

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

Maria Eduarda Kounaris Fuziki^(1,2)

Graduada em Engenharia Química (2017) pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e Mestre em Engenharia Química (2019) pela mesma instituição, atualmente é Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Tem experiência em pesquisa na área de Fotocatálise, Adsorção e Tratamento de Efluentes. Foi aluna de Iniciação Científica em Projeto da Sanepar/Fundação Araucária com enfoque no tratamento de água para remoção de metais pesados.

Daniele Toniolo Dias⁽¹⁾

Graduada em Física-Bacharelado (1998, UEPG), Mestre (2001) e Doutora (2005) em Física pela UEM. Professora Associado e chefe administrativa no Departamento Acadêmico de Física da UTFPR-PG. Coordenadora do Laboratório multidisciplinar de Propriedades Termo-Ópticas (LAPTO), tem experiência em Espectroscopia Fotoacústica (PAS) e Difusividade Térmica (OPC/T2F) de Materiais. É docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica/Engenharia Química (PPGEM/PPGEQ) da UTFPR-PG.

Rodrigo Brackmann⁽¹⁾

Professor Adjunto do Departamento de Química e professor permanente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (PPGTP) da UTFPR, campus Pato Branco. Atua principalmente na área de Catálise Heterogênea com ênfase em síntese de catalisadores para aplicações energéticas e ambientais. Engenheiro Químico graduado pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), mestre e doutor em Engenharia Química pela COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Giane Golçalves Lenzi⁽¹⁾

Professora Adjunta da Universidade Federal do Paraná (UTFPR) Campus Ponta Grossa. Membro permanente dos Programas de Pós-graduação em Engenharia Química e Engenharia de Produção da UTFPR. Graduação (2001), Mestrado (2004) e Doutorado (2008) em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá (UEM). Tem experiência em Catálise Ambiental, Sustentabilidade, Síntese e Caracterização de Catalisadores Metálicos, Bimetálico; tratamento de efluentes sintéticos e industriais por processos oxidativos avançados.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Ponta Grossa - Rua Doutor Washington Subtil Chueire, 330 - Jardim Carvalho - CEP 84017-220 - Ponta Grossa - PR – Brasil - Tel: +55 (42) 3220-4800 - e-mail: mariafuziki@alunos.utfpr.edu.br.

Endereço⁽²⁾: Universidade Estadual de Maringá (UEM) - Av. Colombo, 5790 - Jd. Universitário - Maringá – PR- CEP 87020-900 - Brasil Rua/Av. Nome do Logradouro.

RESUMO

A poluição de corpos d'água por selênio (Se) é preocupante pelos perigos que a ingestão excessiva desse elemento traz aos organismos vivos. A fotocatálise heterogênea permite remover íons do selênio presentes em solução aquosa, porém, a separação do fotocatalisador ao final do processo ainda representa uma limitação para aplicação desse processo em larga escala. Os fotocatalisadores *core-shell* sintetizados no presente trabalho ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$) se mostraram magneticamente separáveis, o que é uma melhoria para a recuperação e reuso dos catalisadores. Além disso, os fotocatalisadores se mostraram bastante ativos para fotorredução do selênio, sendo possível atingir mais de 90% de remoção em 2 min de iluminação em vários testes. O planejamento experimental utilizado permitiu compreender como os fatores pH, temperatura de calcinação e percentual de isopropóxido afetam o percentual de remoção de selênio.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise Heterogênea, Remoção de Metal Pesado, Catalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$.

INTRODUÇÃO

O selênio (Se) é um elemento traço, presente naturalmente em rochas, solo e alimentos¹⁻³, cuja ingestão em pequenas quantidades é essencial para os organismos vivos^{3,4}. Em grandes quantidades, porém, o Se pode ser prejudicial. Em roedores, por exemplo, a ingestão excessiva ou deficiente de Se pode afetar o crescimento normal do cabelo⁵ e a qualidade do esperma⁶ desses animais, enquanto que altas concentrações de selênio em

tecidos de peixes jovens podem acarretar deformidades espinhais e craniofaciais ⁷. Nos seres humanos, a intoxicação crônica por Se (selenose) pode causar queda de unhas e cabelos, fadiga, irritação e problemas nervosos ³. Alguns estudos realizados com um grupo de residentes de uma cidade no norte da Itália sugerem que o consumo a longo prazo de água contendo altos níveis de Se(VI) pode estar relacionado ao aumento da incidência de certos tipos de câncer e doenças neurodegenerativas ⁸⁻¹⁰. Por esse motivo, é recomendado que a ingestão de selênio por um ser humano adulto não ultrapasse o limite de 400 µg/dia ¹¹.

Em solução aquosa, o Se é mais comumente encontrado como íons inorgânicos – seleneto (Se^{2-}), selenito (SeO_3^{2-}) e selenato (SeO_4^{2-}) ¹²⁻¹⁴ – que são considerados mais tóxicos que as formas orgânicas de Se, como selenometionina ³. Além disso, a contaminação por Se em ambientes aquáticos é ainda mais alarmante devido à sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar ². Assim, o Ministério da Saúde brasileiro estabeleceu a concentração de 0,01 mg L⁻¹ como sendo a concentração máxima permitida de selênio em água para padrão de potabilidade ¹⁵. O problema é que certas atividades humanas, como mineração, agricultura e queima de combustíveis fósseis têm afetado o ciclo natural do selênio, levando a um aumento de sua concentração em determinadas áreas ^{2,16}, como em regiões próximas a usinas a carvão ^{7,17}.

A fotocatalise heterogênea, então, surge como uma alternativa para remoção do Se da água, superando certas limitações apresentadas por outras tecnologias de remediação do selênio ¹⁸. A fotocatalise tem como princípio o uso de um fotocatalisador (semicondutor) que, ao absorver fótons com energia igual ou maior que seu *band gap*, produz pares de elétrons/lacunas (e^-/h^+) capazes de promover reações redox de substâncias adsorvidas em sua superfície ^{19,20}. No caso do selênio, a fotocatalise heterogênea permite reduzir as formas Se(IV) e Se(VI) a selênio elementar – Se(0), removendo, assim, esse elemento do meio aquoso ¹⁸. Estudos realizados a esse respeito indicaram que o processo pode ser realizado usando dióxido de titânio como fotocatalisador, sob condições de pH ácido e com a adição de ácido fórmico ²¹. Os trabalhos a esse respeito, no entanto, limitaram-se à utilização de fotocatalisadores na forma de partículas finas em suspensão ^{18,21-26}. O emprego de catalisadores nessa forma garante uma grande área superficial disponível para reações e diminui as limitações de transferência de massa e fóton apresentadas por catalisadores imobilizados ²⁷, mas acarreta maiores custos e gasto de tempo nas etapas posteriores de separação do catalisador ²⁸. Assim, há espaço ainda para melhoria do processo de separação do fotocatalisador empregado na remoção do selênio. Recentemente, o uso de catalisadores com núcleos magnéticos tem ganhado espaço, pois eles combinam a grande área superficial dos catalisadores em suspensão e a facilidade da separação magnética ²⁹⁻³¹.

Assim, no presente trabalho, fotocatalisadores magnéticos *core-shell*, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, foram sintetizados pela combinação de metodologias sol-gel e aplicados à fotorredução de selênio. A técnica de planejamento experimental (planejamento composto central rotacional) foi aplicada a esse estudo, sendo avaliados os efeitos da concentração de isopropóxido de titânio usado na síntese, da temperatura de calcinação e do pH da solução durante a fotocatalise.

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral a aplicação do 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 a avaliação da possibilidade de reutilização do fotocatalisador. Para concretização do objetivo geral, foram considerados os seguintes objetivos específicos:

- Síntese dos fotocatalisadores, iniciando-se pela síntese do material *core* magnético (CoFe_2O_4), seguida de seu recobrimento com a camada *shell* (TiO_2), obtendo-se, assim, uma estrutura *core-shell*;
- Caracterização dos fotocatalisadores por diferentes técnicas: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raio X (EDS), medidas de adsorção-dessorção de N_2 associada ao modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET), determinação do ponto de carga zero (PCZ) e espectroscopia fotoacústica (PAS);
- Realização de testes de fotólise e de adsorção dos íons selenito;
- Realização de testes de fotorredução do Se(IV), empregando-se os fotocatalisadores sintetizados.

- Aplicação de planejamento composto central rotacional e metodologia de superfície de resposta na análise dos efeitos de parâmetros de síntese (percentual de precursor de TiO_2 e temperatura de calcinação) e de parâmetro operacional (pH da solução) na remoção do Se(IV) ;
- Realização de testes de separação magnética e de fotoestabilidade.

METODOLOGIA

Reagentes empregados na síntese dos fotocatalisadores: nitrato de cobalto ($\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% Synth), nitrato de ferro ($\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98% Synth), isopropóxido de titânio (IV) 97% (Aldrich), ácido cítrico anidro, 99,5% (Perquim), monoetilenoglicol (99,5%, Dinâmica) e etanol absoluto, ($\geq 99,9$, Honeywell).

