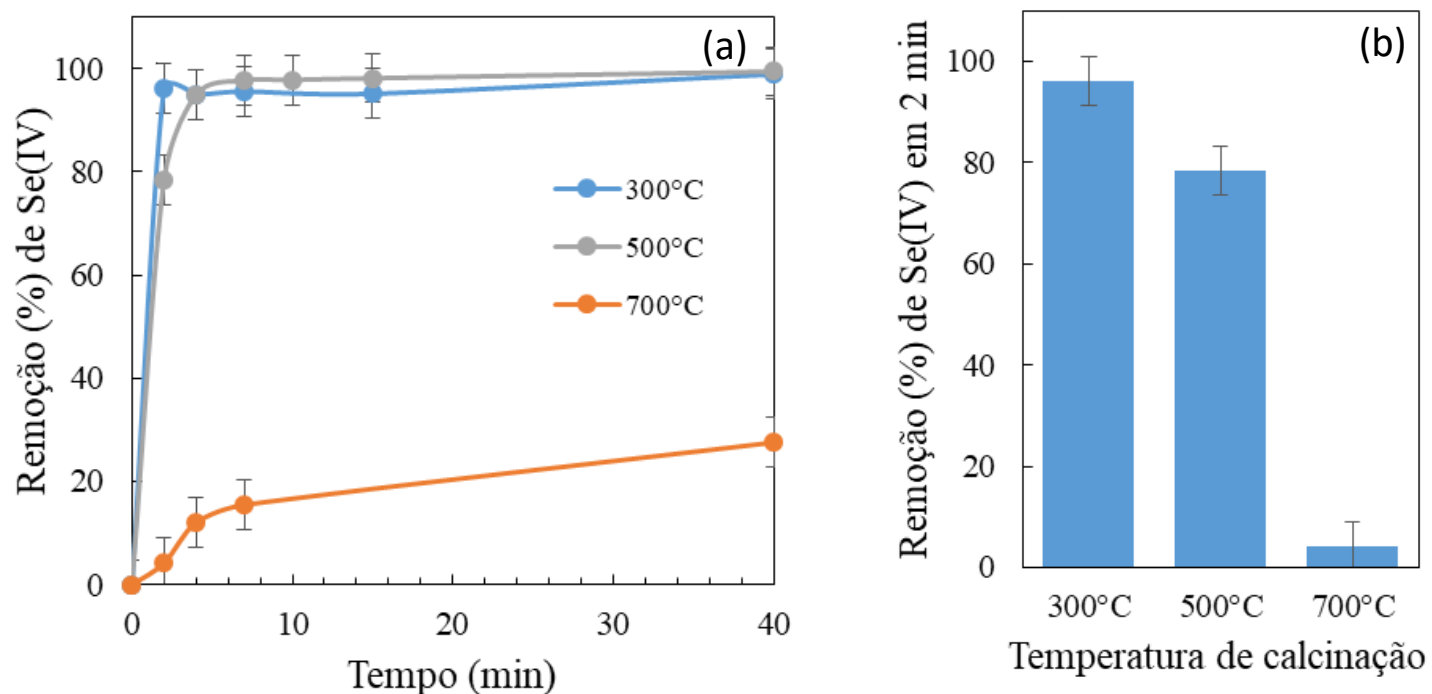
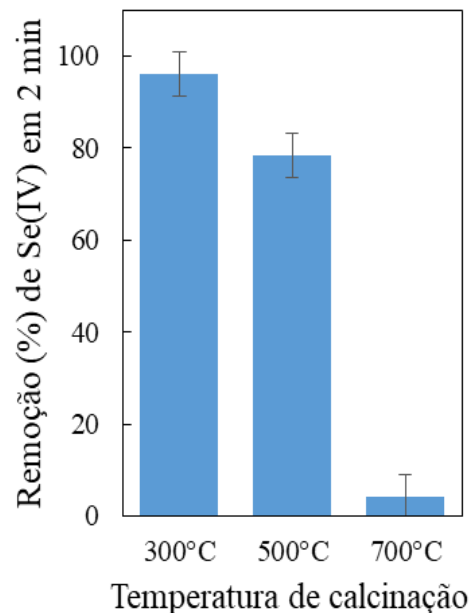


Figura 12 – (a) Curvas de remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo e (b) remoção após 2 min para Fotocatalisador 12,5% de Isop., pH=3,5 em **diferentes temperatura de calcinação**;

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

- Efeito da temperatura de calcinação:
 - Temperaturas menores levaram a melhores resultados de remoção.



