

JOSÉ DE OLIVEIRA MARQUES NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO FILME COMPÓSITO DE ÓXIDO DE
FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/QUITOSANA E DO NANOCOMPÓSITO
ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/TiO₂-Ag E SUAS APLICAÇÕES
NA REMOÇÃO DE CROMO E DE FENOL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2017

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de
Viçosa - Campus Viçosa

T

M357s
2017
Marques Neto, José de Oliveira, 1984-
Síntese e caracterização do filme compósito de óxido de ferro/
nanotubo de carbono/quitosana e do nanocompósito óxido de ferro/
nanotubo de carbono/TiO₂-Ag e suas aplicações na remoção de cromo
e de fenol / José de Oliveira Marques Neto. - Viçosa, MG, 2017.
xviii, 125f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Adsorção. 2. Nanocompósitos. 3. Catalisadores. 4. Tratamento
de resíduos. 5. Efluentes. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 541.335

JOSÉ DE OLIVEIRA MARQUES NETO

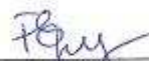
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO FILME COMPÓSITO DE ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/QUITOSANA E DO NANOCOMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/TiO₂-Ag E SUAS APLICAÇÕES NA REMOÇÃO DE CROMO E DE FENOL

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 30 de maio de 2017.



Renê Chagas da Silva



Fernando Barboza Egreja Filho



Sukarno Olavo Ferreira



César Reis
(Coorientador)



Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

*Dedico esta obra ao meu pai
José de Oliveira Marques
Filho (in memoriam) pelo
incentivo e seu amor
incondicional.*

“A persistência é o menor caminho do êxito”.

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela proteção e bençãos em todos os momentos e por estar sempre presente na minha vida.

Aos meus pais José de Oliveira Marques Filho (*in memorian*) e Olimar Basques Toledo Marques pelo exemplo de vida, apoio e amor incondicional necessário em tudo que tenho realizado e conquistado.

À minha esposa Paloma, pelo carinho, paciência, amor e apoio em todos os momentos.

Ao Professor Carlos Roberto Bellato pela amizade e orientação competente na realização deste trabalho e pela oportunidade de poder me ingressar em seu grupo de pesquisa e tornar possível minha formação acadêmica.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e profissional, em todos os momentos de minha formação vocês foram peças importantíssimas na construção do meu conhecimento.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pelas condições materiais para realização do trabalho.

Aos amigos que trabalharam neste projeto Carlos Henrique e Rogério.

Aos amigos(as) do Laboratório de Química Ambiental Jaderson, Danilo, Fernanda, Thaís, Alexsandra, pelas boas conversas e momentos felizes, pelas contribuições importantes para o aprimoramento deste trabalho.

Por fim agradeço a todos os amigos e familiares, a presença de vocês em minha vida fortalece sempre o desejo da conquista e superação, tornando todo e qualquer obstáculo transponível.

BIOGRAFIA

José de Oliveira Marques Neto, filho de Olimar Basques Toledo Marques e José de Oliveira Marques Filho, nasceu em 5 de agosto de 1984, na cidade de Tocantins, Minas Gerais.

Em março de 2004 ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com o título de Bacharelado e Licenciatura em julho de 2008.

Foi bolsista da FAPEMIG no período de março de 2007 a fevereiro de 2008, desenvolvendo trabalhos sob a orientação do professor Carlos Roberto Bellato do Departamento de Química da UFV.

Em agosto de 2008, iniciou o curso de Pós-Graduação em Agroquímica em nível de mestrado na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2010 diplomando-se com o grau de Mestre.

Em março de 2013, ingressou no curso de Pós-Graduação Agroquímica em nível de doutorado na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em maio de 2017 diplomando-se com o grau de Doutor.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
CAPÍTULO I: REMOÇÃO DE CROMO PELO FILME COMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/QUITOSANA RETICULADA	8
RESUMO	8
1. INTRODUÇÃO	9
2. MATERIAIS E MÉTODOS	11
2.1 Materiais.....	11
2.2 Métodos.....	11
2.2.1. Preparo do óxido de ferro.....	11
2.2.2. Compósito magnético Fe/MWCNT	11
2.2.3. Filme Fe/MWCNT/QTR.....	12
2.2.4.Caracterização dos filmes adsorventes.....	12
2.2.5. Adsorção em batelada	13
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
3.1. Difração de raios X	15
3.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	16
3.3. Espectroscopia Ramam	18
3.4. Análise textural, elemental e microscópica	19
3.5. Estudo de adsorção por diferentes materiais.....	21
3.6. Efeito do pH	23
3.7. Efeito da dose do adsorvente.....	25
3.9. Efeito de ânions interferentes.....	28
3.10. Cinética de adsorção	29
3.11. Isotermas e termodinâmica de adsorção	30
3.12. Reutilização e aplicação em amostra de efluente.....	34
4. CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

CAPÍTULO II: ADSORÇÃO E REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) POR FILMES DE ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/TiO₂ DOPADO COM PRATA/QUITOSANA RETICULADA.....	45
RESUMO	45
1. INTRODUÇÃO	46
2. MATERIAIS E MÉTODOS	48
2.1. Materiais.....	48
2.2. Métodos.....	48
2.2.1. Preparo do óxido de ferro.....	48
2.2.2. Preparo do compósito Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag	48
2.2.3. Preparo dos filmes Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag/QTR e MWCNT/TiO ₂ -Ag/QTR.....	49
2.2.4. Caracterização dos filmes	50
2.2.5. Redução fotocatalítica de Cr(VI)	51
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
3.1. Difração de raios X	54
3.2. Espectroscopia no infravermelho	55
3.3. Espectroscopia Raman	57
3.4. Reflectância difusa	58
3.5. Análise elementar, microscópica e textural	60
^a S _{BET} : área superficial específica.....	61
3.6. Eficiência da redução fotocatalítica de Cr(VI) por 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0	62
3.6.1. Efeito da composição do catalisador.....	62
3.6.2. Efeito do pH	65
3.6.3. Efeito da dose.....	66
3.6.4. Efeito do tempo de contato e da concentração inicial.....	67
3.6.5. Efeito de ânions interferentes.....	68
3.6.6. Cinética de redução fotocatalítica de Cr(VI)	69
3.6.7. Isotermas de adsorção de Cr(III) fotogerado	70
3.6.8. Reutilização e aplicação em amostra de efluente.....	72
4. CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
CAPÍTULO III: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AUMENTO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOCOMPÓSITOS ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBOS DE CARBONO/TiO₂ DOPADO COM PRATA	83
RESUMO	83
1. INTRODUÇÃO	84

2. MATERIAIS E MÉTODOS	86
2.1. Materiais.....	86
2.1.1. Preparo do óxido de ferro.....	86
2.1.2. Preparo do catalisador Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag	86
2.2. Métodos.....	87
2.2.1. Caracterização dos fotocatalisadores	87
2.2.2. Atividade fotocatalítica	88
2.2.3. Estudos de reutilização.....	89
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
3.1. Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva e composição química.....	90
3.2. Área superficial específica	91
3.3. Difração de raios X	93
3.4. Análise de espectroscopia no infravermelho.....	94
3.5. Espectroscopia Raman	95
3.6. Determinação dos valores de band gap	97
3.7. Atividade fotocatalítica e cinética.....	99
3.8. Cinética de fotodegradação fenol.....	103
3.9. Reuso.....	107
4. CONCLUSÃO	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	118
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	120
ANEXO A – Capítulo I.....	121
ANEXO B – Capítulo II.....	124
ANEXO C – Capítulo III	125

LISTA DE ABREVIATURAS

Ag NPs – Nanopartículas de prata

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

COT - Carbono orgânico total

CLAE-DAD - Cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo linear de fotodiodos

DRX - Difração de raios X

E_g - Energia de band-gap

EDS - Do inglês Energy Dispersive Spectroscopy - “Espectroscopia de energia dispersiva”

IV - Espectrometria de infravermelho

ERD - Espectroscopia de reflectância difusa

F(R) - Função de Kulbelka – Munk

ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

MWCNT – Do Inglês Multi-walled carbon nanotubes - “Nanotubos de carbono de paredes múltiplas”

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

N.A. – Número de abertura, quantidade de luz que passa pela lente objetiva do espectrômetro Raman

POA – Processos oxidativos avançados

QT – Quitosana

QTR – Quitosana reticulada

R – Reflectância

S_{BET}: área superficial específica

ΔH⁰ – Entalpia

ΔG⁰ – Energia livre de Gibbs

ΔS⁰ – Entropia

e⁻_{BC} – Elétrons da banda de condução

h⁺_{BV} – Lacuna da banda de valência

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I: REMOÇÃO DE CROMO PELO FILME COMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/QUITOSANA RETICULADA

Figura 1. Padrões de difração de raios X: (a) QTR, (b) MWCNT, (c) óxido de ferro, (d) MWCNT/QTR-0,5, (e) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, (f) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 (reutilizado).	15
Figura 2. Espectros de infravermelho: (a) QT, (b) QTR, (c) MWCNT, (d) MWCNT/QTR-0,5, (e) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, (f) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 após a adsorção de Cr(III), (g) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 após a adsorção de Cr(VI)	17
Figura 3. Espectro Raman: (a) QTR, (b) MWCNT, (c) MWCNT/Fe-10, (d) MWCNT/QTR-0,5, (e) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5.	19
Figura 4. Imagens MEV: (a) QT, (b) QTR, (c) MWCNT/QTR-0,5, (d) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5; Espectro EDS: (e) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, (f) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 (reutilizado).	20
Figura 5. Adsorção de Cr(VI) e Cr(III) em função do tempo por vários adsorventes. Condições: pH 4,0, concentração inicial Cr(III) e Cr(VI) 100 mg L ⁻¹ , tempo de estudo 180 minutos.	22
Figura 6. (a) Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) e Cr(III) pelo filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, Condições: Concentração inicial de Cr(III) e Cr(VI) 100 mg L ⁻¹ , dose 0,5 g L ⁻¹ , tempo 180 minutos, (b) Medidas de Potencial Zeta.	24
Figura 7. Efeito da dose do filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 na adsorção de Cr(VI) e Cr(III). Condições: pH 4,0, concentração inicial 100 mg L ⁻¹ , tempo de estudo 180 minutos.	25
Figura 8. Adsorção em função do tempo de contato: (a) soluções individuais de 20, 50 e 100 mg L ⁻¹ de Cr(III) e de Cr(VI), (b) mistura de 50 mg L ⁻¹ de Cr(III) e de Cr(VI), (c) mistura de 100 mg L ⁻¹ de Cr(III) e de Cr(VI) e (d) mistura de 10 mg L ⁻¹ e de 100 mg L ⁻¹ de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Condições: pH 4,0, tempo de estudo 180 minutos.	26

Figura 9. Proposta do mecanismo de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5.....	27
Figura 10. Efeito de ânions interferentes na adsorção de Cr(III) e Cr(VI): (a) soluções contendo Cr(III) 1 mmol L ⁻¹ + ânions nas concentrações de 1,0, 2,0 mmol L ⁻¹ , (b) soluções contendo Cr(VI) 1 mmol L ⁻¹ + ânions nas concentrações de 1,0, 2,0 mmol L ⁻¹ . pH = 4,0 e dose do adsorvente 0,3 g L ⁻¹	29
Figura 11. Avaliação da durabilidade do filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 na adsorção de (a) Cr(III) e (b) Cr(VI). Condições: dose do adsorvente 0,3 g L ⁻¹ , pH 4,0, período de cada ciclo 180 minutos, concentração inicial de Cr(III) e Cr(VI) 100 mg L ⁻¹	35
 CAPÍTULO II - ADSORÇÃO E REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) POR FILMES DE ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/TiO₂ DOPADO COM PRATA/QUITOSANA RETICULADA	
Figura 1. Padrões de difração de raios X: (a) QTR, (b) nanotubos de carbono, (c) óxido de ferro [fases Mh-Mt maghemita e magnetita], (d) TiO ₂ -Ag-15 [fases (A) anatásio e (R) rutilo do TiO ₂], (e) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0.....	54
Figura 2. Espectro de infravermelho: (a) QT, (b) QTR, (c) MWCNT, (d) TiO ₂ -Ag-15, (e) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15, (f) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0.....	56
Figura 3. Espectros Raman: (a) MWCNT, (b) óxido de ferro, (c) TiO ₂ -Ag-15, (c1) espectro expandido para TiO ₂ na faixa de 300 cm ⁻¹ a 700 cm ⁻¹ . * Fase Rutilo do TiO ₂ (440 cm ⁻¹) (d) MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0, (e) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0.	58
Figura 4. (a) determinação dos valores de band-gap (E _g) para dos catalisadores e (b) Espectro de absorção UV–Vis dos catalisadores.	59
Figura 5. MEV (a) QTR, (b) MWCNT, (c) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15, (d) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15.....	61
Figura 6. Espectro EDS dos catalisadores: (a) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15; (b) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0.	62

Figura 7. Atividade fotocatalítica na redução de Cr(VI) por filmes catalisadores: (a) Diferentes quantidades de Ag, (b) Diferentes quantidades de óxido de ferro, (c) Diferentes quantidades do compósito 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15 no filme, (d) Diferentes quantidades de TiO ₂ -Ag-15. Condições: dose 1 g L ⁻¹ , C ₀ = 30 mg L ⁻¹ , pH = 2,0.	63
Figura 8. Ilustração da atividade fotocatalítica e mecanismo de redução de Cr(VI).	64
Figura 9. (a) Efeito do pH na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo filme catalisador 10-Fe/MWCNT-TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0. Condições: C ₀ = 30 mg L ⁻¹ , dose 1g L ⁻¹ , tempo 180 minutos e (b) Medidas de Potencial Zeta.	66
Figura 10. Efeito da dose do filme catalisador 10-Fe/MWCNT-TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0 na redução fotocatalítica de Cr(VI). Condições: pH 2,0, concentração inicial Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ , tempo de estudo 180 minutos.	67
Figura 11. Redução fotocatalítica em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de Cr(VI). Condições: dose do catalisador 1,0 g L ⁻¹ , pH 2,0, tempo de estudo 300 minutos.	67
Figura 12. Efeito de ânions inorgânicos na fotorredução de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 0,58 mmol L ⁻¹ , Concentração dos ânions 1 mmol L ⁻¹ , pH 2,0, dose do fotocatalisador 1,0 g L ⁻¹ , tempo de estudo 180 minutos.	68
Figura 13. Cinética de redução fotocatalítica de Cr(VI) de pseudo-primeira ordem com diferentes concentrações iniciais utilizadas para estimar os coeficientes de Langmuir-Hinshelwood. Condições: pH 2,0, dose catalisador 1,0 g L ⁻¹ , tempo de estudo 180 minutos.	69
Figura 14. Reuso do filme do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0. (a) Utilizando HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ , (b) Utilizando ácido cítrico 1 mol L ⁻¹ . Condições: pH 4,0, dose do catalisador 1,0 g L ⁻¹ , tempo de reação 180 minutos, concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹	73

CAPÍTULO III - SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AUMENTO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOCOMPÓSITOS ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBOS DE CARBONO/TiO₂ DOPADO COM PRATA

