



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Maria Cecília Meneguette Ferreira

Ferritas de Cobalto obtidas pelo método de coprecipitação:
Caracterização e atividade fotocatalítica para a descoloração aquosa de
corante

São José do Rio Preto
2021

Maria Cecília Meneguette Ferreira

Ferritas de Cobalto obtidas pelo método de coprecipitação:
Caracterização e atividade fotocatalítica para a descoloração aquosa de
corante

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2021

F383f

Ferreira, Maria Cecília Meneguette

Ferritas de Cobalto obtidas pelo método de coprecipitação :
Caracterização e atividade fotocatalítica para a descoloração aquosa
de corante / Maria Cecília Meneguette Ferreira. -- São José do Rio
Preto, 2021

86 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio
Preto

Orientadora: Silvania Lanfredi

1. Ferrita de Cobalto. 2. Coprecipitação. 3. Fotocatálise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Maria Cecília Meneguette Ferreira

Ferritas de Cobalto obtidas pelo método de coprecipitação:
Caracterização e atividade fotocatalítica para a descoloração aquosa de
corante

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente
Orientador

Prof^a. Dr^a. Giane Gonçalves Lenzi
UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Ponta Grossa)

Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre)

São José do Rio Preto
08 de Outubro de 2021

Dedico este trabalho a todos aqueles que acreditaram em mim e no meu potencial e que, de alguma maneira, trilharam essa jornada comigo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida.

À minha família pelo apoio incondicional e por ter proporcionado essa oportunidade, em especial aos meus pais Cecília e Luís Henrique.

Ao meu amor, incentivador e apoiador, Adair.

Aos amigos de jornada acadêmica Ariane, Fabiano, Lariana e Murilo.

À Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi pela orientação, apoio e ensinamentos oferecidos durante essa jornada.

Ao Ibilce e a FCT pelo Programa de Pós Graduação, e pelas instalações, que permitiram o desenvolvimento desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

“[...] C'est le temps que tu as perdu pour
ta rose qui fait ta rose si important”.

“[...] Foi o tempo que dedicastes à tua
rosa que a fez tão importante.”

[DE SAINT-EXUPÉRY, A., **Le petit prince**, 2007, p. 23]

RESUMO

As ferritas são materiais que apresentam propriedades físicas interessantes, aliadas a uma boa estabilidade química e a diversos campos de aplicação, como catálise e fotocatalise. Entre as ferritas destaca-se a ferrita de cobalto, de estrutura espinélio inverso, que possui propriedades superparamagnéticas, alta coercividade e anisotropia, além de apresentar elevada estabilidade química e física. Este trabalho tem como objetivo investigar a síntese e atividade fotocatalítica das ferritas de cobalto, de estequiometria $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, onde $0,4 \leq x \leq 1,2$, obtidas pelo método de coprecipitação na descoloração de soluções de corante. Os pós sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. A morfologia das partículas foi acompanhada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicando a formação de partículas aproximadamente esféricas. A atividade fotocatalítica das partículas foi investigada pelo processo de descoloração do corante Rodamina 6G, na presença de luz ultravioleta, em um período de 240 minutos. As ferritas de cobalto apresentaram uma atividade fotocatalítica em torno de 80% na descoloração do corante Rodamina 6G, com melhores resultados em meio básico.

Palavras-chave: Ferrita de Cobalto. Coprecipitação. Fotocatálise.

ABSTRACT

Ferrites are materials that have interesting physical properties combined with good chemical stability and several fields of application, such as catalysis and photocatalysis. Among the ferrites stands out the cobalt ferrite, with inverse spinel structure, that has superparamagnetic properties, high coercivity and anisotropy, besides presenting good chemical and physical stability. This project aims to investigate the synthesis and photocatalytic activity of cobalt ferrites with stoichiometry $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, where $0.4 \leq x \leq 1.2$, obtained by the coprecipitation method in the decolorization of dye solutions. The powders synthesized were characterized by X-ray diffraction, Infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The morphology of the particles was followed by scanning electron microscopy (SEM), indicating the formation of approximately spherical particles. The photocatalytic activity of the powders was investigated by the discoloration process of the Rhodamine 6G dye, in the presence of ultraviolet light, in a period of 240 minutes. Cobalt ferrites showed a photocatalytic activity in about 80% in the discoloration process of the Rhodamine 6G dye solution, with better results in basic medium.

Keywords: Cobalt Ferrite. Coprecipitation. Photocatalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina de ferritas espinélio: (a) espinélio normal, (b) espinélio inverso.....	20
Figura 2 – Configuração eletrônica tetraédrica para o cátion Ni^{2+} considerando a TCC.....	22
Figura 3 – Reação Fotocatalisada. (A) C como catalisador da reação de $R \rightarrow P$; (B) Transformação de R em P a partir de C^*	26
Figura 4 – Esquema ilustrativo de um processo de fotocatalise heterogênea.....	27
Figura 5 – Representação da estrutura química do corante Rodamina 6G.....	29
Figura 6 – Processo de síntese das ferritas de cobalto por coprecipitação.....	33
Figura 7 – Sistema utilizado para os experimentos de fotocatalise.....	34
Figura 8 – Imagens de MEV dos pós de: a) $Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$, b) $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, c) $CoFe_2O_4$, e d) $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$. e) Representação esquemática da produção de partículas de ferrita de cobalto produzidas por coprecipitação. f) Representação esquemática do processo de amadurecimento de Ostwald no processo de formação da partícula de ferrita de cobalto.....	42
Figura 9 – Histogramas com a distribuição do tamanho médio de partícula para as composições de ferrita de cobalto calcinadas a $500^\circ C/2h$. A) $Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$; B) $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$; C) $CoFe_2O_4$ e D) $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$	43
Figura 10 – Difrátograma dos pós de ferrita de cobalto, em diferentes estequiometrias, sem tratamento térmico.....	44
Figura 11 – Difrátograma dos pós de ferrita de cobalto, em diferentes estequiometrias, após tratamento térmico a $500^\circ C/2h$	45
Figura 12 – Expansão da região 2θ entre 34° e 38° , evidenciando a reflexão (311).....	46
Figura 13 – Difrátograma de raios X experimental da composição $Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	48
Figura 14 – Difrátograma de raios X experimental da composição $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	49
Figura 15 – Difrátograma de raios X experimental da composição $CoFe_2O_4$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	49

Figura 16 – Difratoograma de raios X experimental da composição $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	50
Figura 17 – Representação da estrutura da composição $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ construída a partir dos parâmetros refinados.....	52
Figura 18 – Representação da estrutura da composição $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ construída a partir dos parâmetros refinados.....	52
Figura 19 – Representação da estrutura da composição CoFe_2O_4 construída a partir dos parâmetros refinados.....	53
Figura 20 – Representação da estrutura da composição $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ construída a partir dos parâmetros refinados.....	53
Figura 21 – Vista em perspectiva dos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) da ferrita de cobalto de composição $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	54
Figura 22 – Vista em perspectiva dos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) da ferrita de cobalto de composição $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	54
Figura 23 – Vista em perspectiva dos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) da ferrita de cobalto de composição CoFe_2O_4	55
Figura 24 – Vista em perspectiva dos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) da ferrita de cobalto de composição $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	55
Figura 25 – Identificação dos átomos nos sítios A e B, da estrutura espinélio cúbica, para as ferritas de cobalto.....	56
Figura 26 – Espectros de infravermelho dos pós de ferrita de cobalto com tratamento térmico a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$	58
Figura 27 – a) Espectros de Reflectância Difusa /UV-vis em termos da teoria de Kubelka-Munk em função de comprimento de onda (nm). a) Espectros de Reflectância Difusa/ UV-vis em termos da teoria de Kubelka-Munk em função de energia (eV). c Gráfico Tauc de acordo com uma transição direta. d) Regressão linear do gráfico Tauc no intervalo (2,25 - 3,25 eV).....	60
Figura 28 – Curva de calibração do corante Rodamina 6G.....	62
Figura 29 – Curva de adsorção (pH=7) para as composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	63

Figura 30 – Processo fotocatalítico com variação de massa de catalisador CoFe_2O_4 em pH 3.....	64
Figura 31 – Processo fotocatalítico com variação de massa de catalisador CoFe_2O_4 em pH 7.....	65
Figura 32 – Processo fotocatalítico com variação de massa de catalisador CoFe_2O_4 em pH 9.....	65
Figura 33 – Variação da concentração do corante Rodamina 6G ao longo do tempo (C_t/C_0) de descoloração, sob irradiação de luz UV, para a estequiometria $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	67
Figura 34 – Variação da concentração do corante Rodamina 6G ao longo do tempo (C_t/C_0) de descoloração, sob irradiação de luz UV, para a estequiometria $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	68
Figura 35 – Processo fotocatalítico para a estequiometria $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, com variação do pH da solução de corante.....	69
Figura 36 – Descoloração após processo de fotocatalise.....	70
Figura 37 – Magnetização de uma amostra de ferrita de cobalto de estequiometria $x = 1,0$	72
Figura 39 – Cinéticas de Reação a partir dos resultados de Fotocatálise para: a) $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, b) $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, c) CoFe_2O_4 e d) $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros instrumentais e de entrada no programa <i>Fullprof</i> .	37
Tabela 2 – Tamanho médio de cristalito e Cristalinidade Relativa dos pós de ferrita de cobalto, com e sem tratamento térmico.....	47
Tabela 3 – Parâmetros de rede, volume de célula unitária e parâmetros de refinamento R_p , R_w , R_{exp} e χ^2 para as composições $Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$, $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, $CoFe_2O_4$ e $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$	51
Tabela 4 – Distâncias de Ligação nos octaedros e tetraedros para as composições $Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$, $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, $CoFe_2O_4$ e $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$	56
Tabela 5 – Ângulos de Ligação nos octaedros e tetraedros para as composições $Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$, $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, $CoFe_2O_4$ e $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$	57
Tabela 6 – Valores de band gap para $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($0,4 \leq x \leq 1,2$) obtidos por Reflectância Difusa.....	61
Tabela 7 – Efeito da massa de catalisador e do pH da solução de corante no processo fotocatalítico.....	66
Tabela 8 – Eficácia dos processos de adsorção e fotocatalise para 100 mg de $Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$, com variação de pH da solução de corante.....	67
Tabela 9 – Eficácia dos processos de adsorção e fotocatalise para 100 mg de $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, com variação de pH da solução de corante.....	69
Tabela 10 – Eficácia dos processos de adsorção e fotocatalise para 100 mg de $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$, com variação de pH da solução de corante.....	70
Tabela 11 – Valores cinéticos de constante de reação e R^2	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A₀	Absorbância inicial
A_t	Absorbância no tempo
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C_t	Concentração no tempo
DRX	Difração de Raios X
e⁻	Elétron
eV	Elétron-volt
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
h⁺	Buraco
hkl	Índices de Miller
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
POAs	Processos Oxidativos Avançados
TCC	Teoria do Campo Cristalino
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
γ	Grau de inversão
λ	Comprimento de onda
θ	Theta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Estrutura Espinélio.....	20
2.1.1	Ocupação dos Sítios.....	21
2.2	Ferrita de Cobalto.....	22
2.2.1	Ferrita de Cobalto aplicada à Fotocatálise.....	24
2.3	Fotocatálise Heterogênea.....	25
2.3.1	Rodamina 6G	28
3	OBJETIVOS.....	30
3.1	Objetivo Geral.....	30
3.2	Objetivos Específicos.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1	Síntese pelo Método de Coprecipitação.....	31
4.1.1	Síntese dos Pós de Ferrita de Cobalto.....	31
4.2	Análise do Potencial Fotocatalítico.....	33
4.2.1	Fotocatálise.....	35
4.3	Técnicas de Caracterização.....	35
4.3.1	Difração de Raios X.....	35
4.3.2	Refinamento pelo Método de Rietveld.....	36
4.3.3	Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	37
4.3.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	38
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
4.3.6	Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1	Caracterização estrutural e análise das ligações químicas das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.....	41
5.1.1	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação e calcinadas a 500°C/ 2h.	41

5.1.2	Caracterização estrutural por difração de raios X das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.....	44
5.1.3	Refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos pós de ferrita de cobalto nas composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação..	48
5.1.4	Análise das ligações químicas, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.....	58
5.2	Avaliação do <i>band gap</i> das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.....	59
5.3	Avaliação da atividade fotocatalítica das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.....	61
5.3.1	Avaliação do tempo de adsorção e dessorção das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ com variação de pH.....	61
5.3.2	Avaliação da Atividade Fotocatalítica em luz UV para a estequiometria CoFe_2O_4 , com variação da quantidade de catalisador e pH da solução de corante Rodamina 6G.....	63
5.3.3	Avaliação da Atividade Fotocatalítica em luz UV para a estequiometria $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, com de pH da solução de corante Rodamina 6G.....	66
5.3.4	Avaliação da Atividade Fotocatalítica em luz UV para a estequiometria $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, com de pH da solução de corante Rodamina 6G.....	68
5.3.5	Avaliação da Atividade Fotocatalítica em luz UV para a estequiometria $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, com de pH da solução de corante Rodamina 6G.....	69

5.3.6	Avaliação da influência da mudança de pH das soluções de corante e da composição estequiométrica dos pós de ferrita de cobalto, nos processos de fotocatalise com corante Rodamina 6G.....	70
5.4	Estudo Magnético.....	71
5.5	Estudo Cinético	72
6	CONCLUSÕES.....	76
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental aquosa é um dos maiores problemas da atualidade, principalmente relacionada aos contaminantes emergentes, ou micropoluentes, como produtos farmacêuticos, pesticidas e corantes ^[1, 2]. Nesse contexto, é observado o surgimento de novas tecnologias para o tratamento de águas residuais, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs) ^[1, 2].

Os POAs apresentam uma boa oportunidade para decomposição de diversos tipos de micropoluentes ^[2]. Esses processos se baseiam na geração de um radical livre hidroxila ($\text{OH}^\cdot$), altamente reativo e pouco seletivo, e na transformação das espécies selecionadas para degradação em compostos mais simples. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea é um processo muito utilizado para o tratamento e descontaminação de águas residuais e sua eficiência está diretamente relacionada ao tipo de semicondutor utilizado como catalisador ^[3, 4].

O uso de nanopartículas em processos de fotocatalise é considerado um dos ramos mais antigos da nanotecnologia e existe atualmente uma busca por fotocatalisadores cada vez mais eficientes, seletivos e de baixo custo para as mais diversas aplicações, entre elas, a remediação ambiental ^[5].

Como semicondutores, as ferritas têm apresentado promissoras propriedades fotocatalíticas e catalíticas ^[6, 7]. O caráter multifuncional dessa classe de materiais tem potencial para aplicação em diversas áreas como no campo de sensores, transdutores e atuadores ^[8-10]. Dentro dessa classe, as ferritas de cobalto se destacam, apresentando propriedades catalíticas e fotocatalíticas na degradação de corantes orgânicos e em processos oxidativos ^[6, 7].

A ferrita de cobalto possui a seguinte fórmula estrutural: $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, na qual o cobalto substitui os cátions de ferro, e a maior parte de suas propriedades, como alta anisotropia e propriedades superparamagnéticas, se relacionam com o arranjo cristalino na estrutura cúbica de espinélio inverso desse material, proporcionando à ele campo para diversas aplicações tecnológicas, além de estabilidade química e física. Em materiais nanoestruturados, efeitos de superfície geralmente levam ao aumento da magnetização ou superparamagnetismo ^[11-13].

No caso dos materiais de estrutura tipo espinélio, a distribuição dos cátions em sítios octaédricos e tetraédricos influencia nas suas propriedades físicas e químicas. O controle do tamanho, morfologia e composição química das

nanopartículas de ferritas de cobalto permite desenvolver e aperfeiçoar propriedades, direcionadas a aplicações tecnológicas. Além disso, outros fatores como o processamento, estequiometria, homogeneidade química e textura podem influenciar nas suas propriedades fotocatalíticas ^[6].

Neste sentido, o presente projeto tem como objetivo geral a síntese de materiais a base de ferritas de cobalto, com diferentes estequiometrias, visando à caracterização estrutural desses materiais alinhada com sua aplicação em processo de fotocatalise heterogênea para descoloração de soluções aquosas de corante Rodamina 6G.

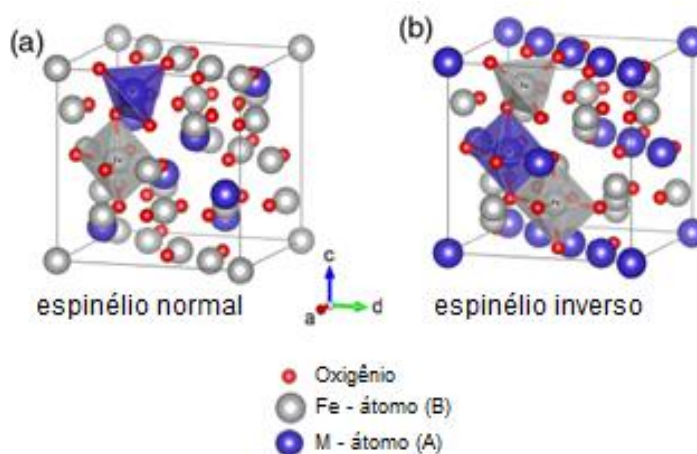
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura Espinélio

A estrutura espinélio é uma estrutura cristalina de fórmula geral AB_2X_4 , que cristaliza com a mesma estrutura atômica do espinélio mineral, $MgAl_2O_4$, e na qual as letras A e B representam os cátions, com cargas +2 e +3, respectivamente, e a letra X representa o ânion. Os ânions geralmente fazem parte do grupo 16 da tabela periódica (O, S, Se, Te). A maioria dos compostos que possuem essa estrutura pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, consistindo de uma célula cúbica de face centrada e de empacotamento denso ^[14].

Na célula cúbica unitária existem 96 interstícios totais entre os ânions, sendo 32 octaédricos e 64 tetraédricos. Nos compostos AB_2X_4 somente 24 dos 96 interstícios são ocupados por cátions, sendo 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos ^[14]. Dependendo da ocupação dos sítios A e B, a estrutura espinélio pode ser classificada como normal ou inverso. Na estrutura espinélio normal os sítios A, tetraédricos, são ocupados exclusivamente por cátions com carga +2 (bivalentes), enquanto os sítios B, octaédricos, são ocupados exclusivamente por cátions com carga +3 (trivalentes). Por outro lado, na estrutura espinélio inverso, os sítios octaédricos podem ser ocupados tanto por cátions bivalentes como trivalentes, enquanto os sítios tetraédricos são ocupados somente por cátions trivalentes ^[15], como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura cristalina de ferritas espinélio: (a) espinélio normal, (b) espinélio inverso.



Fonte: Referência 16 (adaptado).

Na maioria dos espinélios, a distribuição catiônica possui um grau intermediário de inversão, onde ambos os sítios contêm uma fração dos cátions bivalentes e trivalentes ^[17].

2.1.1 Ocupação dos sítios

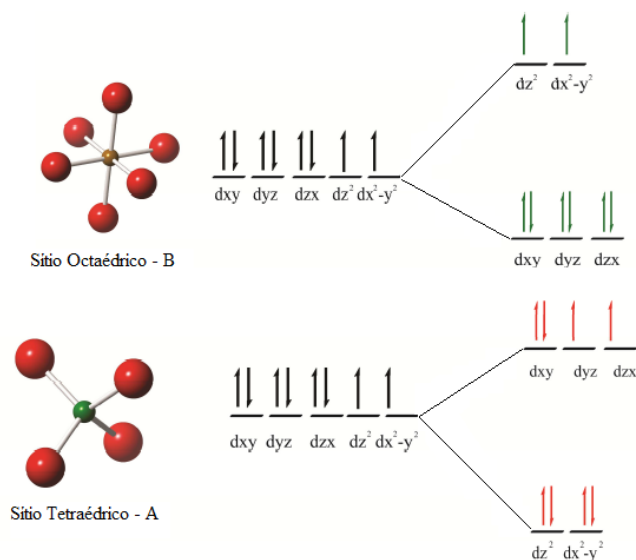
A ocupação dos sítios está relacionada com a energia total de rede. Dessa forma, prever a distribuição entre os sítios A e B é de suma importância. Também é importante entender como a presença de alguns cátions afeta a energia de rede da estrutura cristalina ^[18].

Seria esperado que cátions menores preferencialmente ocupassem os sítios tetraédricos, enquanto cátions maiores ocupassem os sítios octaédricos. Essa distribuição leva a uma menor tensão na rede. Dessa forma, cátions trivalentes tem uma tendência a se localizarem nos sítios tetraédricos, enquanto os cátions bivalentes se localizam nos sítios octaédricos ^[18].

Outra abordagem para avaliar a ocupação preferencial entre os sítios A e B é utilizando-se da Teoria do Campo Cristalino (TCC). O campo eletrostático gerado pelas ligações entre o ânion O^{2-} e os cátions M^{2+} ou M^{3+} nos sítios A é diferente daquele gerado pelas ligações no sítio B. Uma vez que os campos são distintos entre si, divisões desiguais ocorrem nos orbitais tipo 5d do cátion ^[18].

Os metais de transição têm cinco orbitais do tipo d denominados d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$. Nos sítios tetraédricos os orbitais ligados do oxigênio estão localizados entre os eixos x, y e z. Dessa forma, quando o oxigênio se aproxima do cátion, os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ se dividem para um nível de menor energia, enquanto os demais orbitais, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , se dividem para um nível de maior energia. O contrário ocorre para os cátions no sítio B. Enquanto os orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ocupam um nível de menor energia, os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ ocupam o nível de maior energia ^[18]. Para ilustrar, a Figura 2 mostra a distribuição eletrônica considerando os dois campos, tetraédrico e octaédrico, para o cátion Ni^{2+} .

Figura 2 – Configuração eletrônica tetraédrica para o cátion Ni^{2+} considerando a TCC.



Fonte: Referência 18 (adaptado).

Analisando a Figura 2 é evidente concluir que o campo octaédrico exibe uma configuração mais estável com seis elétrons emparelhados ocupando os orbitais d (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}). Considerando o campo tetraédrico, somente quatro elétrons emparelhados ocuparão os orbitais de menor energia (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$). Pela TCC o cátion Ni^{2+} tende a ocupar o sítio B em uma ferrita espinélio. Entretanto, é necessário investigar a contribuição de cada energia cuidadosamente, uma vez que a diferença energética entre o espinélio normal e o inverso não é tão grande ^[18].