Maior temperatura de calcinação:

- Menor área superficial
- Maior teor de rutilo

RESULTADOS – Testes Fotocatalíticos

Efeito do pH

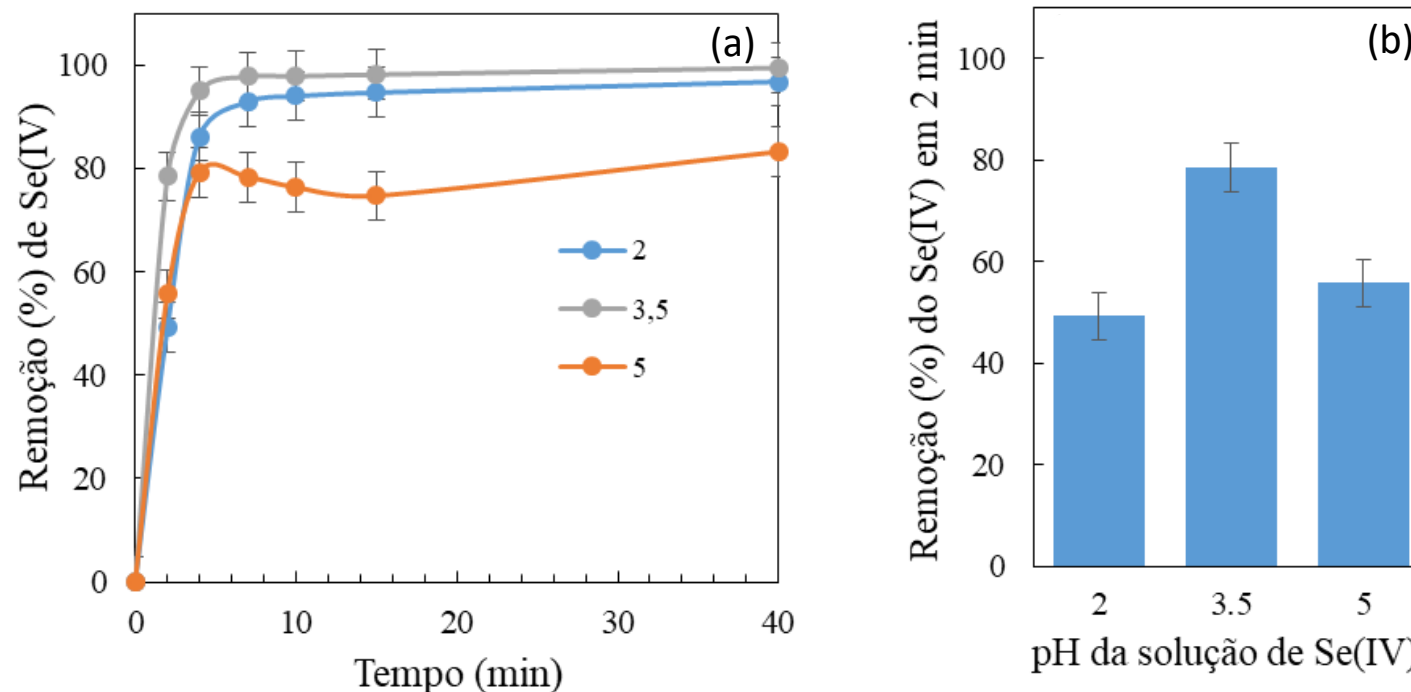


Figura 14 – (a) Curvas de remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo e (b) remoção após 2 min para Fotocatalisador 12,5% de Isop., $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em diferentes pHs;