Figura 1. MEV (a) MWCNT, (b) MWCNT/TiO ₂ -Ag-9, (c) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 e (d) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 (reutilizado).	90
Figura 2. EDS das amostras: (a) TiO ₂ -Ag-9; (b) MWCNT/TiO ₂ -Ag-9; (c) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 and (d) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 (reutilizado).	91
Figura 3. Difrátogramas de raios X: (a) MWCNT, (b) óxido de ferro [fases Mh-Mt maghemita e magnetita], (c) TiO ₂ , (d) TiO ₂ -Ag-9 [fases (A) anatásio e (R) rutilo do TiO ₂], (e) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 e (f) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 (reutilizado).	93
Figura 4. Espectro de infravermelho: (a) TiO ₂ , (b) MWCNT, (c) MWCNT/TiO ₂ -Ag-9, (d) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 e (e) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 (reutilizado).	95
Figura 5. Espectros Raman: (a) óxido de ferro, (b) MWCNT, (c) TiO ₂ , (c ₁) espectro expandido para TiO ₂ na região de 300 cm ⁻¹ a 700 cm ⁻¹ . * fase rutilo do TiO ₂ , (d) TiO ₂ -Ag-9, (e) MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 e (f) 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9.....	96
Figura 6. (a) de UV-Vis espectro de absorção dos fotocatalisadores e (b) determinação dos valores de band-gap (E _g) para os fotocatalisadores.....	97
Figura 7. Atividade fotocatalítica dos catalisadores: (a) com diferentes quantidades de TiO ₂ -Ag, (b) Com diferentes quantidades de Ag e (c) com diferentes quantidades de óxido de ferro para a degradação do fenol. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L ⁻¹ , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação de 30 ± 2 °C e pH inicial de 5,2.....	99
Figura 8. (a) Medidas de potencial zeta, (b) Influência do pH na remoção de fenol pelo catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L ⁻¹ , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação 30 ± 2 °C.	100
Figura 9. (a) Comparação da atividade fotocatalítica dos catalisadores para a remoção de Fenol, b) Variação do teor total de carbono orgânico (COT) da solução durante a fotodegradação do fenol. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L ⁻¹ , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação de 30 ± 2 °C e pH inicial de 5,2.....	101
Figura 10. Proposta de mecanismo de ativação fotocatalítica e degradação do fenol.	102

Figura 11. Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem para estimar coeficientes de Langmuir-Hinshelwood. Remoções de fenol: (a) com o catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9 a vários níveis de pH, (b) com diferentes fotocatalisadores por CLAE-DAD e (c) COT. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L ⁻¹ , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação 30 ± 2 °C.	105
---	-----

ANEXO

Figura A1. Imagens do filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 e da solução de Cr(VI) antes e após a adsorção.	121
Figura A2. Efeito do pH na precipitação de Cr(VI) e Cr(III) na concentração de 100 mg L ⁻¹	121
Figura A3. Modelos cinéticos: (a) Difusão intrapartícula Cr(VI), (b) Pseudo-primeira ordem Cr(VI), (c) Pseudo-segunda ordem Cr(VI), (d) Difusão intrapartícula Cr(III), (e) Pseudo-primeira ordem Cr(III), (f) Pseudo-segunda ordem Cr(III).	122
Figura A4. Regressões dos modelos de Isotermas: (a) Langmuir Cr(VI), (b) Freundlich Cr(VI), (c) Langmuir Cr(III), (d) Freundlich Cr(III).	123
Figura B5. Ilustração do fotorreator anular.	124
Figura B6. Isoterma Cr(III). Condições: pH 2,0, dose 1,0 g L ⁻¹ , tempo de contato 180 minutos.	124
Figura C7. Imagem do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9, ressaltando sua separação por aplicação de campo magnético.	125

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I: REMOÇÃO DE CROMO PELO FILME COMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/QUITOSANA RETICULADA

Tabela 1. Composição química inicial e final e análise textural dos filmes sintetizados ...	21
Tabela 2. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para adsorção de Cr(VI) e Cr(III) em diferentes concentrações iniciais.	31
Tabela 3. Parâmetros das isothermas de adsorção obtidos pelos modelos de Langmuir	32
Tabela 4. Adsorção de Cr(VI) e Cr(III) por vários adsorventes.....	33
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) no filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5.....	34
Tabela 6. Concentração total de metais no efluente de galvanoplastia não tratado, diluído e tratado após a diluição.....	36

CAPÍTULO II: ADSORÇÃO E REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) POR FILMES DE ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/TiO₂ DOPADO COM PRATA/QUITOSANA RETICULADA

Tabela 1. Composição química inicial e final dos filmes catalisadores sintetizados.....	61
Tabela 2. Constante de taxa aparente de Langmuir–Hinshelwood para redução de Cr(VI) (K_{red}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para redução fotocatalítica de Cr(VI) em diferentes concentrações iniciais	70
Tabela 3. Parâmetros dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cr(III).	71
Tabela 4. Redução fotocatalítica de Cr(VI) por diferentes catalisadores com TiO ₂	72
Tabela 5. Concentração total de metais no efluente de galvanoplastia não tratado,	74

CAPÍTULO III: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AUMENTO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOCOMPÓSITOS ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBOS DE CARBONO/TiO₂ DOPADO COM PRATA

Tabela 1. Composição química inicial e final, relação de massa final, valor band-gap e análise textural dos fotocatalisadores sintetizados.....	92
Tabela 2. Fotodegradação de fenol por diferentes catalisadores com TiO ₂ suportado	104
Tabela 3. Langmuir-Hinshelwood constantes de velocidade aparente (K_{app}), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para a fotodegradação de fenol medida por CLAE-DAD e COT.	106

ANEXO

Tabela C1. Dados utilizados no cálculo da isoterma de adsorção de Cr(III).....	125
Tabela C2. Taxa de constante aparente de Langmuir–Hinshelwood (K_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para degradação de fenol medida por CLAE-DAD.	125

RESUMO

MARQUES NETO, José de Oliveira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2017. **Síntese e caracterização do filme compósito de óxido de ferro/nanotubo de carbono/quitosana e do nanocompósito óxido de ferro/nanotubo de carbono/TiO₂-Ag e suas aplicações na remoção de cromo e de fenol.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientador: César Reis.

Neste trabalho, foi preparado um novo adsorvente na forma de filme (Fe/MWCNT/QTR) utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) dopado com óxido de ferro magnético e depositado em quitosana reticulada (QTR), sendo aplicado na remoção de Cr(III) e Cr(VI). Este compósito foi modificado pela impregnação de dióxido de titânio dopado com prata (TiO₂-Ag) produzindo dois novos catalisadores. O primeiro na forma de filme (Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/QTR) e o segundo na forma de nanocompósito (Fe/MWCNT/TiO₂-Ag) utilizados para redução fotocatalítica de Cr(VI) e fotodegradação de fenol, respectivamente. O adsorvente e os catalisadores sintetizados são magneticamente recuperáveis devido às propriedades do óxido de ferro, o que facilita a sua reutilização. O filme adsorvente Fe/MWCNT/QTR, constitui-se da combinação das propriedades elétricas únicas dos MWCNTs e sua alta área superficial, a quitosana e seus grupos funcionais amino e hidroxilas e as características magnéticas do óxido de ferro (magnetita e maghemita). Nos estudos de adsorção em batelada, o Fe/MWCNT/QTR apresentou uma capacidade de adsorção máxima determinada pelo modelo de isoterma de Langmuir para o Cr(III) e Cr(VI) de 62,25 mg g⁻¹ e 449,30 mg g⁻¹ à 25 °C, respectivamente. O adsorvente foi aplicado na remoção de cromo total e dos metais Cu, Ni e Zn de um efluente real de galvanoplastia e mostrou-se eficiente em até 10 ciclos consecutivos de reutilização, apresentando-se promissor para aplicações práticas. Os catalisadores, Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/QTR e Fe/MWCNT/TiO₂-Ag tiveram seu desempenho catalítico avaliado em um fotorreator equipado com uma lâmpada UV-vis (filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). O filme catalisador Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/QTR apresentou uma eficiência de redução de Cr(VI) de 97% de soluções aquosas à 30 mg L⁻¹ e uma capacidade máxima de adsorção do Cr(III) fotogerado de 63,56 mg g⁻¹. Este catalisador também foi aplicado na redução de Cr(VI) de um efluente real de galvanoplastia e apresentou-se estável em até 4 ciclos de reutilização. O nanocompósito Fe/MWCNT/TiO₂-Ag, apresentou 98% de remoção de fenol em solução aquosa (50 mg L⁻¹) e uma redução do carbono orgânico total (COT) de 85%, além disso, o catalisador mostrou-se eficiente em 10 ciclos consecutivos de reutilização.

ABSTRACT

MARQUES NETO, José de Oliveira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2017. **Synthesis and characterization of iron oxide/carbon nanotube/chitosan composite film and of the iron oxide/carbon nanotube/TiO₂-Ag nanocomposite and its applications in the removal of chromium and phenol.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Adviser: César Reis.

In this work, a new adsorbent in the form of a Fe/MWCNT/CLCh film was synthesized using multiple walled carbon nanotubes (MWCNT) doped with magnetic iron oxide and deposited in crosslinked chitosan (CLCh) applied to the removal of Cr(III) and Cr(VI). This composite was modified by the impregnation of silver-doped titanium dioxide (TiO₂-Ag) yielding two new catalysts. The first in film form (Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/CLCh) and the second in the form of nanocomposite (Fe/MWCNT/TiO₂-Ag) used to the photocatalytic reduction of Cr(VI) and photodegradation of phenol, respectively. The adsorbent and the synthesized catalysts are magnetically recoverable due to the properties of the iron oxide, which facilitates its reuse. The adsorbent film Fe/MWCNT/CLCh is a combination of the unique electrical properties of MWCNTs and their high surface area, chitosan and its functional amino and hydroxyl groups and the magnetic characteristics of iron oxide (magnetite and maghemite). In the batch adsorption studies, Fe/MWCNT/CLCh showed a maximum adsorption capacity determined by the Langmuir isotherm model for Cr(III) and Cr(VI) of 62.25 mg g⁻¹ and 449.30 mg g⁻¹ at 25 °C, respectively. The adsorbent was applied in the removal of total chromium and Cu, Ni and Zn metals from a real electroplating effluent and proved to be efficient in up to 10 consecutive cycles of reuse, promising for practical applications. The catalysts, Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/CLCh and Fe/MWCNT/TiO₂-Ag had their catalytic performance evaluated in a photoreactor equipped with a UV-vis lamp (cut filter for $\lambda > 300$ nm). The Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/CLCh catalyst showed a Cr(VI) reduction efficiency of 97% aqueous solutions at 30 mg L⁻¹ and a maximum Cr(III) adsorption capacity of 63.56 mg g⁻¹. This catalyst was also applied in Cr(VI) reduction of a real electroplating effluent and was stable in up to 4 reuse cycles. The Fe/MWCNT/TiO₂-Ag nanocomposite presented 98% removal of phenol in aqueous solution (50 mg L⁻¹) and a reduction of the total organic carbon (TOC) of 85%, in addition, the catalyst was efficient in 10 consecutive cycles of reuse.

INTRODUÇÃO GERAL

O aumento da poluição dos ambientes aquáticos e a cobrança dos órgãos de fiscalização, faz crescer a preocupação das empresas, em mitigar os efeitos dos lançamentos de resíduos no ambiente. Diversos órgãos ambientais atuam na defesa e preservação do meio ambiente, como a USEPA (United States Environmental Protection Agency) nos Estados Unidos, a EEA (European Environmental Agency) na União Européia e no Brasil pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Diante da necessidade de prevenir o lançamento de poluentes no ambiente, é necessário desenvolver pesquisas de materiais que possam ser utilizados no tratamento de resíduos gerados em processos industriais. A adsorção é um método que apresenta vantagens, como baixo custo, fácil operação e maior eficiência quando comparada a outros métodos convencionais.¹

O material mais comumente utilizado na adsorção ainda é o carvão ativado, devido ao seu baixo custo. Entretanto, a grande desvantagem que este material apresenta é a impossibilidade de reuso. Neste contexto, pesquisas em torno de materiais que apresentem alto desempenho em processos de remoção de contaminantes, torna-se uma busca constante de diversos pesquisadores. Os nanotubos de carbono como adsorventes vem despertando a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos. Suas propriedades únicas, como elevada área superficial específica e estrutura oca e em camadas que o torna um material poroso, colocam os nanotubos como promissores para serem empregados na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos.²

A aplicação de nanotubos de carbono para adsorção de metais depende de algumas propriedades, como grupos funcionais de superfície, área superficial, densidade de sítios e porosidade.³ Estas características dos nanotubos, somadas às condições de pH do sistema, permitem que sejam empregados para adsorção de espécies catiônicas e aniônicas. Como exemplo, podemos citar a adsorção das espécies de oxiânions de cromo hexavalente Cr(VI) (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-}) e íon cromo trivalente Cr(III) (Cr^{3+}) encontrados em altas concentrações nos efluentes de galvanoplastia.⁴ Para melhorar a eficiência dos nanotubos de carbono é necessário realizar modificações em sua estrutura. A modificação com soluções ácidas é a mais citada na literatura, em geral são utilizados os ácidos nítrico e sulfúrico. Este procedimento introduz grupos funcionais hidroxila e carboxila na superfície dos nanotubos, aumentando a remoção de metais por diferentes mecanismos,

principalmente por interações eletrostáticas, complexação ou troca iônica.³ O Cr(III), pode ser adsorvido na superfície dos nanotubos, através das interações com os oxigênios de grupos carboxílicos e o Cr(VI) em meio ácido, pode ser adsorvido pelos grupos funcionais protonados na superfície dos nanotubos.

Os nanotubos de carbono apresentam limitações para separação de soluções aquosas, pois possuem pequeno tamanho de partícula (na ordem de nanômetros) e baixa dispersão.⁵ Desta forma, incorporar propriedades magnéticas aos nanotubos é uma alternativa para melhorar sua separação de meios aquosos. Os óxidos de ferro têm sido amplamente utilizados no preparo de adsorventes magnéticos, em materiais como alginato, quitosana e nanotubos de carbono.⁶ Existem 16 tipos diferentes tipos de óxidos de ferro, porém, os mais comumente utilizados e preparados em laboratórios para aplicações em adsorção é a magnetita, maghemita e hematita.⁷ Além das propriedades magnéticas que os óxidos de ferro fornecem aos materiais, eles contribuem positivamente na remoção de diversos contaminantes inorgânicos dentre eles o Cr(VI).⁸

O preparo de um material adsorvente requer a busca de características que o tornam viável para aplicação no tratamento de águas e efluentes. Dessa forma, a combinação de compostos que geram um efeito sinérgico na adsorção é o que se procura nas pesquisas sobre remoção de contaminantes. Neste contexto, a quitosana apresenta-se como um material promissor e versátil no preparo de compósitos magnéticos com nanotubos de carbono. A versatilidade da quitosana é atribuída aos grupos aminos livres que ficam expostos após as reações de desacetilação da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes da natureza.⁹ A presença de grupos funcionais livres abre possibilidades para realizar modificações químicas e incorporação de compósitos na sua estrutura, aumentando a quantidade de sítios ativos e seletividade na adsorção.¹⁰

Além do processo de adsorção, efluentes contendo Cr(VI) podem ser tratados por meio de processos redutivos. Nestes processos, o Cr(VI) é reduzido à Cr (III) que é 100 vezes menos tóxico, seguido por precipitação como hidróxido em valores de pH 8-9.^{11,12} A principal limitação da redução química do Cr(VI) é a necessidade de controlar cuidadosamente as condições da reação, particularmente o pH, potencial de oxidação-redução e a dosagem de produtos químicos (bissulfito ou metabissulfito) garantindo concentrações aceitáveis no efluente para descarte.¹² Diante das desvantagens dos métodos tradicionais de redução de Cr(VI), têm aumentado nos últimos anos pesquisas por

processos de redução alternativos. Dentre esses processos, a fotocatalise heterogênea com TiO_2 , tem sido o método mais frequentemente estudado para a redução de Cr(VI) em meio aquoso.¹³

Vários materiais são utilizados em fotocatalise heterogênea, em destaque os semicondutores TiO_2 , SiO_2 e ZnO . O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado devido a sua elevada estabilidade e baixo custo, podendo ser empregado tanto na forma de suspensão como suportado em materiais.¹⁴ Como suporte para catalisadores de TiO_2 , podemos citar os nanotubos de carbono. Suas propriedades, como alta área superficial e condutividade elétrica, melhoram o desempenho de catalisadores de TiO_2 , aumentando a capacidade de adsorção superficial, além de evitar a recombinação eletrônica.