2.2 Ferrita de Cobalto

As ferritas são materiais que combinam diversas propriedades físicas notáveis, aliadas a uma boa estabilidade química e diversos campos de aplicação. Como nanomateriais, elas apresentam propriedades elétricas e magnéticas interessantes, que podem ser modificadas de acordo com o tipo de síntese e dos íons que as constituem ^[11, 19].

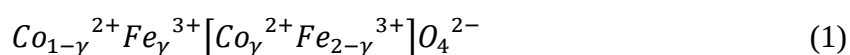
Dentro dessa classe, um dos materiais de destaque é a ferrita de cobalto, de fórmula $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, que possui estrutura espinélio inversa e propriedades como grande anisotropia, alta coercividade ^[12], alta magnetoestritividade devido à alta anisotropia, propriedades superparamagnéticas ^[11], além de grande estabilidade química e física ^[13].

As propriedades das ferritas de cobalto estão diretamente ligadas à morfologia da sua estrutura, à composição das partículas e à distribuição catiônica nos sítios tetraédricos e octaédricos ^[11]. As propriedades magnéticas das ferritas de cobalto tem relação com a ocupação dos íons Co^{2+} nos sítios B, que pode ser alterada por meio de diferentes temperaturas de aquecimento, taxas de resfriamento, atmosfera na qual é realizado o tratamento térmico, entre outras ^[20].

A distribuição catiônica entre os sítios tetraédricos e octaédricos pode ser quantificada pelo grau de inversão (γ), que é a fração de íons divalentes ocupando os sítios octaédricos. A anisotropia magnética está relacionada ao grau de inversão, uma vez que a anisotropia dos íons divalentes depende do sítio intersticial que o íon se encontra. A magnetização de saturação também depende da distribuição de cátions, sendo proporcional à diferença de magnetização entre A e B ^[21].

Do ponto de vista teórico, as mudanças nas propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de cobalto são explicadas, usualmente, pela distribuição catiônica dos constituintes. Na estrutura de espinélio inverso, com simetria cúbica de face centrada, da ferrita de cobalto os cátions Co^{2+} e Fe^{3+} dividem a mesma quantidade de cátions e ocupam os sítios octaédricos na estrutura ^[22].

Na ferrita de cobalto, com espinélio inverso Ideal, os sítios tetraédricos A devem ser completamente ocupados pelos íons de ferro, Fe^{3+} , e os sítios octaédricos B devem ser aleatoriamente ocupados pelos íons Fe^{3+} restantes, juntamente com os íons de cobalto, Co^{2+} . No entanto, a ferrita de cobalto geralmente apresenta uma estrutura de espinélio mista, com certo grau de inversão, onde ambos os sítios contem uma fração dos cátions Fe^{3+} e Co^{2+} . A fração dos cátions pode depender dos métodos de preparação e também do tratamento térmico aplicado ^[23]. A fórmula estrutural é dada pela equação 1.



Sendo γ a fração dos sítios tetraédricos ocupados pelos íons Fe^{3+} , conhecido como grau de inversão. A ferrita será espinélio normal quando $\gamma = 0$ e se $\gamma = 1$, será espinélio totalmente inverso. Para valores intermediários, $0 < \gamma < 1$, as ferritas apresentam uma estrutura de espinélio mista ^[23].

Além das propriedades magnéticas, as ferritas de cobalto também apresentam propriedades catalíticas e fotocatalíticas, mostrando bons resultados na

degradação de compostos orgânicos em processos via fotocatalise heterogênea [16, 24-26].

2.2.1. Ferrita de Cobalto aplicada à Fotocatalise

Historicamente, as ferritas espinélio, de fórmula geral MFe_2O_4 , têm atraído atenção pelas suas propriedades catalíticas e fotocatalíticas em diversas reações como decomposição de alcoóis, desidrogenação de hidrocarbonetos, oxidação seletiva de monóxido de carbono (CO), decomposição de peróxido de hidrogênio, hidrodessulfuração de petróleo bruto [27], oxidação aeróbica de alcanos e de ciclohexanos [28], e na degradação de corantes orgânicos em processos fotocatalíticos e foto-fenton [25, 29, 30].

As ferritas oferecem a vantagem de ter estrutura cristalina de espinélio, que aumenta a eficiência em processos como de fotocatalise, devido à disponibilidade de sítios catalíticos extras em virtude da rede cristalina [31, 32]. Nos espinélios de ferrita de cobalto, $Co_xFe_{3-x}O_4$, a distribuição nos sítios tetraédricos A e octaédricos B varia. No caso da magnetita Fe_3O_4 ($x = 0$), espinélio inverso, a distribuição dos cátions é dada por $[Fe^{3+}]_A[Fe^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$ e esse material apresenta comportamento semicondutor tipo-n [35], seguindo a equação 2:



No caso do óxido de cobalto (II, III) Co_3O_4 ($x = 3$), espinélio normal, a distribuição catiônica é dada por $[Co^{2+}]_A[Co^{3+}]_BO_4$, apresentando comportamento semicondutor tipo-p [33], de acordo com a equação 3:



Para a ferrita de cobalto o comportamento semiconductor, tipo-n ou tipo-p, será determinado pela quantidade de cobalto e pelo método de preparação do material [33].

A condutividade tipo-n pode ser atribuída à presença de uma quantidade excessiva de íons Fe^{2+} nos sítios octaédricos, enquanto o comportamento semicondutor tipo-p se deve a uma maior quantidade de íons Co^{3+} nos sítios octaédricos [34]. Além da dependência da distribuição dos cátions, o comportamento condutivo também pode mudar, dependendo das condições aplicadas, como

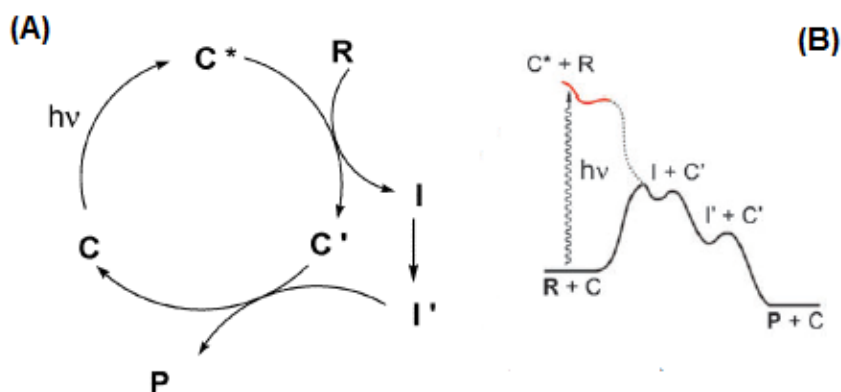
alterações no pH e temperatura de reação para uma mesma composição de ferrita de cobalto [33, 35].

Por apresentar características interessantes dentro da fotocatalise, a ferrita de cobalto, muitas vezes, se encontra associada com outros materiais para melhorar ou potencializar a eficiência da fotocatalise em diversas aplicações. Os trabalhos de Gupta et al (2015) e Mourão et al (2010) trazem nanocompósitos de ferrita de cobalto associados ao catalisador dióxido de titânio (TiO_2), mostrando o uso da ferrita de cobalto como um facilitador na separação do fotocatalisador da solução, após o processo de fotocatalise. Nesses dois trabalhos, os compósitos foram utilizados na degradação de inseticidas como clorpirifós e atrazina, apresentando bons resultados de degradação dos componentes, entre 60% e 80% [36, 37]. Outras substâncias também são reportadas na literatura, em associação com a ferrita de cobalto, dentro de aplicações fotocatalíticas, como fotocatalisadores a base de prata (Ag) ou carbono [38, 39].

2.3. Fotocatalise Heterogênea

A fotocatalise se refere a qualquer reação que necessite da presença simultânea de radiação e de um catalisador. Nesse processo, um catalisador C só se mostra efetivo quando no seu estado excitado, C^* , ativando um reagente R por meio de uma reação química, como transferência de um elétron ou átomo. Após a ativação do reagente ocorre a formação de um intermediário (I), na forma de um radical ou íon radical, e C^* reage simultaneamente e produz C' . Entretanto, se o intermediário I fornece I' e este, por sua vez, regenera C, enquanto forma o produto P, o resultado geral é a transformação de R em P por meio da absorção de luz na presença de C, não consumido [3]. Essa descrição é ilustrada na Figura 3.

Figura 3 – Reação Fotocatalisada. (A) C como catalisador da reação de $R \rightarrow P$; (B) Transformação de R em P a partir de C^* .

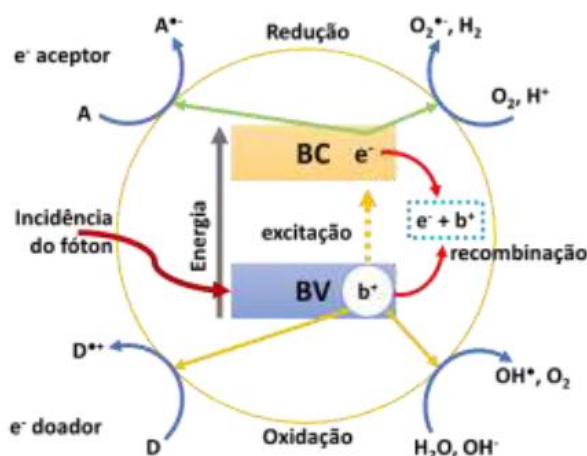


Fonte: Referência 3 (adaptado).

A fotocatalise heterogênea se caracteriza pela utilização de um material sólido, em geral óxidos semicondutores. Os semicondutores são caracterizados por uma estrutura de bandas eletrônicas, na qual a banda ocupada de mais alta energia, chamada de banda de valência (BV), e a banda mais baixa desocupada, chamada de banda de condução (BC), são separadas por um bandgap, que é uma região de energias proibidas num cristal perfeito ^[3, 4].

Quando um fóton de energia maior ou igual à energia do bandgap é absorvido pela partícula do semicondutor, um elétron da BV é promovido para a BC (e_{BC}^-), com a geração de um buraco (h^+) na BV. O e_{BC}^- e o h^+ podem se recombinar na superfície ou no volume da partícula em poucos nanossegundos, ou podem ficar presos em estados de superfície, onde reagem com as espécies do doador (D) ou aceitador (A), adsorvidas ou próximas à superfície da partícula. Assim sendo, reações redox anódicas e catódicas podem ser iniciadas ^[4], como mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema ilustrativo de um processo de fotocatalise heterogênea.

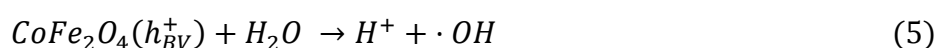
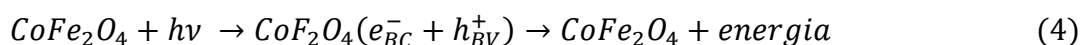


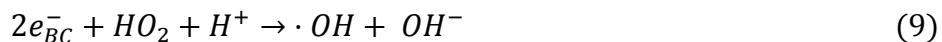
Fonte: Referência 40 (adaptado).

O nível energético na base da BC é na realidade o potencial de redução dos elétrons, e o nível energético no topo da BV determina a capacidade oxidativa dos buracos, cada valor refletindo a capacidade do sistema de promover reduções e oxidações [4].

Esse método pode ter sua eficiência aumentada, quando aliado a alguns fatores como aplicação de campo elétrico, utilização de catalisadores nanométricos, adição de O₂ na solução, uso de micro-ondas, entre outros [30, 41, 42]. O uso da radiação por micro-ondas, no processo fotocatalítico, tem sido reportado como um método promissor, uma vez que sua aplicação auxilia na eficiência de degradação, por meio da formação de espécies oxidantes adicionais, tipicamente produzidas quando um fotocatalisador semiconductor é fotoativado com luz UV, de energia maior ou igual à sua energia de bandgap [43].

Como exemplo, He et al (2016) descreveu o mecanismo de fotocatalise heterogênea para a oxidação de carbamazepina, medicamento usado no tratamento de epilepsia e dor neuropática, com um compósito de ferrita de cobalto [44]. O mecanismo é descrito nas equações de 4 a 9, abaixo:





Para as reações heterogêneas, quando a ferrita de cobalto é irradiada por uma lâmpada de mercúrio, os elétrons (e^-) na banda de valência (BV) são excitados para a banda de condução (BC), deixando a mesma quantidade de buracos fotodegenerados (h^+) na BV. Os buracos fotoinduzidos reagem diretamente com a carbamazepina ou interagem com a água ou com os íons hidróxido para formar radicais hidroxilas ($\cdot OH$), que é o primeiro oxidante para a degradação. Enquanto isso, o O_2 presente na água reage com os elétrons para formar O_2^- , que são combinados com H^+ para formar $\cdot OOH$, seguido pela rápida decomposição para $\cdot OH$ com os elétrons aprisionados. Todas as espécies reativas, como OH^- , HO_2 , O_2^- e buracos, contribuem de alguma forma para a degradação da substância ^[44].

A fotocatalise pode ser aplicada em inúmeros contextos, principalmente na recuperação de águas residuais (industrial, residencial, agricultura) e descontaminação da atmosfera e do solo por meio da mineralização dos poluentes ou, ao menos, sua transformação em compostos não tóxicos. A degradação pode ser feita homogênea ou heterogeneamente, contudo semicondutores sólidos são mais utilizados devido ao menor custo e maior facilidade de recuperação do catalisador após o processo ^[3].

2.3.1 Rodamina 6G

A avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi realizada utilizando o corante Rodamina 6G, conforme trabalhos anteriores realizados no grupo de pesquisa LaCCeF (Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais).

Corantes orgânicos são utilizados em diversas atividades industriais e, devido ao seu uso extensivo, se tornaram parte do efluente industrial gerado. A maior parte desses corantes é tóxica e potencialmente carcinogênica na natureza, e sua remoção do efluente é um grande problema. Alguns métodos que podem auxiliar na remoção desses compostos incluem os POAs ^[45].

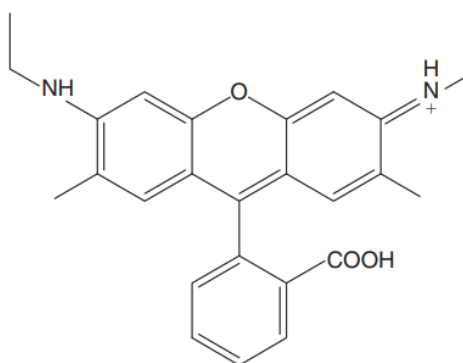
Os corantes são majoritariamente classificados por sua estrutura, fonte, cor e método de aplicação. Diversas classes de corantes incluem os corantes acridina, corantes azo, corantes arilmetano, corantes antroquinona, corantes xanteno entre outro, diferenciados pelos seus cromóforos ^[45].

Os corantes do tipo rodamina, como a Rodamina B e Rodamina 6G, pertencem a uma classe de corantes denominada xanteno e são utilizadas em lasers e na obtenção de padrões para fluorescência. A Rodamina 6G é um fluoróforo (componente de uma molécula que faz com que esta seja fluorescente) não aprovado pelo FDA que tem demonstrado mutagenicidade e toxicidade em células tecidos e organismos ^[46, 47].

A Rodamina 6G é largamente utilizada como meio laser e como marcador de fluorescência. Para uso em laser de corante é dissolvida em metanol, etanol e em uma variedade de outros solventes orgânicos. Em estudos de fluxo ambiental, o meio utilizado é normalmente água ^[48].

A Rodamina 6G apresenta fórmula $C_{28}H_{30}N_2O_3 \cdot HCl$, massa molar de 479,01 g/mol e sua estrutura química se encontra representada na Figura 5.

Figura 5 - Representação da estrutura química do corante Rodamina 6G.



Fonte: Referência 85.

A absorvidade molar dos corantes Rodamina é alta mesmo em soluções diluídas, portanto foram usadas soluções de Rodamina 6G com concentração de 5 mg L⁻¹ (10,4382 μmol L⁻¹), onde a absorbância se aproxima de 1 para a absorção na faixa de 525 nm, em que a Rodamina 6G possui o comprimento de onda máximo ^[46].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho consiste na obtenção de pós monofásicos de ferritas de cobalto, com estequiometria $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, e na investigação das propriedades fotocatalíticas das ferritas de cobalto na fotocatalise heterogênea.

3.2 Objetivos Específicos

O primeiro conjunto de objetivos específicos é relacionado à síntese do material e sua análise morfológica:

- Preparar os pós de ferrita de cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) com estrutura do tipo espinélio inverso, com $0,4 \leq x \leq 1,2$, pelo método de coprecipitação;
 - $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$
 - $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$
 - CoFe_2O_4
 - $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$
- Determinar os parâmetros cristalográficos pelo método de Rietveld e, a partir dos dados cristalográficos, obter a célula unitária das ferritas.
- Caracterização das ligações químicas por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho;
- Análise do tamanho e morfologia dos pós por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Determinação do band gap por Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD).

O segundo conjunto de objetivos específicos esta relacionado com a análise de potencial fotocatalítico dos pós de ferrita de cobalto:

- Investigar o potencial fotocatalítico das nanopartículas de ferrita de cobalto na degradação do corante Rodamina 6G, como molécula testes e modelo de contaminantes orgânicos, por irradiação no UV;
- Avaliar a eficiência do processo de fotocatalise por meio da determinação da descoloração do corante avaliada por Espectroscopia de UV-Vis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

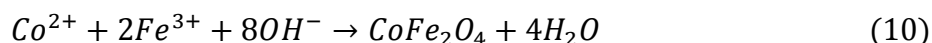
Neste trabalho, foi utilizado o método de coprecipitação para obtenção de pós de ferrita de cobalto.

4.1. Síntese pelo Método de Coprecipitação

A síntese das ferritas de cobalto foi realizada pelo método de coprecipitação, que consiste na preparação de uma solução contendo os cátions desejados e na precipitação desses cátions de forma homogênea e simultânea, obtendo-se oxalatos, carbonatos e/ou hidróxidos ^[49].

Para que a precipitação ocorra é usado um agente precipitante, geralmente o hidróxido de sódio (NaOH). A concentração da solução de NaOH é reportada com diversos valores, variando entre 1 – 5 mol.L⁻¹ ^[50, 51]. Ao final da precipitação é formado um sólido insolúvel, que deve ser filtrado e lavado, preferencialmente com etanol. A temperatura de reação pode variar entre 30 e 100 °C ^[49-54].

A técnica de coprecipitação apresenta a vantagem de obtenção da fase final de ferrita de cobalto, sem necessidade de tratamento térmico posterior, além de possibilitar a remoção de impurezas solúveis antes da etapa de calcinação, promovendo a obtenção de pós estequiométricos, reativos e homogêneos ^[53]. A reação de formação da ferrita de cobalto é descrita abaixo:



4.1.1. Síntese dos Pós de Ferrita de Cobalto

Os pós de ferrita de cobalto foram sintetizados nas seguintes estequiometrias: Co_{0,4}Fe_{2,6}O₄, Co_{0,8}Fe_{2,2}O₄, CoFe₂O₄ e Co_{1,2}Fe_{1,8}O₄. O método de síntese se baseia na precipitação simultânea dos cátions desejados por meio da adição de um agente precipitante.

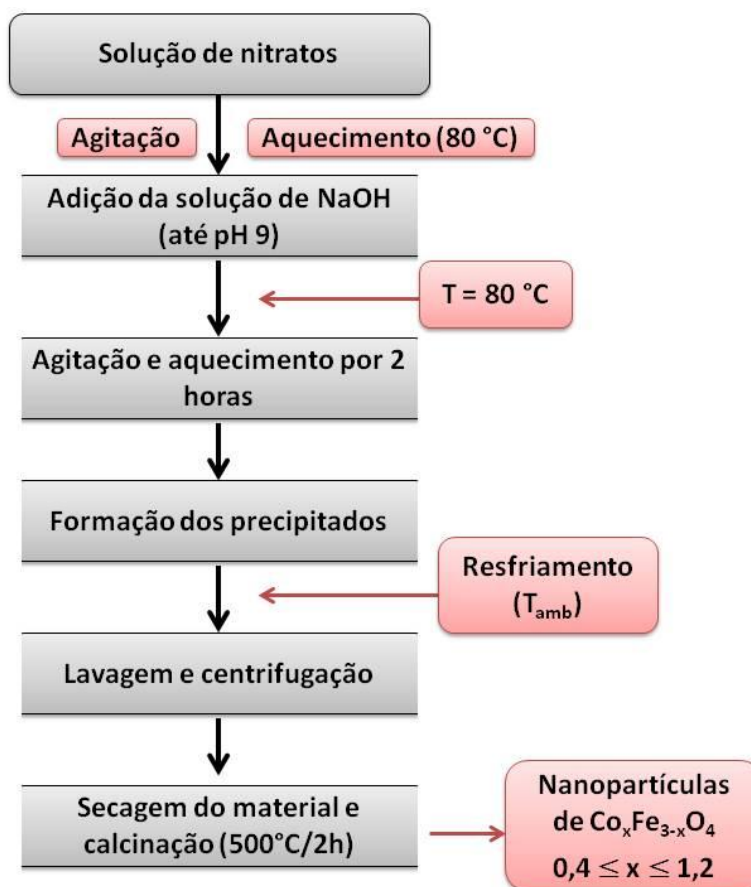
Para a síntese das ferritas de cobalto foram preparadas soluções dos cátions Co²⁺ e Fe³⁺, considerando as relações estequiométricas descritas nos objetivos, partindo dos nitratos de cobalto Co(NO₃)₂.6H₂O e ferro Fe(NO₃)₃.9H₂O.

Inicialmente as massas do nitrato de ferro e cobalto foram pesadas e solubilizadas, individualmente, em água deionizada. Após a completa dissolução dos nitratos, as duas soluções foram transferidas quantitativamente para outro béquer. A solução foi colocada sob aquecimento e agitação até atingir a temperatura de 80 °C. Ao atingir essa temperatura, iniciou-se a adição da solução de NaOH, 2 mol L⁻¹, gota a gota, até que o pH da solução atingisse o valor 9.

A solução reacional foi mantida nessas condições por 2 horas, para que todo o pó fosse precipitado. Ao final da síntese, a solução foi retirada do aquecimento e agitação e mantida em repouso até atingir a temperatura ambiente. Uma vez na temperatura ambiente, a solução pode ser lavada e centrifugada para obtenção dos pós.