RESULTADOS – Testes Fotocatalíticos

Efeito do Percentual de Isopropóxido

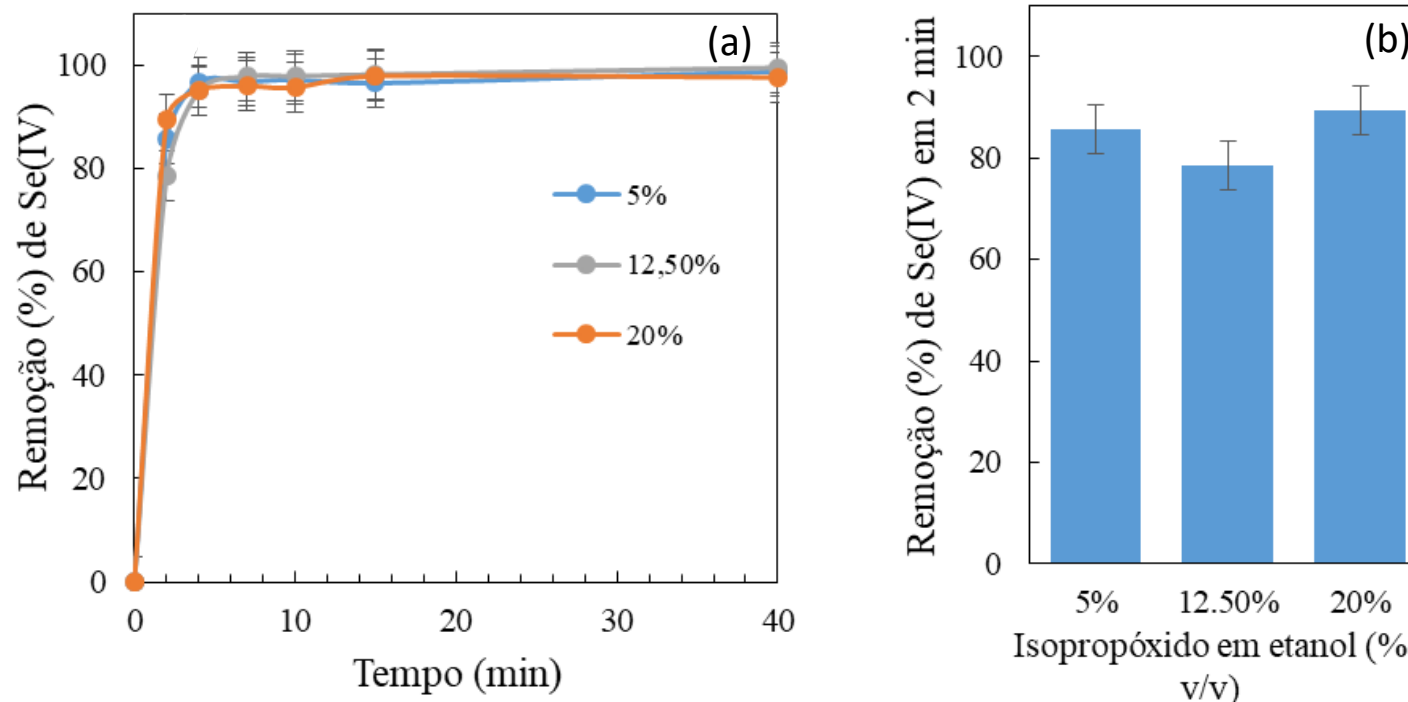


Figura 13 – (a) Curvas de remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo e (b) remoção após 2 min para Fotocatalisador T = 500 °C, preparado com diferentes % de Isop. em pH=3,5;