Nos processos de redução fotocatalítica, o Cr(VI) reage com os elétrons gerados na banda de condução do TiO_2 , sendo convertido a Cr(III) .¹⁵ Vários estudos têm examinado os aspectos da redução fotocatalítica de Cr(VI) em solução aquosa, incluindo a modificação do catalisador e otimização da fonte de luz. Embora seja reportado a eficiência de catalisadores baseados em TiO_2 na redução de Cr(VI) , a geração de Cr(III) em solução como produto final ainda persiste em menor intensidade, como contaminante no efluente secundário.¹² Dessa forma, a redução fotocatalítica requer um complemento que seja eficiente para separar as espécies de Cr(III) geradas no processo redutivo. Assim, surge a necessidade de preparar materiais que possuam atividade fotocatalítica e adsortiva, permitindo a remoção de Cr(III) após a redução do Cr(VI) de soluções aquosas. No preparo de catalisadores de TiO_2 com propriedades adsortivas, a quitosana e os nanotubos de carbono podem proporcionar uma boa eficiência, devido as suas propriedades mencionadas acima.

Além dos processos redutivos, a fotocatalise heterogênea possui aplicações em processos oxidativos de compostos orgânicos em efluentes. Como exemplo de composto orgânico poluente e persistente, o fenol e seus derivados se destacam. O fenol e seus derivados são nocivos à saúde humana, podendo causar toxicidade aguda, mudanças histopatológicas, mutagenicidade e carcinogenicidade.¹⁶ Os compostos fenólicos são encontrados em efluentes de diversas indústrias como a petroquímica, farmacêutica, refinarias de óleo e de papel e celulose, sendo que nos resíduos das indústrias de produção de plásticos as concentrações podem chegar até 2000 mg L^{-1} de fenóis totais.^{17,18} Nos

processos fotooxidativos com TiO_2 , o fenol reage com radicais hidroxilas fotogerados podendo ser completamente mineralizado.

Diante das possíveis aplicações dos materiais supracitados, este trabalho foi dividido em três capítulos.

No capítulo 1 foi sintetizado um compósito com propriedades magnéticas constituído de nanotubos de carbono de paredes múltiplas impregnado com óxido de ferro (Fe/MWCNT). Este compósito foi depositado em quitosana reticulada formando um filme (Fe/MWCNT/QTR) com propriedades adsorptivas, sendo aplicado na remoção de Cr(VI). No capítulo 2 foi sintetizado um catalisador com propriedades magnéticas baseado em TiO_2 dopado com prata e impregnado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas com óxido de ferro (Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag). Este compósito foi depositado em quitosana reticulada, formando um filme (Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag/QTR) com propriedades catalíticas, para fotorredução de Cr(VI) e adsorção de Cr(III) fotogerado. O terceiro capítulo deste trabalho, consiste em aplicar o compósito Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag, precursor do filme catalisador sintetizado no capítulo 2, na fotooxidação de fenol. Para melhor do nosso conhecimento, o adsorvente e os catalisadores sintetizados neste trabalho não são relatados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Burks, T. *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Studies on the adsorption of chromium (VI) onto 3-Mercaptopropionic acid coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **425**, 36–43 (2014).
2. Rovaris, L. G. Avaliação da Adsorção de Íons Chumbo por Matrizes Poliméricas ou Compósitos de Poli(metacrilato de metila) ou Poliestireno com Nanotubos de Carbono ou Negro de Carbono. *Diss. Mestr. em Eng. Mater. Univ. Fed. St. Catarina* (2013).
3. Ihsanullah *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes : Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol. J.* **157**, 141–161 (2016).
4. Hu, J., Chen, C., Zhu, X. & Wang, X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **162**, 1542–1550 (2009).
5. Wang, Q. *et al.* Removal of cobalt from aqueous solution by magnetic multiwalled carbon nanotube / iron oxide composites. *Chem. Eng. J.* **174**, 126–133 (2011).
6. Hu, J. *et al.* Plasma-Induced Grafting of Cyclodextrin onto Multiwall Carbon Nanotube / Iron Oxides for Adsorbent Application. *J. Physical Chemistry* **114**, 6779–6785 (2010).
7. Silva, M. F., Bergamasco, E. A. G. P. e & Rosangela. Aplicação de Óxidos de Ferro Nanoestruturados como Adsorventes e Fotocatalisadores na Remoção de Poluentes de Águas Residuais. *Quim. Nova* **38**, 393–398 (2015).
8. Hua, M. *et al.* Heavy metal removal from water / wastewater by nanosized metal oxides : A review. *J. Hazard. Mater.* **212**, 317–331 (2012).

9. Spinelli, V. A., Laranjeira, M. C. M., Fávere, V. T. & Kimura, I. Y. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **15**, 218–223 (2005).
10. Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents : a review. *Sep. Purif. Technol.* **38**, 43–74 (2004).
11. Idris, A., Hassan, N., Rashid, R. & Ngomsik, A. Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight. *J. Hazard. Mater.* **186**, 629–635 (2011).
12. Moussavi, G., Jiani, F. & Shekoohiyan, S. Advanced reduction of Cr(VI) in real chrome-plating wastewater using a VUV photoreactor : Batch and continuous-flow experiments. *Sep. Purif. Technol.* **151**, 218–224 (2015).
13. Jin, Z. *et al.* Facile synthesis of porous single crystalline ZnO nanoplates and their application in photocatalytic reduction of Cr(VI) in the presence of phenol. *J. Hazard. Mater.* **276**, 400–407 (2014).
14. Marinho, B. A. *et al.* Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro – meso-structured-reactor for Cr(VI) reduction under simulated solar light. *Chem. Eng. J.* **318**, 76–88 (2017).
15. Farzana, M. H. & Meenakshi, S. International Journal of Biological Macromolecules Photocatalytic aptitude of titanium dioxide impregnated chitosan beads for the reduction of Cr(VI). *Int. J. Biol. Macromol.* **72**, 1265–1271 (2015).
16. Ghose, M. K. Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents. *Water Res.* **36**, 1127–1134 (2002).
17. Aghav, R. M., Kumar, S. & Mukherjee, S. N. Artificial neural network modeling in

- competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **188**, 67–77 (2011).
18. Santana, C. M., Ferrera, Z. S., Padrón, M. E. T., Juan, J. & Rodríguez, S. Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches. *Molecules* **14**, 298–320 (2009).

CAPÍTULO I

REMOÇÃO DE CROMO PELO FILME COMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/QUITOSANA RETICULADA**RESUMO**

Um novo adsorvente na forma de filme Fe/MWCNT/QTR foi preparado utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) dopado com óxido de ferro magnético e depositado em quitosana reticulada (QTR). O Fe/MWCNT/QTR foi caracterizado por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), N₂ adsorption/desorption, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Espectroscopia Raman. O filme de Fe/MWCNT/QTR foi avaliado na remoção de Cr(III) e/ou Cr(VI) (100 mg L⁻¹) de soluções aquosas e de efluentes reais de galvanoplastia. O pH ótimo de adsorção do Cr(III) e Cr(VI) foi 4,0 e a dose do adsorvente 0,3 g L⁻¹. O filme de Fe/MWCNT/QTR apresentou capacidade de adsorção máxima para o Cr(III) de 66,25 mg g⁻¹ (150 minutos) e para o Cr(VI) de 449,30 mg g⁻¹ (60 minutos) a 25 °C. O Fe/MWCNT/QTR pode ser facilmente removido de solução aquosa por um processo de separação mecânica ou por magnetização devido as suas propriedades magnéticas. Em dez ciclos de adsorção consecutivos do filme Fe/MWCNT/QTR, ocorreu uma perda de eficiência de apenas 14% e 6% para remoção de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção, nanotubos de carbono, quitosana, Cr(VI) e Cr(III)

1. INTRODUÇÃO

O cromo é amplamente utilizado nas indústrias de galvanoplastia, curtimento do couro e pigmentos sendo um dos principais contaminantes de águas residuárias.¹ Em solução aquosa o cromo apresenta-se em 2 estados de oxidação, +3 (Cr(III)) e +6 (Cr(VI)). A forma hexavalente (Cr(VI)) é a mais perigosa devido ao seu efeito cancerígeno, enquanto que o cromo trivalente (Cr(III)) é essencial ao metabolismo humano em baixas concentrações.^{1,2} O cromo pode ser removido de soluções aquosas por diversos métodos convencionais de separação como, troca iônica, precipitação química e sedimentação e a adsorção.³ Dentre estes, a adsorção é um método que apresenta vantagens significativas em relação aos demais, como baixo custo, facilidade de operação e sendo mais eficiente que os outros métodos convencionais.⁴

Vários adsorventes naturais e sintéticos são utilizados para remoção de cromo, por exemplo, quitosana⁵, palha de arroz e algodão⁶, carvão ativado⁷ e nanotubos de carbono⁸. Entre os materiais empregados para adsorção de cromo, a quitosana se destaca pela presença de grupos aminos e hidroxilas que são capazes de formar quelatos estáveis com metais.⁹ Além disso, a quitosana apresenta outras características importantes como hidrofiliabilidade, biodegradabilidade e inócua para seres vivos.¹⁰ Estas propriedades importantes da quitosana, a torna um polímero promissor no preparo de materiais empregados para adsorção de metais e oxianions (Cr(VI)) de águas. Na literatura são reportados vários trabalhos empregando compósitos contendo em sua estrutura quitosana reticulada para remoção de cromo. Hu *et al.* 2011¹⁰, prepararam uma resina magnética de quitosana reticulada com etilenodiamina e aplicaram na remoção de Cr(VI) obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 51,813 mg g⁻¹. Li *et al.* 2013¹¹, sintetizaram um compósito magnético de quitosana-ciclodextrina em óxido de grafeno com alta área superficial capaz de remover 67,66 mg g⁻¹ de Cr(VI). Li *et al.* 2015¹², produziram um adsorvente de nanofibras de quitosana reticulada com glutaraldeído com uma capacidade de adsorção máxima de Cr(VI) de 131,58 mg g⁻¹. Toledo *et al.* 2014⁵ prepararam um adsorvente de quitosana dopada com óxido de ferro e modificado com etilenodiamina, que apresentou uma capacidade de adsorção máxima de Cr(VI) de 81,04 mg g⁻¹ e sendo facilmente removido magneticamente da solução.

Os nanotubos de carbono são uma nova classe de materiais de carbono descoberta por Iijima, (1991).¹³ Estes materiais apresentam diversas aplicações na fabricação de

supercondutores, dispositivos ópticos, sensores, dispositivos de armazenamento de energia, células de combustível e catalisadores.¹⁴ Os nanotubos de carbono podem ser preparados na forma de nanotubos de paredes simples e paredes múltiplas os quais se distinguem pelo número de camadas de folhas de grafite, conferindo a este material alta área superficial e propriedades elétricas únicas.¹⁴ Estas características colocam os nanotubos de carbono como promissores no preparo de materiais adsorventes, que apresentam alta eficiência para a remoção de metais de água.¹⁵ Na literatura são reportados trabalhos com nanopartículas de compósitos magnéticos preparados com óxido de ferro e quitosana ou com óxido de ferro e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para a remoção de cromo.^{3,5,10,14,16,17,18} As propriedades adsorptivas da quitosana ou dos nanotubos de carbono de parede múltiplas podem ser combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para se obter materiais magnéticos para a adsorção de cromo.^{3,5,10,16} Os materiais magnéticos contendo óxidos de ferro apresentam grande área superficial específica e pequena resistência à difusão, aumentando a eficiência de adsorção.^{19,20}

O preparo de filme magnético empregando quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e óxido de ferro (Fe/MWCNT/QTR) para melhor do nosso conhecimento, não é relatado na literatura. Assim, neste trabalho combinamos as características individuais dos MWCNTs (alta área superficial e propriedades elétricas únicas), óxido de ferro (separação magnética e pequena resistência a difusão) e QTR (grupos funcionais amino e hidroxila, não tóxica) para preparar filmes adsorventes para a remoção de Cr(III) e Cr(VI). Nos experimentos de adsorção, foram avaliados o efeito da dose do adsorvente, tempo de contato, pH inicial, temperatura, tempo de equilíbrio, estudo cinético, termodinâmica do sistema de adsorção e aplicação em efluentes reais de galvanoplastia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram obtidos do laboratório de Nanoscopia do Departamento de física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Os nanotubos apresentam pureza maior que 93%, diâmetro externo entre 10 e 50 nm e comprimento estimado entre 5 e 30 μm . Os sais $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ foram adquiridos da Merck. Quitosana de baixa massa molar foi adquirida da Sigma-Aldrich, ácido acético glacial, glutaraldeído e hidróxido de sódio adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brazil). Soluções estoque de Cr(VI) e Cr(III) 1000 mg L^{-1} foram preparadas a partir dos sais $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água desionizada produzida pelo sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, USA).

2.2 Métodos

2.2.1. Preparo do óxido de ferro

O óxido de ferro utilizado no preparo do compósito MWCNT/Fe foi sintetizado de acordo com o método descrito por Toledo *et al.* (2011).²¹ Uma solução contendo 1,6 litros de água, 2,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi aquecida a 70 °C. Em seguida, foram adicionados 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L^{-1} para ocorrer a precipitação do óxido de ferro. O sólido obtido foi lavado com água até pH igual a 7,0, em seguida seco a 70 °C por 18 horas.

2.2.2. Compósito magnético Fe/MWCNT

Os nanotubos de carbono foram tratados com uma mistura de ácidos para remover impurezas e introduzir grupos funcionais em sua estrutura. Este tratamento foi realizado adicionando 500 mg de MWCNTs à uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico (5 mol L^{-1}) na proporção 1:3 v/v, sendo mantido em refluxo a 100 °C por 3 horas.²² A mistura formada

foi filtrada e lavada com água Milli-Q até pH 7,0, em seguida foi seca em estufa a 80 °C por 12 horas. Após este tratamento, 0,5 g de nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram dispersos em 500 mL de água e agitados por 30 minutos, em sequência adicionou-se óxido de ferro à mistura em diferentes quantidades mantendo-se sob agitação por 2 horas. O sólido obtido (X-Fe/MWCNT, onde X = 5, 10, 15 e 20 % m/m de óxido de ferro) foi filtrado e seco em estufa à 60 °C.

2.2.3. Filme Fe/MWCNT/QTR

O filme do adsorvente foi preparado dissolvendo-se 2 g de quitosana (QT) em 50 mL de ácido acético 5% (m/v). Nesta solução foi adicionado X-Fe/MWCNT nas quantidades de 0,125, 0,25, 0,5 e 1,0% (m/m), permanecendo sob agitação por 30 minutos até a completa homogeneização. A emulsão formada foi vertida em placas de petri de 10 cm de diâmetro e seco em estufa a 60 °C por 12 horas até a evaporação do solvente e formação do filme (X-Fe/MWCNT/QT-Y, onde Y = 0,125, 0,250, 0,5 1,0 % (m/m) do compósito X-Fe/MWCNT). Em seguida adicionou-se uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ ao filme permanecendo em repouso por 24 horas.²³ Na etapa seguinte, o X-Fe/MWCNT/QT-Y foi colocado em uma solução de glutaraldeído 2,5% (m/m) durante 2 horas, promovendo a reticulação das estruturas de quitosana (QTR) formando os filmes de Fe/MWCNT/QTR. Após a reticulação, os filmes foram colocados em contato com uma solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 30 minutos, para promover a retirada do excesso de ⁻OH aderidos na superfície do adsorvente provenientes do NaOH, após esta etapa, foram lavados com água desionizada Milli Q[®] por várias vezes.