Na etapa de recuperação, os pós foram lavados com água deionizada três vezes, e duas vezes com etanol, sendo que cada lavagem foi seguida por uma etapa de centrifugação. Ao final da etapa de recuperação, os pós foram levados à estufa a 100 °C, em vidro relógio, para eliminar a água e o etanol residuais, antes da etapa final de calcinação. A calcinação foi realizada em forno mufla, a 500 °C por 2 horas. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/ min. Uma breve descrição do processo de síntese é ilustrada na Figura 6.

Figura 6 – Processo de síntese das ferritas de cobalto por coprecipitação.

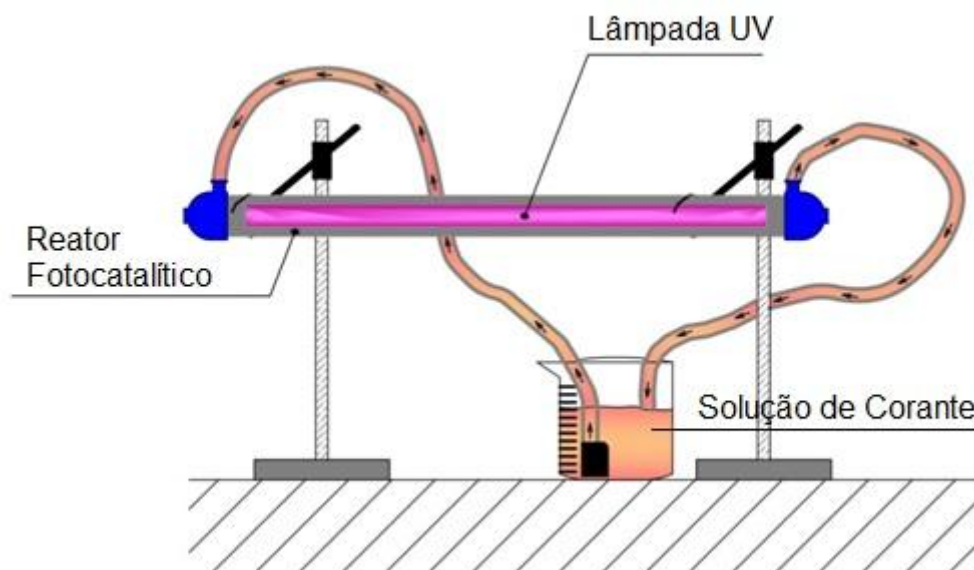


Fonte: Autoria própria.

4.2 Análise do Potencial Fotocatalítico

A investigação do potencial fotocatalítico dos sistemas de ferrita de cobalto foi realizada em um reator equipado com uma lâmpada UV, de baixa potência (15W), com um comprimento de onda de aproximadamente 280 nm, como fonte de radiação. O reator contém uma bomba de água de baixa potência (5W), que mantém um fluxo de 180 L h⁻¹ da solução em contato com a lâmpada. Todo o sistema foi isolado de qualquer interferência externa de radiação luminosa. Esse sistema é ilustrado na Figura 6.

Figura 7 – Sistema utilizado para os experimentos de fotocatalise.



Fonte: Autoria própria.

Os testes fotocatalíticos consistiram em três processos:

1. O primeiro processo foi realizado através da circulação da solução do corante pelo reator sem a presença da radiação (Adsorção).
2. O segundo processo foi realizado através da circulação da solução do corante pelo reator na presença da radiação (UV). Este processo é denominado de Fotólise, e foi realizado no intervalo de tempo de 4 horas, retirando-se alíquotas de 4 mL em períodos de 15 minutos na primeira hora e alíquotas periódicas de 30 minutos nas horas posteriores. Em caso de mudança de pH, a solução do corante foi ajustada no início ao pH desejado e o processo de fotólise foi realizado.
3. O terceiro processo foi realizado, através da circulação da solução do corante pelo reator, juntamente com o fotocatalisador, na presença da radiação. Este processo é denominado de Fotocatálise e foi realizado por um período de 5 horas, sendo 1 hora para estabelecimento do equilíbrio de adsorção e dessorção corante/fotocatalisador na ausência de radiação, e 4 horas para realização do teste sob radiação, retirando-se alíquotas (4 mL) periódicas de 15 minutos na primeira hora e alíquotas periódicas de 30 minutos nas horas posteriores.

4.2.1 Fotocatálise

Os testes fotocatalíticos foram realizados com os pós de ferritas de cobalto, em um reator fotocatalítico, nas estequiometrias $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

A descoloração da solução do corante foi analisada por Espectroscopia de UV-Vis. O uso do corante serve como indicador visual para o processo de fotocatalise por meio de sua descoloração, que foi acompanhada por meio da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, medindo-se no comprimento de onda característico do corante. A descoloração da solução aquosa de corante foi investigada em termos da conversão de X, por meio da equação (11):

$$X = \left[\frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \right] \cdot 100 \approx \left[\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \cdot 100 \quad (11)$$

onde C_0 é a concentração inicial do corante, C_t é a concentração no tempo de reação t , e A_0 e A_t são a absorbância inicial e a absorbância no tempo de reação t , respectivamente.

Os parâmetros experimentais foram avaliados variando o pH das soluções nos pHs 3, 7 e 9, por meio da adição de soluções concentradas de NaOH e HNO_3 (2 mol L^{-1}) e também pela variação de massa de catalisador para os teste com os pós, variando a concentração entre 100, 300 e 500 mg L^{-1} .

4.3 Técnicas de Caracterização

As propriedades físico-químicas e morfológicas dos compostos sintetizados foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD). O monitoramento da descoloração da solução de corante, durante o processo fotocatalítico, foi realizado por meio da técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível.

4.3.1 Difração de Raios X

A análise da cristalinidade dos sistemas foi realizada por difração de raios X, assim como a determinação do tamanho médio de cristalito. A técnica consiste na

incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos hkl , devem satisfazer a Lei de Bragg ^[55]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (12)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ o ângulo de incidência do feixe.

O cálculo do tamanho médio de cristalito, bem como a indexação do difratograma do pó, foi estimado pela equação de Scherrer, usando o programa Jade 8 Plus. O tamanho médio de cristalito, D_{RX} , pode ser calculado pela seguinte relação:

$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (13)$$

onde β é a largura a meia altura do pico corrigida, θ é o ângulo correspondente à difração, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu e k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma da partícula ^[56].

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000), com radiação Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite, operando a 40 kV e 30 mA, no intervalo de 5° a 80° em 2θ , com tempo de varredura de $1,00^\circ/\text{min}$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento utilizada foi de 0,30 mm.

O refinamento dos parâmetros estruturais foi realizado utilizando o método de Rietveld. A partir dos dados cristalográficos obtidos no refinamento foi construída a célula cristalográfica das ferritas, utilizando-se o programa *Diamond 3.2*.

4.3.2 Refinamento pelo Método de Rietveld

O refinamento estrutural das composições estequiométricas $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ foi realizado pelo método de Rietveld, utilizando o software *FullProf*. No refinamento, os parâmetros variáveis foram calculados e refinados em relação aos dados fornecidos pelo difratograma experimental.

Os dados obtidos, a partir do refinamento, foram utilizados no software *Diamond*, que permite a identificação de diversas características dos materiais, como a estrutura dos sítios cristalográficos e as distâncias interatômicas de ligação.

Os principais parâmetros instrumentais utilizados no refinamento estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais e de entrada no programa *Fullprof*.

Dados instrumentais	
Temperatura (°C)	20
Comprimento de onda [CuK α] (Å)	1,5418
Região de medida (°)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$
Passo (° 2 θ)	0,02
Tempo de integração (s)	1,20
Dados do Refinamento	
Programa	<i>FULLPROF</i>
Função para o formato de pico ($H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$)	<i>Pseudo-Voight</i>

Fonte: Autoria própria

4.3.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Quando um raio de luz incidente atinge a superfície de um material, somente uma fração é refletida, o restante penetra na massa do material e se dispersa ou é absorvido dependendo do comprimento de onda. Por fim, parte dessa radiação deixa a massa do material em todas as direções e é, então, chamada de luz refletida difusamente. A análise dos espectros correspondentes de reflectância difusa (RD) provou ser útil na identificação e caracterização de diferentes tipos de óxidos de ferro ^[57].

Os espctros de RD geralmente são obtidos usando um espctofotômetro equipado com um acessório capaz de coletar o fluxo refletido. Esse acessório possui uma superfície interna com uma geometria esférica revestida com um padrão branco, destinado a coletar a luz refletida pelo padrão e pela amostra. O padrão usado geralmente é o sulfato de bário (BaSO₄), óxido de magnésio (MgO) ou

Politetrafluoretileno (PTFE), que exibem refletância próxima da unidade na faixa de comprimento de onda de interesse (do UV próximo ao infravermelho próximo) [57].

A partir dos espectros de RD, a energia de band gap pode ser calculada. A energia de band gap, ou de banda proibida, de um semicondutor descreve a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Uma determinação precisa da energia de band gap é essencial para prever propriedades fotoquímicas e fotofísicas de semicondutores, sendo esse parâmetro muito utilizado para discutir propriedades fotocatalíticas [58].

Em 1966 Tauc propôs um método para estimar a energia de band gap de semicondutores usando espectro de absorção óptica, baseado no pressuposto de que o coeficiente de absorção dependente de energia α [58] pode ser expresso por:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (14)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia de band gap e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição eletrônica e é igual a $\frac{1}{2}$ ou 2 para a transição de bandas direta e indireta, respectivamente [58].

As medidas de Refletância Difusa foram realizadas em Espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, UV2600 equipado com esfera de integração modelo ISR-2600Plus, na região espectral de 220 a 1400 nm. O padrão utilizado nas medidas foi o sulfato de bário (BaSO_4).

4.3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) consiste na exposição do material a um feixe de laser de radiação no infravermelho, que apresenta energia suficiente apenas para promover estados vibracionais na molécula, e são registrados da variação da transmissão com a frequência. Esta técnica foi utilizada, neste trabalho, para monitorar as ligações químicas presentes nos materiais produzidos e para complementar os dados de análise estrutural.

A técnica de FTIR pode fornecer informações sobre estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos. O mecanismo da técnica é associado com as transições entre os estados de energia vibracional quantizada. Na análise FTIR, a

absorção da radiação infravermelha ocorre quando um fóton é transferido para uma molécula e a excita para um estado de maior energia. O estado excitado resulta em vibrações das ligações moleculares, como estiramento, dobra ou torção, ocorrendo em vários números de onda, ou frequências, na região infravermelha do espectro de luz. O número de onda de cada pico de absorção no infravermelho é determinado pelas propriedades físico-químicas intrínsecas da molécula correspondente, como uma impressão digital particular de determinado grupo funcional, como C–H, C=O, O–H ^[59].

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Frontier, equipado com módulo ATR de diamante. As medidas de FTIR foram realizadas no intervalo de 250 a 4000 cm^{-1} , com resolução de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ e 60 varreduras.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fornece uma imagem com informação da superfície estrutural e forma da amostra. A imagem é obtida por elétrons refletidos na superfície. A MEV é usada para a observação da superfície da amostra. Quando comparada com microscópios ópticos, uma imagem tridimensional pode ser obtida, uma vez que o foco ideal está em uma região ampla, devido à profundidade do foco. Nessa técnica os feixes de elétrons são emitidos por um canhão de elétrons, ajustados por lentes eletrônicas e irradiados na amostra. A profundidade de incidência do feixe de elétrons é na faixa de 10 nm, a qual depende da tensão de aceleração e materiais, e dos elétrons secundários emitidos da superfície da amostra serem detectados pelo detector ^[60].

A análise microestrutural das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Carls Zeiss, modelo EVO LS15. As amostras foram preparadas a partir de suspensões dos pós em álcool isopropílico em ultrassom, em um período de 15 minutos. Uma gota de cada suspensão foi depositada em uma lamínula de vidro e seca em temperatura ambiente.

4.3.6. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

A espectroscopia de absorção no UV-Vis consiste na absorção de radiação eletromagnética do visível (Vis) e do ultravioleta (UV) do espectro. Na absorção são promovidas transições entre estados de diferente energia, que fornecem informações sobre esses estados, além de informações estruturais e de ligação. Portanto, é uma técnica importante no estudo fotocatalítico.

A espectroscopia de absorção no UV-Vis é a medida da atenuação de um feixe de luz, depois que ele passa através ou é refletido pela superfície da amostra. As medidas de absorção podem ser coletadas em um único comprimento de onda ou sobre uma faixa espectral extensa. A concentração de um analito em solução pode ser determinada pela medida da absorbância em um comprimento de onda específico e aplicando-se a lei de Lambert-Beer ^[61]:

$$A = \varepsilon . b . c \quad (15)$$

onde A é a absorbância da solução (sem dimensão), ε é a absorvidade molar ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), b é o comprimento do caminho percorrido pela radiação através do meio absorvedor (cm), e c é a concentração (mol L^{-1}) ^[62].

As medidas de espectroscopia no UV-Vis foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos da síntese das composições de ferrita de cobalto, sendo dividida em duas etapas:

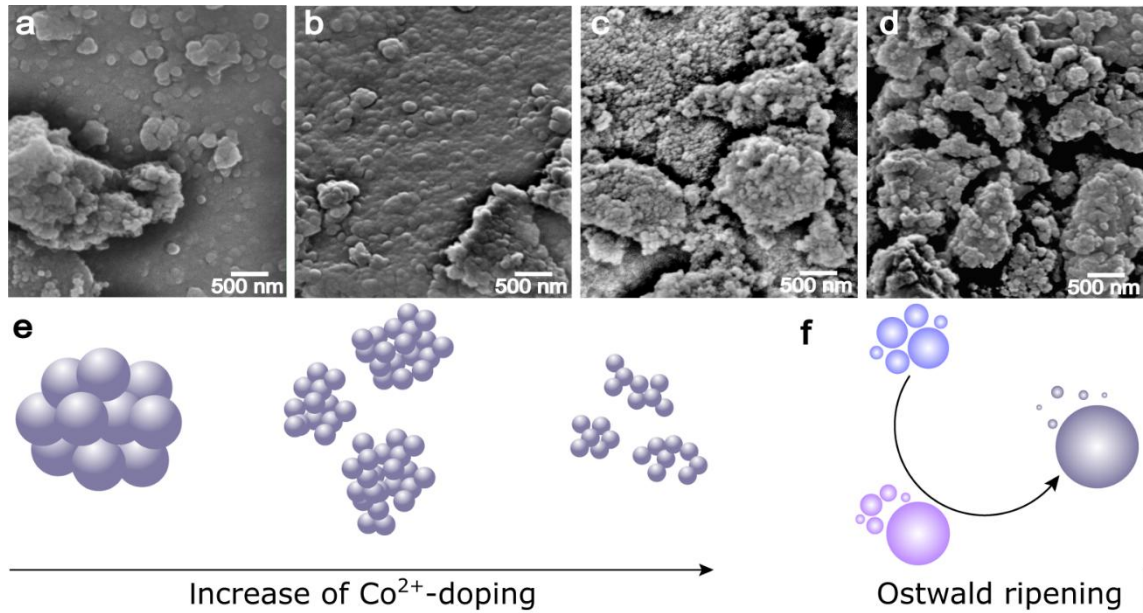
1. Caracterização das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ obtidas pelo método de coprecipitação e calcinadas a 500°C por 2 horas.
2. Avaliação fotocatalítica das ferritas em função dos parâmetros experimentais: variação de massa do catalisador e pH da solução, a partir da descoloração de uma solução de Rodamina 6G.

5.1 Caracterização estrutural e análise das ligações químicas das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.

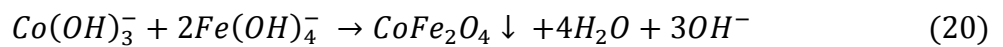
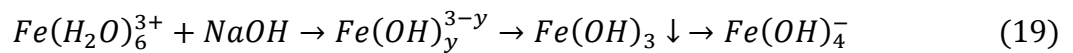
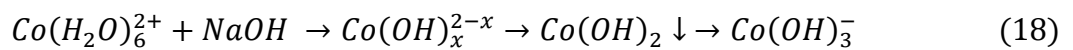
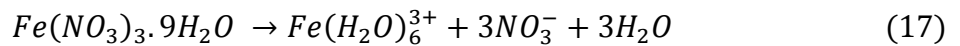
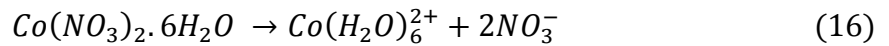
5.1.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação e calcinadas a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

As micrografias de MEV dos pós de ferrita de cobalto estão mostradas na Figura 8. Os resultados indicam que as amostras preparadas pelo método de coprecipitação são nanoparticuladas em formato esférico. Entretanto, as partículas de ferrita de cobalto apresentam uma tendência à formação de aglomerados, e o tamanho de partícula diminui com o aumento da adição de cobalto, como mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Imagens de MEV dos pós de: a) $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, b) $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, c) CoFe_2O_4 , e d) $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$. e) Representação esquemática da produção de partículas de ferrita de cobalto produzidas por coprecipitação. f) Representação esquemática do processo de amadurecimento de Ostwald no processo de formação da partícula de ferrita de cobalto.



De acordo com Zhao et al. ^[63], a obtenção de ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação segue as equações de 16 a 20.



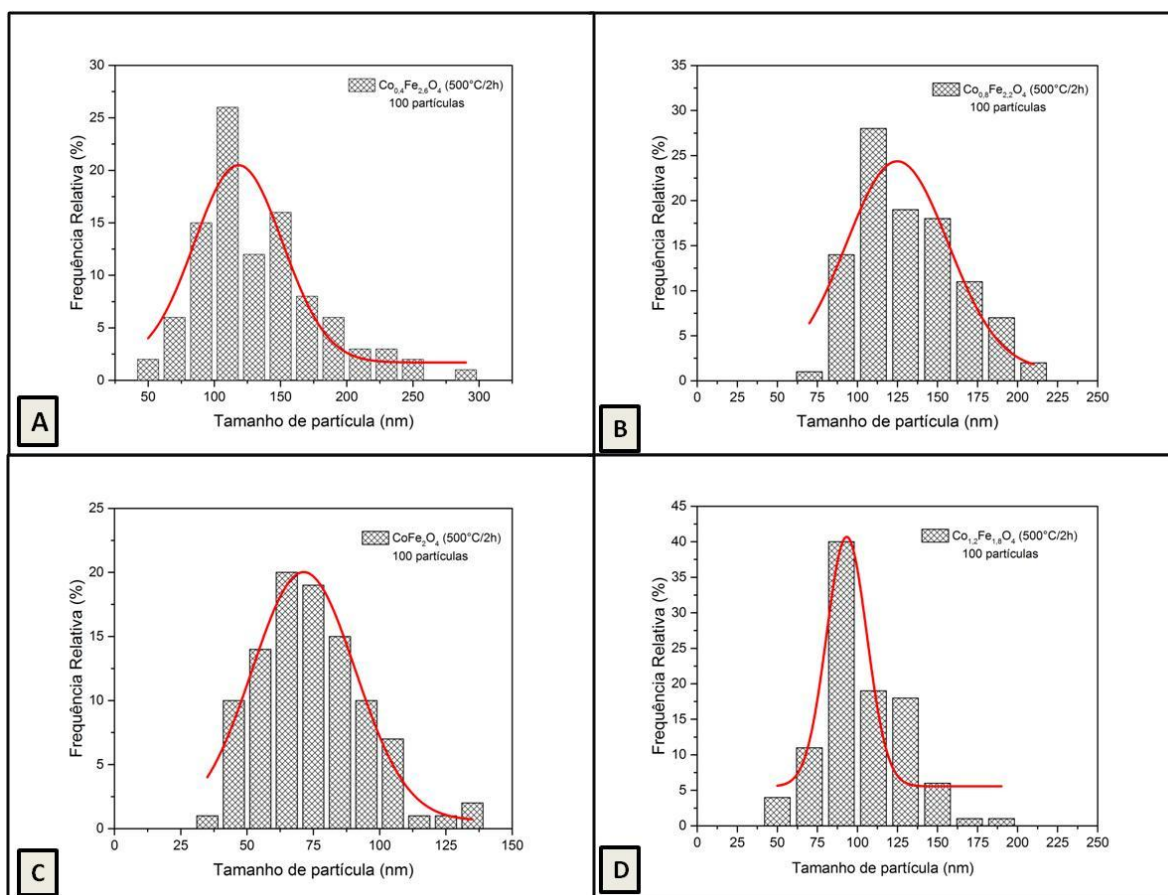
O complexo hidroximetálico (equação 20) é o principal caminho para a formação de partículas de ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação. Dessa forma, considerando as condições experimentais, o gotejamento da solução de NaOH (2 mol L^{-1}) gera um rápido aumento da concentração local na solução de cátions. A supersaturação momentânea gera as partículas primárias, nas quais o crescimento de partícula é governado pelo amadurecimento de Ostwald, esquematizado na Figura 8f. A massa dessas partículas primárias permanece disponível para o crescimento de partículas maiores e a distribuição de tamanho aumenta ^[64, 65]. Portanto, uma fase supersaturada metaestável não irá apenas gerar

partículas primariamente ^[64], mas também causará a deposição nas partículas primárias e, conseqüentemente, crescimento de aglomerados ^[65].

Os caminhos de crescimento e nucleação seguem o efeito de Gibbs-Thomson, onde pequenos aglomerados se dissolvem e transferem sua massa para aglomerados maiores. Dessa forma, o aumento da adição de cobalto pode influenciar a estabilidade termodinâmica das partículas primárias, gerando mais partículas menores estáveis e aglomerados em CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, que em $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ e $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$.

A distribuição do tamanho médio de partícula foi analisada pelo *software ImageJ* e estão representadas pelos histogramas na Figura 9.

Figura 9 - Histogramas com a distribuição do tamanho médio de partícula para as composições de ferrita de cobalto calcinadas a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$. A) $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$; B) $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$; C) CoFe_2O_4 e D) $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.