RESULTADOS – Testes Fotocatalíticos

Planejamento Experimental

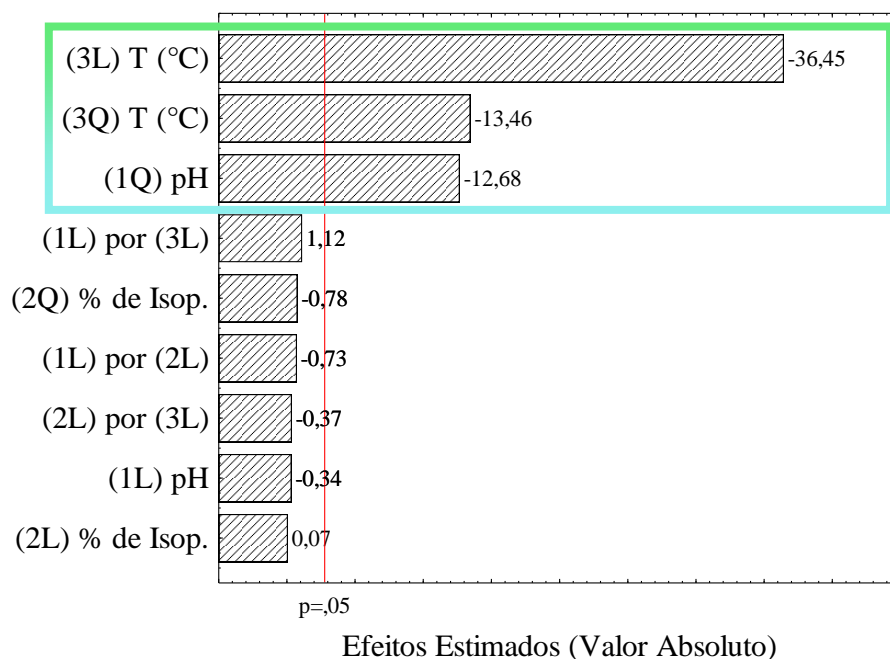


Figura 15 – Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: Remoção (%) após 2 min de fotocatalise, 19 ensaios, MQ erro puro=14,883.