2.2.4. Caracterização dos filmes adsorventes

A determinação da concentração de Fe no filme foi feita por adição de 0,100 g de amostra, 3 mL HNO₃ (65%), 4 mL H₂SO₄ (96%), 4 mL HCl (37%) e 1 mL HF (40%) em um frasco de teflon. Posteriormente, foram submetidas à digestão em forno de microondas industrial (Milestone, ETHOS) em duas etapas de aquecimento, sendo a primeira com uma rampa de aquecimento de 15 min até 260 °C e na segunda etapa, manteve-se esta temperatura durante 20 min. Em ambas etapas, a potência fixada foi de 1.200 watts. As

amostras digeridas foram diluídas e a concentração de ferro determinada por ICP-MS, Perkin-Elmer, modelo NexION 300D. As análises por Espectroscopia no Infravermelho (IV) foram realizadas diretamente sobre a amostra em um espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Foram feitas análises de espalhamento Raman, utilizando o espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514,5nm) e objetiva de 50x (N.A. = 0,75, o que corresponde a um spot de aproximadamente 1 μm de diâmetro) e resolução espectral de 1 cm^{-1} . Para evitar efeitos de aquecimento, as potências utilizadas nos espalhamentos Raman não ultrapassaram 1mW. As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo D8 Discover (Bruker) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) com variação angular (2θ) de 5-80° e taxa de varredura de 0,05° s^{-1} . As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio eletrônico de marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com filamento de tungstênio, que opera com tensão de aceleração de até 20 kV. O MEV é equipado com um sistema de espectrometria por energia dispersiva (EDS) para a análise da composição química da amostra. O potencial zeta dos adsorventes foi medido usando um instrumento Zetasizer Nano ZS nos valores de pH entre 2 e 8.

2.2.5. Adsorção em batelada

Todos os estudos de adsorção foram realizados em banho termostatzado, a cada intervalo de tempo eram retiradas 0,5 mL de amostras para determinar a concentração de cromo. Os experimentos foram realizados em triplicata e os valores da capacidade de adsorção q_e (mg g^{-1}) e da porcentagem de remoção (% R) calculados pelas equações 1 e 2.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$\text{R\%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde q_e é capacidade de adsorção (mg g^{-1}), C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial, C_e (mg L^{-1}) é a concentração no equilíbrio, m é massa do adsorvente (g), V é o volume da solução (L).

O efeito do pH foi avaliado adicionando 25 mg de Fe/MWCNT/QTR a 50 mL de solução de Cr(III) ou Cr(VI) à 100 mg L⁻¹ (pH ajustado entre 2,0 a 10,0). Nos testes de dose do adsorvente 7,5 a 100 mg de Fe/MWCNT/QTR foram adicionadas a 50 mL de soluções de Cr(III) ou Cr(VI) com pH ajustado para 4,0. Todos estes estudos foram realizados a 25 °C e sob agitação por 180 minutos.

As isotermas de adsorção foram realizadas variando-se a temperatura em 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C. Foram adicionados 50 mL de soluções de Cr(III) ou Cr(VI) em uma faixa de concentração entre 5 a 100 mg L⁻¹ e de 50 mg L⁻¹ a 700 mg L⁻¹, respectivamente. Nestes experimentos o pH foi ajustado para 4,0 e a dose do adsorvente em 0,3 g L⁻¹, sendo mantido sob agitação por 180 minutos. Os estudos da cinética de adsorção foram realizados com soluções de Cr(III) ou Cr(VI) nas concentrações de 20, 50 e 100 mg L⁻¹ e com soluções contendo a mistura de Cr(III) e Cr(VI) à 10 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, respectivamente. As soluções foram ajustadas para o valor ótimo de pH de adsorção (pH 4,0) e dose do adsorvente (0,3 g L⁻¹) permanecendo sob agitação por 180 minutos.

A eficiência do adsorvente na remoção de Cr(III) e Cr(VI) foi avaliada em amostra real de efluente de galvanoplastia. O efluente possui concentrações de Cu, Ni, Zn, Cr(III) e Cr(VI) de 13453,92; 1962,46; 1798,63; 2960,99 e 20482,70 mg L⁻¹, respectivamente. Assim, nos experimentos de adsorção realizou-se a diluição da amostra real obtendo-se uma concentração final dos metais de 57,50; 8,39; 7,70; 12,65 e 87,53 mg L⁻¹. A solução diluída do efluente teve seu pH ajustado para 4,0 e utilizou-se uma dose de 0,3 g L⁻¹ de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, sendo mantido sob agitação durante 180 minutos a 25 °C. A durabilidade do adsorvente foi avaliada realizando 10 ciclos de reutilização consecutivos, sendo que em cada ciclo o adsorvente era submetido à dessorção com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

A concentração de Cu, Ni, Zn e cromo total foram determinadas em um Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) Perkim Elmer, modelo NexION 300D e a concentração de Cr(VI) em um espectrofotômetro UV-Vis, Agilent, modelo 8453.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos para os diferentes materiais são mostrados na Figura 1. A quitosana reticulada apresenta um pico com distância interplanar (d) e ordem de magnitude hkl em $4,47 \text{ \AA}$ $d(110)$ (Figura 1a) que representa a estrutura amorfa do polímero.^{24,25} O difratograma dos nanotubos de carbono (Figura 1b) apresenta um pico em $3,41 \text{ \AA}$ $d(002)$ que representa a distância entre as folhas de grafite de sua estrutura.^{3,26}

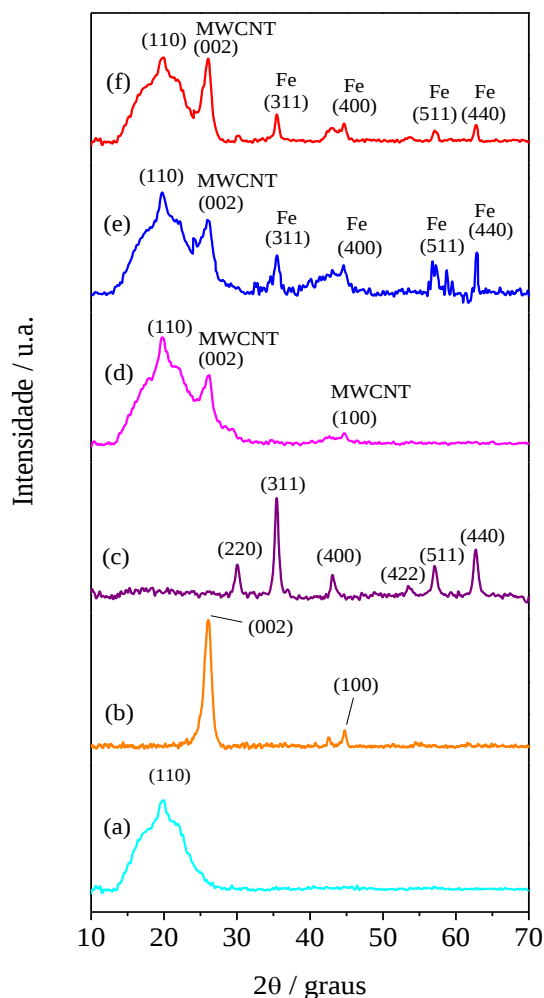


Figura 1. Padrões de difração de raios X: (a) QTR, (b) MWCNT, (c) óxido de ferro, (d) MWCNT/QTR-0,5, (e) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, (f) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 (reutilizado).

No difratograma do óxido de ferro (Figura 1c) observam-se os picos em 2,961 Å d(220), 2,538 Å d(311), 2,094 Å d(400), 1,710 Å d(422), 1,610 Å d(511), 1,482 Å d(440) que são característicos das fases maghemita e magnetita as quais são indistinguíveis por DRX.²⁷⁻²⁹ Os difratogramas 1d e 1e apresentam todos os picos referentes a quitosana, nanotubos de carbono e óxido de ferro, sendo que as posições dos picos não foram alteradas. Isto mostra que as estruturas dos precursores não foram destruídas durante síntese do adsorvente, devido a interação física que ocorre entre os componentes do material. Na Figura 1f observa-se os mesmos picos de difração da Figura 1e, comprovando que após 10 ciclos de reuso o filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 permaneceu com a estrutura semelhante à inicial.

3.2. Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 2 mostra os resultados dos espectros de infravermelho dos adsorventes. Na Figura 2a observa-se bandas características da quitosana com estiramento vibracional em 3400 a 3200 cm^{-1} de N-H e O-H.¹ Em 2930 e 2860 cm^{-1} aparecem bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação $-\text{CH}_2$.³⁰

A banda em 1640 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C=O de amida primária e em 1560 cm^{-1} estiramento de N-H.³¹ Na região de 1390 cm^{-1} aparece banda de vibração angular da ligação C-N de amina.¹ As bandas em 1080 e 1040 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações C-O e C-N de amina primária, respectivamente.^{31,30} Os espectros das Figuras 2b e 2d-e apresentam diferenças principalmente nas regiões entre 1350 e 1670 cm^{-1} se comparado à Figura 2a. Na Figura 2b as bandas de C-O e C-N deslocaram-se para 1060 e 1024 cm^{-1} , entretanto observa-se a presença da banda em 1660 cm^{-1} devido a ligação C=N de imina formada durante o processo de reticulação.²³ Na Figura 2c, observa-se estiramentos de ligações C-O em 1100 cm^{-1} , C=O em 1650 cm^{-1} e O-H em 3400 cm^{-1} indicando a formação de grupos funcionais nos MWCNTs após o tratamento com ácidos.

Os espectros das Figura 2d-e apresentam deformações na banda de estiramento N-H de amina primária em 1560 cm^{-1} , mudando sua intensidade e deslocando para 1533 cm^{-1} isto indica que houve ligação entre o nitrogênio dos grupos aminos da QTR com átomos de carbono de grupos funcionais C-O- dos nanotubos de carbono.³² Após o revestimento dos nanotubos com a quitosana, observa-se o deslocamento da banda de C=O de amida de 1650

para 1640 cm^{-1} . Isto ocorre devido as interações hidrofóbicas entre $-\text{COCH}_3$ da QTR e a superfície dos nanotubos.³³ Nas Figura 2c-d observa-se também a diminuição da intensidade do estiramento da banda de $-\text{OH}$, sugerindo que os grupos hidroxilas livres estão em menor quantidade, provavelmente pelo aumento do numero de ligações de hidrogênio que ocorre pela interação com os MWCNT e Fe/MWCNT.³²

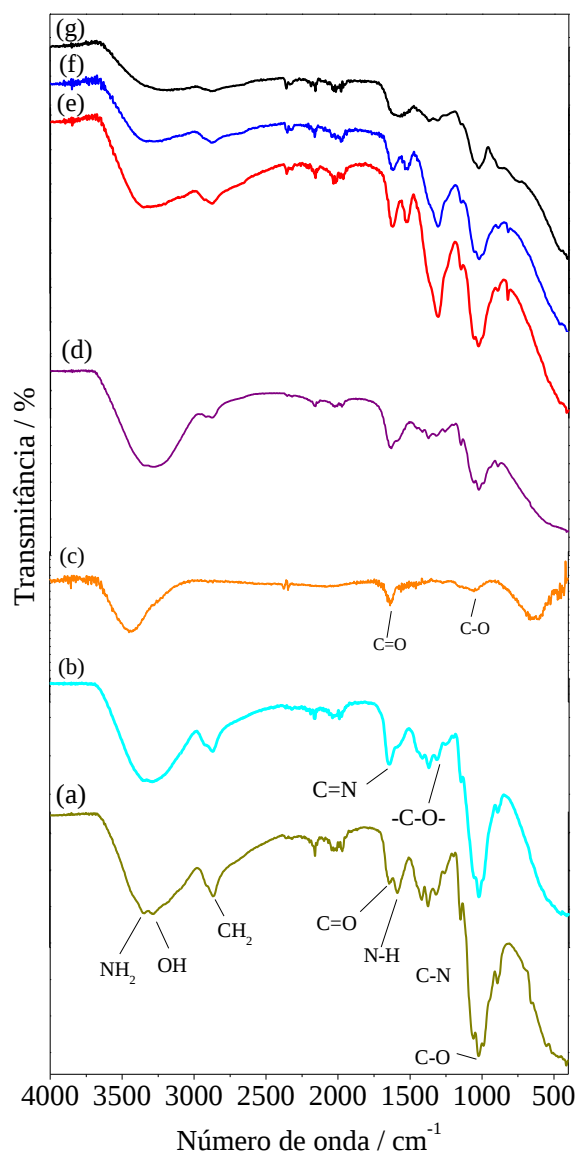


Figura 2. Espectros de infravermelho: (a) QT, (b) QTR, (c) MWCNT, (d) MWCNT/QTR-0,5, (e) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, (f) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 após a adsorção de Cr(III), (g) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 após a adsorção de Cr(VI) .

No espectro do adsorvente carregado com Cr(III) (Figura 2f) observa-se uma menor redução na intensidade das bandas em 1300 cm^{-1} e 1024 cm^{-1} , não sendo observado redução

da banda em 1533 cm^{-1} . Isto indica que o Cr(III) interage principalmente com os grupos hidroxilas presentes nos nanotubos de carbono ou da quitosana. A redução da banda de $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ após a adsorção de Cr(III), possivelmente é devido a interação com os grupos OH e não com grupos NH_2 .

No espectro da Figura 2g pode-se observar uma considerável redução da intensidade das bandas referentes a estiramento de OH e NH_2 em $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, deformação angular de NH_2 em 1533 cm^{-1} e estiramento C-N em 1024 cm^{-1} . Este comportamento mostra que a adsorção do Cr(VI) afeta as ligações dos grupos aminos da quitosana sugerindo a possibilidade de interação com estes grupos protonados. As bandas em 1300 cm^{-1} de estiramento da ligação C-O²³ e em 1060 cm^{-1} da vibração de C-O³⁰ no adsorvente carregado com Cr(VI), também sofreram redução de intensidade, isto indica que o Cr(VI) pode-se ligar também com os grupos hidroxilas protonados.