Síntese dos fotocatalisadores

(1) A primeira etapa da síntese consistiu do preparo material *core*, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), escolhida como núcleo do fotocatalisador em virtude de suas excelentes propriedades magnéticas, que são preservadas mesmo quando o material é aquecido (até 1000°C)^{32,33}. O preparo da ferrita se deu pelo Método de Pechini, com pequenas adaptações. Inicialmente, os precursores metálicos – $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – foram misturados em água na proporção estequiométrica Co:Fe de 1:2. À essa solução de íons metálicos (M) foi adicionado ácido cítrico (AC), na razão estequiométrica AC:M de 3:1. A mistura foi aquecida a 60°C e assim permaneceu durante 30 minutos, sob agitação constante. Após esse tempo, etileno glicol (EG) foi adicionado, na proporção mássica de 40:60 de EG:AC, e a mistura foi mantida à 85°C até a formação de uma resina polimérica escura, de tom avermelhado. Por segurança, todo procedimento de síntese da resina polimérica foi realizado dentro de uma capela. Uma vez formada, a resina foi então transferida para um cadinho e calcinada a 400°C por 5h, realizando-se um aquecimento lento a uma taxa de 1°C min^{-1} . Ao final da calcinação, deixou-se o material resfriar naturalmente até atingir a temperatura ambiente e, por fim, ele foi triturado e armazenado para a etapa seguinte.

(2) As partículas de ferrita sintetizadas foram, então, recobertas com uma camada dióxido de titânio (TiO_2), um semiconductor não tóxico, quimicamente estável e de baixo custo já amplamente reconhecido por sua atividade fotocatalítica^{34,35}. A síntese da camada *shell* foi realizada por uma metodologia sol-gel baseada no trabalho de Li et al. (2008)³⁶, tendo-se como precursor do TiO_2 o isopropóxido de titânio (IV). Cerca de 100mg de partículas magnéticas (CoFe_2O_4) foram dispersas em 40 ml de uma mistura de isopropóxido de titânio e etanol, com concentração de isopropóxido conhecida (% de **Isop.**). Essa suspensão foi sonicada por 8 minutos e, em seguida, 12 ml de uma mistura de etanol e água ultrapura (5:1 v/v) foram adicionados, gota a gota, à suspensão, sob constante agitação. A agitação foi mantida por 12h, a 200rpm e 25°C . Após esse tempo, o precipitado foi separado magneticamente, com um ímã de neodímio, seco em uma estufa e, em seguida, calcinado em uma dada temperatura (**T**). A taxa de aquecimento usada na calcinação foi de 1°C min^{-1} e a cada 100°C , a temperatura era mantida constante por 30min. Ao se atingir a temperatura final de calcinação desejada para o material, T, essa condição era mantida por 5h. Ao término desse período, o material era deixado para resfriar naturalmente.

Caracterização dos fotocatalisadores

As fases cristalinas dos materiais sintetizados foram determinadas pela técnica de difratometria de raios X (DRX), realizada em equipamento MiniFlex 600 (corrente de 15 mA e tensão de 40 kV), com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram registrados em intervalo de varredura de $2\theta = 5 - 90^\circ$, em modo step scan, com passo de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 2 segundos.

A morfologia e topografia superficial dos fotocatalisadores foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também por meio de espectros de EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), obtidos microscópio eletrônico de varredura Tescan, Vega 3 LMU equipado com detector de energia dispersiva (EDS) Oxford, AZTec Energy X-Act.

Para determinação da área superficial dos fotocatalisadores foram realizadas medidas experimentais de adsorção/dessorção de N_2 e os dados foram analisados com base no modelo proposto por Brunauer, Emmet e Teller (modelo BET). Antes da análise, as amostras foram tratadas a 150°C por 3 h sob vácuo para remoção

de água dos poros. As medidas de adsorção foram conduzidas a 77 K utilizando equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA touch LX2, e o software TouchWin versão 1.0 para análise de dados.

O experimento dos 11 pontos, por sua vez, foi empregado para determinação do ponto de carga zero dos fotocatalisadores. Nos testes, 11 Erlenmeyers contendo, cada um, 50 mL de água destilada tiveram seu pH ajustado para diferentes valores (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), pela adição de soluções de HCl e NaOH. Cerca de 50 mg de amostra (fotocatalisador) foram adicionados a cada Erlenmeyer. As suspensões foram mantidas em um agitador orbital a 25 °C e 150 rpm por 24h. Após esse tempo, determinou-se o pH final das amostras. Por meio de um gráfico pH final versus pH inicial, foi possível determinar o PCZ como sendo a média dos valores de pH final que tendem a um mesmo valor, independentemente do valor inicial de pH ³⁷.

Finalmente, a técnica de espectrometria fotoacústica foi utilizada para determinação do *band gap* e espectros de absorção das amostras de fotocatalisadores. As medidas foram realizadas em laboratório, com auxílio do seguinte aparato experimental: lâmpada de arco de xénon de 1000 W (66926, Newport Corporation/Oriel); monocromador (74100, Newport Corporation/Oriel); ajustador mecânico (SR540, Stanford Research Systems) para modular o feixe de luz; célula fotoacústica de laboratório em alumínio com dimensões de até 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura e com janela de quartzo transparente de 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura; microfone capacitivo (4953, Brüel & Kjaer) de 12 mm de diâmetro, com ganho de 50 mV/Pa, uma frequência de resposta entre 3 e 10 kHz, posicionado a 15 mm da câmara; amplificador lock-in (SR830, Stanford Research System). Os espectros fotoacústicos foram obtidos de 23 Hz e registrados entre 225 e 700 nm. Os dados foram adquiridos usando um computador pessoal, e os espectros de PAS foram normalizados em relação ao sinal do carvão.

Testes fotocatalíticos

Uma vez sintetizados e caracterizados, os fotocatalisadores foram aplicados na fotorredução de Se(IV) em testes que avaliaram os efeitos de parâmetros de síntese dos fotocatalisadores (**% de Isop.** e **T**) e de um parâmetro operacional (**pH**) no percentual de remoção de selênio do meio aquoso. Os experimentos foram realizados em uma câmara fotocatalítica de corpo metálico, equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. A temperatura durante os ensaios foi controlada com auxílio de um banho ultratermostático (T_{água}=20 °C) e a mistura da suspensão foi garantida por um agitador magnético, operando em alta velocidade de agitação. Em cada teste, 0,0250 g de fotocatalisador (0,1 g L⁻¹) foram suspensos em 250 mL de solução de Selênio (IV) (500 µg L⁻¹) e ácido fórmico (50 µL de ácido fórmico 85%), com pH ajustado entre 2 e 5. Após a adição do catalisador, a suspensão foi mantida no escuro por 30 minutos, antes que a lâmpada fosse ligada. Amostras foram coletadas ao longo do tempo de exposição à radiação, filtradas com filtros de seringa (poros de 0,22 µm), diluídas em solução de HCl 10%, de modo a adequar sua concentração à curva de calibração, e armazenadas para determinação da concentração de selênio por espectrofotometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS). Para estimativa do erro, foram consideradas as cinco replicatas do ponto central do planejamento experimental, com 95% de confiança no teste t de Student.

Também foram realizados testes de adsorção e de fotólise em condições experimentais similares às descritas anteriormente, diferindo apenas pela ausência de radiação (lâmpada desligada) no teste de adsorção e pela não adição do fotocatalisador no teste de fotólise. Por fim, um teste de fotoestabilidade do catalisador foi realizado em cinco ciclos consecutivos de fotocatalise de 10 minutos cada um, replicando-se as condições do teste do que apresentou o melhor resultado de remoção. Ao término de cada ciclo, uma determinada quantidade de padrão de Se(IV) e de ácido fórmico era adicionada à suspensão, com o intuito de se reestabelecer a concentração inicial de selenito para o início de um novo ciclo.

Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos orientou tanto a síntese dos fotocatalisadores como a realização dos testes fotocatalíticos, determinando o valor dos parâmetros **% de Isop.** (percentual de isopropóxido usado na síntese), **T** (temperatura de calcinação) e **pH** (pH da solução usada no teste de fotocatalise). Optou-se por um planejamento do tipo composto central rotacional, que permite a elaboração de modelos de segunda ordem para a resposta, a construção de superfícies de resposta e a otimização das condições de operação ^{38,39}. Com base no planejamento, foram realizados 19 ensaios de fotocatalise, conforme descrito na Tabela 1. Os resultados foram analisados no software *Statistica* da *StatSoft*®.

Tabela 1: Ensaios fotocatalíticos realizados conforme planejamento composto central rotacional de três fatores ($\alpha = 1,68$)

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)

RESULTADOS OBTIDOS

Caracterização dos catalisadores

Observando-se a Figura 1a, nota-se que o aumento do % de Isop. durante na síntese fez com que a cor dos fotocatalisadores se tornasse mais clara, enquanto que a elevação da temperatura de calcinação fez com que os catalisadores apresentassem uma coloração mais amarelada/amarronzada. De qualquer modo, os fotocatalisadores *core-shell* $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ sintetizados apresentaram cores muito diferentes da ferrita de cobalto (Figura 1b) e do TiO_2 (Figura 1c) puros.