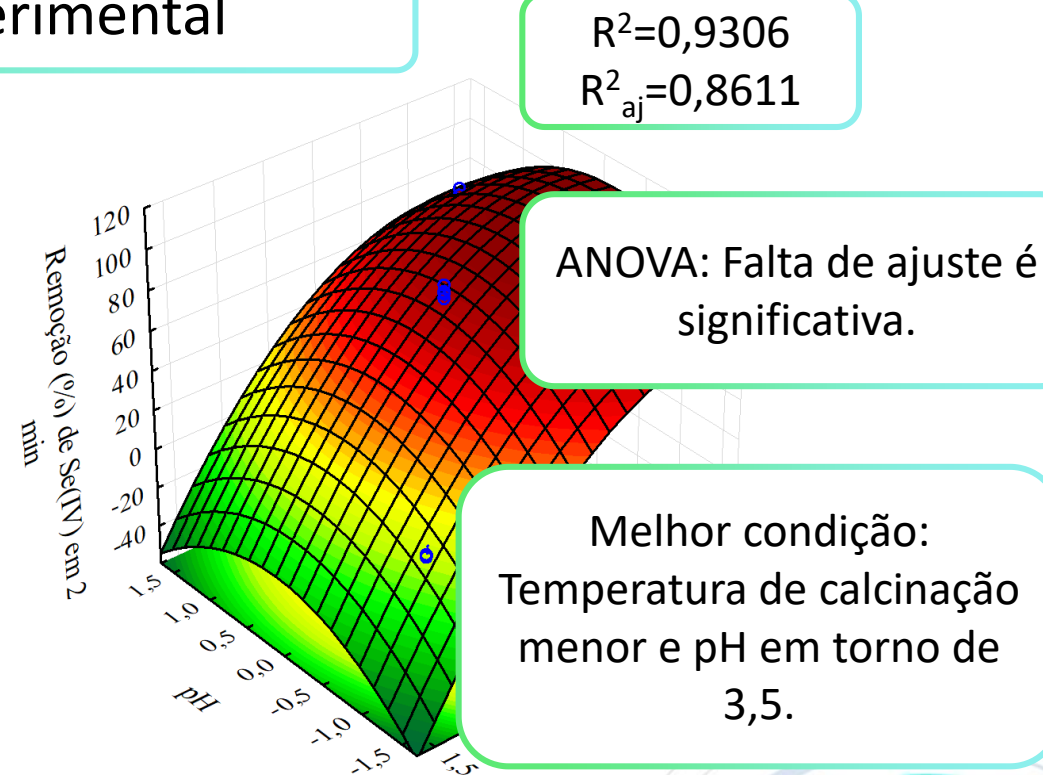


Figura 16 – Superfície de resposta para remoção (%) de selênio após 2 minutos de fotocatalise:

RESULTADOS – Separação e reuso

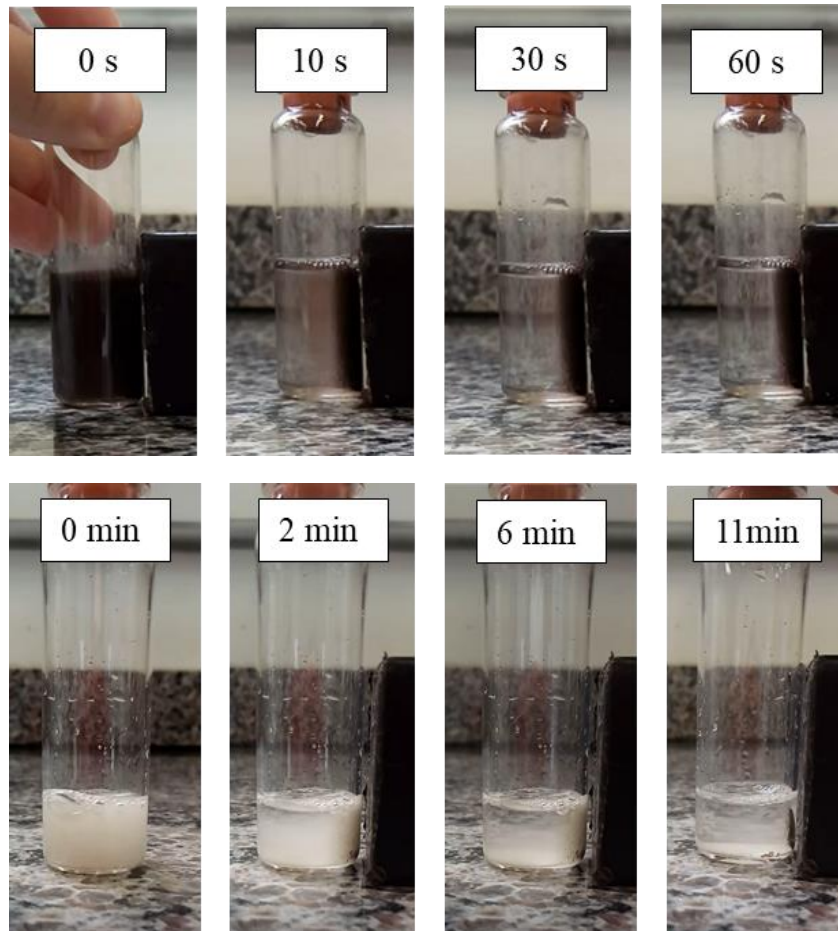


Figura 17 –Separação magnética de partículas de (a) CoFe_2O_4 em água por ação de um ímã e de (b) Fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ (calcinação a 700°C).