3.3. Espectroscopia Ramam

A espectroscopia Raman (Figura 3) foi utilizada para avaliar a interação entre os componentes na formação do adsorvente magnético 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5. O espectro da quitosana reticulada (Figura 3a) apresenta uma banda larga em torno de 500 cm^{-1} , referente a interligação das cadeias principais dos monômeros que compõe o polímero. Esta região do espectro é característica das ligações cruzadas entre o glutaraldeído e os grupos aminos.¹⁸ O espectro dos MWCNTs (Figura 3b) apresenta a banda D de ligação C-C em 1348 cm^{-1} referente as desordens das estruturas do grafite e a banda G em 1580 cm^{-1} referente a ligação C=C de carbono sp^2 .³³ A razão das intensidades das bandas D/G foi de 0,419 para os nanotubos puros. A Figura 3c mostra o espectro dos nanotubos impregnados com óxido de ferro. Neste espectro houve deslocamento das bandas D e G dos nanotubos de carbono para 1309 cm^{-1} e 1584 cm^{-1} , respectivamente, e aumento da razão D/G para 1,52. O deslocamento das bandas D e G de 39 cm^{-1} e 4 cm^{-1} , indica que ocorreu transferência de cargas da banda de condução do óxido de ferro para os orbitais 2p dos carbonos dos MWCNT por meio de ligações químicas.³⁴ O aumento da razão D/G ocorre devido às fortes interações entre o óxido de ferro e os MWCNT diminuindo os domínios das ligações sp^2 , podendo causar distorções nas estruturas dos nanotubos.³⁵ Os espectros das Figura 3d e 3e apresentam uma banda em 500 cm^{-1} devido à presença da QTR. Observa-se

para os MWCNTs um deslocamento da banda G para 1318 cm^{-1} e D para 1597 cm^{-1} (Figura 3d) sendo razão D/G de 1,17. O deslocamento da banda G em 9 cm^{-1} indica fortes interações hidrofóbicas π - π dos grupos $-\text{COCH}_3$ da QTR e carbonos sp^2 dos MWCNTs, sendo necessária maior energia para ocorrer as vibrações.³³

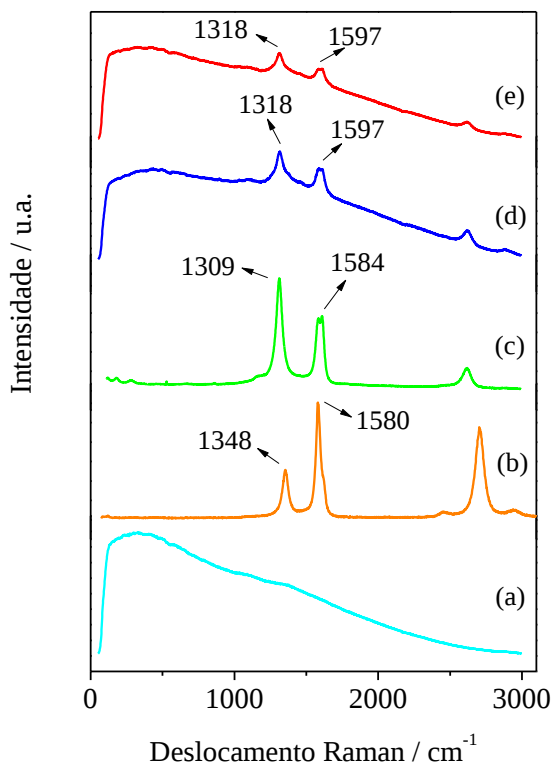


Figura 3. Espectro Raman: (a) QTR, (b) MWCNT, (c) MWCNT/Fe-10, (d) MWCNT/QTR-0,5, (e) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5.

O espectro de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 (Figura 3e) apresentam os mesmos deslocamentos das bandas D e G do MWCNT/QTR-0,5 e a razão D/G é de 1,22. O aumento na razão D/G do filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 é devido a ligação do óxido de ferro aos MWCNTs, promovendo maiores distorções na sua estrutura cristalina.³⁵ Os resultados mostram que houve uma forte interação do óxido de ferro e QTR com os MWCNT.

3.4. Análise textural, elementar e microscópica

A análise superficial do material por MEV é mostrada na Figura 4. As Figuras 4a e 4b mostram as imagens da quitosana e quitosana-reticulada, respectivamente. Observa-se

que a superfície da quitosana é mais rugosa, ao contrário da quitosana reticulada que apresenta uma superfície mais lisa, devido a reação de reticulação com glutaraldeído.³⁶ A reticulação permite o uso da quitosana em meios ácido e básicos, entretanto diminui a área superficial e a porosidade do material (Tabela 1).

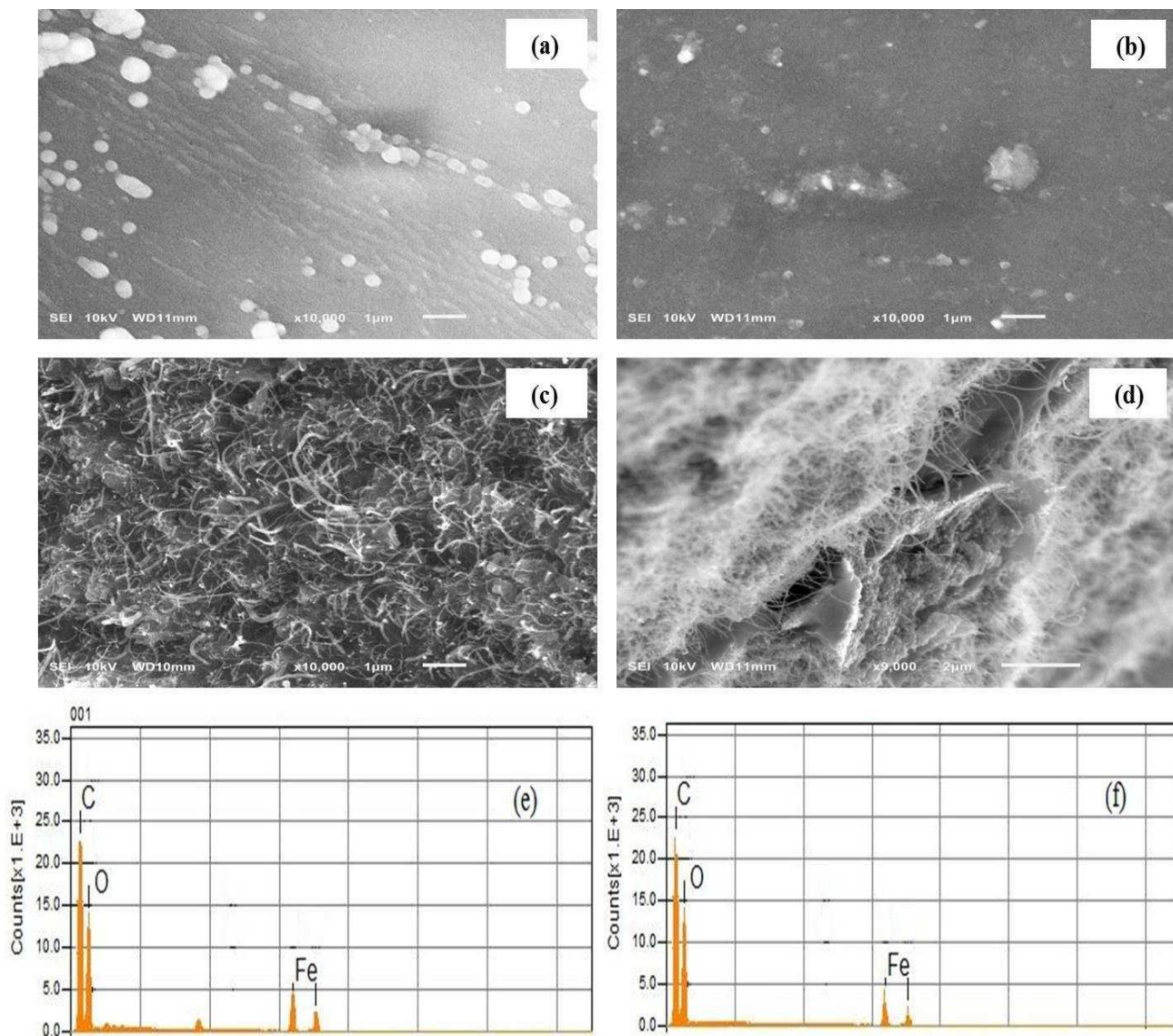


Figura 4. Imagens MEV: (a) QT, (b) QTR, (c) MWCNT/QTR-0,5, (d) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5; Espectro EDS: (e) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, (f) 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 (reutilizado).

Nas Figuras 4c e 4d pode-se observar pelas imagens dos filmes de MWCNT/QTR-0,5 e 0,5-QTR/MWCNT/Fe-10, a presença dos nanotubos dispersos na QTR. O óxido de ferro disperso no filme 0,5-QTR/MWCNT/Fe-10 (Figura 4d) promove uma alteração nas

características superficiais do material, aumentando a área superficial e porosidade (Tabela 1). A análise por EDS (Figura 4e-f) permitiu avaliar a presença dos componentes do filme 0,5-QTR/MWCNT/Fe-10, sendo que suas quantidades foram determinadas por ICP-MS. A quantidade de óxido de ferro determinada por ICP-MS foi próxima ao valor inicial utilizado no preparo do filme compósito (Tabela 1). Isto permite confirmar que todo o óxido de ferro empregado na síntese, permanece retido no MWCNT. Na Figura 4f, o padrão espectral é semelhante ao da Figura 4e, indicando que a composição do filme adsorvente se manteve estável após 10 ciclos de reuso consecutivos.

Tabela 1. Composição química inicial e final e análise textural dos filmes sintetizados

Adsorventes	Composição química		Análise textural	
	% m/m óxido de ferro		$^a S_{\text{BET}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
	Adicionado	obtido		
QT	--	--	34,10	0,011
QTR	--	--	25,20	0,0089
MWCNT/QTR	--	--	49,68	0,0172
5-Fe/MWCNT/QTR-0,5	5	4,6	51,84	0,0183
10-Fe/MWCNT/QTR-0,5	10	9,8	64,40	0,0231
15-Fe/MWCNT/QTR-0,5	15	14,7	68,10	0,0240
20-Fe/MWCNT/QTR-0,5	20	19,6	70,90	0,0247

^a S_{BET} : área superficial específica

3.5. Estudo de adsorção por diferentes materiais

A Figura 5 mostra a remoção de Cr(III) e Cr(VI) por diferentes filmes adsorventes. Observa-se na Figura 5a que a maior remoção de Cr(VI) foi obtida com o adsorvente 15-Fe/MWCNT/QTR-0,5 e para a remoção do Cr(III) praticamente não houve diferença entre MWCNT/QTR-1,0 e 15-Fe/MWCNT/QTR-1,0. A Figura 5a mostra que o MWCNT contribui para a adsorção tanto do Cr(III) como Cr(VI). A presença dos nanotubos no filme compósito aumenta a sua área superficial e a porosidade (Tabela 1), contribuindo para a adsorção do cromo. Além disso, o MWCNTs possuem grupos hidroxilas e carboxila na sua superfície que interagem com as espécies catiônicas de Cr(III).

O óxido de ferro no 15-Fe/MWCNT/QTR-1,0 (Figura 5a) contribui para a remoção de Cr(VI), pois em pH ($\text{pH} = 4,0$) menor do que o seu pH_{PCZ} ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,6$) a sua superfície,

devido a protonação, encontra-se carregada positivamente, interagindo com os oxianions de Cr(VI) .³⁷

Na Figura 5b variou-se a quantidade do 15-Fe/MWCNT de 0,125 a 1,0% (m/m), adicionados a QTR para obtenção dos filmes. Observa-se que, as quantidades de 0,5 e 1,0 % de MWCNT/Fe-15 tiveram a mesma eficiência na remoção do Cr(III) e Cr(VI) , respectivamente assim, o filme 15-Fe/MWCNT/QTR-0,5 foi fixado para o próximo estudo de adsorção.

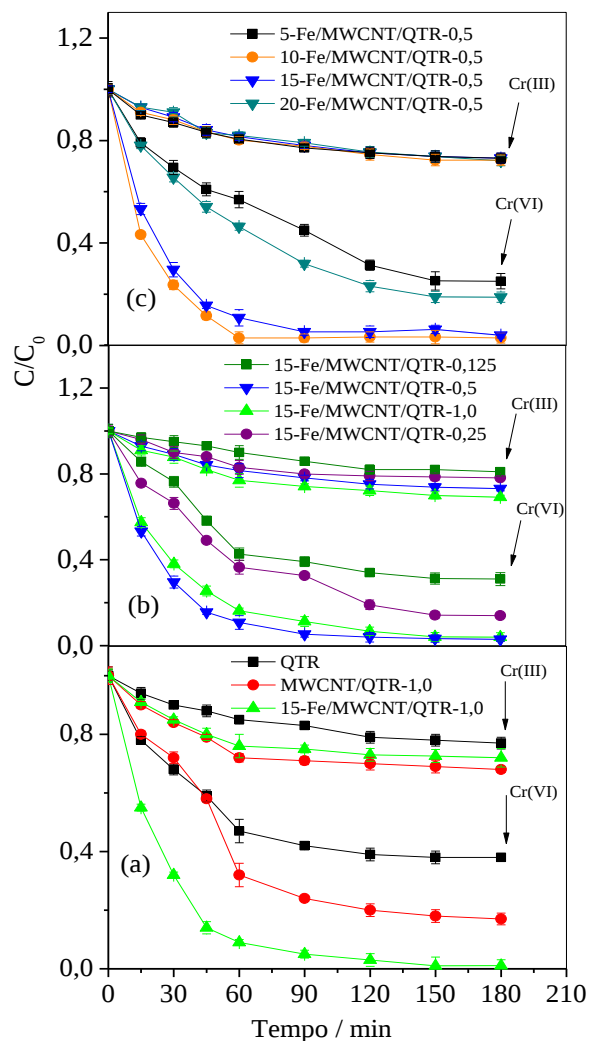


Figura 5. Adsorção de Cr(VI) e Cr(III) em função do tempo por vários adsorventes. Condições: pH 4,0, concentração inicial Cr(III) e Cr(VI) 100 mg L^{-1} , tempo de estudo 180 minutos.

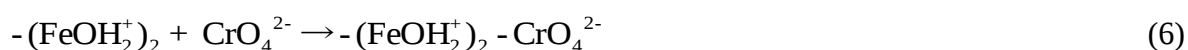
Na Figura 5c, os resultados indicam que a variação nas quantidades de óxido de ferro não afetou a remoção de Cr(III) . A interação do Cr(III) com o adsorvente se dá

através de grupos funcionais hidroxilas dos nanotubos de carbono não sendo dependente da presença de óxido de ferro. O aumento na quantidade de óxido de ferro até 10% proporcionou maior remoção de Cr(VI), além disso o filme pode ser separado da solução por aplicação de um campo magnético (Anexo A). Assim, o filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 foi utilizado nos estudos posteriores.

3.6. Efeito do pH

Na Figura 6a observa-se os resultados da adsorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 em função do pH das soluções aquosas. A adsorção do Cr(III) aumentou de 5 a 70% no intervalo de pH 2,0 a pH 8,0, e em seguida diminuiu para 52% no pH 10,0. A remoção de Cr(III) ocorre por adsorção no 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 até pH 5,0, sendo que acima deste pH inicia a precipitação do Cr(OH)_3 ocasionando uma remoção de 70% em pH 8,0 (Anexo A). Em $\text{pH} > 8,0$ inicia a solubilização do Cr(OH)_3 formando a espécie solúvel Cr(OH)_4^- , ocorrendo uma diminuição na remoção do Cr(III).³⁸ A remoção do Cr(VI) variou de 83% a 70% no intervalo de pH 2,0 a 10,0, respectivamente. A maior quantidade de Cr(VI) removida foi no intervalo de pH 4,0 a 5,0.