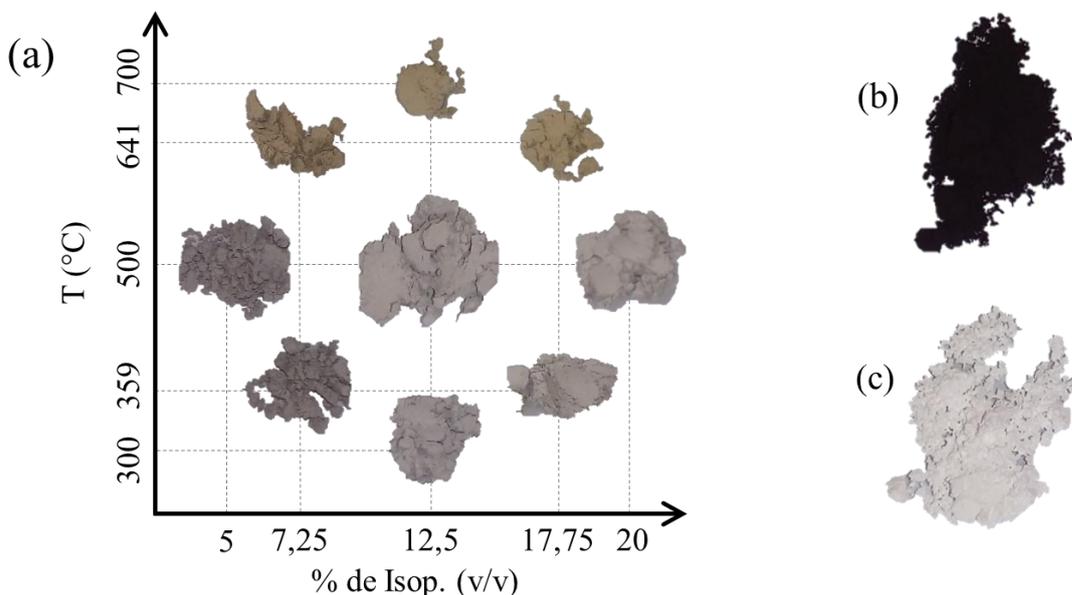


Figura 1: Fotografias de: (a) Fotocatalisadores *core-shell* $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ sintetizados segundo planejamento composto central de dois fatores ($\alpha = 1,44$); (b) Material *core* (CoFe_2O_4); (c) Material *shell* (TiO_2).

A imagens de MEV (Figuras 2 e 3) revelaram o aspecto poroso e rugoso da superfície dos fotocatalisadores, que, aparentemente, não sofreu uma influência marcante do % de Isop. (Figura 2) nem da temperatura de calcinação (Figura 3)

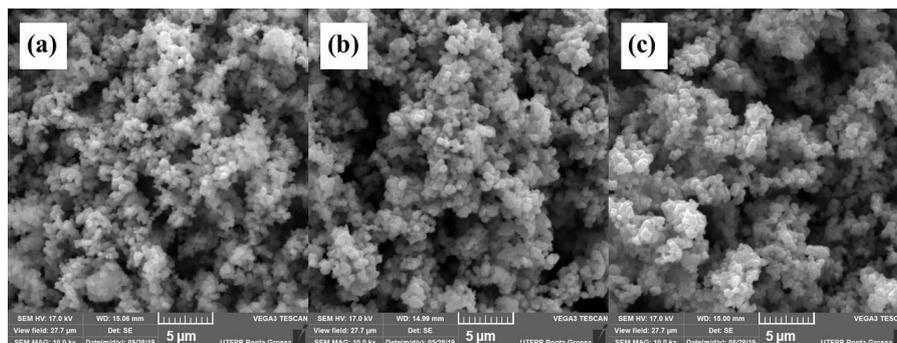


Figura 2: Imagens de MEV de partículas de fotocatalisadores com a mesma temperatura de calcinação (500°C) e diferentes percentuais de isopropóxido: (a) 5%, (b) 12,5% e (c) 20% (ampliação de 5000x)

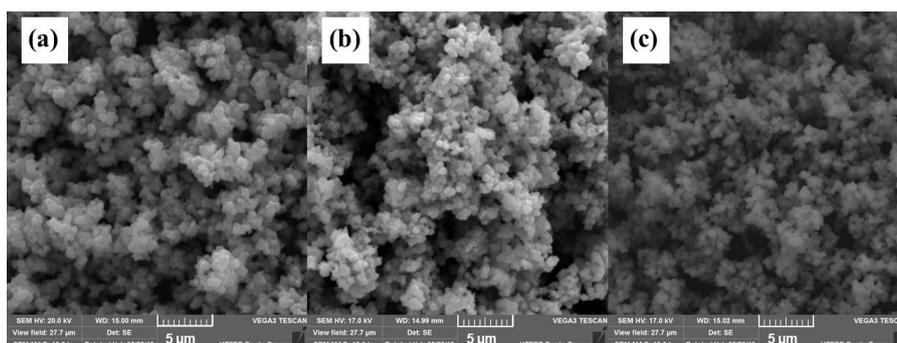


Figura 3: Imagens de MEV de partículas de fotocatalisadores com o mesmo volume de isopropóxido (12,5%) e diferentes temperaturas de calcinação: (a) 300°C, (b) 500°C e (c) 700°C. (ampliação de 5000x)

As imagens obtidas por EDS (Figura 4), por sua vez, revelaram que o elemento titânio (Ti) se encontra quase que uniformemente distribuído na superfície analisada da amostra. Isso sugere um bom recobrimento das partículas magnéticas com a camada de TiO₂, excetuando-se pequenas falhas ou regiões de camada *shell* menos espessa, indicadas pela presença de um ponto de maior concentração de ferro e cobalto no canto inferior direito da amostra.

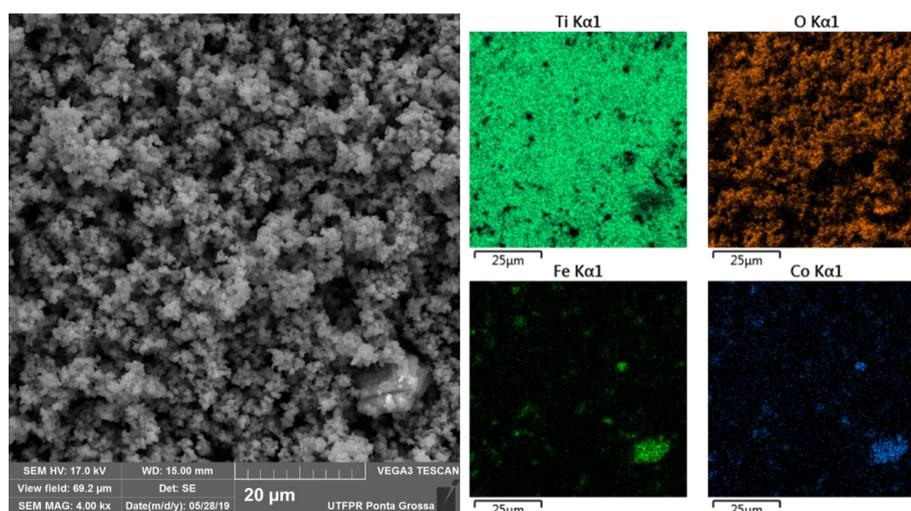


Figura 4: Mapeamento da concentração elemental superficial de amostra de fotocatalisador CoFe₂O₄@TiO₂ (12,5% de Isop. e 500°C) por EDS.

Nos difratogramas de raios X (Figura 5), foi possível identificar para o material *core* (Figura 5d) os picos característicos da ferrita de cobalto em espinélio (ICSD 00-022-1086), localizados nos valores de 2θ iguais a

30.1° (2 2 0), 35.4° (3 1 1), 37.0° (2 2 2), 43.0° (4 0 0), 53.4° (4 2 2), 56.9° (5 1 1) e 62.6° (4 4 0). Quanto ao dióxido de titânio, observou-se que os catalisadores calcinados em temperaturas menores ou iguais a 500°C apresentaram predominantemente a fase anatase do TiO₂ (ICSD 01-071-1167), indicada no difratograma pelos picos localizados em 25.3° (1 0 1), 37.7° (0 0 4), 48.0° (2 0 0), 53.8° (1 0 5), 55.0° (2 1 1), 62.6° (2 0 4) e 68.6° (1 1 6). Já catalisadores calcinados em temperaturas maiores apresentaram grande quantidade de rutilo (ICSD 01-076-0318), relacionada aos picos em 27.4° (1 1 0), 36.1° (1 0 1), 39.2° (2 0 0), 41.2° (1 1 1), 44.0° (2 1 0), 54.3° (2 1 1) e 56.6° (2 2 0). Após o recobrimento das partículas com TiO₂, ocorreu uma redução considerável na intensidade dos picos característicos da ferrita (Figura 5 d), restando apenas um sinal bastante reduzido do pico de CoFe₂O₄ em torno de 35° (Figura 5 a-c).