O tamanho médio de partículas variou entre 71 e 125 nm. O menor valor foi obtido para estequiometria $x = 1,0$ (CoFe_2O_4), sendo ao redor de 71 nm. Para as demais estequiometrias, o valor médio foi de 118 nm para a composição

$\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, 93 nm para a composição $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ e o valor médio de 125 nm para a estequiometria $x = 0,8$ ($\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$). Analisando os valores médios de tamanho de partícula, observa-se que ocorre uma diminuição de tamanho de partículas com o aumento de percentual de cobalto na estrutura, como discutido anteriormente.

5.1.2. Caracterização estrutural por difração de raios X das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.

Os pós de ferrita de cobalto, obtidos pelo método de coprecipitação, foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X. Os padrões de difração de raios X, das nanopartículas de ferrita de cobalto, com estequiometrias variando de $0,4 \leq x \leq 1,2$, com e sem tratamento térmico, estão representados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

Figura 10 – Difratoograma dos pós de ferrita de cobalto, em diferentes estequiometrias, sem tratamento térmico.

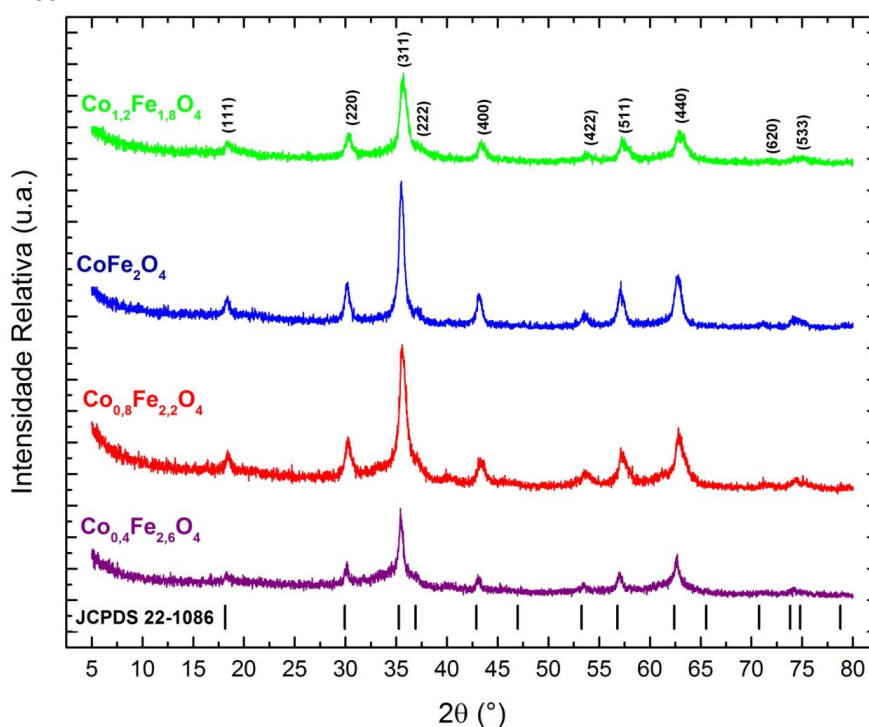
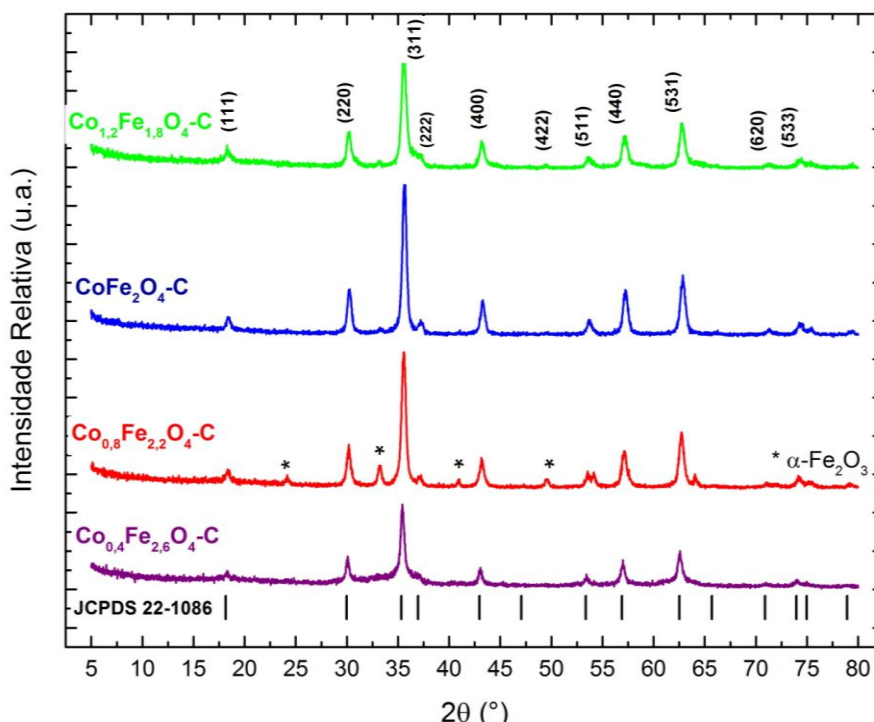


Figura 11 – Difratoograma dos pós de ferrita de cobalto, em diferentes estequiometrias, após tratamento térmico a 500°C/2h.



Os padrões de difração foram atribuídos à estrutura cúbica de grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227), de acordo com a ficha padrão JCPDS 22-1086 [66], para nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas pelo método de coprecipitação.

Os picos de difração de outras fases não aparecem no difratograma da Figura 9, o que confirma a dopagem de Co^{2+} na estrutura cúbica e a obtenção de pós monofásicos.

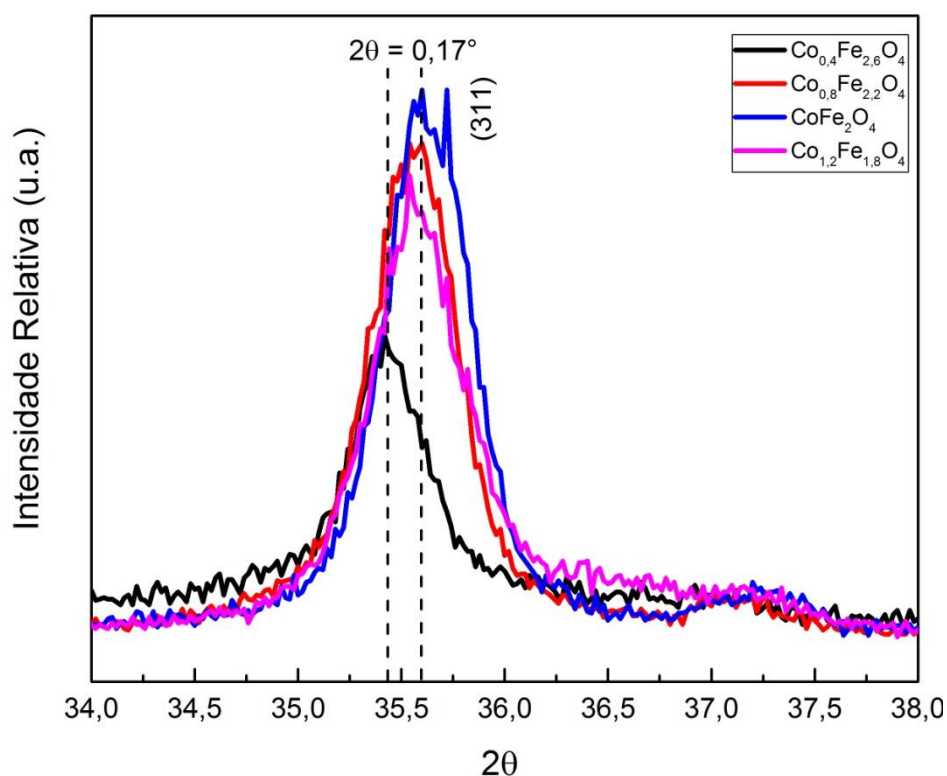
Ao comparar os dois padrões de difração das amostras calcinadas e não calcinadas (Figuras 10 e 11), observa-se um aumento na intensidade relativa dos picos, decorrente de um aumento na cristalinidade das amostras, após o tratamento térmico a 500°C/2h.

Na Figura 11, para a estequiometria $x = 0,8$, foram identificados pequenos picos adicionais (identificados com *), correspondentes a uma fase secundária, identificada como sendo de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD 33-0664), originada pelo excesso de íons Fe^{3+} presentes na solução catiônica, com relação à proporção estequiométrica. O excesso de íons ocasionou a formação isolada da fase secundária, hematita, em coexistência com a fase primária de ferrita de cobalto [67-69].

Ferritas sintetizadas em pH entre 8 e 9, para estequiometrias com menor quantidade de cobalto, podem apresentar fase secundária $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, além dos picos identificados para a ferrita de cobalto, uma vez que a precipitação de uma pequena quantidade de cobalto leva a formação de ferritas deficientes em cobalto [70].

A Figura 12 mostra, em evidência, a expansão da reflexão (311), onde há um deslocamento de picos ($0,17^\circ$), conforme ocorre o aumento da quantidade de cobalto e também com o aumento de intensidade.

Figura 12 – Expansão da região 2θ entre 34° e 38° , evidenciando a reflexão (311).



O deslocamento de pico, para um ângulo maior, pode ser associado a uma diminuição de distância interatômica a certo grau de tensão uniforme [67]. Por outro lado, um aumento da intensidade dos picos, relacionado à dopagem de cobalto, pode ser associado às mudanças na posição atômica dentro da estrutura cúbica de espinélio [71].

A partir dos difratogramas obtidos para as composições $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ foram determinados os tamanhos médios de cristalito e a cristalinidade relativa pelo software Jade 8, considerando as linhas de difração maiores que 30%. Os tamanhos médios de cristalitos das amostras encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito e Cristalinidade Relativa dos pós de ferrita de cobalto, com e sem tratamento térmico.

Composição	Tratamento Térmico	Tamanho médio de cristalito (nm)	Cristalinidade Relativa (%)
$\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	Não	5,3	15,21
$\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	500°C/ 2h	8,5	34,19
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	Não	3,7	24,52
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	500°C/ 2h	9	36,64
CoFe_2O_4	Não	6,5	33,53
CoFe_2O_4	500°C/ 2h	9,7	36,69
$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	Não	5	15,02
$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	500°C/ 2h	8,8	34,60

A evolução da cristalinidade relativa e o aumento do tamanho médio de cristalito ficam evidentes ao comparar as composições antes e depois do tratamento térmico. Os valores obtidos para o tamanho médio de cristalito condizem com valores encontrados na literatura, para o mesmo método de síntese e temperatura de calcinação, variando na faixa entre 8 nm e 17 nm para a estequiometria $x = 1,0$ [28]. Os valores mostrados na Tabela 3 variam entre 8,5 nm a 9,7 nm para as amostras calcinadas. A cristalinidade relativa exibiu um aumento significativo após a calcinação, como para as estequiometrias $x = 0,4$ e $x = 0,8$, onde aumentou mais que o dobro.

O tamanho médio de cristalito e a cristalinidade das amostras (sem tratamento térmico) também estão relacionados aos parâmetros de síntese. Para o método de coprecipitação, as sínteses realizadas em pHs variando entre 8 e 10 apresentam menor cristalinidade e menores tamanhos de cristalito. Essa influência do pH pode ser observada nos difratogramas de difração de raios X da Figura 10. Como foi utilizado um pH de síntese igual a 9, o difratograma apresenta picos mais largos, indefinidos e menos intensos [72].

Comparando os valores de tamanho médio de cristalito de cada estequiometria (não calcinadas), com os tamanhos médios de partículas obtidos a partir dos histogramas de distribuição da Figura 9, podemos correlacionar ambos com o crescimento de partícula, como descrito na seção 5.1.1. Nesse caso, a maior quantidade de cobalto das estequiometrias $x = 1,0$ e $x = 1,2$ proporciona partículas

mais estáveis e menores (71 nm e 93 nm), enquanto as estequiometrias com menor quantidade de cobalto, $x = 0,4$ e $x = 0,8$, possuem maiores tamanhos de partícula (118 nm e 125 nm), mesmo apresentando menores tamanhos de cristalito.

Com o objetivo de investigar a correlação estrutural com a adição de cobalto, o refinamento dos parâmetros estruturais foi realizado pelo método de Rietveld.

5.1.3. Refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos pós de ferrita de cobalto nas composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.

O refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, foi realizado para os pós $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ não tratados termicamente, uma vez que foram usados nos testes fotocatalíticos. As Figuras 13 a 16 mostram os difratogramas com refinamento estrutural para as composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

Figura 13 – Difratograma de raios X experimental da composição $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

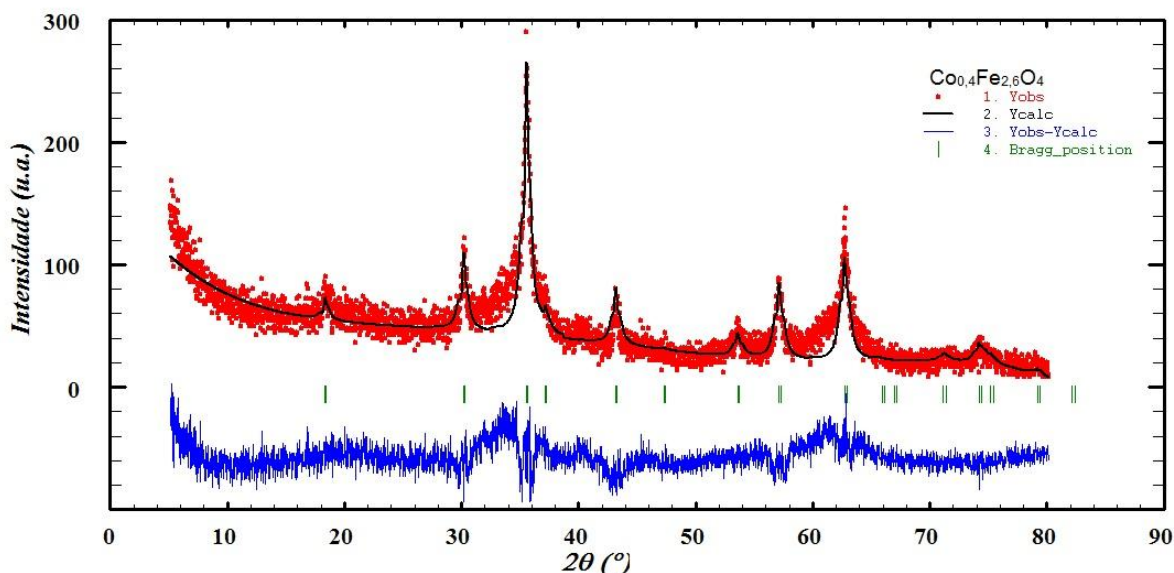


Figura 14 – Difratoograma de raios X experimental da composição $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

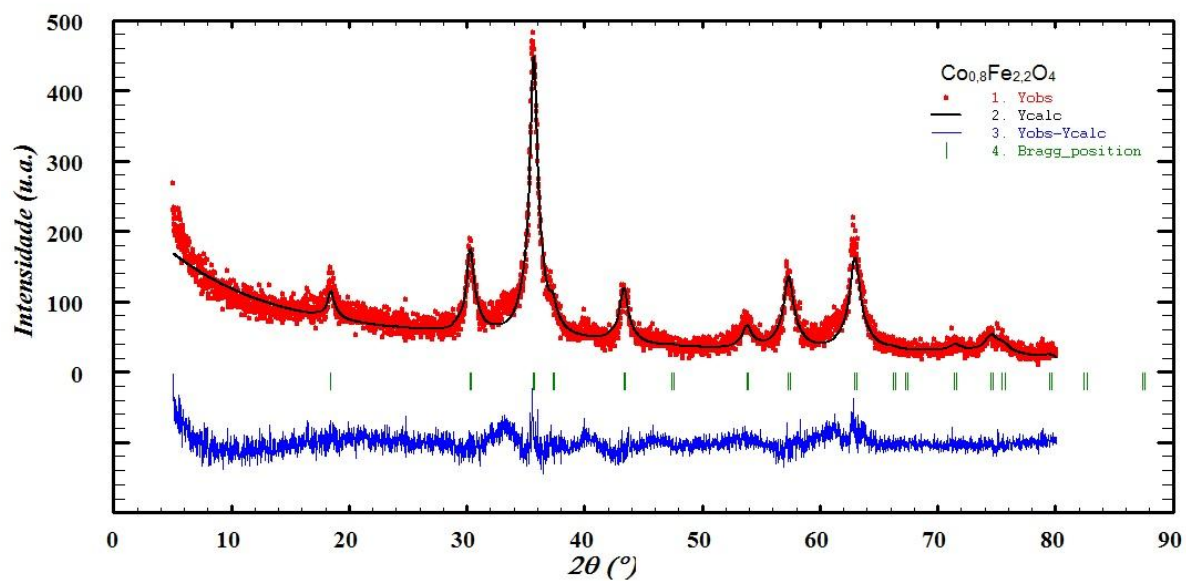


Figura 15 – Difratoograma de raios X experimental da composição CoFe_2O_4 com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

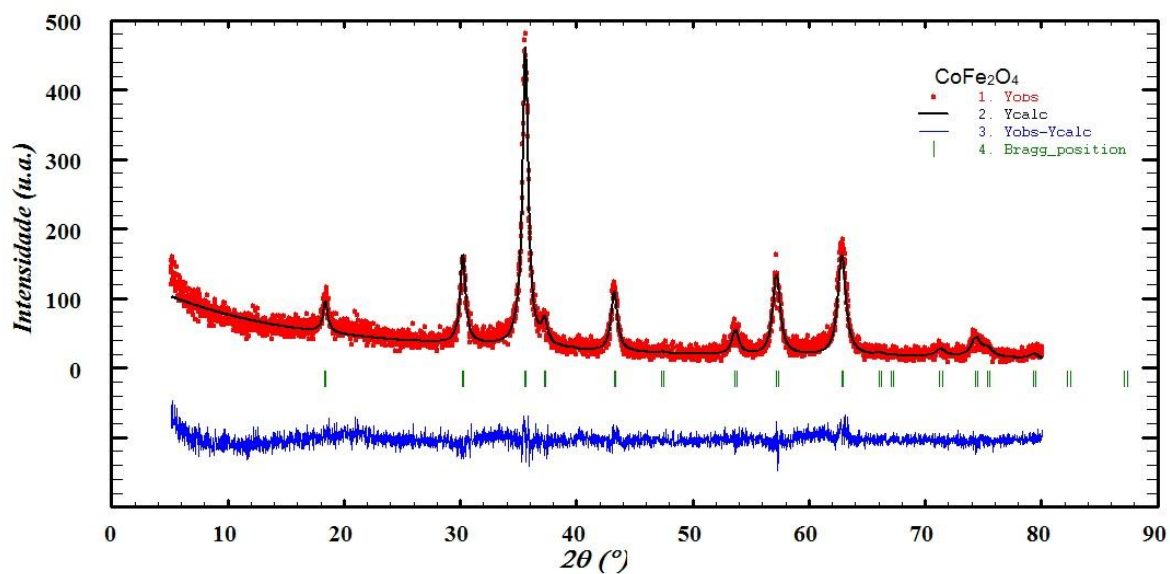
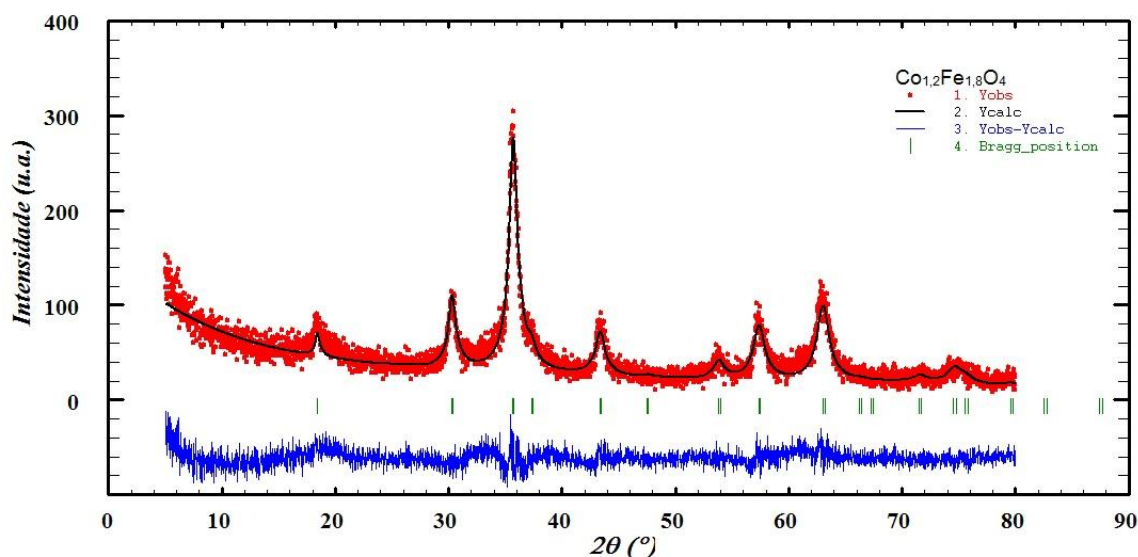


Figura 16 – Difratoograma de raios X experimental da composição $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.



A fase de ferrita de cobalto apresenta estrutura cúbica de espinélio inverso com a ocupação dos átomos em dois sítios distintos. Esses dois sítios possuem coordenação tetraédrica e octaédrica de oxigênio denominados A e B, respectivamente. A estrutura cristalina de espinélio tem cátions A^{2+} na posição de Wyckoff 8a (1/8, 1/8, 1/8), cátions B^{3+} na posição 16a (1/2, 1/2, 1/2), e o oxigênio na posição 32e (u, u, u), onde o parâmetro posicional para o oxigênio é convencionalmente chamado de parâmetro u. Para o refinamento considerou-se a ocupação dos sítios para estrutura espinélio inversa, na qual todos os íons Co^{2+} ocupam os sítios B (16a), enquanto os íons Fe^{3+} estão igualmente distribuídos entre os sítios A e B [72].