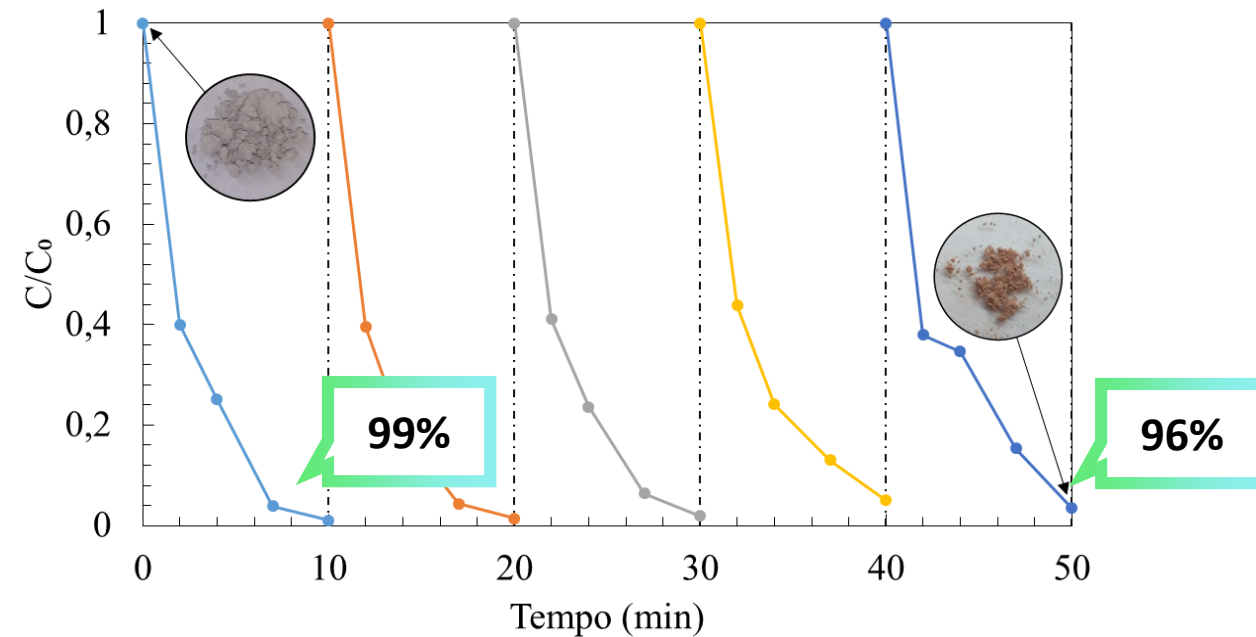
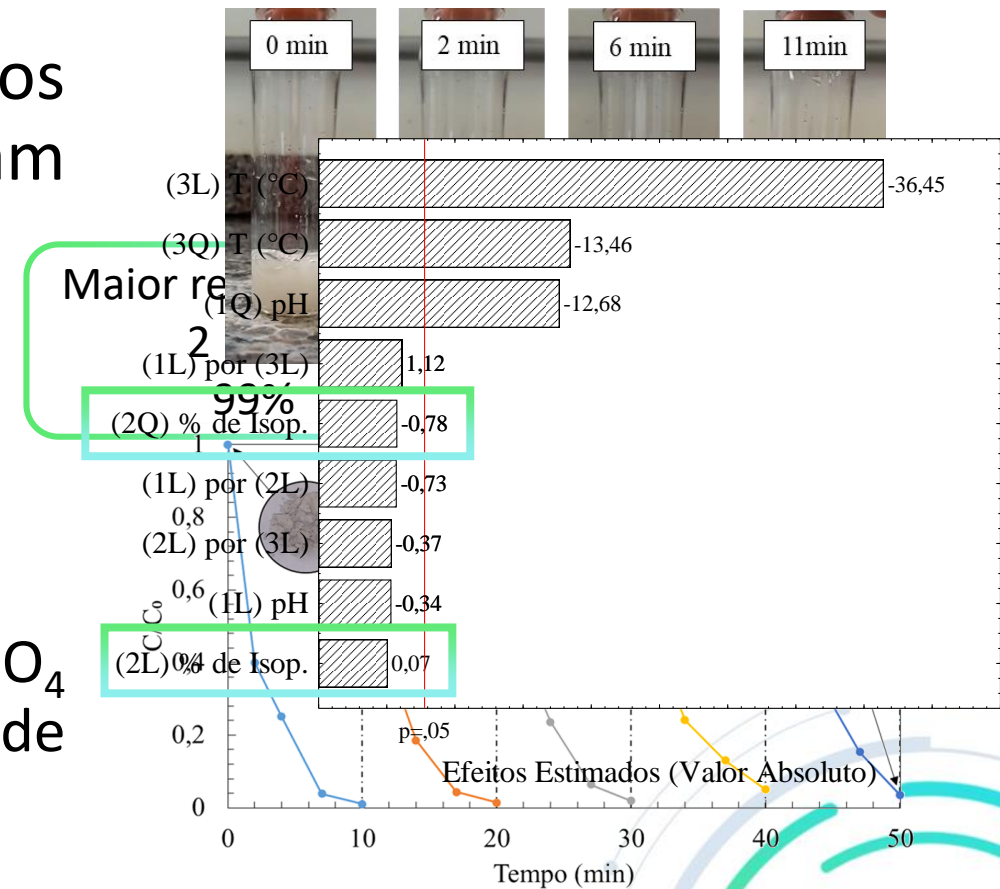