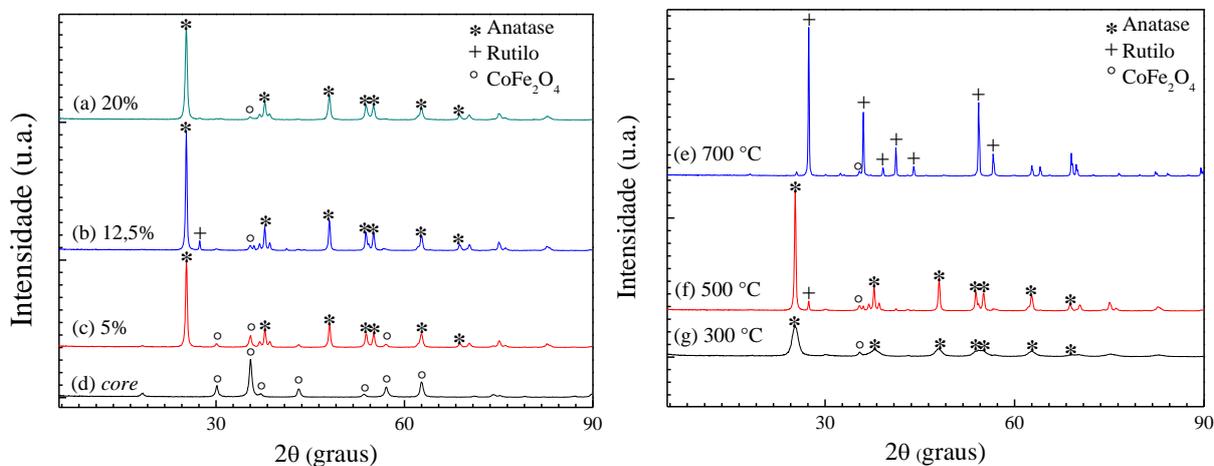


Figura 5: Difratogramas de (a-b) fotocatalisadores CoFe₂O₄@TiO₂ produzidos a partir de soluções com diferentes percentuais de isopropóxido de titânio (IV) e calcinados a 500°C; (d) da ferrita de cobalto; e de (e-g) fotocatalisadores CoFe₂O₄@TiO₂ produzidos a partir de solução com 12,5% de isopropóxido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

Os difratogramas sugerem, ainda, que a elevação da temperatura de calcinação de 300 a 700 °C (Figura 5 e à g) provocou um aumento na cristalinidade das amostras, evidenciado pelo estreitamento dos picos, bem como favoreceu a formação da fase de rutilo (Figura 5-g). Os valores de tamanho médio de cristalitos (Tabela 2) – calculados pela Equação de Scherrer – e os dados de percentual de fases do TiO₂ (Figura 6) – determinados pela Equação de Spurr – confirmam essas observações.

Tabela 2: Tamanho médio dos cristalitos calculado a partir da equação de Scherrer para diferentes fases.

AMOSTRA	Tamanho médio dos cristalitos (nm)		
	CoFe ₂ O ₄ (113)	Anatase (101)	Rutilo (110)
Ferrita de cobalto (400°C)	17,6	-	-
CoFe ₂ O ₄ (359°C, 7,25%)	18,6	12,2	-
CoFe ₂ O ₄ (641°C, 7,25%)	55,1	26,9	98,0
CoFe ₂ O ₄ (359°C, 17,75%)	26,2	8,8	-
CoFe ₂ O ₄ (641°C, 17,75%)	54,3	54,9	84,6
CoFe ₂ O ₄ (300°C, 12,5%)	22,1	7,5	-
CoFe ₂ O ₄ (700°C, 12,5%)	58,0	49,5	95,9
CoFe ₂ O ₄ (500°C, 12,5%)	28,1	36,1	56,4
CoFe ₂ O ₄ (500°C, 5,0%)	19,7	28,2	-
CoFe ₂ O ₄ (500°C, 20,0%)	21,3	23,0	-

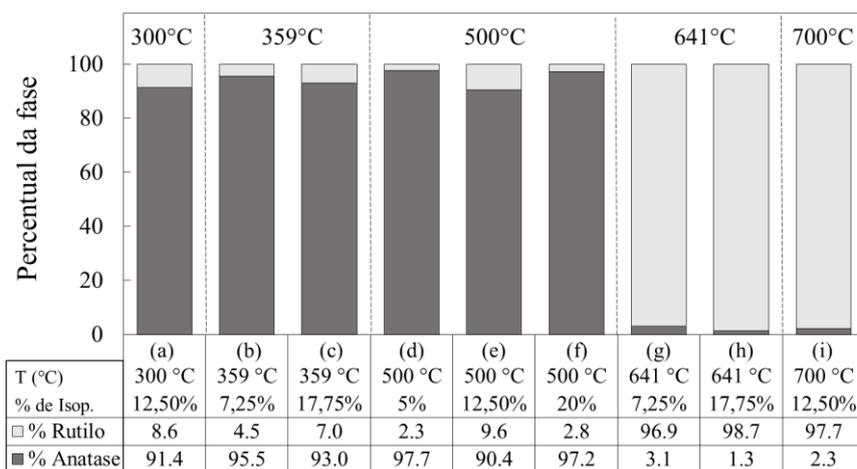


Figura 6: Percentual de anatase e de rutilo nas amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Os valores de área superficial específica dos fotocatalisadores (Tabela 3) variaram bastante, entre 14 e 130 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Maiores % de Isop. contribuiram para obtenção de áreas superficiais mais extensas, enquanto que amostras calcinadas em T mais altas apresentaram áreas menores. Por outro lado, não foi possível identificar uma tendência muito clara para a propriedade ponto de carga zero (PCZ – Tabela 3) das amostras. Os valores de PCZ variaram entre 6,69 a 7,41, com valor médio de 7,03.

Tabela 3: Valores de área superficial específica e ponto de carga zero (PCZ) para diferentes fotocatalisadores.

Catalisador		Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	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

Os efeitos do % de Isop. e T no sinal fotoacústico (PA) estão evidenciados nas Figuras 7a e 7b, respectivamente. Para catalisadores produzidos em uma mesma temperatura de calcinação (500 °C), o aumento do % de Isop. causou um aumento no sinal da banda de absorção ampla localizada entre 225 e 400 nm e uma diminuição no sinal a partir de 400 nm (Figura 7a). Já em amostras produzidas com o mesmo % de Isop. (Figura 7b), o aumento de T afetou fortemente a intensidade do sinal em torno de 350 nm, que fica mais baixo para temperaturas de calcinação mais altas. Além disso, valores maiores da variável T parecem intensificar o sinal do ombro entre 400 e 500 nm, causando o deslocamento da banda de absorção na direção dos comprimentos de onda mais longos (*redshift*). Esse comportamento está possivelmente relacionado a alterações estruturais causadas pelo aquecimento do material, uma vez que tais catalisadores foram produzidos usando quantidades iguais do precursor de dióxido de titânio e, portanto, devem ter um teor de TiO_2 semelhante.

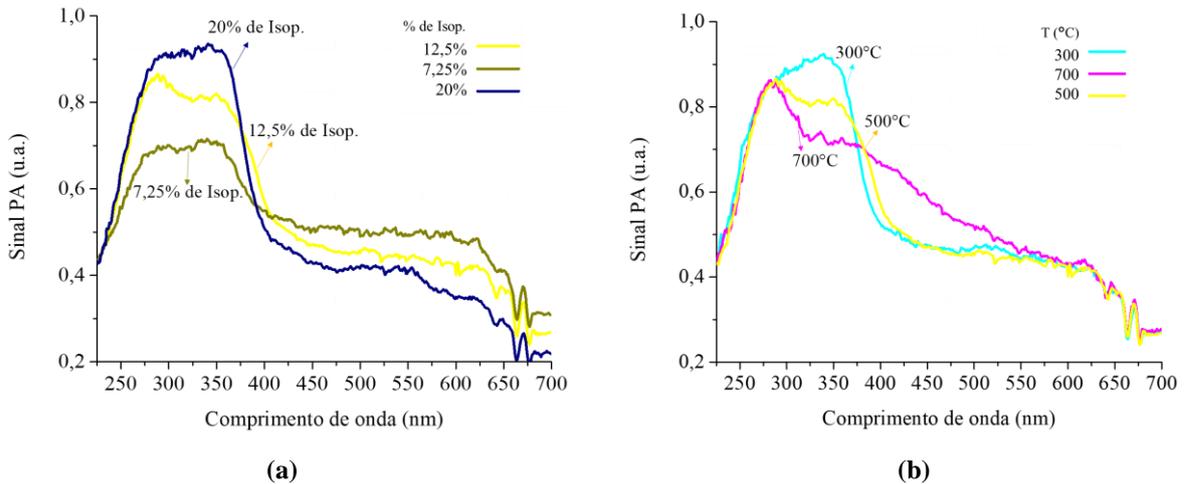


Figura 7: (a) Comparação do sinal fotoacústico de amostras calcinadas a 500°C; (b) comparação do sinal fotoacústico de amostras produzidas utilizando-se solução com 12,5% (v/v) de isopropóxido de titânio.

Além disso, com base nos espectros fotoacústicos na região UV-VIS, foi possível encontrar a energia de *band gap* conforme é mostrado na Figura 8, pela interseção com o eixo x com a reta dada pela Equação (1):

$$(\alpha(h\nu))^2 = A (h\nu - E_g) \quad \text{Equação (1)}$$

na qual E_g é a energia do gap, $h\nu$ é a energia do fóton e A é o coeficiente de absorção. Os resultados de *band gap* são apresentados na Tabela 4.