A Tabela 3 lista os parâmetros de rede e volume de célula unitária das composições de $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$. Os parâmetros de rede foram determinados a partir do refinamento dos difratogramas experimentais pelo método de Rietveld, utilizando o programa *FullProf*, considerando pós monofásicos, onde a, b e c corresponde aos parâmetros de rede. Nesse caso, para um sistema cúbico, os valores de a, b e c são iguais, χ^2 (Chi quadrado) é o fator de qualidade do ajuste, o qual está relacionado com a adequação dos dados experimentais aos dados teóricos, R_p é o fator de perfil, R_{wp} é o fator de perfil ponderado e R_{exp} é o fator esperado. Os fatores R e χ^2 são fatores de qualidade de

ajuste e servem para avaliação do refinamento realizado, onde eles estabelecem as diferenças entre os pontos experimentais e calculados [55, 73].

Tabela 3 - Parâmetros de rede, volume de célula unitária e parâmetros de refinamento R_p , R_w , R_{exp} e χ^2 para as composições $Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$, $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, $CoFe_2O_4$ e $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$.

Composição	Parâmetros de Rede	Volume da célula unitária ($\text{\AA}^3$)	R_p	R_w	R_{exp}	χ^2
	($\text{\AA}$) a = b = c					
$Co_{0,4}Fe_{2,6}O_4$	8,3735	587,112	17,7	23,0	15,0	2,33
$Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	8,3465	581,454	12,0	15,5	12,0	1,66
$CoFe_2O_4$	8,3636	585,043	13,1	17,5	14,9	1,38
$Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$	8.3399	580,091	13,9	17,8	15,1	1,38

Os valores de parâmetro de rede e volume de célula unitária, encontrados na literatura, para as ferritas de cobalto, preparadas com diferentes métodos de síntese, como o método de coprecipitação, hidrotermal e combustão apresentam pequenas variações, com valores entre 8,3303 $\text{\AA}$ e 8,3900 $\text{\AA}$ para o parâmetro de rede, e valores entre 578,07 $\text{\AA}^3$ e 590,60 $\text{\AA}^3$ para o volume de célula unitária [67, 73-75]. Os parâmetros de rede e o volume de célula unitária, obtidos neste trabalho, para os pós das ferritas de cobalto não calcinados, estão de acordo com os valores encontrados na literatura, para esses compostos.

Analisando os parâmetros de rede na Tabela 4, existe uma tendência de diminuição dos valores dos parâmetros de rede, com o aumento da quantidade de cobalto na composição.

O parâmetro de rede **a** varia aproximadamente de 0,0336 $\text{\AA}$, em função da adição de cobalto, e está intrinsecamente relacionado com uma diminuição do volume da célula unitária. Uma diminuição do volume da célula unitária é um indicativo de formação de solução sólida substitucional [71, 76], ou seja, a substituição não isovalente e de raios iônicos diferentes entre Co^{2+} (0,74 $\text{\AA}$) e Fe^{3+} (0,67 $\text{\AA}$) pode levar a uma distorção de rede na estrutura cúbica de espinélio da ferrita [71, 76, 77]. Desse modo, tal correlação entre a distorção estrutural e a substituição atômica pode ser relacionada com as distâncias de ligação e medidas de ângulos de ligação.

A partir dos dados cristalográficos foram construídas as representações das estruturas das ferritas de cobalto por meio do *software* Diamond® 3.2. As representações das estruturas são mostradas nas Figuras 17 a 20.

Figura 17 – Representação da estrutura da composição $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ construída a partir dos parâmetros refinados.

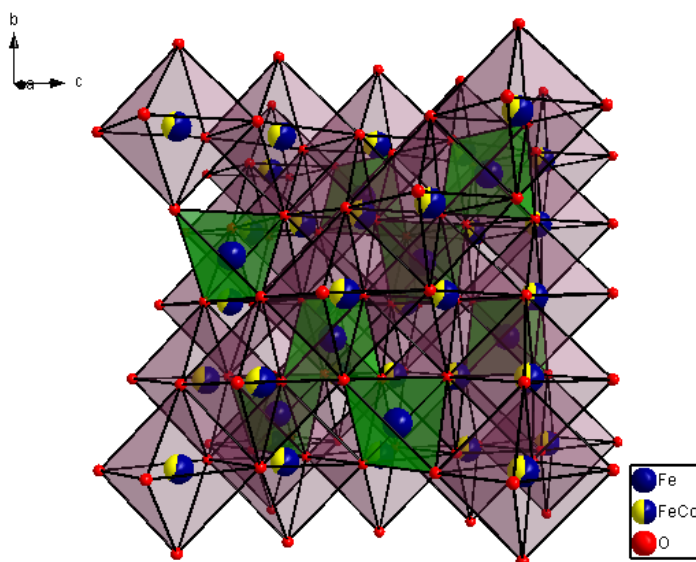


Figura 18 – Representação da estrutura da composição $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ construída a partir dos parâmetros refinados.

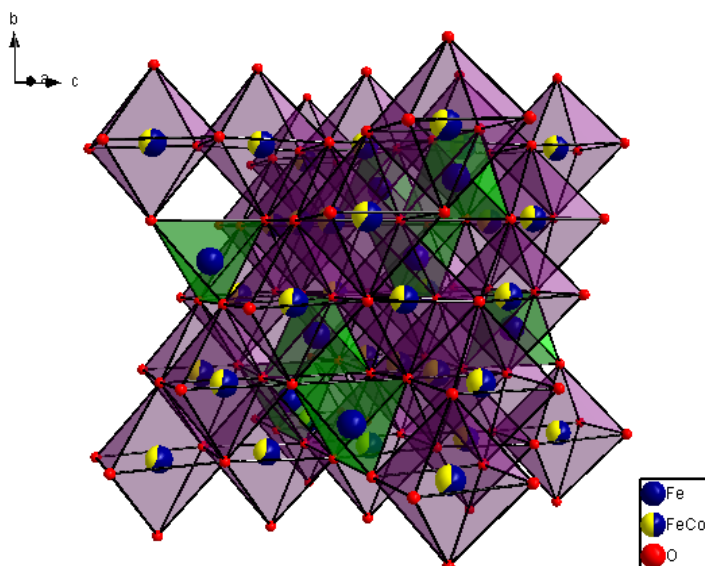


Figura 19 – Representação da estrutura da composição CoFe_2O_4 construída a partir dos parâmetros refinados.

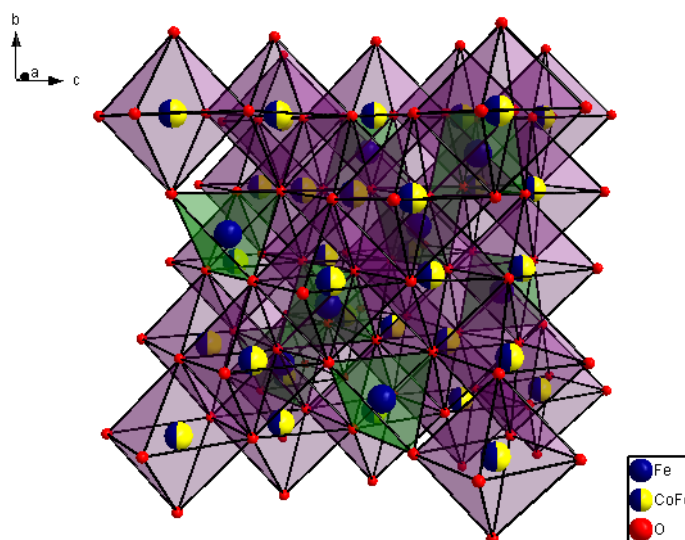
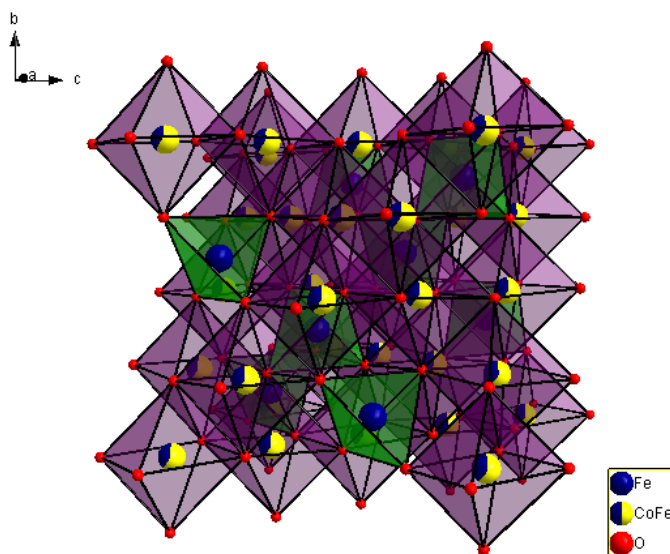


Figura 20 – Representação da estrutura da composição $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ construída a partir dos parâmetros refinados.



De acordo com as Figuras 17 a 20 é possível visualizar a ocupação dos sítios tetraédricos (verde) pelos átomos de ferro e os sítios octaédricos (roxo), sendo ocupados ou por átomos de ferro ou de cobalto, com ocupação aleatória. O tipo de ocupação dos sítios, levado em conta no refinamento dos parâmetros estruturais, foi a ocupação ideal de um espinélio inverso, com os sítios tetraédricos ocupados pelos íons Fe^{3+} , e os sítios octaédricos ocupados pelo restante dos íons Fe^{3+} e os íons

Co^{2+} , distribuídos aleatoriamente. As Figuras 21 a 24 mostram, em perspectiva, os sítios tetraédricos e octaédricos separados.

Figura 21 – Vista em perspectiva dos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) da ferrita de cobalto de composição $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$.

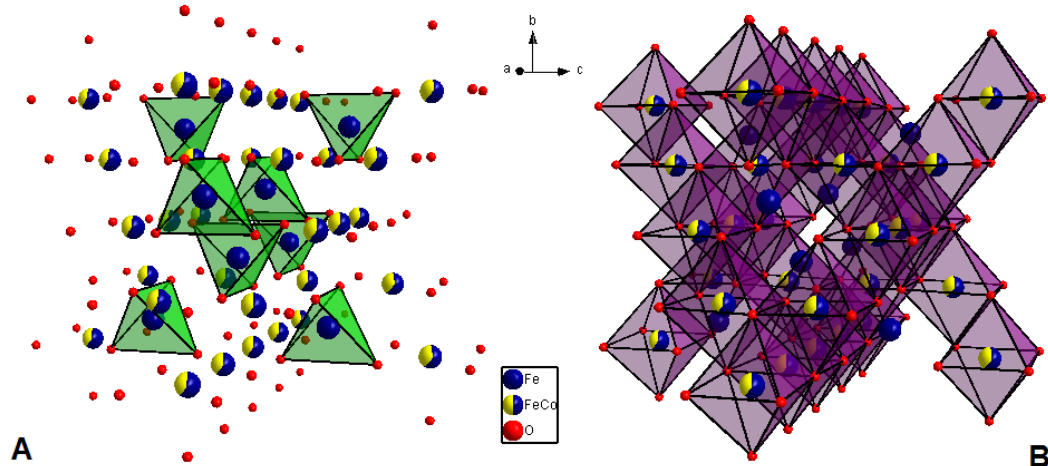


Figura 22 – Vista em perspectiva dos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) da ferrita de cobalto de composição $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$.

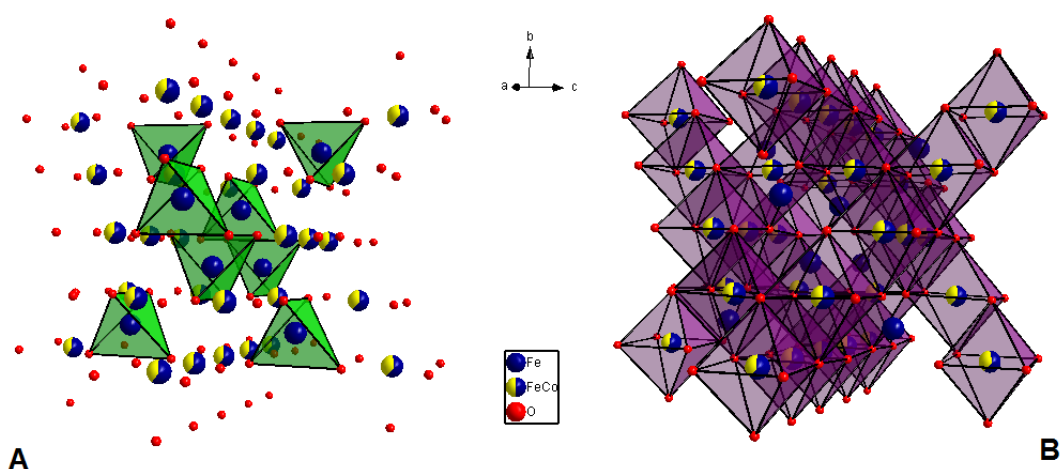


Figura 23 – Vista em perspectiva dos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) da ferrita de cobalto de composição CoFe_2O_4 .

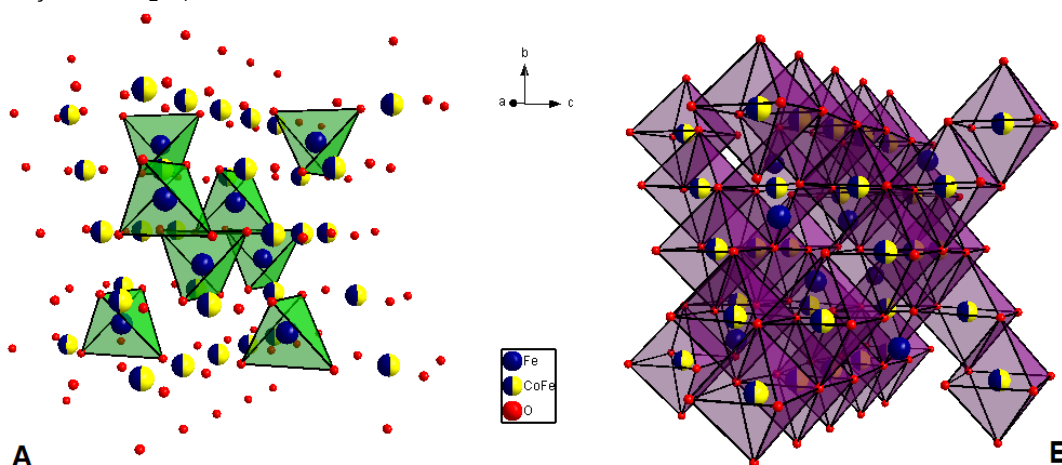
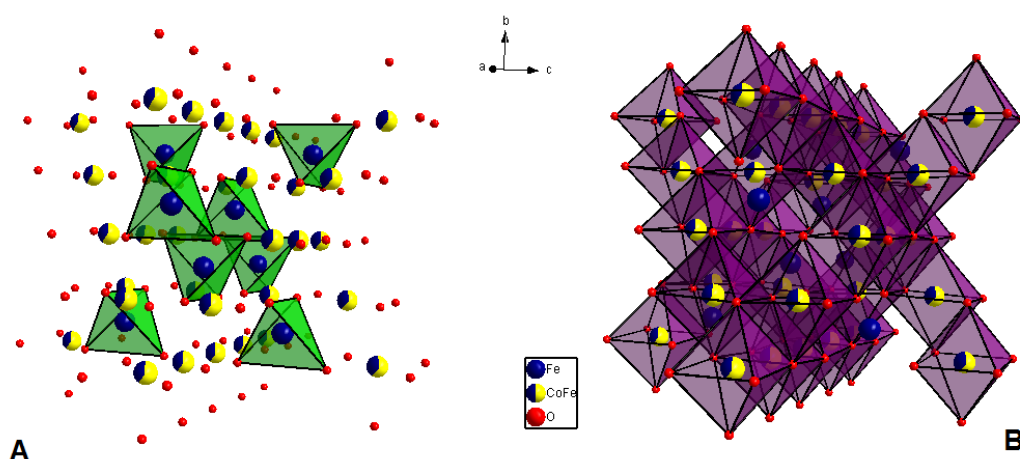


Figura 24 – Vista em perspectiva dos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) da ferrita de cobalto de composição $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.



As medidas de distância de ligação e dos ângulos de ligação Fe – O e Co/Fe – O nos sítios A e B listados nas Tabelas 4 e 5 mostram pequenas variações nesses valores. A Figura 25 ilustra a posição e identificação dos átomos para a medição dos ângulos e ligações.

Figura 25 – Identificação dos átomos nos sítios A e B, da estrutura espinélio cúbica, para as ferritas de cobalto.

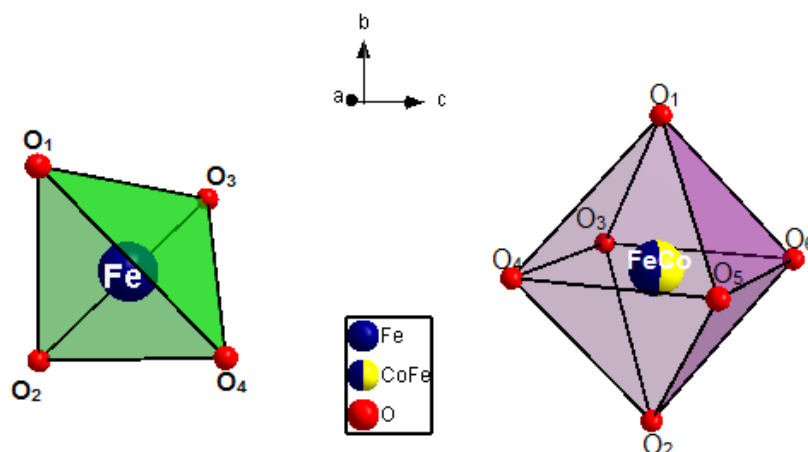


Tabela 4 - Distâncias de Ligação nos octaedros e tetraedros para as composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

Ligação	$\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	CoFe_2O_4	$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$
	Comprimento (Å)			
Tetraédro Fe-O (x4)	1,8737	1,8954	1,9137	1,8201
Octaedro Co/Fe-O (x6)	2,0587	2,0371	2,0334	2,0767

Analisando a Tabela 4 é possível ver uma pequena variação das distâncias de ligação no sítio octaédrico. Conforme a quantidade de cobalto aumenta na estrutura, a distância de ligação diminui, variando de 2,0587 Å ($x = 0,4$) a 2,0767 Å ($x = 1,2$). A distância de ligação no sítio tetraédrico exibe o comportamento inverso, aumentando a distância de ligação com o aumento da quantidade de cobalto na estrutura, de 1,8737 Å, para a composição $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, a 1,9137 Å, para a composição CoFe_2O_4 . As distâncias encontradas, tanto para o sítio tetraédrico e octaédrico, estão de acordo com valores encontrados na literatura, variando entre 1,817 Å e 1,958 Å para o sítio tetraédrico e, variando entre 2,016 Å e 2,089 para o sítio octaédrico [75, 78-80].

De acordo com a Tabela 4, a dopagem de Co^{2+} causa uma migração de íons de Fe^{3+} dos sítios octaédricos para os sítios tetraédricos. Essa migração causa uma expansão linear do sítio tetraédrico nas ferritas de cobalto, que leva a uma contração do sítio octaédrico [77].

Vale notar que para a amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ocorre uma contração do sítio tetraédrico de 0,0936 Å e uma expansão do sítio octaédrico ao redor de 0,0433 Å, quando comparada à amostra CoFe_2O_4 . A principal razão por esse acontecimento é devido ao fato de que a concentração de cobalto nas estequiometrias $x = 0,4$ e $x = 1,0$ favorece a formação da estrutura de espinélio inverso, na qual os sítios tetraédricos são totalmente ocupados pelos íons Fe^{3+} . Entretanto, acima dessa concentração, a estrutura de espinélio inversa se torna parcialmente inversa e os íons Co^{2+} começam a ocupar ambos os sítios, octaédricos e tetraédricos [14, 81].

Baseado no ângulo de variância dos sítios tetraédricos e octaédricos [82], a distorção nos dois sítios atômicos da estrutura espinélio da ferrita de cobalto foi medida. Os ângulos de ligação estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Ângulos de Ligação nos octaedros e tetraedros para as composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

Ligação	$\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	CoFe_2O_4	$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$
	θ (°)			
Sítio Tetraédrico				
O – Fe – O (x6)	109,471	109,471	109,471	109,471
Sítio Octaédrico				
O – Co/Fe – O (x6)	91,974	92,899	93,395	90,461
O – Co/Fe – O (x6)	88,026	87,101	86,605	89,539
O – Co/Fe – O (x3)	180.0	180.0	180.0	180.0

Quanto aos ângulos de ligação, mostrados na Tabela 5, para o sítio tetraédrico, em todas as composições investigadas, o ângulo não apresentou mudanças e se manteve no valor de 109,471°, condizente com valores da literatura, para os ângulos de ligação no sítio tetraédrico [75]. Para os ângulos dos sítios octaédricos foi possível observar variações entre os ângulos de cada estequiometria. Os valores variaram entre 86,605° a 93,395°, evidenciando pequenas distorções no octaedro, uma vez que um octaedro ideal apresenta ângulo de 90° [79].

Assim como visto na Tabela 4, as ligações e ângulos do sítio octaédrico apresentaram mudanças com o aumento da quantidade de cobalto em cada estequiometria, seguindo uma tendência de aumento para as estequiometrias de $x = 0,4$ a $x = 1,0$, e uma diminuição para a estequiometria $x = 1,2$.