A quitosana tem um ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em pH 6,3, e 99% dos grupos aminos estão protonados em pH 4,3.^{39,40} A protonação dos grupos aminos da quitosana em $\text{pH} < 4,3$ contribui para que o filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 possua um $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,36$ (Figura 6b). Assim, o filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, apresenta-se sua superfície carregada positivamente devido aos grupos aminos da quitosana, o que favorece a interação com as espécies aniônicas HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formadas na solução entre o pH de 1,0 a 6,5 (equações 3, 4 e 5).^{41,42} Os ânions de Cr(VI), também podem interagir com as cargas positivas de grupos funcionais dos MWCNTs e hidroxilas protonadas da maghemita, que são formadas em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ contribuindo assim, para remoção de Cr(VI) da solução (equação 6).^{43,44}



Em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a predominância de cargas negativas (Figura 6b) faz diminuir a

interação das espécies $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} com a superfície do 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5. Entretanto, observa-se que não ocorreu uma queda acentuada na adsorção do Cr(VI) acima do pH_{PCZ} ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,36$), sendo a adsorção de 98% e 70% em pH 5,0 e 10,0, respectivamente. A eficiência da remoção é mantida acima pH_{PCZ} devido ao Cr(VI) ser complexado pelo Fe^{3+} do óxido de ferro.^{45,46} O óxido de ferro (maghemita) presente no 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 apresenta maior afinidade pelo CrO_4^{2-} que OH^- , assim o CrO_4^{2-} pode trocar com a OH^- ligadas à superfície da maghemita (equação 7).⁴³

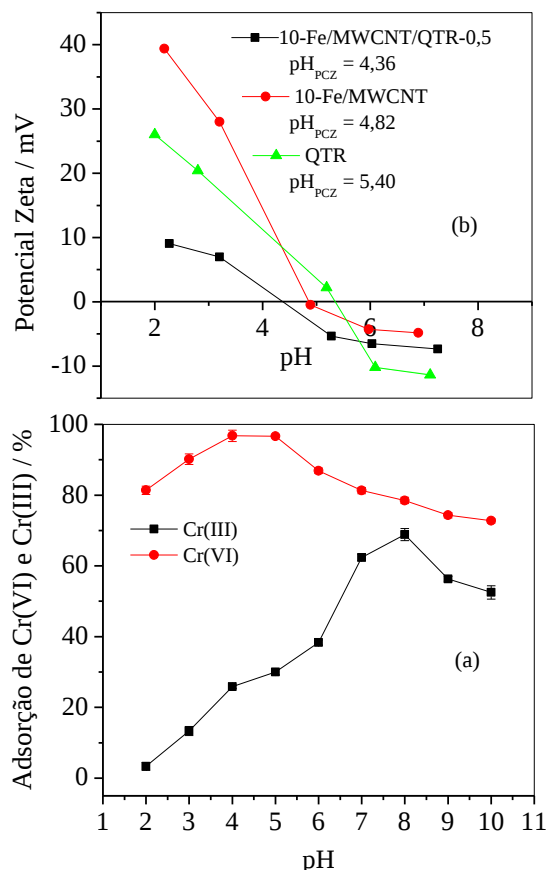


Figura 6. (a) Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) e Cr(III) pelo filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, Condições: Concentração inicial de Cr(III) e Cr(VI) 100 mg L^{-1} , dose $0,5 \text{ g L}^{-1}$, tempo 180 minutos, (b) Medidas de Potencial Zeta.

Neste caso, em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a troca iônica pode desempenhar um papel importante na adsorção de Cr(VI).



Assim, de forma a obter a melhor eficiência de remoção, os estudos posteriores de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 foram conduzidos em valores de pH 4,0.

3.7. Efeito da dose do adsorvente

A Figura 7 mostra que porcentagem de remoção de Cr(III) e Cr(VI) foi de 20% e 85% para a dose de $0,15 \text{ g L}^{-1}$, aumentando a partir da dose de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ para 26% e 99% e mantendo-se constante até a dose 1 g L^{-1} , respectivamente. O aumento na dose do adsorvente de $0,1$ a $0,3 \text{ g L}^{-1}$ ocasionou um aumento na eficiência de remoção, devido ao maior número de sítios disponíveis de adsorção. Dessa forma, $0,3 \text{ g L}^{-1}$ foi considerado o valor ótimo para os demais estudos de adsorção de Cr(III) e Cr(VI).

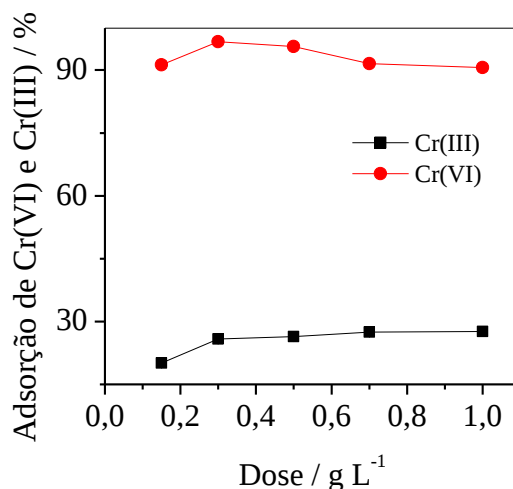


Figura 7. Efeito da dose do filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 na adsorção de Cr(VI) e Cr(III). Condições: pH 4,0, concentração inicial 100 mg L^{-1} , tempo de estudo 180 minutos.

3.8. Efeito do tempo de contato e da concentração inicial

A Figura 8 mostra a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção realizado com soluções contendo diferentes concentrações iniciais de Cr(III) e/ou Cr(VI). Observa-se pela Figura 8a que o equilíbrio de adsorção é atingido em 150 minutos para o Cr(III) e 60 minutos para o Cr(VI). O Cr(VI) apresenta uma cinética inicial bastante rápida, alcançando uma adsorção de 98% em 60 min. A elevada cinética de adsorção nos instantes iniciais deve-se ao maior número de sítios de adsorção disponíveis, sendo que no decorrer do tempo

ocorre ocupação gradual desses sítios tornando-se o processo mais lento.⁴⁴ As Figuras 8b à 8d mostram os resultados da adsorção em soluções contendo as misturas de Cr(III) e Cr(VI).

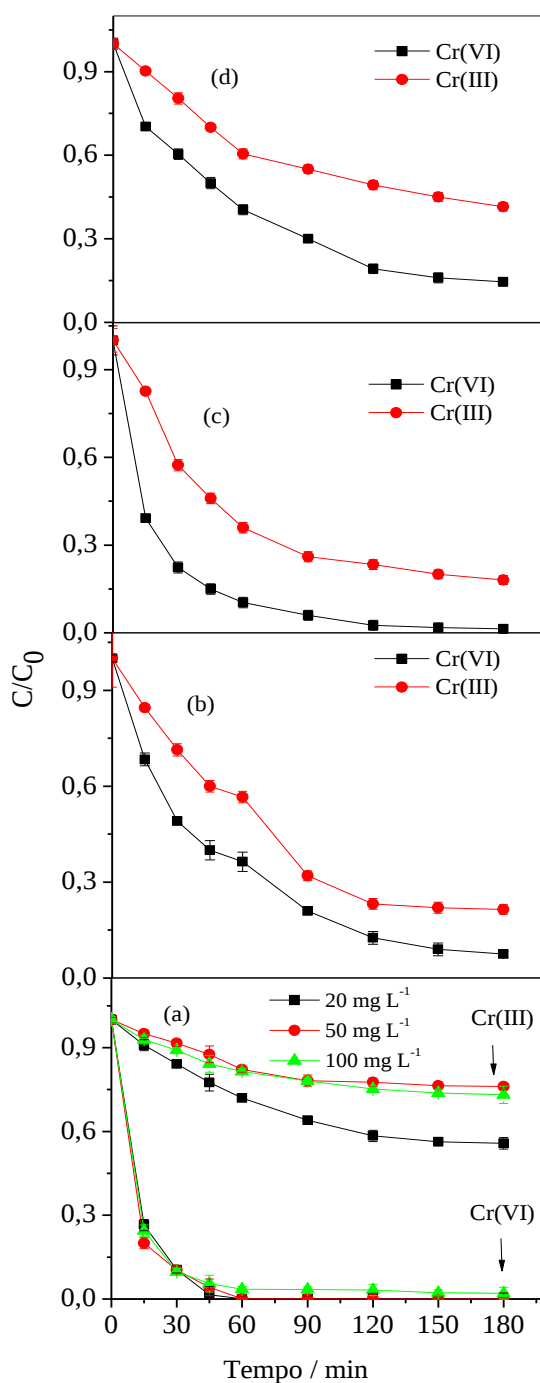


Figura 8. Adsorção em função do tempo de contato: (a) soluções individuais de 20, 50 e 100 mg L⁻¹ de Cr(III) e de Cr(VI), (b) mistura de 50 mg L⁻¹ de Cr(III) e de Cr(VI), (c) mistura de 100 mg L⁻¹ de Cr(III) e de Cr(VI) e (d) mistura de 10 mg L⁻¹ e de 100 mg L⁻¹ de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Condições: pH 4,0, tempo de estudo 180 minutos.

As soluções foram preparadas mantendo-se a proporção (mg L^{-1}) de Cr(III):Cr(VI) em 1:1 nas concentrações iniciais de 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} e 1:10 nas concentrações de 10 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} de Cr(III) e Cr(VI) , respectivamente. A proporção 1:10 foi escolhida neste estudo por se aproximar das concentrações de Cr(III) e Cr(VI) nos efluentes de galvanoplastia utilizados neste trabalho. Nas Figuras 8b-d observa-se que o filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 apresenta boa capacidade de remoção de Cr(III) e Cr(VI) em soluções contendo as duas espécies, sendo que a eficiência de remoção de Cr(III) aumenta na presença de Cr(VI) . Nas soluções individuais de Cr(III) à 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} , a remoção de Cr(III) é de 30 e 26%, respectivamente (Figura 8a). Nas soluções contendo Cr(III) na presença de 50 e 100 mg L^{-1} de Cr(VI) as remoções aumentaram para 80% e 60% em 180 minutos (Figura 8c e 8d). O aumento da adsorção do Cr(III) deve-se à co-adsorção no Cr(VI) previamente adsorvido no 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, conforme mostrado na Figura 9.



Figura 9. Proposta do mecanismo de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5.

A modificação dos MWCNTs pelo tratamento ácido introduz diferentes grupos funcionais em sua superfície, que são capazes de interagir com cátions metálicos em solução.⁴⁷ Assim, os íons Cr(III) podem-se ligar a grupos funcionais (tais como $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$) presentes na superfície dos MWCNTs por complexação ou troca iônica.^{7,48} Os íons Cr(III) além de interagir com os grupos funcionais dos MWCNTs (Figura 9), em soluções contendo Cr(VI) também podem sofrer co-adsorção sobre o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou CrO_4^{2-} previamente

adsorvido, por meio de ligações em ponte nos átomos de oxigênio dessas espécies. Além da ligação em ponte, ocorre a formação de *clusters* com dupla camada de íons Cr(III) ligados sobre os oxianions de Cr(VI) contidos na superfície do adsorvente.⁴⁹ Liu *et al.* 2013⁴⁹ quando investigaram a adsorção simultânea de Cr(III) e Cr(VI) por nanotubos de titanatos também obtiveram um aumento na remoção de Cr(III) na presença de Cr(VI).

Na Figura 9 observa-se que os oxianions de Cr(VI) podem ser adsorvidos através das interações com as nanopartículas de óxido de ferro e grupamentos aminos protonados da quitosana do filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5. As ligações com o ferro ocorrem pela formação de ligações covalentes entre o Cr(VI) e os oxigênios do óxido de ferro formando um quelato.⁵⁰ O Cr(VI) interage fortemente com grupos aminos protonados que são formados na quitosana abaixo do pH 6,3 sendo que esta interação pode gerar uma ligação com o nitrogênio dos grupos aminos.^{10,51}

3.9. Efeito de ânions interferentes

A eficiência de adsorção do Cr(III) e Cr(VI) pelo filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 foi avaliada na presença dos ânions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- e Cl^- , que são comumente encontrados em águas e efluentes.

A Figura 10 mostra os resultados da adsorção de Cr(III) ou Cr(VI) na presença dos ânions interferentes. A concentração de Cr(III) e Cr(VI) foi fixada em $1,92 \text{ mmol L}^{-1}$ (100 mg L^{-1}), onde variou-se as concentrações dos ânions em 1 mmol L^{-1} e 2 mmol L^{-1} . Nos experimentos de adsorção de Cr(III) (Figura 10a) não verificou-se interferência dos ânions na capacidade de remoção em concentração até 2 mmol L^{-1} . A Figura 10b mostra à medida que se aumenta a concentração dos ânions PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , e CO_3^{2-} , diminui a capacidade de adsorção do Cr(VI). Os ânions de maior carga apresentam maior atração eletrostática pelos sítios de adsorção com cargas positivas, ocasionando maior interferência na adsorção do Cr(VI).⁵² O SO_4^{2-} foi o ânion que apresentou a maior interferência para o Cr(VI), devido a sua capacidade de formar ligações cruzadas com os grupos aminos protonados da quitosana, o que diminui a quantidade de sítios de adsorção para o Cr(VI).¹²

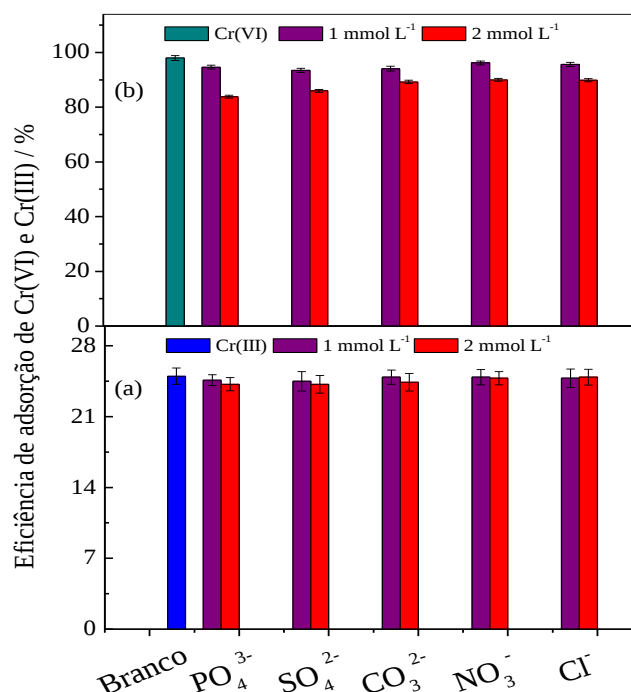


Figura 10. Efeito de ânions interferentes na adsorção de Cr(III) e Cr(VI): (a) soluções contendo Cr(III) 1 mmol L⁻¹ + ânions nas concentrações de 1,0, 2,0 mmol L⁻¹, (b) soluções contendo Cr(VI) 1 mmol L⁻¹ + ânions nas concentrações de 1,0, 2,0 mmol L⁻¹. pH = 4,0 e dose do adsorvente 0,3 g L⁻¹.

3.10. Cinética de adsorção

A adsorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo filme de 0,5-QTR/MWCNT/Fe-10 foi avaliada utilizando-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, conforme mostrado nas equações 8, 9 e 10, respectivamente.^{10,52,53}

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (9)$$

em que q_t e q_e (mg g⁻¹) são as quantidades de adsorvato por unidade de massa no tempo t e no equilíbrio respectivamente, K_1 (min⁻¹) é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem e K_2 é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

$$q_t = K_i t^{-0,5} + C \quad (10)$$

Em que K_i é a constante de difusão intra partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C é a constante de adsorção.

A Tabela 2 apresenta os resultados dos parâmetros cinéticos para os modelos estudados e no Anexo A estão os gráficos das regressões. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou o melhor ajuste para o Cr(III) e Cr(VI) com coeficiente de determinação $> 0,992$. Além disso, os valores de q_e teórico obtido pelo modelo são semelhantes aos valores experimentais. De acordo com os resultados, a adsorção de Cr(III) e Cr(VI) por 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 segue uma cinética de pseudo-segunda ordem. Isto indica que o fator limitante da velocidade da reação é a adsorção química, que se caracteriza pelo compartilhamento de elétrons entre as espécies de Cr(III) e Cr(VI) e o filme de 0,5-QTR/MWCNT/Fe-10.^{10,52} O modelo de difusão intrapartícula apresentou duas regiões lineares para os dados de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) indicando que a adsorção é influenciada por mais de um processo. A primeira porção linear representa a transferência de massa da solução para a superfície do 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5, sendo uma etapa mais rápida, a segunda porção indica a adsorção intrapartícula para o interior dos poros do adsorvente.⁵³

3.11. Isotermas e termodinâmica de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C e aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich para a determinação dos parâmetros termodinâmicos. Os modelos de Langmuir e Freundlich são descritos pelas equações 11 e 12 respectivamente.⁵⁴

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot q_{\max}}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

Em que, q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), $q_{\max}$ é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). K_f é a constante de Freundlich que é um parâmetro de afinidade e n é um indicativo da intensidade de adsorção.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para adsorção de Cr(VI) e Cr(III) em diferentes concentrações iniciais.