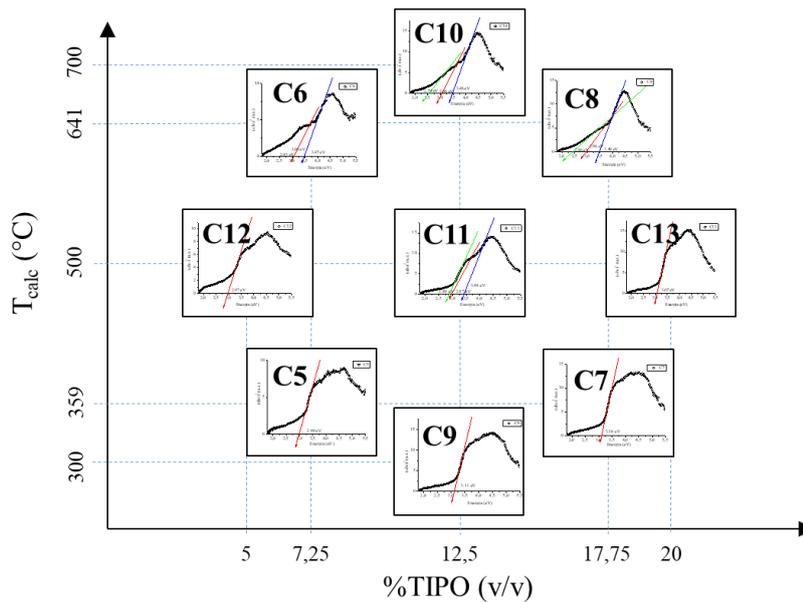


Figura 8: Comparação dos espectros fotoacústicos normalizados

Ao comparar os resultados de PAS para o gap band (Figura 8), percebem-se dois tipos de comportamento. Para as amostras C5, C7, C9, C12 e C13, observou-se que o sinal formava um pico mais amplo e plano, com um único valor de *band gap* bem definido (veja, tipicamente, o gráfico C5 inserido na Figura 8). No entanto, para as amostras C6, C8 e C10 (amostras calcinadas em temperaturas maiores), os espectros apresentaram um pico mais definido, mas com vários valores de *band gap* (veja, como exemplo, o gráfico C6 inserido na Figura 8), provavelmente causado por diferentes transições e mudanças no tamanho das partículas em regiões do espectro visível. A amostra C11 (12,5% de Isop. e calcinada a 500°C), por sua vez, apresentou um

comportamento intermediário entre esses dois grupos (amostra C11 inserida no centro da Figura 8). Os valores de *band gap* das amostras variaram entre 2,43 e 3,47 eV, o que é próximo dos valores encontrados na literatura para o TiO₂ (3,2 eV) e o CoFe₂O₄ (2,31 eV) puros ⁴⁰.

Tabela 4: Valores de *band gap* dos fotocatalisadores determinados pelo método linear.

Catalisadores		Método Linear Eg (eV)
T (°C)	% Isop. (v/v)	
359	7,25	2,99
641	7,25	2,43; 3,06; e 3,47
359	17,75	3,10
641	17,75	2,46; 2,96; e 3,49
300	12,50	3,11
700	12,50	2,54; 3,06; e 3,48
500	12,50	2,89 ; 2,97; e 3,44
500	5,00	2,97
500	20,00	3,07

Testes fotocatalíticos

Quanto à atividade dos fotocatalisadores, inicialmente, foi realizado um teste preliminar de adsorção (60 min) seguida de fotocatalise (60 min) (Figura 9) com o intuito de se avaliar a relevância da fotocatalise para remoção do selênio. Apesar de ser possível notar uma certa remoção por adsorção (lado esquerdo da Figura 9), esta foi limitada. Quando a lâmpada foi ligada, porém, ficou nítida a significância da fotocatalise para o processo, dado que houve um aumento acentuado na remoção, que atingiu o valor de 90% em apenas 5 minutos de exposição à radiação (lado direito da Figura 9). Em seguida, realizou-se um teste de fotólise (Figura 10), que indicou que a redução do selênio na ausência do fotocatalisador é desprezível, o que, novamente, comprova a ocorrência da fotocatalise do Se.

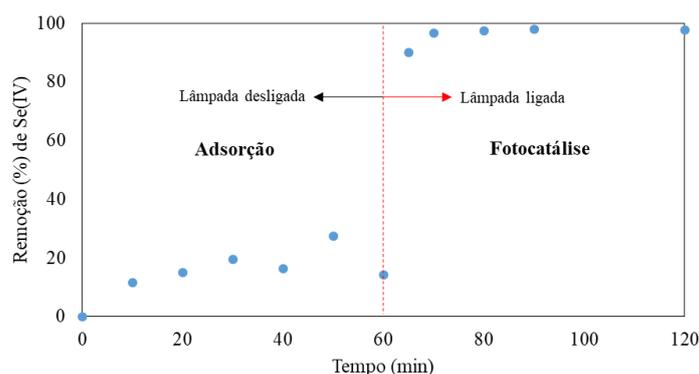


Figura 9: Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo, com 60 min de adsorção no escuro seguido de 60 min de fotocatalise. Fotocatalisador CoFe₂O₄@TiO₂ produzido com solução de 12,5% de isopropóxido de titânio e calcinado a 500°C. Concentração de catalisador=0,1g.L⁻¹, pH=3,5.

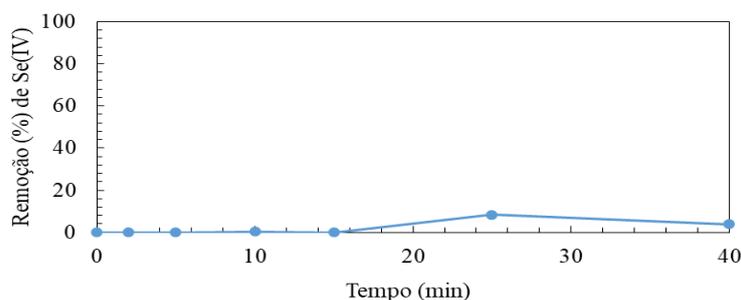


Figura 10: Remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo por fotólise.



A partir desses resultados, foram realizados testes fotocatalíticos seguindo o planejamento experimental de 3 fatores (ver metodologia), cujos resultados estão resumidos na Tabela 5. Na tabela são apresentados os percentuais de remoção em 2 min de fotocatalise, realizados logo após 30 min de adsorção no escuro. Os dados de adsorção não indicados correspondem a valores negativos próximos a zero, provavelmente decorrentes de erros na diluição ou leitura das amostras. Após 2 min de fotocatalise, a remoção de Se variou de 1,1% a 99,1%, dependendo das condições empregadas. Ao término dos testes fotocatalíticos, observou-se uma mudança na cor da suspensão, que se tornou levemente alaranjada.

Tabela 5: Resultados de remoção de Se(IV) para 19 ensaios em condições determinadas pelo planejamento de três fatores ($\alpha = 1,68$). Remoção (%) após 30 min de adsorção no escuro e após 2 minutos de iluminação.

Ensaio	T (°C)	% Isop. (v/v)	pH	Remoção de Se (IV) (%)	
				30 min de Adsorção	2 min de Fotocatálise
1	381 (-1)	8,0 (-1)	2,61 (-1)	39,7	96,3
2	619 (+1)	8,0 (-1)	2,61 (-1)	-	4,3
3	381 (-1)	17,0 (+1)	2,61 (-1)	3,0	99,1
4	619 (+1)	17,0 (+1)	2,61 (-1)	-	2,9
5	381 (-1)	8,0 (-1)	4,39 (+1)	-	92,4
6	619 (+1)	8,0 (-1)	4,39 (+1)	6,6	4,3
7	381 (-1)	17,0 (+1)	4,39 (+1)	15,8	89,0
8	619 (+1)	17,0 (+1)	4,39 (+1)	5,1	1,1
9	300 (- α)	12,5 (0)	3,50 (0)	86,6	96,1
10	700 (+ α)	12,5 (0)	3,50 (0)	1,4	4,2
11	500 (0)	5,0 (- α)	3,50 (0)	23,6	85,7
12	500 (0)	20,0 (+ α)	3,50 (0)	29,0	89,4
13	500 (0)	12,5 (0)	2,00 (- α)	17,8	49,2
14	500 (0)	12,5 (0)	5,00 (+ α)	30,9	55,7
15	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	22,6	76,8
16	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	-	78,5
17	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	-	84,4
18	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	38,65	85,8
19	500 (0)	12,5 (0)	3,50 (0)	13,90	82,7

A temperatura de calcinação (T) do catalisador apresentou o efeito mais significativo, conforme comprova a curva de remoção fotocatalítica (Figura 11a). A análise dos resultados fotocatalise em 2 min (Figura 11d) evidencia que o aumento fator T provocou uma diminuição não-linear nos percentuais remoção do selênio. Além disso, é interessante notar que a diferença de remoção entre os catalisadores calcinados à 300 para 500 °C só é notada nos tempos iniciais dos testes, sendo que, ao final de 40 minutos de iluminação, os dois fotocatalisadores têm resultados semelhantes.

Já o percentual isopropóxido de titânio em etanol (v/v) não teve grande impacto na eficiência dos fotocatalisadores (Figura 11b). Mesmo ao se quadruplicar o % de Isop. (de 5% para 20%), a variação na remoção em 2 min foi mínima (de 85.7% para 89.4% - Figura 11e).

Quanto ao pH da solução, nota-se a remoção tende a ser maior em valores de pH mais próximos a 3,5 e diminui à medida que se afasta desse valor, sugerindo a existência de um pH ótimo para fotorredução do selênio.

Analisando-se os resultados da fotorredução do Se(IV) pela abordagem do planejamento experimental, constata-se que são significativos para a remoção desse contaminante apenas a temperatura de calcinação (efeitos linear e quadrático) e o pH da solução (efeito quadrático), para um nível de confiança de 95%. Os efeitos dos demais fatores, ao contrário, não se mostraram significativos para o percentual de remoção em 2 min de fotocatalise, conforme mostra o gráfico de Pareto (Figura 12). Isso está de acordo com o que já havia sido constatado pelas curvas de remoção (Figura 11).