Nesse caso, pode-se concluir que a maior contribuição para as propriedades fotocatalíticas da ferrita de cobalto pode ser atribuída à modificação no sítio

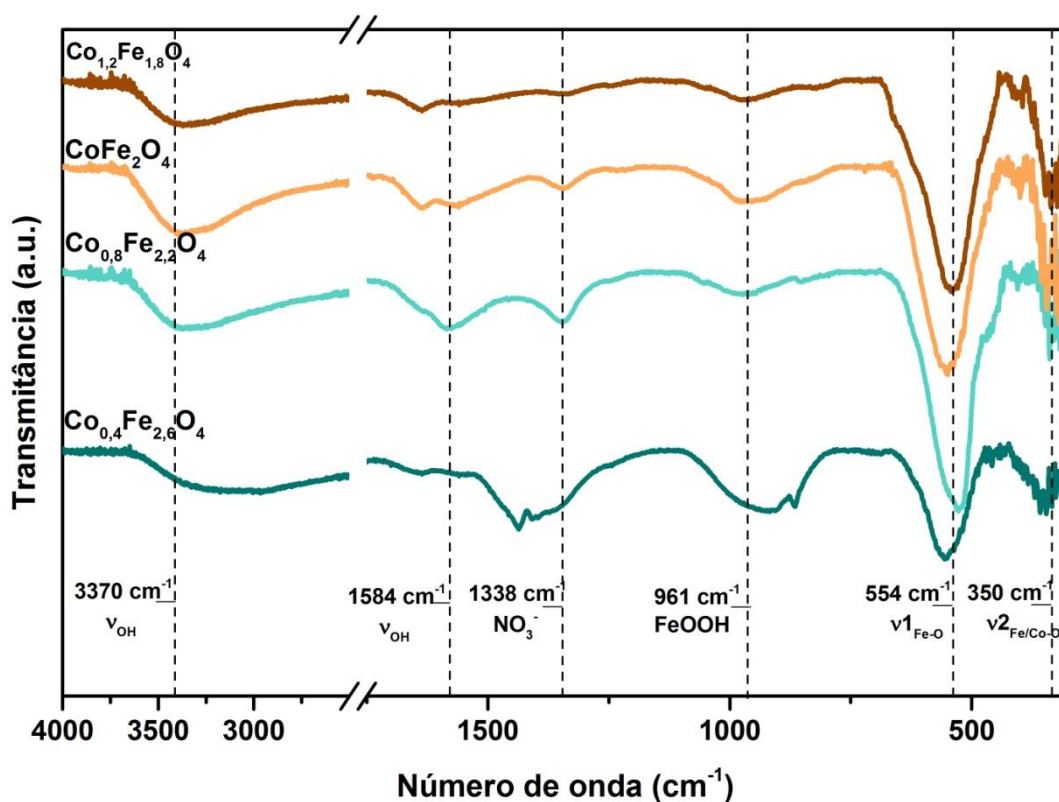
octaédrico e na distribuição dos íons $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ entre os sítios atômicos da estrutura espinélio.

5.1.4. Análise das ligações químicas, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.

As composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, para avaliar as ligações químicas na formação das ferritas de cobalto com a variação estequiométrica das composições.

Os espectros de infravermelho dos pós de $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, com tratamento térmico na temperatura de $500^\circ\text{C}/2\text{h}$, são mostrados na Figura 26.

Figura 26 – Espectros de infravermelho dos pós de ferrita de cobalto com tratamento térmico a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$.



É observada a ocorrência de duas bandas, uma ao redor de 3370 cm^{-1} e outra ao redor de 1584 cm^{-1} , associadas ao estiramento O-H (ν_{OH}) e deformação O-H

(δ_{OH}), respectivamente ^[83, 84]. Essas bandas são um indicativo de moléculas de água quimicamente adsorvidas nos pós. Uma terceira banda ao redor de 1338 cm^{-1} é associada à vibração de nitrato, que pode ser derivada dos reagentes precursores adsorvidos nos pós ^[83]. A região de 1000 cm^{-1} a 250 cm^{-1} corresponde às ligações metal-oxigênio (Me-O) em amostras sólidas. Uma banda ao redor de 961 cm^{-1} é atribuída ao composto FeOOH residual ^[85].

Os espectros exibem duas bandas, ν_1 e ν_2 , correspondentes à estrutura espinélio, indicadas na Figura 25. A primeira banda, ν_1 , em 554 cm^{-1} é associada à vibração nos sítios tetraédricos, enquanto ν_2 , em 350 cm^{-1} , está associada à vibração nos sítios octaédricos ^[74, 83].

Bandas na região entre 600 e 500 cm^{-1} estão associadas ao estiramento vibracional intrínseco da ligação entre ferro e oxigênio nos sítios tetraédricos ν_1 (Fe-O), enquanto as bandas observadas na região entre 450 e 250 cm^{-1} estão associadas ao estiramento tanto das ligações entre ferro e oxigênio, assim como cobalto e oxigênio, ν_2 (Fe-O e Co-O), nos sítios octaédricos. A vibração dos grupos funcionais no sítio tetraédrico ocorre em altas frequências, quando comparada à vibração do sítio octaédrico, uma vez que a distância de ligação nos sítios tetraédricos é menor que nos sítios octaédricos ^[54, 70, 73, 75, 83]. Isso indica a formação da nanoestrutura de espinélio de CoFe_2O_4 .

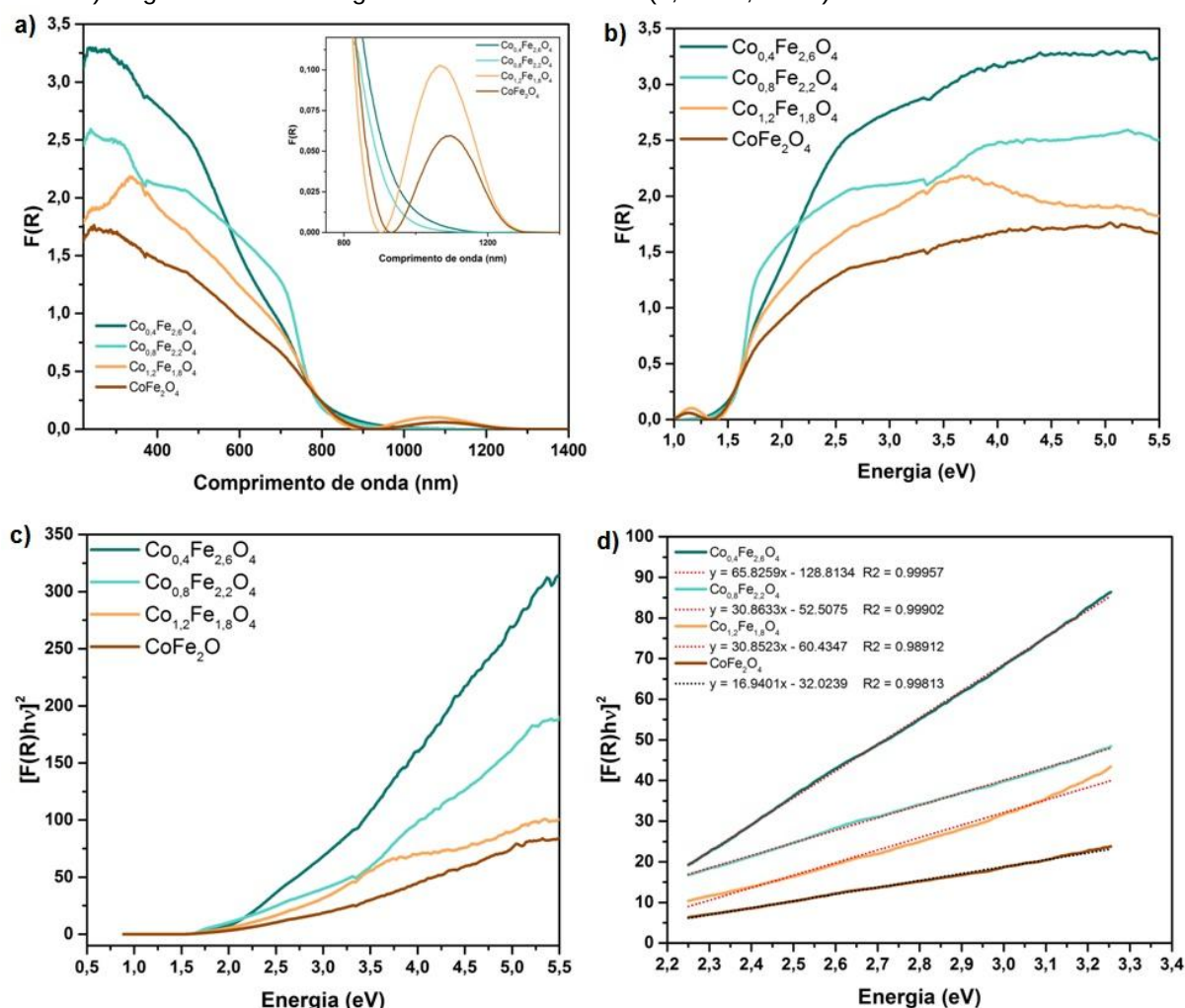
5.2 Avaliação do bandgap das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.

A ferrita de cobalto é um material que possui bandgap direto ^[32, 58], podendo ser calculado pela seguinte expressão:

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (21)$$

Os gráficos obtidos pela técnica de Reflectância Difusa estão ilustrados na Figura 27.

Figura 27 – a) Espectros de Reflectância Difusa /UV-vis em termos da teoria de Kubelka-Munk em função de comprimento de onda (nm). b) Espectros de Reflectância Difusa /UV-vis em termos da teoria de Kubelka-Munk em função de energia (eV). c) Gráfico Tauc de acordo com uma transição direta. d) Regressão linear do gráfico Tauc no intervalo (2,25 - 3,25 eV).



O espectro de absorção óptica das medidas de reflectância, para todos os pós de ferrita de cobalto, é mostrado na Figura 27. Uma banda larga pode ser visualizada na faixa de 220-800 nm (Fig. 27.a), tornando esse material absorvedor na região espectral do UV-Visível. Essa banda está associada com a sobreposição da transição $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (4P) do Co^{2+} tetraédrico e da transição de carga metal-metal de $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$. Também pode ser visto, no destaque da Figura 27.a), para as estequiometrias CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, uma banda na região de 700 – 1300 nm correspondente com as transições $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (4F) do campo cristalino dos íons Co^{2+} . As denominações A, F e P são geralmente designações de bandas de energia dentro do intervalo de gap óptico do material [86, 87].

Baseado em uma transição direta ($\alpha = 1/2$)^[85, 87], a energia de band gap dos pós de ferrita de cobalto foi obtida do gráfico plotado pelo método de Tauc (Fig. 27.c). Considerando o melhor intervalo de linearidade (2,25 – 3,25 eV), a interceptação da regressão linear do gráfico de Tauc com o eixo de energia determina E_g ^[58], como mostrado na Figura 27.d). Um resumo dos resultados é listado na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de band gap para $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,4 \leq x \leq 1,2$) obtidos por Reflectância Difusa.

Composição	λ_{abs} (nm)	Band gap (eV)
$\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	633	1,9569
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	728	1,7013
CoFe_2O_4	633	1,8904
$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	656	1,9588

A energia de band gap, para as ferritas de cobalto sintetizadas pelo método de coprecipitação, está de acordo com a literatura^[84, 87]. A baixa energia de band gap, dos pós de ferrita de cobalto, é um indicativo de que a dopagem de Co^{2+} induziu um novo nível para a banda de condução da ferrita, sendo que os elétrons podem ser mais facilmente promovidos da banda de valência para os níveis desses íons. Portanto, os pós de ferrita de cobalto respondem na região do visível.

5.3. Avaliação da atividade fotocatalítica das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, obtidas pelo método de coprecipitação.

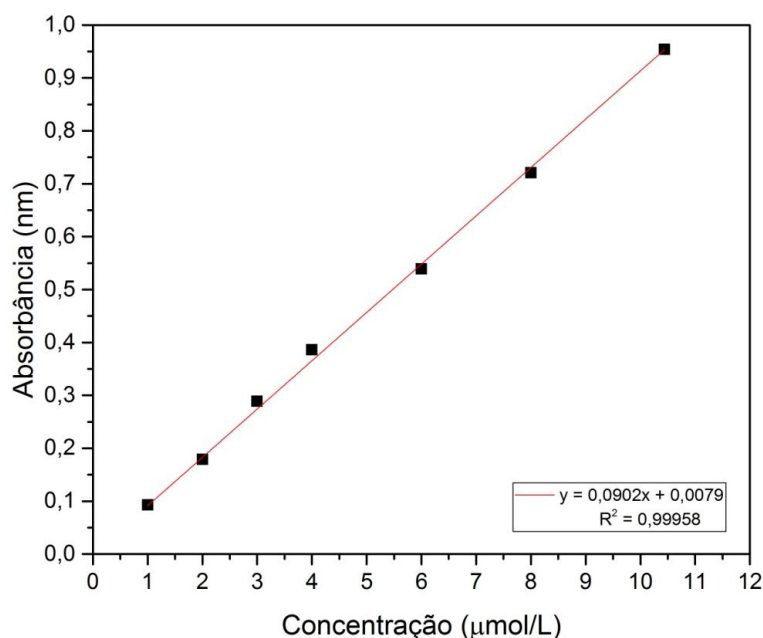
Foi realizado o estudo de atividade fotocatalítica em função da descoloração do corante Rodamina 6G, com a variação de massa de catalisador e variação do pH das soluções de corante. Inicialmente foram realizados testes de adsorção com uma massa fixa dos pós de ferrita de cobalto, para todas as estequiometrias, e com variação de pH das soluções de corante, para determinar o tempo de adsorção/dessorção entre o corante e as ferritas de cobalto.

5.3.1. Avaliação do tempo de adsorção e dessorção das composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ com variação de pH.

O estudo de adsorção foi realizado em processo batelada, à temperatura ambiente, para avaliar as propriedades de adsorção das amostras de ferritas de cobalto, com e sem tratamento térmico. Foram adicionadas 50 mg de ferrita a 500 mL de uma solução de Rodamina 6G ($5 \text{ mg L}^{-1} = 10,4382 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), com variações no pH em 3, 7 e 9.

A curva de calibração do corante Rodamina 6G, mostrada na Figura 28, foi realizada medindo a absorbância de concentrações pré-determinadas de soluções diluídas, a partir de uma solução estoque concentrada. Todas as soluções foram feitas com água deionizada.

Figura 28 – Curva de calibração do corante Rodamina 6G.

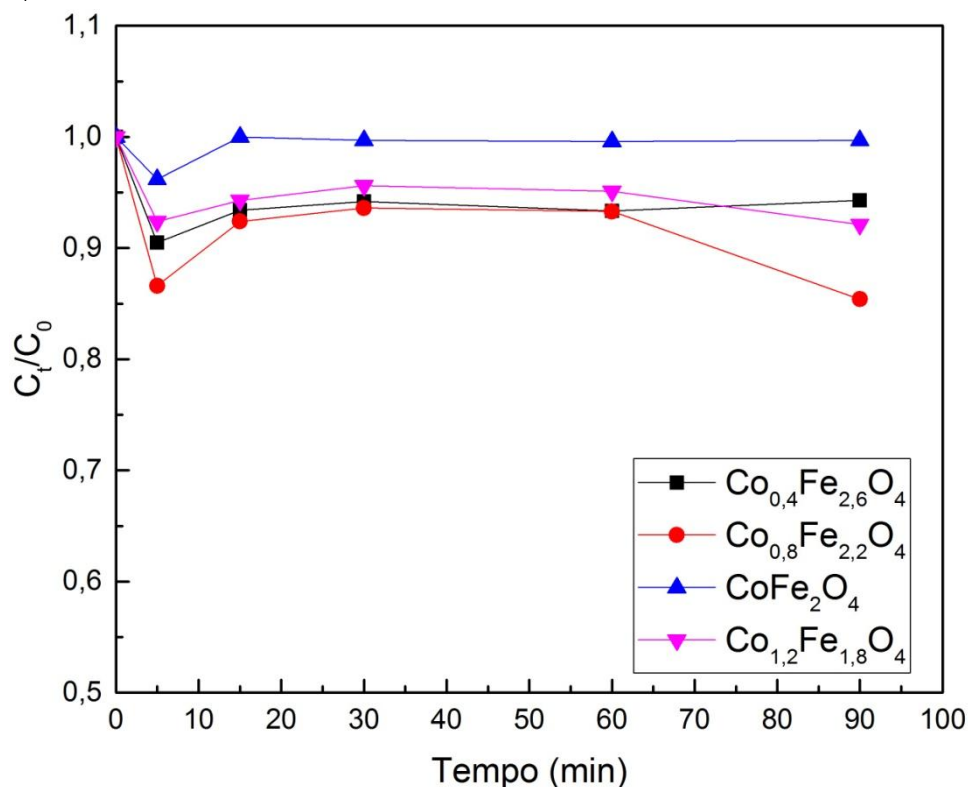


O estudo de adsorção foi feito em duplicata, com intervalos de tempo de amostragem diferentes para garantir a reprodutibilidade dos experimentos. Tanto para as amostras calcinadas, quanto para as amostras não calcinadas, foi encontrado um tempo médio entre 45 e 60 minutos para atingir o equilíbrio entre o corante e o catalisador. Portanto, para os experimentos fotocatalíticos, a solução de corante foi deixada em contato com o pó de ferrita de cobalto, por uma hora no escuro, para que esse equilíbrio fosse atingido.

Os melhores cenários de adsorção foram encontrados para os pHs 7 e 9, com porcentagens de descoloração entre 6 e 10 %. A curva de adsorção para as

composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, sem tratamento térmico, em $\text{pH} = 7$, é mostrada na Figura 29.

Figura 29 – Curva de adsorção ($\text{pH}=7$) para as composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.



A partir dos resultados obtidos nos testes de adsorção (Figura 29), determinou-se o melhor tempo de adsorção/ dessorção para o sistema catalisador e solução de corante de 60 minutos.

5.3.2. Avaliação da Atividade Fotocatalítica em luz UV para a estequiometria CoFe_2O_4 , com variação de quantidade de catalisador e pH da solução de corante Rodamina 6G.

A massa de catalisador é um dos parâmetros que mais influencia a fotocatalise heterogênea, onde a taxa de reação é proporcional ao número total de sítios ativos na superfície do catalisador. A massa ótima de catalisador, em relação à atividade fotocatalítica, é aquela na qual existe um máximo de absorção seguida de um platô na curva de fotocatalise ^[88].

Os ensaios fotocatalíticos foram feitos, inicialmente, com a composição estequiométrica $x=1$, CoFe_2O_4 , sem tratamento térmico. Foram utilizadas quantidades de 100, 300 e 500 mg do catalisador para a descoloração de 1 L de solução de corante Rodamina 6G na concentração de 5 mg L^{-1} , com variação de pH da solução de corante em $\text{pH}=3, 7$ e 9 . O pH da solução de Rodamina foi ajustado com uma solução de hidróxido de sódio (2 mol L^{-1}).

Primeiramente realizou-se o equilíbrio de adsorção/dessorção durante 60 minutos, na ausência de luz. Após esse período o processo fotocatalítico de descoloração foi iniciado. Os resultados obtidos no processo de fotocatalise para o reator com lâmpada UV, com variação de massa de catalisador e variação de pH da solução de corante, estão apresentados nas Figuras 30, 31 e 32.

Figura 30 - Processo fotocatalítico com variação de massa de catalisador CoFe_2O_4 em $\text{pH } 3$.

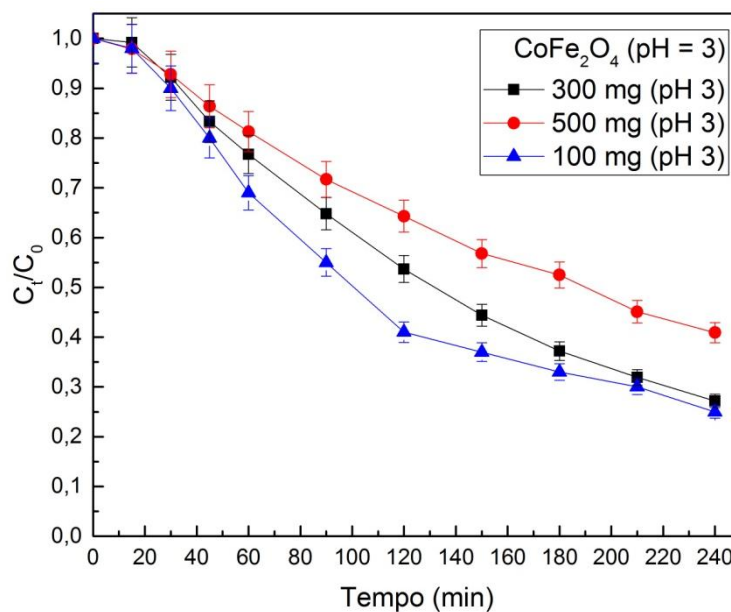


Figura 31 - Processo fotocatalítico com variação de massa de catalisador CoFe_2O_4 em pH 7.

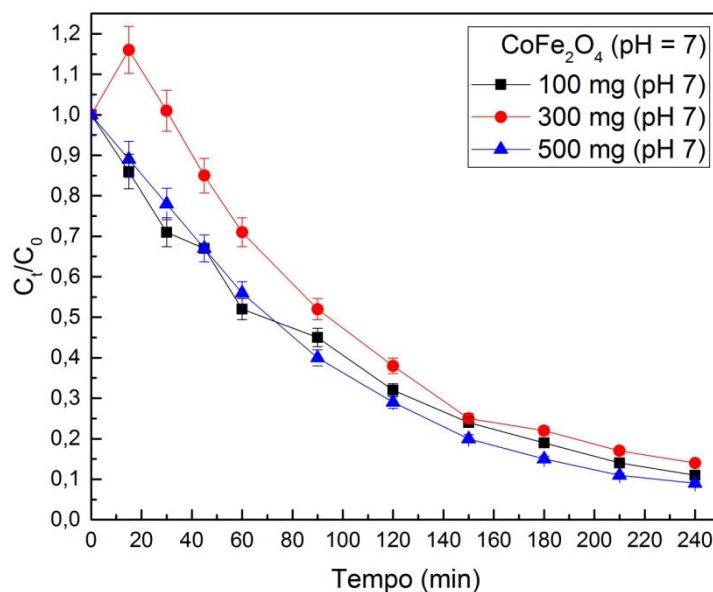
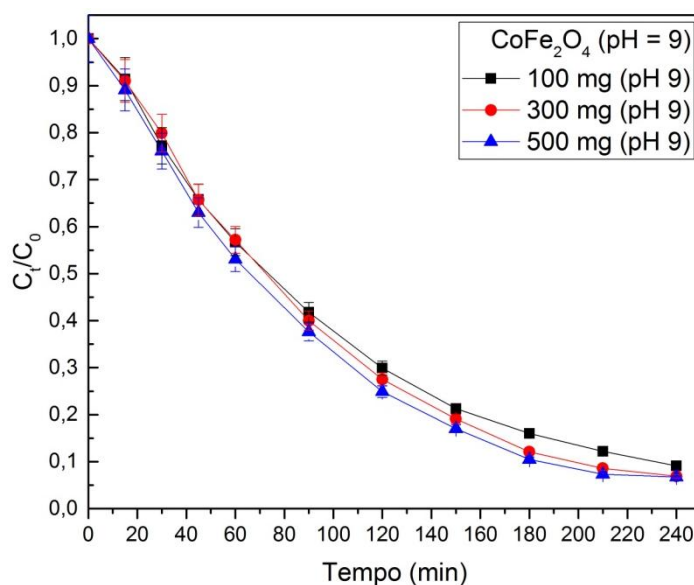


Figura 32 - Processo fotocatalítico com variação de massa de catalisador CoFe_2O_4 em pH 9.