Figura 18 –Concentração de Se(IV) ao longo de cinco ciclos de fotocatalíse.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

- Os fotocatalisadores sintetizados ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$) se mostraram promissores:
 - ✓ Considerável atividade fotocatalítica;
 - ✓ Magneticamente separáveis.
- Porém, requerem aprimoramento:
 - O recobrimento das partículas de CoFe_2O_4 com TiO_2 levou a um aumento no tempo de separação.
 - Isso já foi descrito por Fu et al. (2005)⁹



CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

- Foi possível sintetizar fotocatalisadores *core-shell* magnéticos ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$) e aplicá-los satisfatoriamente à fotorredução do Se(IV).
 - Foram obtidas remoções superiores a 90% em mais de um teste, para 2 min de iluminação.
 - Foi possível realizar a recuperação magnética e o reuso dos fotocatalisadores.
 - Os testes fotocatalíticos e a caracterização dos catalisadores possibilitaram obter informações relevantes sobre os efeitos do pH, temperatura de calcinação e % de isopropóxido na remoção do Se(IV).

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

- Para a aplicação prática do fotocatalisador, se faz necessário:
 - Diminuir a camada de TiO_2 , melhorando as propriedades magnéticas do material;
 - Desenvolver um sistema contínuo para separação do fotocatalisador.



MUITO OBRIGADA!

REFERÊNCIAS

1. LEMLY, A. D. *Selenium poisoning of fish by coal ash wastewater in Herrington Lake, Kentucky. Ecotoxicol. Environ. Saf.* v.150, p.49–53, 2018.
2. HWANG, S. W. *et al. Changes in murine hair with dietary selenium excess or deficiency. Exp. Dermatol.* v.20, p.367–369, 2011.
3. PRABHU, K. S. & LEI, X. G. *Selenium. Adv. Nutr.* v.7, p.415–417, 2016
4. INSTITUTE OF MEDICINE. *Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids Panel on Dietary Antioxidants and Related Compounds, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and Interpretation and Uses of DRIs, Standing Committee on the Scientific.* The National Center for Biotechnology Information vol. 529 (2000).
5. BRASIL. *Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Of. da União* p.360, 2017 doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
6. PRABHU, K. S. & LEI, X. G. *Selenium. Adv. Nutr.* v.7, p.415–417, 2016.
7. GHARAGOZLOU, M. *Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method. J. Alloys Compd.*



REFERÊNCIAS

8. Li, Y. *et al.* *Novel Fe₃O₄@TiO₂ Core-Shell Microspheres for Selective Enrichment of Phosphopeptides in Phosphoproteome Analysis.* *J. Proteome Res.* v.7, p.2526–2538, 2008.
9. FU, W. *et al.* *Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst.* *Mater. Lett.* v.59, p.3530–3534, 2005.
10. TAN, T. T. ., BEYDOUN, D. & AMAL, R. *Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO₂ system: importance of optimum ratio of reactants on TiO₂ surface.* *J. Mol. Catal. A Chem.* v.202, p.73–85, 2003.