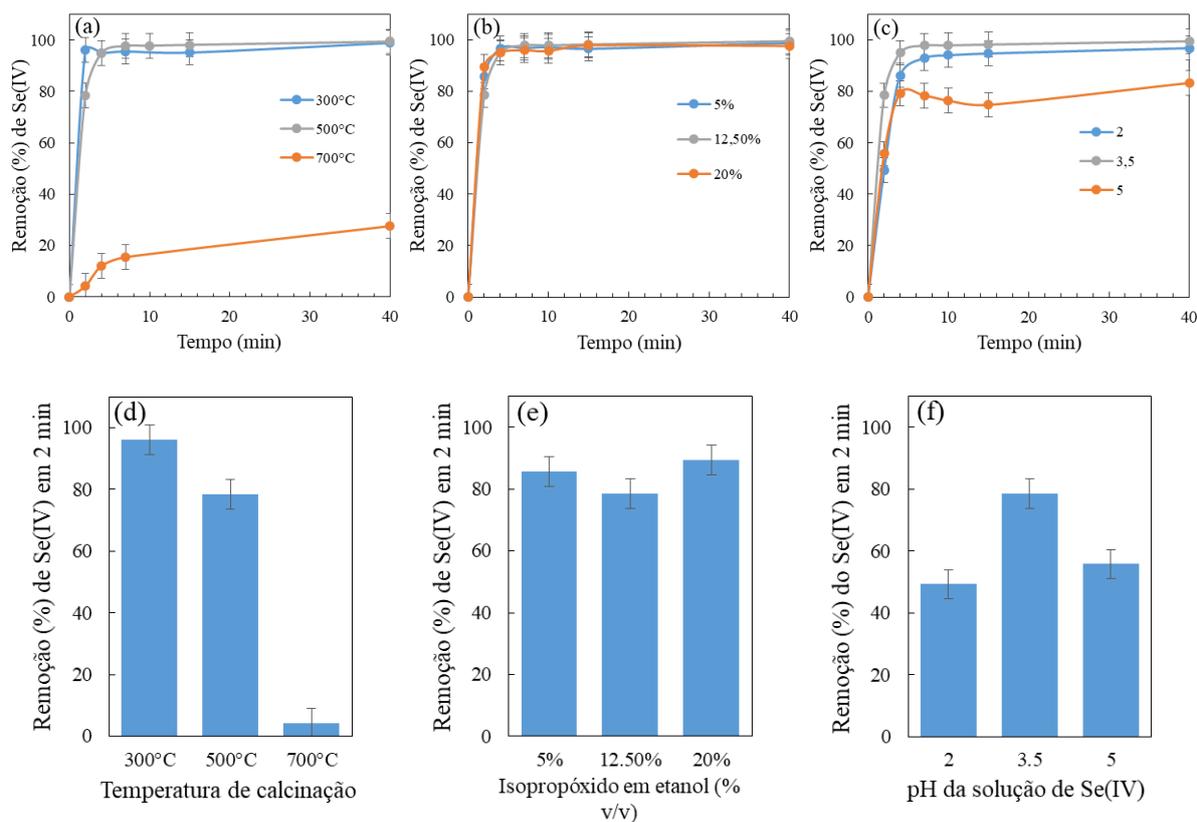


Figura 11: Curvas de remoção (%) de Se(IV) ao longo do tempo para: (a) Fotocatalisador 12,5% de Isop., pH=3,5 em diferentes temperatura de calcinação; (b) Fotocatalisador T = 500 °C, preparado com diferentes % de Isop. em pH=3,5; (c) Fotocatalisador 12,5% de Isop., T = 500 °C em diferentes pHs; e Remoção em 2 minutos de fotocatalise para: (d) Fotocatalisador 12,5% de Isop., pH=3,5 em diferentes temperatura de calcinação; (e) Fotocatalisador T = 500 °C, preparado com diferentes % de Isop. em pH=3,5; (f) Fotocatalisador 12,5% de Isop., T = 500 °C em diferentes pHs. Concentração de fotocatalisador = 0,1g L⁻¹.

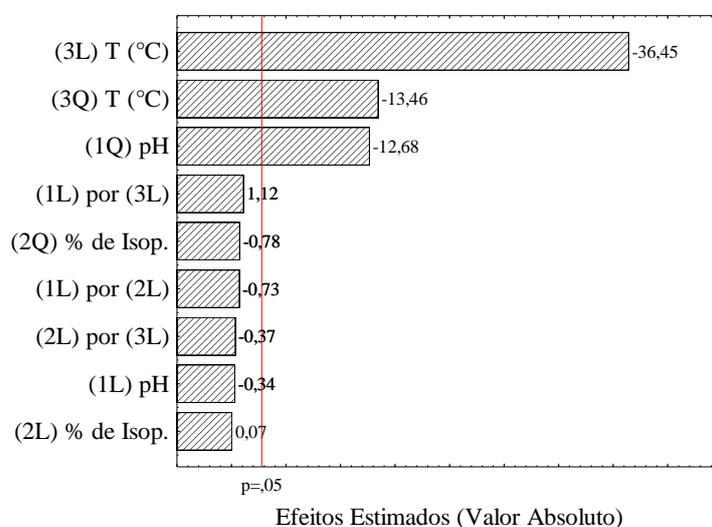


Figura 12: Gráfico de Pareto com efeitos padronizados, Variável: Remoção (%) após 2 min de fotocatalise, 19 ensaios, MQ erro puro=14,883.

As superfícies de resposta (Figuras 13a à 13c) permitem visualizar os efeitos de cada fator. Nota-se, por exemplo, a pequena influência do percentual de isopropóxido de titânio na remoção de Se(IV) (Figuras 13a e 13b), a combinação dos efeitos linear e quadrático negativos da temperatura (Figura 13a) e o efeito quadrático negativo do pH (Figura 13b).

Considerando-se os dois fatores mais significativos (T e pH), conclui-se a melhor condição de operação consiste no uso de fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ calcinado em temperaturas menores (próximas a 300°C) e em valores de pH em torno de 3.5 (Figura 13c).

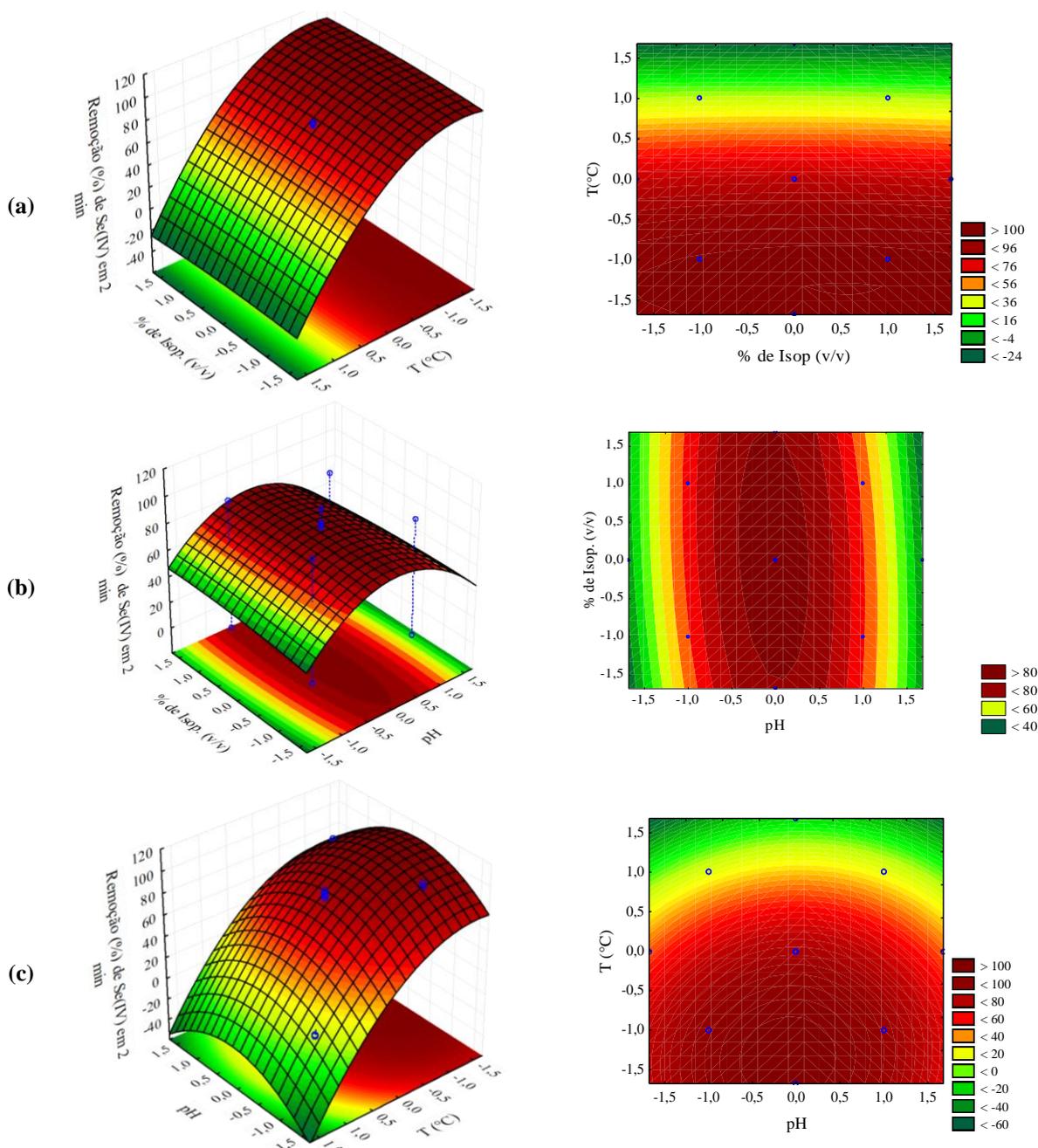


Figura 13: Superfícies de resposta para remoção (%) de selênio após 2 minutos de fotocatalíse: (a) em função de temperatura de calcinação e do % de isopropóxido de titânio; pH=0; (b) em função do % de isopropóxido em etanol usado na síntese e o pH da solução usada no teste de fotocatalíse; T=0; (c) em função do pH da solução usada na fotocatalíse e da temperatura de calcinação ($^\circ\text{C}$); % Isop.=0; MQ do Erro Puro=14,77413. Fatores são apresentados como variáveis codificadas.