Analisando as Figuras 30, 31 e 32 é possível ver um aumento da atividade fotocatalítica com a mudança de pH da solução de corante. A Tabela 7 lista as eficiências alcançadas com a variação de massa de catalisador e pH da solução de corante para a estequiometria CoFe_2O_4 , após 240 minutos de processo fotocatalítico.

Tabela 7 - Efeito da massa de catalisador e do pH da solução de corante no processo fotocatalítico.

Catalisador (mg)	pH da Solução	Adsorção (%)	Descoloração (%)
100	3	27	75
300		30	73
500		20	59
100	7	33	89
300		45	86
500		39	92
100	9	37	91
300		43	93
500		44	95

A diferença entre as eficiências fotocatalíticas e entre as porcentagens de adsorção, observadas com a variação de massa do catalisador, podem estar associadas ao aumento de sítios ativos, devido ao aumento da concentração de catalisador no meio reacional. Esse aumento de sítios ativos resulta em um maior número de moléculas de corante, adsorvidas na superfície das partículas de catalisador ^[88].

O aumento da massa de catalisador, no processo fotocatalítico, apesar de favorecer o aumento da adsorção pela quantidade de moléculas disponíveis, também pode influenciar negativamente esse processo. O excesso de catalisador pode atuar no espalhamento da luz, diminuindo a atividade fotocatalítica, assim como a desativação de moléculas ativas, através de colisões com moléculas não ativas ocasionadas pelo excesso de catalisador ^[88].

Os demais resultados dos processos fotocatalíticos mostraram aumento da atividade fotocatalítica com o aumento da massa e do pH da solução de corante, com resultados variando de 89 a 95% de descoloração da solução. Como os resultados para a menor e para a maior massa de catalisador ficaram próximas, a massa escolhida para os demais experimentos fotocatalíticos, com as demais estequiometrias da ferrita de cobalto, foi a menor massa, 100 mg.

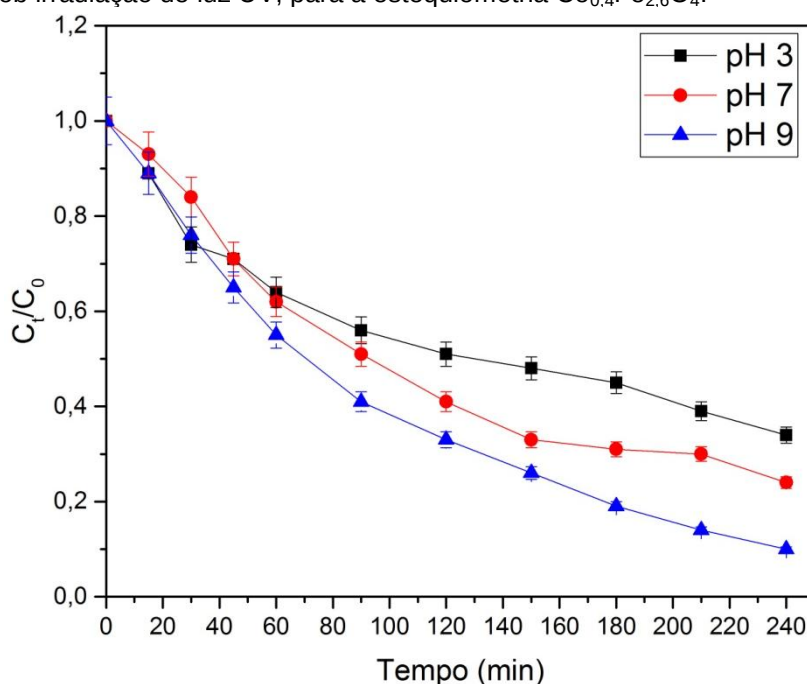
5.3.3. Avaliação da Atividade Fotocatalítica para a estequiometria $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, com variação de pH da solução de corante Rodamina 6G.

Os testes fotocatalíticos para as demais estequiometrias foram realizados similarmente aos testes iniciais com a estequiometria $x = 1$. Com uma massa fixa de

100 mg, o catalisador foi deixado em contato com a solução de corante por uma hora, para atingir o equilíbrio adsorção/ dessorção e, então, deu-se início ao processo fotocatalítico com irradiação da lâmpada UV.

Os resultados dos processos fotocatalíticos, com o pó de ferrita de cobalto $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, com variação de pH para a solução de corante, estão mostrados na Figura 33, que ilustra a curva de decaimento da concentração do corante em relação ao tempo de irradiação.

Figura 33 – Variação da concentração do corante Rodamina 6G ao longo do tempo (C_t/C_0) de descoloração, sob irradiação de luz UV, para a estequiometria $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$.



Para a composição não-estequiométrica $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ os processos fotocatalíticos em pH 3, 7 e 9 mostraram porcentagens de descoloração de 66%, 76% e 90%, respectivamente, com melhor eficiência do processo em pH básico. A Tabela 8 mostra a eficiência dos processos de adsorção e de fotocatalise para 100mg de $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$.

Tabela 8 - Eficácia dos processos de adsorção e fotocatalise para 100 mg de $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, com variação de pH da solução de corante.

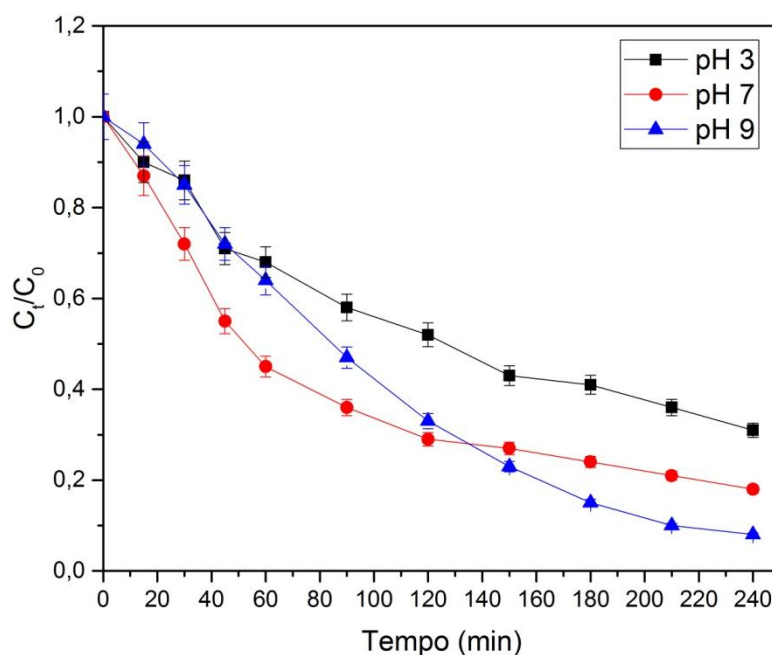
	pH da Solução	Adsorção (%)	Descoloração (%)
$\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	3	40	66
	7	47	76
	9	33	90

Para o processo de adsorção, o melhor cenário foi em pH neutro, onde quase 47% das partículas de corante foram adsorvidas pelo fotocatalisador.

5.3.4. Avaliação da Atividade Fotocatalítica para a estequiometria $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, com variação no pH da solução de corante Rodamina 6G.

Os resultados dos processos fotocatalíticos, com o pó de ferrita de cobalto $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, com variação de pH para a solução de corante, estão mostrados na Figura 34, que ilustra a curva de decaimento da concentração do corante em relação ao tempo de irradiação.

Figura 34 – Variação da concentração do corante Rodamina 6G ao longo do tempo (C_t/C_0) de descoloração, sob irradiação de luz UV, para a estequiometria $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$.



Para a composição não-estequiométrica $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, os processos fotocatalíticos em pH 3, 7 e 9 mostraram porcentagens de descoloração de 69%, 82% e 92%, respectivamente, com melhor eficiência do processo em pH básico. A Tabela 9 mostra a eficiência dos processos de adsorção e de fotocatalise para 100 mg de $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$.

Tabela 9 - Eficácia dos processos de adsorção e fotocatalise para 100 mg de $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, com variação de pH da solução de corante.

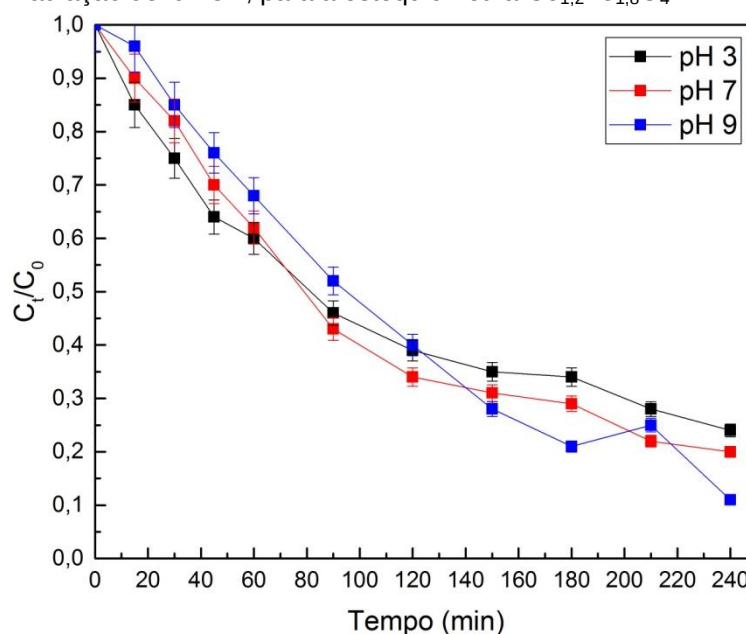
	pH da Solução	Adsorção (%)	Descoloração (%)
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	3	34	69
	7	42	82
	9	34	92

Assim como para a estequiometria $x = 0,4$, o melhor cenário de adsorção foi em pH neutro.

5.3.5. Avaliação da Atividade Fotocatalítica para a estequiometria $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, com variação no pH da solução de corante Rodamina 6G.

Os resultados dos processos fotocatalíticos, com o pó de ferrita de cobalto $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, com variação de pH para a solução de corante, estão mostrados na Figura 35, que ilustra a curva de decaimento da concentração do corante em relação ao tempo de irradiação.

Figura 35 – Variação da concentração do corante Rodamina 6G ao longo do tempo (C_t/C_0) de descoloração, sob irradiação de luz UV, para a estequiometria $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.



Para a composição não-estequiométrica $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ os processos fotocatalíticos em pH 3, 7 e 9 mostraram porcentagens de descoloração de 76%, 80% e 89%, respectivamente, com melhor eficiência do processo em pH básico. A

Tabela 10 mostra a eficiência dos processos de adsorção e de fotocatalise para 100 mg de $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

Tabela 10 - Eficácia dos processos de adsorção e fotocatalise para 100 mg de $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, com variação de pH da solução de corante.

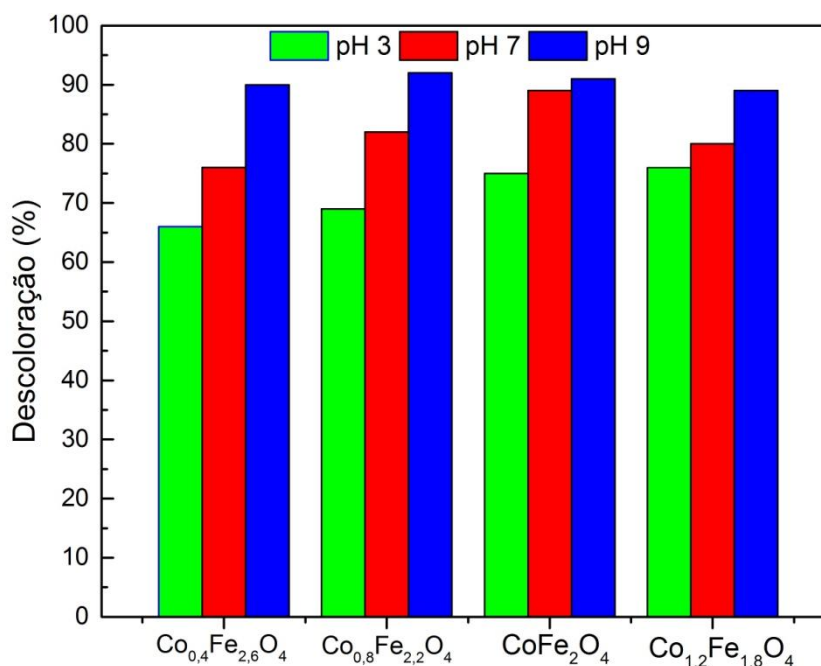
	pH da Solução	Adsorção (%)	Descoloração (%)
$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	3	34	76
	7	48	80
	9	25	89

Assim como para a estequiometria $x = 0,4$ e $x = 0,8$, a melhor adsorção foi em pH neutro.

5.3.6. Avaliação da influência da mudança de pH das soluções de corante e da composição estequiométrica dos pós de ferrita de cobalto, nos processos de fotocatalise com corante Rodamina 6G.

Ao final de todos os processos fotocatalíticos foi construído um gráfico com as porcentagens de descoloração obtidas ao final dos processos, em 240 minutos. Os resultados estão mostrados na Figura 38.

Figura 36 – Descoloração após processo de fotocatalise.



Para todas as quatro estequiometrias de ferrita de cobalto estudadas, o melhor resultado de descoloração da solução de Rodamina 6G, de concentração 5 mg L^{-1} , foi em pH 9, em meio básico. Contudo, as ferritas de cobalto obtidas se mostraram bons catalisadores, apresentando resultados satisfatórios na descoloração em processo de fotocatalise heterogênea.

Alguns estudos mostram processos fotocatalíticos com ferrita de cobalto com melhores resultados em meios com pH de 4 a 9. Baldrian et al.^[89] mostrou a influência do pH na degradação de diversos corantes sintéticos para algumas composições de ferritas, alcançando 93% de descoloração para o corante Chicago Sky Blue com ferrita de cobalto. Ali et al.^[90] reportou o efeito do pH na degradação fotocatalítica do corante Vermelho Congo, na presença de ferrita de cobalto, obtendo degradações próximas a 90% para pH 9, sendo que a eficiência aumenta com o aumento do pH, de ácido para básico.

A dependência dos processos de adsorção e descoloração, com o pH da solução de corante, pode ser explicada por meio de mudanças de superfície de carga, que acontecem na superfície tanto do catalisador, quanto da molécula de corante.

No meio ácido, a baixa eficiência de adsorção pode se dar devido à repulsão eletrostática entre as moléculas de corante e a carga positiva da superfície do adsorvente. Além disso, os íons H^+ , em excesso na fase aquosa, podem competir com o corante pelos sítios ativos do catalisador de ferrita de cobalto. Com o aumento do pH da solução de corante, a superfície de carga da ferrita de cobalto muda para negativa, o que favorece o processo de adsorção por meio de atrações eletrostáticas entre a superfície das partículas de ferrita de cobalto e as moléculas de corante positivamente carregadas^[90-92].

A partir do estudo fotocatalítico foi realizado o estudo cinético do processo de fotocatalise para as composições de ferrita de cobalto.

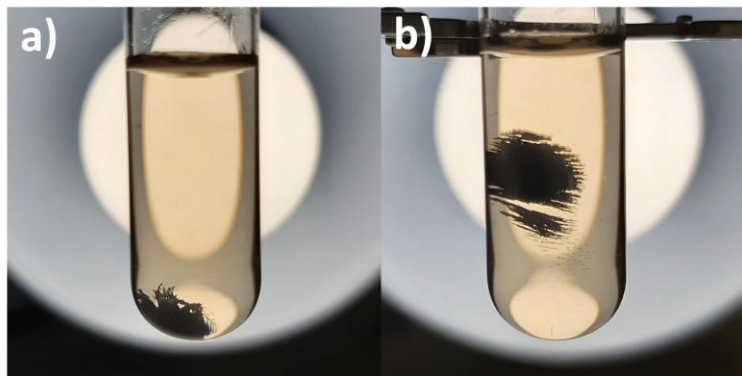
5.4 Estudo magnético

As ferritas são materiais, geralmente, ferrimagnéticos e isolantes. A magnetita (Fe_3O_4) foi uns dos primeiros materiais a exibir propriedades magnéticas e possui estrutura ferromagnética. Os retículos dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} possuem arranjo

antiparalelo entre si, mas como possuem momentos magnéticos diferentes uma acentuada magnetização resultante pode ser observada ^[93].

Para comprovar, de uma forma simples, a magnetização e propriedades ferrimagnéticas encontradas nas ferritas de cobalto, foi feito um teste com um ímã para comprovar esses efeitos. O resultado é mostrado na Figura 37.

Figura 37 - Magnetização de uma mostra de ferrita de cobalto de estequiometria $x = 1,0$.



Na figura 37 a) o pó de ferrita de cobalto está submerso em água deionizada, sem a presença do ímã. Na Figura 37 b) o campo magnético do ímã faz com que as partículas de ferrita de cobalto se magnetizem, se alinhando conforme o campo magnético exercido nelas.

5.5 Estudo cinético

A cinética de degradação da Rodamina 6G, pelos catalisadores de ferrita de cobalto, foi investigada em função do mecanismo de Langmuir-Hinselwood, muito usado para descrever processos de fotocatalise heterogênea. Nesse mecanismo, a taxa de reação (r) é proporcional a superfície carregada de poluentes (θ) ^[94], conforme equação 21, abaixo:

$$r = k_r \cdot \theta = k_r \cdot \frac{[K_{ads} \cdot C_{eq}]}{1 + K_{ads} \cdot C_{eq}} \quad (21)$$

na qual k_r é a constante de velocidade da reação, K_{ads} a constante de adsorção, de acordo com o modelo de Langmuir, e C_{eq} a concentração de poluente nas condições de equilíbrio. Como o valor de C_{eq} é baixo ($\leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) para sistemas diluídos,

uma simplificação pode ser feita, considerando $K_{ads} \cdot C_{eq} \ll 1$. Dessa forma tem-se a cinética de primeira ordem como:

$$r = k_r \cdot K_{ads} C_{eq} = k_{app} \cdot C_{eq} \quad (22)$$

onde k_{app} é a constante de velocidade aparente de primeira ordem, que pode ser obtida pela regressão linear dos dados cinéticos, como função do tempo de irradiação em:

$$\ln\left(\frac{C_{eq}}{C_t}\right) = k_{app} \cdot t \quad (23)$$

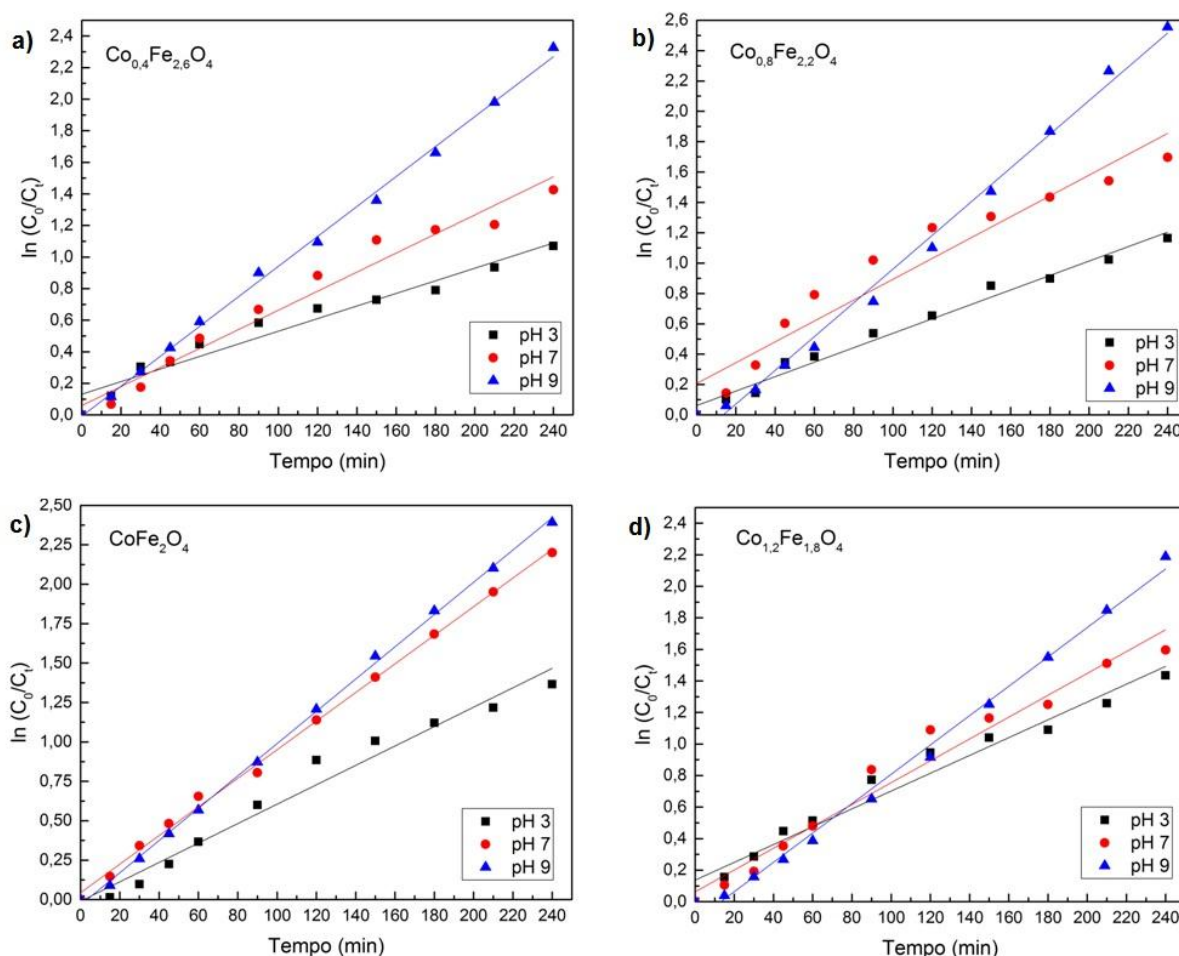
Sendo C_{eq} a concentração inicial, após o equilíbrio de adsorção/ dessorção ser atingido (na ausência de luz) e C_t a concentração no tempo t de irradiação.