Quanto à qualidade do modelo quadrático ajustado, a análise da tabela ANOVA (Tabela 5) indica que tanto o modelo ($p = 0,0003 < 0,05$ e $F_{\text{(calculado)}} = 13,40 > F_{0,05,9,9(\text{tabelado})} = 3,18$) quanto a falta de ajuste ($p = 0,0045 < 0,05$ e $F_{\text{(calculado)}} = 23,62 > F_{0,05,5,4(\text{tabelado})} = 6,26$) são significativos. Desse modo, o modelo permite a avaliação qualitativa da resposta do sistema, porém não se mostra adequado para realização de previsões precisas, principalmente em valores mais extremos dos três fatores. O valor de R^2 para o modelo é de 0,9306 e o valor de R^2 ajustado encontrado foi de 0,8611.

Tabela 5: Tabela ANOVA para remoção de selênio após 2 minutos de fotocatalise

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
Modelo	24263,71	9	2695,97	13,4	0,0003
(1) pH (L)	1,74	1	1,74	0,117	0,749528
pH (Q)	2385,72	1	2385,72	160,838	0,000223
(2) % de Isop. (L)	0,08	1	0,08	0,005	0,946170
% de Isop. (Q)	8,97	1	8,97	0,605	0,480262
(3) T (°C) (L)	19705,02	1	19705,02	1328,458	0,000003
T (°C) (Q)	2688,23	1	2688,23	181,233	0,000176
(1) por (2)	8,00	1	8,00	0,539	0,503436
(1) por (3)	18,60	1	18,60	1,254	0,325435
(2) por (3)	2,00	1	2,00	0,135	0,732073
Resíduos	1810,84	9	201,20		
Falta de ajuste	1751,71	5	350,34	23,619	0,004543
Erro puro	59,33	4	14,83		
Total da soma quadrática	26073,87	18			

Separação e reuso dos fotocatalisadores

As partículas compostas exclusivamente por ferrita de cobalto (*core*) se mostraram fortemente magnéticas (Figura 14a), podendo ser separadas com facilidade em cerca de 1 min de ação de um campo magnético (ímã de neodímio - aproximado de 0,5 Tesla a 5mm, com força capaz de levantar 69kg de ferro). Após o recobrimento com a camada *shell* de TiO_2 , observou-se uma redução nessas propriedades, pelo aumento do tempo necessário para separação do fotocatalisador. Ainda assim, as partículas puderam ser magneticamente separadas em 11 min de ação do mesmo ímã (Figura 14b).

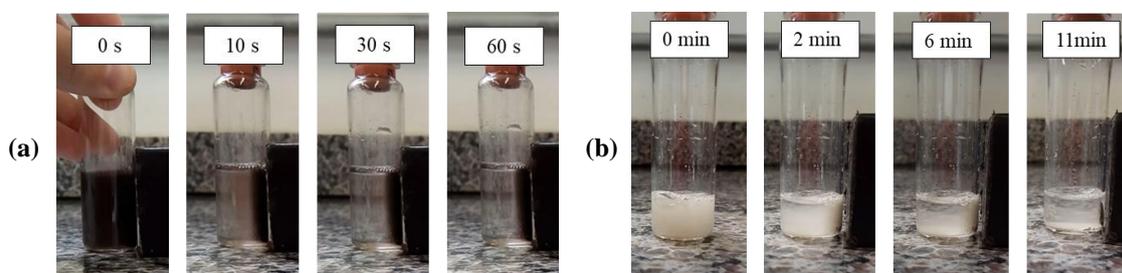


Figura 14: (a) Separação magnética de partículas de $CoFe_2O_4$ em água por ação de um ímã.; (b) Separação magnética de partículas de $CoFe_2O_4$ recobertas com TiO_2 dispersas em água por ação de um ímã. Catalisador com 12,5% de Isop. e calcinação a $700^\circ C$.

Quanto ao reuso do fotocatalisador, o teste de fotoestabilidade indicou pouca perda na eficiência da remoção, mesmo após cinco ciclos consecutivos de fotocatalise (Figura 15). Além disso, a Figura 15 mostra a mudança do aspecto do fotocatalisador depois dos cinco ciclos, que passou a apresentar uma coloração alaranjada escura.

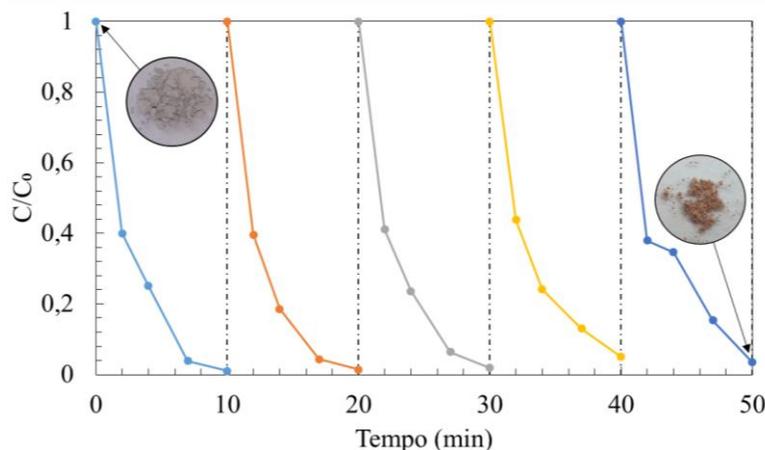


Figura 15: Concentração de Se(IV) ao longo de cinco ciclos de fotocatalise.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os fotocatalisadores sintetizados ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$), além de ativos para fotorredução do Se(IV), se mostraram magneticamente separáveis e reutilizáveis sem grandes perdas para eficiência do processo, conforme ficou demonstrado nos testes de separação magnética (Figura 14) e de reuso dos fotocatalisadores (Figura 15). Entretanto, existe ainda a necessidade de aprimoramento para tornar possível a aplicação prática desses fotocatalisadores. Nota-se, por exemplo, um aumento do tempo necessário para separação após o recobrimento das partículas de CoFe_2O_4 com TiO_2 . De modo similar, Fu et al. (2005) já haviam constatado que o aumento da camada *shell* reduz a magnetização específica de partículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, aplicadas à fotocatalise do corante vermelho Procion MX-5B⁴¹. No presente caso, porém, diferentemente do que foi observado por Fu e colaboradores, a variação na concentração de TiO_2 – variação no percentual de isopropóxido de titânio usado na síntese – não afetou significativamente a eficiência de remoção do Se(IV) (Figuras 11b, 11e, 13^a e 13b). Assim, seria possível sintetizar fotocatalisadores com percentuais de isopropóxido de titânio menores que os utilizados presentemente (menores que 5%), melhorando-se as propriedades magnéticas sem grandes perdas para a atividade fotocatalítica.

Os outros dois fatores estudados no planejamento experimental (T e pH), por outro lado, se mostraram bastante significativos para remoção fotocatalítica do selênio. A temperatura de calcinação dos fotocatalisadores afetou fortemente as propriedades e a atividade dos fotocatalisadores. Os resultados de DRX evidenciaram o aumento da cristalinidade e do percentual de rutilo das amostras com o aumento da temperatura. Esse tipo de resultado já era esperado, dado o que se tem registrado na literatura quanto à formação de rutilo em temperatura maiores que 600°C^{42,43}. A formação de rutilo pode ser responsável, inclusive, pela coloração amarelada/amarronzada apresentada pelos catalisadores calcinados em temperatura maiores (Figura 1a). Isso porque no caso pigmentos amarelos a base de TiO_2 dopado com Co e outros metais de transição como Cr e Cd, aqueles constituídos pela fase rutilo costumam apresentar coloração mais intensa⁴⁴. Além disso, a caracterização também indicou que o aumento da temperatura provocou uma diminuição considerável na área superficial específica (Tabela 3) e um aumento no valor de *band gap* (Tabela 4) dos fotocatalisadores, duas alterações indesejáveis para o processo fotocatalítico. Isso justifica a acentuada queda no percentual de remoção de Se(IV) observada para catalisadores calcinados em temperatura elevadas (Figuras 11a, 11b e 13a).

O pH apresentou uma influência bem definida no percentual de remoção de Se(IV), com a existência de um ponto ótimo em valores próximos a 3,5 (Figura 13b). Com base nos dados de PCZ determinados experimentalmente, a superfície dos fotocatalisadores se encontrava positivamente carregada em todos os testes fotocatalíticos realizados, o que favoreceu a adsorção dos ânions selenito na superfície fotocatalítica²¹. Entretanto, era de se esperar que a remoção seria máxima no menor pH, condição em que a concentração de cargas positivas na superfície é maior. A existência de um ponto ótimo entre pH 2 e 5, segundo Tan et al. (2003b), pode ser justificada pela adsorção competitiva entre os íons do selênio e os íons formato – ácido fórmico é adicionado à solução por sua atuação como *hole scavenger* –, sendo a adsorção deste último na superfície do dióxido de titânio favorecida com a elevação do pH²⁴. O ácido fórmico age como *hole scavenger* durante a fotocatalise do selênio, prevenindo a recombinação do par elétron/lacuna e facilitando a ocorrência

da fotorredução. A condição ótima, portanto, depende da adsorção simultânea de íons selenito como os íons formato em proporção adequada, o que, no presente trabalho ocorre em pH em torno de 3,5.

Com auxílio do planejamento experimental foi possível, então, fazer um estudo completo dos efeitos dos três parâmetros (% de Isop., T e pH). Os resultados da análise indicaram que não há interação entre os fatores estudados e que a melhor condição para fotorredução seria o uso de fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ calcinado em temperaturas menores, valores de pH intermediários e sem grande influência do % de Isop., dentro da faixa de valores estudada. O melhor resultado obtido (remoção superior a 99%) ocorreu para $T=381^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2,61$ e 17% de Isop. (Tabela – teste 3).

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 obtidos resultados bastante positivos para remoção do selênio, com mais de 90% de remoção em 2 min de iluminação em mais de um teste. Os testes fotocatalíticos em associação com a caracterização dos fotocatalisadores e a metodologia de planejamento experimental permitiram obter informações importantes a respeito dos efeitos da temperatura de calcinação, percentual de isopropóxido usado na síntese e do pH na fotorredução do Se(IV) empregando-se o catalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$.

Além disso, ficou comprovada a viabilidade da recuperação magnética e do reuso dos fotocatalisadores sintetizados, o que, sem dúvida, representa um ganho para o processo de fotocatalise do selênio e, possivelmente, para fotocatalise de outros poluentes. Ainda se fazem necessários alguns aprimoramentos até a aplicação prática desses fotocatalisadores, como a diminuição da camada de TiO_2 e o desenvolvimento de um sistema contínuo de separação dessas partículas magnéticas, mas as informações obtidas no presente trabalho contribuem para aumentar os conhecimentos a respeito de fotocatalisadores magnéticos, de sua aplicação e reutilização.

REFERÊNCIAS

1. TAN, L. C., NANCHARAI, Y. V., VAN HULLEBUSCH, E. D. & LENS, P. N. L. *Selenium: environmental significance, pollution, and biological treatment technologies*. *Biotechnol. Adv.* v.34, p.886–907, 2016.
2. LEMLY, A. D. *Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* v.59, p.44–56, 2004.
3. PRABHU, K. S. & LEI, X. G. *Selenium*. *Adv. Nutr.* v.7, p.415–417, 2016.
4. TORRES-VEGA, A., PLIEGO-RIVERO, B. F., OTERO-OJEDA, G. A., GÓMEZ-OLIVÁN, L. M. & VIEYRA-REYES, P. *Limbic system pathologies associated with deficiencies and excesses of the trace elements iron, zinc, copper, and selenium*. *Nutr. Rev.* v.70, p.679–692, 2012.
5. HWANG, S. W. *et al.* *Changes in murine hair with dietary selenium excess or deficiency*. *Exp. Dermatol.* v.20, p.367–369, 2011.
6. ZHOU, J.-C. *et al.* *Dietary Selenium Deficiency or Excess Reduces Sperm Quality and Testicular mRNA Abundance of Nuclear Glutathione Peroxidase 4 in Rats*. *J. Nutr.* v.147, p.1947–1953, 2017.
7. LEMLY, A. D. *Selenium poisoning of fish by coal ash wastewater in Herrington Lake, Kentucky*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* v.150, p.49–53, 2018.
8. VINCETI, M. *et al.* *Cancer incidence following long-term consumption of drinking water with high inorganic selenium content*. *Sci. Total Environ.* v.635, p.390–396, 2018.
9. VINCETI, M., BONVICINI, F., ROTHMAN, K. J., VESCOVI, L. & WANG, F. *The relation between amyotrophic lateral sclerosis and inorganic selenium in drinking water: a population-based case-control study*. *Environ. Heal.* v.9, p.77, 2010.
10. VINCETI, M. *et al.* *Long-term mortality patterns in a residential cohort exposed to inorganic selenium in drinking water*. *Environ. Res.* v.150, p.348–356, 2016.



11. 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).
12. ABDEL-MOATI, M. A. R. *Speciation of selenium in a Nile Delta lagoon and SE Mediterranean Sea mixing zone. Estuar. Coast. Shelf Sci.* v.46, p.621–628, 1998.
13. SÉBY, F., POTIN-GAUTIER, M., GIFFAUT, E., BORGE, G. & DONARD, O. F. X. *A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. Chem. Geol.* v.171, p.173–194, 2001.
14. NGUYEN, V. N. H., BEYDOUN, D. & AMAL, R. *Photocatalytic reduction of selenite and selenate using TiO₂ photocatalyst. J. Photochem. Photobiol. A Chem.* v.171, p.113–120, 2005.
15. 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.
16. CORDOBA, P. & STAICU, L. C. *Flue gas desulfurization effluents: An unexploited selenium resource. Fuel* v.223, p.268–276, 2018.
17. HUANG, S. *et al.* *Assessment of selenium pollution in agricultural soils in the Xuzhou District, Northwest Jiangsu, China. J. Environ. Sci.* v.21, p.481–487, 2009.
18. NGUYEN, V. N. H., BEYDOUN, D. & AMAL, R. *Photocatalytic reduction of selenite and selenate using TiO₂ photocatalyst. J. Photochem. Photobiol. A Chem.* v.171, p.113–120, 2005.
19. Bora, L. V. & Mewada, R. K. *Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. Renew. Sustain. Energy Rev.* v.76, p.1393–1421, 2017.
20. PRADO, A. G. S., BOLZON, L. B., PEDROSO, C. P., MOURA, A. O. & COSTA, L. L. *Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. Appl. Catal. B Environ.* v.82, p.219–224, 2008.
21. TAN, T. T. Y., ZAW, M., BEYDOUN, D. & AMAL, R. *The formation of nano-sized selenium-titanium dioxide composite semiconductors by photocatalysis. J. Nanoparticle Res.* v.4, p.541–552, 2002.
22. AMAN, N., MISHRA, T., HAIT, J. & JANA, R. K. *Simultaneous photoreductive removal of copper (II) and selenium (IV) under visible light over spherical binary oxide photocatalyst. J. Hazard. Mater.* v.186, p.360–366, 2011.
23. TAN, T. T. ., YIP, C. ., BEYDOUN, D. & AMAL, R. *Effects of nano-Ag particles loading on TiO₂ photocatalytic reduction of selenate ions. Chem. Eng. J.* v.95, p.179–186, 2003.
24. 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.
25. TAN, T., BEYDOUN, D. & AMAL, R. *Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. J. Photochem. Photobiol. A Chem.* v.159, p.273–280, 2003.
26. NGUYEN, V. N. H., AMAL, R. & BEYDOUN, D. *Photocatalytic reduction of selenium ions using different TiO₂ photocatalysts. Chem. Eng. Sci.* v.60, p.5759–5769, 2005.
27. DÍEZ, A. M. *et al.* *A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support. Chem. Eng. J.* v.343, p.597–606, 2018.
28. SHAN, A. Y., GHAZI, T. I. M. & RASHID, S. A. *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. Appl. Catal. A Gen.* v.389, p.1–8, 2010.
29. GAD-ALLAH, T. A., KATO, S., SATOKAWA, S. & KOJIMA, T. *Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄): Parametric and kinetic studies. Desalination* v.244, p.1–11, 2009.
30. MADHUMITHA, A., PREETHI, V. & KANMANI, S. *Photocatalytic hydrogen production using*

- TiO₂ coated iron-oxide core shell particles. Int. J. Hydrogen Energy* v.43, p.3946–3956, 2018.
31. KHASHAN, S., DAGHER, S., TIT, N., ALAZZAM, A. & OBAIDAT, I. *Novel method for synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core/shell nanoparticles. Surf. Coatings Technol.* v.322, p.92–98, 2017.
 32. VLAZAN, P. & STOIA, M. *Structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanopowders, prepared using a modified Pechini method. Ceram. Int.* v.44, p.530–536, 2018.
 33. 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.* v.486, p.660–665, 2009.
 34. HAIDER, A. J., JAMEEL, Z. N. & AL-HUSSAINI, I. H. M. *Review on: Titanium dioxide applications. Energy Procedia* v.157, p.17–29, 2019.
 35. HASHIMOTO, K., IRIE, H. & FUJISHIMA, A. *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. Jpn. J. Appl. Phys.* v.44, p.8269–8285, 2005.
 36. 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.
 37. GUILARDUCI, V. V. D. S., DE MESQUITA, J. P., MARTELLI, P. B. & GORGULHO, H. D. F. *Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. Quim. Nova* v.29, p.1226–1232, 2006.
 38. MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments.* (John Wiley & Sons, Incorporated, 2012).
 39. SAKKAS, V. A., ISLAM, M. A., STALIKAS, C. & ALBANIS, T. A. *Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. J. Hazard. Mater.* v.175, p.33–44, 2010.
 40. KEFENI, K. K., MAMBA, B. B. & MSAGATI, T. A. M. *Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review. Sep. Purif. Technol.* v.188, p.399–422, 2017.
 41. FU, W. *et al.* *Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. Mater. Lett.* v.59, p.3530–3534, 2005.
 42. KANDIEL, T. A., ROBBEN, L., ALKAIM, A. & BAHNEMANN, D. *Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. Photochem. Photobiol. Sci.* v.12, p.602–609, 2013.
 43. SINGH, M. K. & MEHATA, M. S. *Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles. Optik (Stuttg).* v.193, p.163011, 2019.
 44. CAVALCANTE, P. M. T., DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M. & BALDI, G. *Colour performance of ceramic nano-pigments. Dye. Pigment.* v.80, p.226–232, 2009.