A Figura 39 mostra as regressões lineares dos dados cinéticos das Figuras 31 (para 100 mg de CoFe_2O_4), 33, 35 e 37, e um resumo dos parâmetros cinéticos obtidos da descoloração da Rodamina 6G está listado na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores cinéticos de constante de reação e R^2 .

	pH 3		pH 7		pH 9	
	k_{app}	R^2	k_{app}	R^2	k_{app}	R^2
Co_{0,4}Fe_{2,6}O₄	$3,99 \cdot 10^{-3}$	0,95621	$6,04 \cdot 10^{-3}$	0,97054	$9,49 \cdot 10^{-3}$	0,99774
Co_{0,8}Fe_{2,2}O₄	$4,76 \cdot 10^{-3}$	0,98322	$6,87 \cdot 10^{-3}$	0,93134	$11,11 \cdot 10^{-3}$	0,99306
CoFe₂O₄	$6,15 \cdot 10^{-3}$	0,97588	$9,07 \cdot 10^{-3}$	0,99774	$10,23 \cdot 10^{-3}$	0,99956
Co_{1,2}Fe_{1,8}O₄	$5,65 \cdot 10^{-3}$	0,96607	$6,93 \cdot 10^{-3}$	0,97015	$9,3 \cdot 10^{-3}$	0,99396

Figura 38 - Cinéticas de Reação a partir dos resultados de Fotocatálise para: a) $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, b) $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, c) CoFe_2O_4 e d) $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.



De acordo com a Figura 39, a fotodegradação da Rodamina 6G segue uma reação de pseudo-primeira ordem, com bom ajuste linear. A partir dos valores de constante de velocidade de reação aparente de primeira ordem (k_{app}), pode-se inferir que o cobalto desempenha um papel crucial na fotoatividade dos pós de ferrita de cobalto. De uma forma geral, um aumento na descoloração pode ser derivado de alguns aspectos como tamanho de partícula, estrutura e sítios reativos [88]. De acordo com a análise morfológica realizada por MEV, ocorre uma diminuição do tamanho de partícula, de acordo com o aumento da concentração de cobalto. Entretanto, é possível que a maior parte das propriedades fotocatalíticas desses materiais, seja proveniente da estrutura espinélio e do efeito sinérgico entre os sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura.

Como evidenciado na caracterização estrutural, o sítio octaédrico se torna mais distorcido, com o aumento da concentração de cobalto, e força a migração dos

íons Fe^{3+} para o sítio tetraédrico. Desse ponto, o aumento da constante de velocidade da reação em meio neutro ($6,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em $x = 0,4$ para $9,07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em $x = 1,0$) e em meio básico ($9,49 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em $x = 0,4$ para $11,11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em $x = 0,8$ e $10,23 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em $x = 1,0$) é um indicativo de uma relação direta com a atividade do sítio octaédrico, à medida que esse se torna mais distorcido.

Trabalhos anteriores, realizados no LaCCeF, reportaram efeitos semelhantes em perovskitas ferroelétricas ^[95] e em estruturas tungstênio-bronze de simetria tetragonal ^[96]. A formação de espécies reativas pode derivar de átomos de oxigênio apicais no sítio octaédrico, que não é eficiente em pH ácido ^[97] e, portanto, um decaimento da atividade fotocatalítica é esperado.

Por outro lado, o sítio tetraédrico controla a fotoatividade das ferritas de cobalto em meio ácido. A constante cinética de $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ mostra uma pequena mudança na reação de descoloração de Rhd6G em meio ácido, se comparado ao meio neutro e básico. A análise estrutural e óptica de $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ mostra que o Co^{2+} , em maiores concentrações, tem uma preferência em ocupar sítios tetraédricos, tornando a estrutura espinélio inicialmente inversa em uma estrutura de espinélio normal. Quando os sítios tetraédricos começam a ser ocupados por Co^{2+} , como mostrado na Figura 27.a) para CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, o sítio octaédrico começa a perder sua distorção, ou seja, os ângulos octaédricos se tornam próximos a 90° .

6 CONCLUSÕES

O método de síntese por coprecipitação, a partir de soluções de nitratos de ferro e cobalto, nas diferentes estequiometrias propostas, permitiu a obtenção direta de pós monofásicos de ferrita de cobalto.

Os resultados das caracterizações estruturais e microestruturais das partículas de ferrita de cobalto, nas diferentes estequiometrias, $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, mostraram a obtenção de catalisadores de ferritas de cobalto, de estrutura tipo espinélio inverso, com simetria cúbica de face centrada e grupo espacial Fd-3m.

A análise morfológica dos pós de ferrita de cobalto, por microscopia eletrônica de varredura, mostrou a presença de partículas aproximadamente esféricas e aglomeradas, assim como permitiu avaliar o tamanho médio, que variou entre 71 e 123 nm.

O refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, mostrou variações nos parâmetros de rede e volume de célula unitária, evidenciando a substituição de íons de Fe^{3+} por íons de Co^{2+} . A partir da análise das distâncias e ângulos de ligações, dos sítios tetraédricos e octaédricos, pode-se observar um aumento gradativo dos sítios octaédricos, com o aumento de cobalto na estrutura, sendo esse aumento relacionado com a ocupação de cobalto nesses sítios. Entretanto, para a estequiometria $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, ocorreu uma diminuição do sítio octaédrico, indicando que, nessa concentração, os íons de cobalto começam a ocupar o sítio tetraédrico, tornando a estrutura um espinélio parcialmente inverso.

As análises de FTIR também contribuíram para a comprovação da formação da fase de ferrita de cobalto de estrutura espinélio inverso, com bandas específicas ν_1 e ν_2 , relacionadas às vibrações das ligações Fe-O no sítio tetraédrico e Co/Fe-O no sítio octaédrico, respectivamente.

A energia de band gap, determinada para as ferritas de cobalto, está de acordo com os valores encontrados na literatura para esses materiais, variando entre 1,701 e 1,958 eV. Os baixos valores de energia de band gap é um indicativo de que a dopagem de cobalto favoreceu a promoção de elétrons na estrutura.

A investigação das partículas de ferrita de cobalto, como fotocatalisadores, mostrou atividade fotocatalítica na presença de luz ultravioleta, apresentando eficiência em torno de 82% na descoloração do corante Rodamina 6G em meio

neutro. Com a alteração das condições de pH da solução de corante, para meio básico, houve uma melhora na eficiência de descoloração, com uma taxa de 90,5%. Entretanto, para o meio ácido, as ferritas de cobalto apresentaram menores taxas de descoloração, com eficiência do processo fotocatalítico em 71%. Os melhores resultados obtidos para pH básico foram relacionados com a ocupação de íons de cobalto no sítio octaédrico da estrutura de espinélio. Os dados cinéticos dos processos fotocatalítico foram associados à reações de primeira ordem, com um aumento da taxa de reação em meio neutro e em meio básico com o aumento de cobalto na estrutura.

Dessa forma, as composições $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, sintetizadas pelo método de coprecipitação, apresentaram atividade fotocatalítica na presença de luz ultravioleta, sendo esta favorecida em meio básico, mas também com bons resultados em meio neutro, o que torna os materiais interessantes para aplicação em sistemas reais de contaminação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar a área superficial específica dos pós sintetizados pelo Método BET;
- Realizar estudos de caracterização das ferritas de cobalto sintetizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Investigar os sítios ácidos e/ ou básicos dos materiais por Dessorção à Temperatura Programada (DTP);
- Realizar um estudo magnético aprofundado dos pós sintetizados nas diferentes estequiometrias propostas.

REFERÊNCIAS

- [1] SALIMI, M. et al. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. **Environmental monitoring and assessment**, v. 189, n. 8, p. 1-22, 2017.
- [2] KUDLEK, E. Decomposition of contaminants of emerging concern in advanced oxidation processes. **Water**, v. 10, n. 7, p. 955, 2018.
- [3] RAVELLI, D. et al. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 7, p. 1999-2011, 2009.
- [4] LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2-3, p. 89-114, 1999.
- [5] BISWAS, P.; WU, C. Nanoparticles and the environment. **Journal of the air & waste management association**, v. 55, n. 6, p. 708-746, 2005.
- [6] AJROUDI, L. et al. Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 16-17, p. 2465-2471, 2010.
- [7] MOREIRA, E. et al. Synthesis, optical, and photocatalytic properties of a new visible-light-active $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanocomposite material. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 6, p. 937, 2012.
- [8] DHO, J. et al. Large electric polarization and exchange bias in multiferroic BiFeO_3 . **Advanced Materials**, v. 18, n. 11, p. 1445-1448, 2006.
- [9] ALI, S. D.; HUSSAIN, S. T.; GILANI, S. R. Synthesis, characterization and magnetic properties of carbon nanotubes decorated with magnetic $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. **Applied surface science**, v. 271, p. 118-124, 2013.
- [10] MØRUP, S.; HANSEN, M. F.; FRANDSEN, C. Magnetic Nanoparticles. **Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology**, p. 89-140, 2019.
- [11] AJROUDI, L. et al. Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 49-58, 2014.
- [12] NAKAGOMI, F. et al. The influence of cobalt population on the structural properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. **Journal of applied physics**, v. 101, n. 9, p. 09M514, 2007.
- [13] MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 308, n. 2, p. 289-295, 2007.

- [14] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 12, p. 3279-3292, 1999.
- [15] NAKAGOMI, F. Efeitos da distribuição de cátions nas propriedades estruturais de nanopartículas quaternárias de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. 2013.
- [16] TAFFA, D. H. et al. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for water splitting: a mini-review. **Journal of Photonics for Energy**, v. 7, n. 1, p. 012009, 2016.
- [17] MATHEW, D. S.; JUANG, R. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical engineering journal**, v. 129, n. 1-3, p. 51-65, 2007.
- [18] GALVÃO, W. S. et al. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: a review of synthesis and biomedical applications. In: **solid state phenomena**. Trans Tech Publications Ltd, 2016. p. 139-176.
- [19] FERRAZ, Í. S. B. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas da ferrita de cobalto-alumínio. 2016.
- [20] ZHENG, Y. X. et al. Study of uniaxial magnetism and enhanced magnetostriction in magnetic-annealed polycrystalline $CoFe_2O_4$. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 4, p. 043908, 2011.
- [21] PEDDIS, D. et al. Cationic distribution and spin canting in $CoFe_2O_4$ nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 42, p. 426004, 2011.
- [22] PURNAMA, B. et al. Effect of calcination temperature on structural and magnetic properties in cobalt ferrite nano particles. **Journal of King Saud University-Science**, v. 31, n. 4, p. 956-960, 2019.
- [23] TURTELLI, R. S. et al. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2-3, p. 832-838, 2012.
- [24] MAO, Y. et al. Rapid degradation of malachite green by $CoFe_2O_4$ -SiC foam under microwave radiation. **Royal Society open science**, v. 5, n. 6, p. 180085, 2018.
- [25] HEIDARI, M. R. et al. Photo-fenton like catalyst system: activated carbon/ $CoFe_2O_4$ nanocomposite for reactive dye removal from textile wastewater. **Applied Sciences**, v. 9, n. 5, p. 963, 2019.
- [26] MOURA, M. N. Síntese a partir de baterias exauridas de íon-Li e $Zn-MnO_2$ de Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ e suas aplicações como catalisadores nas reações de foto Fenton heterogêneo.

- [27] RAMANKUTTY, C. G.; SUGUNAN, S. Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, n. 1-2, p. 39-51, 2001.
- [28] EL-SHOBAKY, G. A. et al. Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1-2, p. 415-422, 2010.
- [29] KALAM, A. et al. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H_2O_2 /visible light. **Results in physics**, v. 8, p. 1046-1053, 2018.
- [30] ZHONG, H. E. et al. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO_2 supported on activated carbon: Mechanism implication. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 2, p. 268-272, 2009.
- [31] CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1-14, 2012.
- [32] SHARMA, D.; KHARE, N. Tuning of optical bandgap and magnetization of CoFe_2O_4 thin films. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 3, p. 032404, 2014.
- [33] BELLAD, S. S.; BHOSALE, C. H. Substrate temperature dependent properties of sprayed CoFe_2O_4 ferrite thin films. **Thin Solid Films**, v. 322, n. 1-2, p. 93-97, 1998.
- [34] LEROUX, C. et al. Nanoparticles of cobalt ferrite for NH_3 sensing. **Sensors & Transducers**, v. 27, n. 5, p. 239, 2014.
- [35] XIANGFENG, C. et al. Ethanol gas sensor based on CoFe_2O_4 nano-crystallines prepared by hydrothermal method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 1, p. 177-181, 2006.
- [36] MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO_2 -coated CoFe_2O_4 photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 284-292, 2010.
- [37] GUPTA, V. K. et al. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ decorated reduced graphene oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of chlorpyrifos. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 122-129, 2015.
- [38] JING, L. et al. Novel magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ composites: highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 11-22, 2016.
- [39] HUANG, S. et al. Synthesis of magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 478, p. 71-80, 2015.

- [40] LITTER, M. I. et al. Photocatalytic removal of metallic and other inorganic pollutants. In: **Photocatalysis**. 2016. p. 35-71.
- [41] LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 741-772, 2011.
- [42] JIANG, Z. et al. Photocatalysis enhancement by electric field: TiO₂ thin film for degradation of dye X-3B. **Chemosphere**, v. 56, n. 5, p. 503-508, 2004.
- [43] HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Hydroxyl radicals in microwave photocatalysis. Enhanced formation of OH radicals probed by ESR techniques in microwave-assisted photocatalysis in aqueous TiO₂ dispersions. **Chemical Physics Letters**, v. 376, n. 3-4, p. 475-480, 2003.
- [44] HE, Y.; DAI, C.; ZHOU, X. Magnetic cobalt ferrite composite as an efficient catalyst for photocatalytic oxidation of carbamazepine. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 2065-2074, 2017.
- [45] RAUF, M. A.; ASHRAF, S. Salman. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical engineering journal**, v. 151, n. 1-3, p. 10-18, 2009.
- [46] AARTHI, T.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of rhodamine dyes with nano-TiO₂. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 46, n. 1, p. 7-14, 2007.
- [47] ALFORD, R. et al. Toxicity of organic fluorophores used in molecular imaging: literature review. **Molecular imaging**, v. 8, n. 6, p. 7290.2009. 00031, 2009.
- [48] ZEHENTBAUER, F. M. et al. Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 147-151, 2014.
- [49] TANABE, E. Y. **Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita para reações de reforma a vapor de etanol**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [50] STEIN, C. R. et al. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation at increasing temperatures. **AIP Advances**, v. 8, n. 5, p. 056303, 2018.
- [51] HOUSHIAR, M. et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43-48, 2014.
- [52] SANTOS, A. G.dos. Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} e LaNi_{0,3}Co_{0,7}O_{3-δ} para aplicação na reação de oxidação do CO. 2010.

- [53] LIU, Y. et al. Preparation of high surface area $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A= Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, n. 1-3, p. 213-221, 2002.
- [54] VINOSHA, P. A. et al. Study on Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Technique for Photo-Fenton Application. 2017.
- [55] KINAST, E. J. Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa FullProf. 2000.
- [56] DIPPONG, T. et al. Structural and magnetic properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ versus Co/Fe molar ratio. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 394, p. 111-116, 2015.
- [57] TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. **Encyclopedia of surface and Colloid Science**, v. 1, p. 1438-1446, 2002.
- [58] MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. 2018.
- [59] CHEN, Y. et al. Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—a review. **International journal of molecular sciences**, v. 16, n. 12, p. 30223-30250, 2015.
- [60] OKU, T. **Structure analysis of advanced nanomaterials**. De Gruyter, 2014.
- [61] HAMEED, B. S. et al. Chromatography as an Efficient Technique for the Separation of Diversified Nanoparticles. In: **Nanomaterials in Chromatography**. Elsevier, 2018. p. 503-518.
- [62] WORSFOLD, P. J.; ZAGATTO, E. A. G. Spectrophotometry| Overview. 2019.
- [63] ZHAO, D. et al. Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles. **The Journal of supercritical fluids**, v. 42, n. 2, p. 226-233, 2007.
- [64] MCCLURG, R. B.; FLAGAN, R. C. Critical comparison of droplet models in homogeneous nucleation theory. **Journal of colloid and interface science**, v. 201, n. 2, p. 194-199, 1998.
- [65] MCCOY, B. J. Distribution kinetics modeling of nucleation, growth, and aggregation processes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 23, p. 5147-5154, 2001.

- [66] SEDLACIK, M. et al. Tailoring the magnetic properties and magnetorheological behavior of spinel nanocrystalline cobalt ferrite by varying annealing temperature. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 18, p. 6919-6924, 2014.
- [67] WAHBA, A. M.; MOHAMED, M. B. Structural and magnetic characterization and cation distribution of nanocrystalline $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 378, p. 246-252, 2015.
- [68] CEDEÑO-MATTEI, Y.; PERALES-PÉREZ, O.; UWAKWEH, O. N. C. Synthesis of high-coercivity non-stoichiometric cobalt ferrite nanocrystals: Structural and magnetic characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2-3, p. 999-1006, 2012.
- [69] NLEBEDIM, I. C.; MOSES, A. J.; JILES, D. C. Non-stoichiometric cobalt ferrite, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1.0$ to 2.0): Structural, magnetic and magnetoelastic properties. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 343, p. 49-54, 2013.
- [70] SAFI, R. et al. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 396, p. 288-294, 2015.
- [71] TOKSHA, B. G. et al. Autocombustion high-temperature synthesis, structural, and magnetic properties of $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 43, p. 20905-20912, 2011.
- [72] SUNDARARAJAN, M. et al. Microwave combustion synthesis of zinc substituted nanocrystalline spinel cobalt ferrite: structural and magnetic studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 1-10, 2015.
- [73] SAFI, R. et al. Rietveld structure refinement, cations distribution and magnetic features of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, hydrothermal, and combustion methods. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6375-6382, 2016.
- [74] ZI, Z. et al. Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 9, p. 1251-1255, 2009.
- [75] KUMAR, L. et al. Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 8, 2013.
- [76] GORE, S. K. et al. The structural and magnetic properties of dual phase cobalt ferrite. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2017.
- [77] SHARMA, R. et al. Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route. **Journal of alloys and compounds**, v. 684, p. 569-581, 2016.
- [78] RAMANA, C. V. et al. Correlation between structural, magnetic, and dielectric properties of manganese substituted cobalt ferrite. **Journal of applied physics**, v. 114, n. 18, p. 183907, 2013.

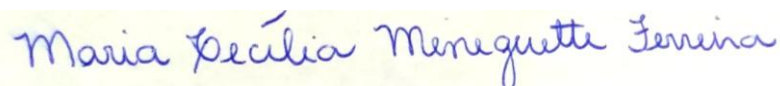
- [79] TATARCHUK, T. R. et al. Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 777-791, 2017.
- [80] ESTRADA, S. O. et al. Tuning of the magnetic response in cobalt ferrite $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ by varying the Fe^{2+} to Co^{2+} molar ratios: Rietveld refinement and DFT structural analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2706-2716, 2017.
- [81] HOU, Y. H. et al. Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe_2O_4 : a first-principles study. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 44, p. 445003, 2010.
- [82] ROBINSON, K.; GIBBS, G. V.; RIBBE, P. H. Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. **Science**, v. 172, n. 3983, p. 567-570, 1971.
- [83] SILVA, J. B.; DE BRITO, W.; MOHALLEM, N.DS. Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. **Materials Science and Engineering: B**, v. 112, n. 2-3, p. 182-187, 2004.
- [84] KARTHICKRAJA, D. et al. Fabrication of core-shell CoFe_2O_4 @HAp nanoparticles: a novel magnetic platform for biomedical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 34, p. 13584-13593, 2019.
- [85] HABIBI, M. H.; PARHIZKAR, H. J. FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy studies of the wet chemical (WC) route synthesized nano-structure CoFe_2O_4 from CoCl_2 and FeCl_3 . **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 127, p. 102-106, 2014.
- [86] ABE, M.; GOMI, M. Magneto-optic Kerr effect in $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Al}$) and $\text{BaFe}_{12-2x}\text{-CO}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ with tetrahedrally coordinated Co^{2+} . **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 11, p. 8172-8174, 1982.
- [87] GUL, I. H. et al. Optical, magnetic and electrical investigation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation route. **Journal of alloys and compounds**, v. 507, n. 1, p. 201-206, 2010.
- [88] HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461-468, 2010.
- [89] BALDRIAN, P. et al. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3-4, p. 258-264, 2006.
- [90] ALI, N. et al. Photocatalytic degradation of congo red dye from aqueous environment using cobalt ferrite nanostructures: development, characterization, and photocatalytic performance. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 2, p. 1-16, 2020.

- [91] HOANG, L. P. et al. Coconut shell activated carbon/CoFe₂O₄ composite for the removal of rhodamine B from aqueous solution. **Journal of Chemistry**, v. 2020, 2020.
- [92] GUPTA, A.; VILTRES, H.; GUPTA, N. K. Sono-adsorption of organic dyes onto CoFe₂O₄/Graphene oxide nanocomposite. **Surfaces and Interfaces**, v. 20, p. 100563, 2020.
- [93] JUNIOR, Janio Venturini. **Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua Caracterização Microestrutural e de Propriedades Magnéticas**. 2015. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre.
- [94] RAO, K. S. et al. Structural and magnetic properties of ultrafine CoFe₂O₄ nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 10, p. 19-27, 2015.
- [95] PRAXEDES, F. R. et al. Nanostructured K_xNa_{1-x}NbO₃ hollow spheres as potential materials for the photocatalytic treatment of polluted water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 298, p. 120502, 2021.
- [96] MATOS, J. et al. Photochemical reactivity of apical oxygen in KSr₂Nb₅O₁₅ materials for environmental remediation under UV irradiation. **Journal of colloid and interface science**, v. 496, p. 211-221, 2017.
- [97] MATOS, J. et al. Influence of phosphorous upon the formation of DMPO-OH and POBN-O₂⁻ spin-trapping adducts in carbon-supported P-promoted Fe-based photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 391, p. 112362, 2020.

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 10/02/2022



Assinatura do autor