Cinética de adsorção de Cr(III)												
C ₀ mg L ⁻¹	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem				Difusão intrapartícula			
	k ₁ (min ⁻¹)	q _e calc (mg/g)	q _e exp. (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg min)	q _e calc (mg/g)	q _e exp. (mg/g)	R ²	K _i (mg/g min ^{1/2})	R ²	K _{ii} (mg/g min ^{1/2})	R ²
20	0,0246	42,30	29,5	0,981	0,0102	27,84	29,5	0,980	3,25	0,997	0,388	0,934
50	0,0310	66,07	39,83	0,971	0,0360	35,45	39,83	0,996	4,62	0,992	0,87	0,996
100	0,0314	83,18	44,83	0,890	0,99	50,39	44,83	0,998	4,563	0,978	1,428	0,948
Cinética de adsorção de Cr(VI)												
C ₀ mg L ⁻¹	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem				Difusão intrapartícula			
	k ₁ (min ⁻¹)	q _e calc (mg/g)	q _e exp. (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg min)	q _e calc (mg/g)	q _e exp. (mg/g)	R ²	K _i (mg/g min ^{1/2})	R ²	K _{ii} (mg/g min ^{1/2})	R ²
20	0,021	5,97	66,8	0,534	0,291	68,49	66,80	0,999	5,91	0,990	0,005	0,899
50	0,028	16,98	167,80	0,824	0,318	170,36	167,80	0,999	9,32	0,990	0,023	0,887
100	0,025	53,70	327,50	0,92	0,320	333,33	327,50	0,999	22,43	0,998	0,87	0,987

As características do processo de adsorção entre um adsorvato e um adsorvente podem ser expressas em termos de uma constante adimensional, ou fator de separação (R_L) definido pela equação 13:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (13)$$

Para valores de $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável, $R_L > 1$ adsorção não favorável, $R_L = 0$ adsorção irreversível e $R_L = 1$ adsorção linear.⁵⁵

A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros das isotermas para adsorção de Cr(III) e Cr(VI), os gráficos das isotermas são apresentados no anexo A. O modelo da isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste, com coeficientes de determinação $> 0,990$. O filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 apresenta uma alta capacidade de adsorção de Cr(VI) 449,3 mg g⁻¹ a 25 °C, aumentando com a temperatura até 477,3 mg g⁻¹ a 40 °C. O Cr(III) apresentou uma capacidade de adsorção que variou de 66,25 mg g⁻¹ a 25 °C até 73,30 mg g⁻¹ a 40 °C. Os resultados indicam que a adsorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 é um fenômeno de natureza endotérmica e os valores de R_L calculados mostram que a adsorção é favorável.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cr(VI) e Cr(III) no filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5. Condições: dose = 0,3 g L⁻¹, tempo = 180 minutos, pH = 4,0.

Parâmetros de adsorção de Cr(III)								
Temperatura °C	Modelo Langmuir				Modelo Freundlich			
	K_L (L mg ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R_L	R^2	n	1/n	K_f	R^2
25	0,040	66,25	0,20	0,99	1,98	0,51	5,84	0,98
30	0,053	70,97	0,16	0,99	2,16	0,46	8,16	0,93
35	0,063	72,78	0,13	0,99	2,31	0,43	9,96	0,86
40	0,067	73,30	0,12	0,98	2,30	0,44	10,02	0,90
Parâmetros de adsorção de Cr(VI)								
Temperatura °C	Modelo Langmuir				Modelo Freundlich			
	K_L (L mg ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R_L	R^2	n	1/n	K_f	R^2
25	0,052	449,30	0,040	0,99	2,39	0,42	59,17	0,94
30	0,053	462,50	0,039	0,98	2,35	0,43	60,00	0,88
35	0,061	467,10	0,035	0,99	2,38	0,42	66,60	0,92
40	0,064	477,30	0,034	0,99	2,35	0,43	66,76	0,94

Na Tabela 4 observa-se que o filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 quando comparado com outros materiais compósitos, apresenta um desempenho satisfatório.

Tabela 4. Adsorção de Cr(VI) e Cr(III) por vários adsorventes.

Adsorventes	Condições experimentais					Referências
	Dose (mg g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Espécies	Concentração (mg L ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	
M-MWCNT	0,5	20	Cr(VI)	11	14,28	3
DP-MWCNTs	1,33	30	Cr(VI)	100	55,55	56
AF-MCS	1	25	Cr(VI)	100	158,73	52
PPy-HNTs NC	1,5	25	Cr(VI)	100	149,25	57
Chitosan nanofibers	1	25	Cr(VI)	100	131,58	12
XAD7-DEHPA	4	25	Cr(III)	10	3,2	58
Peanut straw char	4	25	Cr(III)	77,99	18,20	59
Biosorbent	1	25	Cr(III)	100	12,97	60
Oats straw						
10-Fe/MWCNT/QTR-0,5	0,3	25	Cr(VI)	100	449,3	Este estudo
10-Fe/MWCNT/QTR-0,5	0,3	25	Cr(III)	100	66,25	Este estudo

A partir dos valores obtidos para constante K_L , através da aplicação do modelo de Langmuir foram determinados os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH^0), entropia (ΔS^0) e energia livre de Gibbs (ΔG^0) de adsorção. Estes parâmetros foram calculados seguindo a equação de van't Hoff (equações 14 e 15):⁵⁵

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (14)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S^0 \quad (15)$$

Em que R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) e T a temperatura absoluta (K). Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são calculados pela inclinação e o intercepto, respectivamente, plotando-se o gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$. Substituindo os valores de ΔH^0 e ΔS^0 na equação 10 foram calculados os valores da energia livre de Gibbs.

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos são mostrados na Tabela 5. A energia livre de Gibbs decresce com o aumento da temperatura, sendo negativa, indicando um

processo espontâneo de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5. Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são positivos sugerindo que o processo de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) é endotérmico e apresenta aumento da aleatoriedade na superfície do adsorvente após a adsorção.⁶¹

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) no filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5.

Espécies	Temperatura / K	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Cr(III)	298	-19,05	26,79	153,84
	303	-19,82		
	308	-20,60		
	313	-21,36		
Cr(VI)	298	-19,54	11,82	105,22
	303	-20,06		
	308	-20,59		
	313	-21,11		

3.12. Reutilização e aplicação em amostra de efluente

A dessorção de Cr(III) e Cr(VI) do adsorvente 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 foi avaliada com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 0,01 mol L⁻¹, 0,1 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹. A melhor solução dessorvedora foi de NaOH 0,1 mol L⁻¹, obtendo-se uma dessorção de 95% da massa de cromo adsorvida. O desempenho do filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 foi estudado em 10 ciclos de reutilização. A cada ciclo o adsorvente era submetido à dessorção e novamente empregado na adsorção de soluções de Cr(III) e Cr(VI) à 100 mg L⁻¹. A Figura 11a e b mostra os resultados da reutilização do adsorvente.

A Figura 11a mostra que a eficiência de adsorção de Cr(III) diminui gradualmente do primeiro ciclo com 26% de adsorção até o décimo ciclo com 14%. Na Figura 11b observa-se que a eficiência de adsorção de Cr(VI) mantém-se estável até o último ciclo de reuso do material, variando de 98% do primeiro ciclo à 93% no décimo ciclo. O filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 mostrou boa estabilidade durante os experimentos, entretanto a redução da eficiência no décimo ciclo de reuso para adsorção de Cr(III) não inviabiliza seu

emprego como efetivo material na remoção de cromo de efluentes de galvanoplastia, uma vez que a concentração de Cr(III) nestes efluentes é cerca de 10 vezes menor que a de Cr(VI).

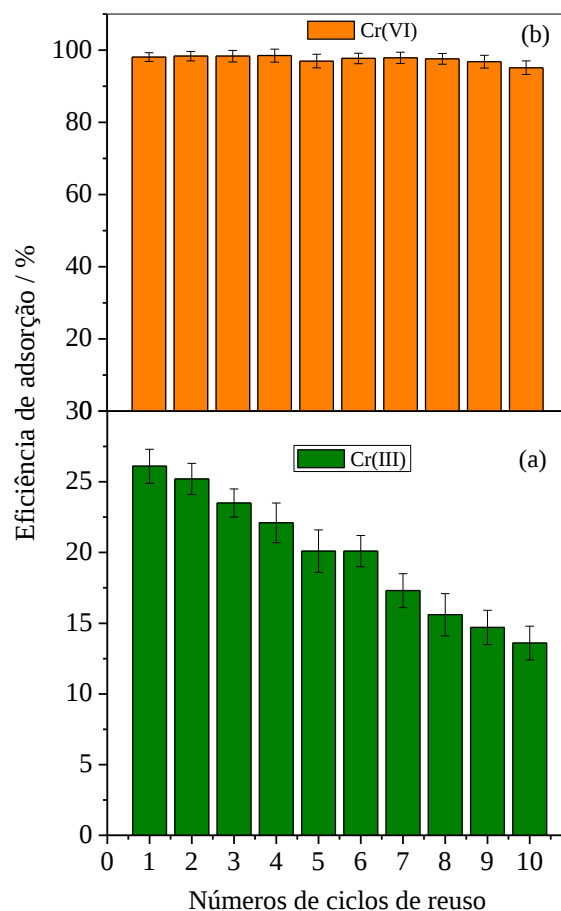


Figura 11. Avaliação da durabilidade do filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 na adsorção de (a) Cr(III) e (b) Cr(VI). Condições: dose do adsorvente $0,3 \text{ g L}^{-1}$, pH 4,0, período de cada ciclo 180 minutos, concentração inicial de Cr(III) e Cr(VI) 100 mg L^{-1} .

Após avaliar as condições ótimas de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) aplicou-se o filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 em uma amostra de efluente de galvanoplastia. O efluente foi diluído 234 vezes de modo que a concentração de cromo total ficasse próxima a 100 mg L^{-1} , valor utilizado em todos os estudos de adsorção. Os resultados da Tabela 6 mostram que o filme de 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 apresenta potencial para aplicação no tratamento de efluentes, houve a remoção de 99% de cromo total, 97% de cobre, 94,8% de zinco e 8,5% de níquel. Os cátions dos metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} são adsorvidos por interações

eletrostáticas com grupos funcionais hidroxila e carboxila presentes nos MWCNTs, conforme mostrado na Figura 10.⁶²

Tabela 6. Concentração total de metais no efluente de galvanoplastia não tratado, diluído e tratado após a diluição.

Metais	Concentração (mg L ⁻¹)		
	Efluente não tratado	Efluente não tratado diluído	Efluente diluído após tratamento
Cr total	23443,69	100,20	0,94
Cr(VI)	20482,70	87,53	0,38
Cr(III)	2960,99	12,65	0,56
Cu	13453,92	57,50	1,65
Ni	1962,46	8,39	7,68
Zn	1798,63	7,70	0,40

4. CONCLUSÃO

O filme adsorvente 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 foi eficiente na adsorção de Cr(VI) e Cr(III) de soluções aquosas e de efluente de galvanoplastia. A capacidade de adsorção máxima estimada pelo modelo de Langmuir foi de 449,30 mg g⁻¹ para o Cr(VI) e de 66,25 mg g⁻¹ para o Cr(III). A eficiência de adsorção foi de 98% para Cr(VI) e de 26% de Cr(III) após 60 minutos e 150 minutos, respectivamente, quando tratados separadamente e com soluções de concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Em soluções contendo a mistura de Cr(III) e Cr(VI) nas concentrações iniciais de 50 mg L⁻¹ ou 100 mg L⁻¹ a eficiência de remoção de Cr(III) foi de 80% e 60%, respectivamente. Assim, a eficiência na remoção de Cr(III) aumentou em soluções contendo o Cr(VI).

O filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 apresentou boa estabilidade após 10 ciclos de reuso tendo uma perda de eficiência de 13% e 3% para o Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. O filme se mostrou promissor aplicado em efluente real de galvanoplastia, sendo que houve uma remoção de 95,6% e 99,5% de Cr(III) e Cr(VI) e 97,1%, 8,5% e 94,5% de Cu, Ni e Zn, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bhatt, R., Sreedhar, B. & Padmaja, P. International Journal of Biological Macromolecules Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan – diethylenetriaminepentaacetic acid. *Int. J. Biol. Macromol.* **74**, 458–466 (2015).
2. Durano, D., Trochimczuk, A. W. & Beker, U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. *Chem. Eng. J.* **187**, 193–202 (2012).
3. Bayazit, S. & Kerkez, Ö. Chemical Engineering Research and Design Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.* **92**, 2725–2733 (2014).
4. Burks, T. *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Studies on the adsorption of chromium (VI) onto 3-Mercaptopropionic acid coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **425**, 36–43 (2014).
5. Toledo, T. V *et al.* Preparation and Evaluation of Magnetic Chitosan Particles Modified With Ethylenediamine And Fe(III) for The Removal Of Cr(VI) from Aqueous Solutions. *Quim. Nova* **37**, 1610–1617 (2014).
6. Razek, T. M. A. Biosorption of Chromium (VI) From Single Ion Solutions on Cotton Stalks and Rice Straw Wastes. *J. Appl. Chem.* **8**, 36–41 (2015).
7. Natale, F. Di, Erto, A., Lancia, A. & Musmarra, D. Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **281**, 47–55 (2015).
8. Gupta, V. K., Agarwal, S. & Saleh, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Res.* **45**, 2207–2212 (2011).
9. Zhang, L., Luo, H., Liu, P., Fang, W. & Geng, J. A novel modified graphene

- hr/>
- oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr(VI) in aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* **87**, 586–596 (2016).
10. Hu, X. *et al.* Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin : Isotherms , kinetics and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.* **185**, 306–314 (2011).
 11. Li, L. *et al.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin – chitosan. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **107**, 76–83 (2013).
 12. Li, L., Li, Y., Cao, L. & Yang, C. Enhanced chromium (VI) adsorption using nanosized chitosan fibers tailored by electrospinning. *Carbohydr. Polym.* **125**, 206–213 (2015).
 13. Sumio, L. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
 14. Jung, C. *et al.* Hexavalent chromium removal by various adsorbents : Powdered activated carbon , chitosan , and single/multi-walled carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.* **106**, 63–71 (2013).
 15. Li, Y. *et al.* Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, **41**, 2787–2792 (2003).
 16. Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L. & Yan, S. Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal. *Chem. Eng. J.* **234**, 256–265 (2013).
 17. Huang, Z., Wang, X. & Yang, D. Adsorption of Cr(VI) in wastewater using magnetic multi-wall carbon nanotubes. *Water Sci. Eng.* **8**, 226–232 (2015).
 18. Xiao, Y., Liang, H. & Wang, Z. $MnFe_2O_4$ /chitosan nanocomposites as a recyclable adsorbent for the removal of hexavalent chromium. *Mater. Res. Bull.* **48**, 3910–3915 (2013).
 19. Shariati, S., Faraji, M., Yamini, Y. & Asghar, A. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles modi

- modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions. *Desalination* **270**, 160–165 (2011).
20. Madrakian, T., Afkhami, A., Ahmadi, M. & Bagheri, H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **196**, 109–114 (2011).
 21. Toledo, T. V., Bellato, C. R., do Rosário, R. H. & Marques Neto, J. de O. Adsorção de Arsênio(V) pelo Compósito Magnético Hidrotalcita - Óxido de Ferro. *Quim. Nova* **34**, 561–567 (2011).
 22. Gui, M. M., Chai, S. P., Xu, B. Q. & Mohamed, A. R. Enhanced visible light responsive MWCNT/TiO₂ core-shell nanocomposites as the potential photocatalyst for reduction of CO₂ into methane. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **122**, 183–189 (2014).
 23. Vieira, R. S. *et al.* Chromium removal on chitosan-based sorbents - An EXAFS/XANES investigation of mechanism. *Mater. Chem. Phys.* **146**, 412–417 (2014).
 24. Zhang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R. & Zhang, X. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydr. Res.* **340**, 1914–1917 (2005).
 25. Gavalyan, V. B. Synthesis and characterization of new chitosan-based Schiff base compounds. *Carbohydr. Polym.* **145**, 37–47 (2016).
 26. Andrews, R., Jacques, D., Qian, D. & Dickey, E. C. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon*, **39**, 1681–1687 (2001).
 27. Quiñones, D. H., Rey, A., Álvarez, P. M., Beltrán, F. J. & Plucinski, P. K. Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 96–106 (2014).
 28. Delahaye, E. *et al.* ‘Nanocasting’: using SBA-15 silicas as hard templates to obtain

-
- ultrasmall monodispersed γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **110**, 26001–26011 (2006).
29. Donescu, D. *et al.* Superparamagnetic magnetite-divinylbenzene-maleic anhydride copolymer nanocomposites obtained by dispersion polymerization. *Eur. Polym. J.* **48**, 1709–1716 (2012).
30. Zhou, S., Han, X. & Liu, Y. SWASV performance toward heavy metal ions based on a high-activity and simple magnetic chitosan sensing nanomaterials. *J. Alloys Compd.* **684**, 1-7 (2016).
31. Zhou, Z., Lin, S., Yue, T. & Lee, T. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *J. Food Eng.* **126**, 133–141 (2014).
32. Zarate-Trivi, D. G. *et al.* The effect of CNT functionalization on electrical and relaxation phenomena in MWCNT/chitosan composites. *Mater. Chem. Phys. J.* **155**, 252–261 (2015).
33. Tang, C. *et al.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Wet-grinding assisted ultrasonic dispersion of pristine multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in chitosan solution. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **86**, 189–197 (2011).
34. Zhang, W., Stolojan, V., Silva, S. R. P. & Wei, C. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Raman, EELS and XPS studies of maghemite decorated multi-walled carbon nanotubes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **121**, 715–718 (2014).
35. Zhao, T. *et al.* Preparation and electrochemical property of Fe₃O₄/MWCNT nanocomposite. *Chem. Phys. Lett.* **653**, 202–206 (2016).
36. Igberase, E. & Osifo, P. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* **26**, 340–347 (2015).
-

-
37. Budiman, F. *et al.* Applied Surface Science Rapid nanosheets and nanowires formation by thermal oxidation of iron in water vapour and their applications as Cr(VI) adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* **380**, 172–177 (2016).
 38. Dos Santos Gonçalves, V. C., Andrade Salvado, A. de P. & Dragunski, D. C. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. *Quim. Nova* **35**, 1606–1611 (2012).
 39. De Marques Neto, J. O., Bellato, C. R., Milagres, J. L., Pessoa, K. D. & De Alvarenga, E. S. Preparation and evaluation of chitosan beads immobilized with iron(III) for the removal of As(III) and As(V) from water. *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, 121–132 (2013).
 40. Udaybaskar, P., Iyengar, L. & Rao, A. V. S. P. Hexavalent chromium interaction with chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 739–747 (1990).
 41. Zhao, D. *et al.* Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption of Cr(VI). *Appl. Surf. Sci.* **384**, 1–9 (2016).
 42. Li, Y. *et al.* Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water Res.* **43**, 3067–3075 (2009).
 43. Hu, J., Chen, G. and Lo, I. M. C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* **39**, 4528–4536 (2005).
 44. Dehghani, M. H. *et al.* Removal of noxious Cr(VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* **279**, 344–352 (2015).
 45. Chávez-Guajardo, A. E. *et al.* Efficient removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites. *Chem. Eng. J.* **281**, 826–836 (2015).
 46. Tang, L. *et al.* Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study. *Chem. Eng. J.* **239**, 114–122 (2014).
-

47. Ihsanullah *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes : Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol. J.* **157**, 141–161 (2016).
48. Hu, J., Chen, C., Zhu, X. & Wang, X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **162**, 1542–1550 (2009).
49. Liu, W., Chen, H., Borthwick, A. G. L., Han, Y. & Ni, J. Mutual promotion mechanism for adsorption of coexisting Cr(III) and Cr(VI) onto titanate nanotubes. *Chem. Eng. J.* **232**, 228–236 (2013).
50. Rajput, S., Pittman, C. U. & Mohan, D. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. *J. Colloid Interface Sci.* **468**, 334–346 (2016).
51. Avila, M. *et al.* Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* **245**, 201–209 (2014).
52. Song, W. *et al.* Bioresource Technology High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites. *Bioresour. Technol.* **190**, 550–557 (2015).
53. Yang, S. *et al.* Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Adsorption kinetics , isotherms and thermodynamics of Cr(III) on graphene oxide. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **457**, 100–106 (2014).
54. Chung, H. *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* **28**, 241–246 (2015).
55. Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B. & Bes, N. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic , isotherm and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* **286**, 612–623 (2015).
56. Kumar, R., Omaish, M. & Barakat, M. A. DBSA doped polyaniline/multi-walled

-
- carbon nanotubes composite for high efficiency removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* **228**, 748–755 (2013).
57. Ballav, N., Choi, H. J., Mishra, S. B. & Maity, A. Polypyrrole-coated halloysite nanotube clay nanocomposite: Synthesis, characterization and Cr(VI) adsorption behaviour. *Appl. Clay Sci.* **102**, 60–70 (2014).
 58. Ciopec, M. *et al.* Chemical Engineering Research and Design Adsorption studies of Cr(III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7 – Factorial. *Chem. Eng. Res. Des.* **90**, 1660–1670 (2012).
 59. Pan, J., Jiang, J. & Xu, R. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *J. Environ. Sci.* **25**, 1957–1965 (2013).
 60. Bernardo, G. R., Rene, R. J., Torre, A. & Catalina, M. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption – desorption studies, and mechanism. *J. Hazard. Mater.* **170**, 845–854 (2009).
 61. Gupta, A. & Balomajumder, C. Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 785–796 (2015).
 62. Ihsanullah *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* **157**, 141–161 (2016).

CAPÍTULO II

**ADSORÇÃO E REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) POR FILMES DE
ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBO DE CARBONO/TiO₂ DOPADO COM
PRATA/QUITOSANA RETICULADA****RESUMO**

Um novo catalisador com propriedades magnéticas Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/QTR, na forma de filme, foi preparado neste trabalho. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foram impregnados com dióxido de titânio dopado com prata (TiO₂-Ag) e óxido de ferro. O compósito formado (Fe/MWCNT/TiO₂-Ag) foi depositado sobre um suporte de quitosana formando um filme. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por ICP-MS, N₂ adsorção/dessorção, DRX, MEV, EDS, IV and UV-Vis ERD. Cromo hexavalente (Cr(VI)) em solução aquosa (30 mg L⁻¹) e efluente real de galvanoplastia foram utilizados para avaliar a eficiência de redução fotocatalítica sob luz UV-Vis (filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). O filme catalisador apresentou alta atividade fotocatalítica, reduzindo 98% de Cr(VI) e adsorvendo 63,56 mg g⁻¹ de Cr(III) fotogerado após 120 minutos. O filme catalisador é facilmente removido de soluções aquosas devido às suas propriedades magnéticas. O Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/QTR apresenta boa estabilidade, permanecendo com 93% de eficiência em até 4 ciclos consecutivos de reutilização.

Palavras-chave: luz visível, fotorredução, dióxido de titânio, separação magnética, Cr(VI)

1. INTRODUÇÃO

O cromo pode ser liberado para o ambiente por meio de resíduos de atividades antrópicas como a galvanoplastia, indústrias do couro e processos de pinturas.¹ Nos efluentes, o cromo apresenta-se em maior quantidade na forma hexavalente (Cr(VI)). O processo típico de tratamento de Cr(VI) em águas residuais é a redução ao cromo trivalente (Cr(III)) que é 100 vezes menos tóxico, seguido por precipitação como hidróxido em valores de pH 8-9.^{1,2} A principal limitação da redução química do Cr(VI) é a necessidade de controlar cuidadosamente as condições de reação, particularmente o pH, potencial de oxidação-redução e a dosagem de produtos químicos garantindo concentrações aceitáveis no efluente para descarte.² Diante das desvantagens dos métodos tradicionais para redução de Cr(VI), têm aumentado nos últimos anos pesquisas por processos de redução alternativos.

A fotocatalise heterogênea destaca-se como alternativa promissora para redução de Cr(VI), sendo o método mais frequentemente estudado.³ Os materiais comumente utilizados em fotocatalise heterogênea são os semicondutores TiO_2 , SiO_2 e ZnO . O TiO_2 merece destaque devido a sua elevada estabilidade e baixo custo podendo ser utilizado na forma de suspensão ou suportado em materiais.⁴ Um problema relatado para o TiO_2 é a recombinação eletrônica e seu alto valor de band-gap 3,2 eV, o que inviabiliza a sua utilização sob luz visível.⁵ Alguns estudos mostram que a dopagem do TiO_2 com metais de transição e metais nobres favorecem a transferência de carga evitando os processos de recombinação e aumentando o desempenho fotocatalítico.⁶ Entre os metais utilizados como dopantes, a prata é a melhor opção, pois apresenta uma função de trabalho de 4,3 eV, menor que do Au (4,8 eV) e da Pt (5,3 eV).^{7,8} Além da dopagem do TiO_2 , o uso das nanopartículas desse semicondutor suportadas em materiais poliméricos ou carbonáceos melhora sua separação da solução e permite a reutilização.

Na literatura são reportados vários trabalhos de redução fotocatalítica de Cr(VI) com TiO_2 impregnado em materiais poliméricos, nanotubos de carbono e óxido de grafeno.⁹⁻¹¹ A imobilização do TiO_2 para o uso em processos redução fotocatalítica, permite aumentar a habilidade de adsorção do catalisador, dando origem a processos eficientes de adsorção-fotorredução para remoção de cromo de soluções. A quitosana, como suporte, destaca-se por apresentar uma excelente capacidade de adsorção de íons metálicos devido à presença de grupos amino e hidroxila em sua matriz polimérica.¹¹

Materiais baseados em quitosana apresentam a possibilidade de serem fabricados em diferentes formas, como esferas, nanofibras e filmes.¹²⁻¹⁴

Os nanotubos de carbono também podem ser utilizados no preparo de catalisadores baseados em TiO_2 . A alta capacidade de armazenamento de cargas elétricas dos nanotubos de carbono facilita o recebimento dos elétrons fotogerados da banda de condução do TiO_2 evitando a recombinação eletrônica.¹⁵ Os nanotubos de carbono podem ser modificados por tratamento com ácidos minerais, causando a oxidação de sua estrutura. Este processo promove a formação de grupos funcionais hidroxila e carboxila que são responsáveis pela interação com os íons Cr(III) produzidos na fotorredução do Cr(VI) .¹⁶ Uma forma de melhorar a eficiência de catalisadores baseados em TiO_2 e nanotubos de carbono é a impregnação de óxido de ferro na sua superfície. O óxido ferro possui a capacidade de aprisionar os elétrons fotogerados e lacunas do TiO_2 mantendo a separação de cargas.¹⁷ Sendo que o elétrons fotogerados e aprisionados pelo óxido de ferro serão utilizados para reduzir os íons Cr(VI) .

Na literatura, para melhor do nosso conhecimento, não é reportado filmes de quitosana com dióxido de titânio dopado com prata e impregnado em nanotubos de carbono e óxido de ferro para redução fotocatalítica de Cr(VI) . Portanto, neste trabalho foi preparado um fotocatalisador na forma de filme $\text{Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag/QTR}$ aplicado para redução fotocatalítica de Cr(VI) em soluções aquosas e efluentes reais de galvanoplastia. O efeito entre os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, óxido de ferro e prata no aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 foi avaliado com luz UV-Vis (filtro de corte $\lambda > 300 \text{ nm}$). Foram realizados estudos detalhados das condições de reação de redução de Cr(VI) como pH, dose do catalisador, concentração inicial de Cr(VI) , efeito de íons interferentes e estabilidade do catalisador em 10 ciclos de reutilização. A capacidade de adsorção máxima de Cr(III) formado na redução fotocatalítica foi determinada por isotermas de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram obtidos do laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Os nanotubos apresentaram pureza maior que 93%, diâmetro externo entre 10 e 50 nm e comprimento estimado entre 5 e 30 μm . Os reagentes comerciais $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ foram comprados da Merck e nitrato de prata, etilenoglicol, álcool isopropílico, quitosana de baixo peso molecular obtidos da Sigma Aldrich. Ácido acético glacial e hidróxido de sódio comprado da Vetec. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água desionizada produzida pelo sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, USA).

2.2. Métodos

2.2.1. Preparo do óxido de ferro

O óxido de ferro utilizado neste experimento foi preparado de acordo com o método descrito por Toledo *et al.*¹⁸ Uma solução contendo 1,6 litros de água, 2,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi aquecida a 70 °C. Em seguida, foram adicionados 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ para ocorrer a precipitação do óxido de ferro. O sólido obtido foi lavado com água até pH igual a 7,0 em seguida, seco a 70 °C por 18 horas.

2.2.2. Preparo do compósito Fe/MWCNT/TiO₂-Ag

Na superfície do TiO₂ foram depositadas diferentes quantidades de prata formando o produto TiO₂-Ag-X, onde os valores de X designam o conteúdo de prata. Para os materiais preparados, os valores de X são 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 % m/m. A deposição de prata foi realizada de acordo com o método fotodeposição (equação 1) com base na redução de AgNO₃ na presença de ácido oxálico e TiO₂ onde os íons Ag⁺ são convertidos em nanopartículas de prata (Ag NPs).¹⁹



Uma solução aquosa de AgNO_3 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e ácido oxálico ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com 1 g de TiO_2 foi agitada durante 30 min. O pH foi ajustado para 6,8-7,0 com adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. A suspensão foi irradiada com luz UV-Vis a partir de uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W sem bulbo protetor, inserida em um cilindro de vidro (filtro de corte para $\lambda > 300 \text{ nm}$) durante 60 min. Após a irradiação, a solução contendo $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ foi deixada em repouso durante 6 horas. O sólido foi separado por filtração, e seco em estufa durante 120 min a 100°C .

As amostras contendo 20 mg de $\text{TiO}_2\text{-Ag-X}$, preparadas com diferentes quantidades de Ag, foram dispersadas em 100 mL de água e mantida sob agitação durante 20 minutos. Em seguida, foram adicionadas à suspensão 10 mg de MWCNT e a agitação permaneceu durante 30 minutos. O álcool isopropílico foi adicionado na quantidade de 50 mL por 30 mg de MWCNT, seguido de agitação por mais 30 minutos. Em seguida, etileno glicol foi disperso na mistura na quantidade de 15 mL por 30 mg de MWCNT.^{20,21} A suspensão resultante permaneceu sob agitação durante 6 horas, sendo filtrada, lavada com água destilada e o sólido obtido (MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-X}$) foi seco em estufa a 70°C .

A quantidade de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ no catalisador foi estudada através da variação das proporções de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ por grama de MWCNT. A proporção em massa de MWCNT: $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ foi estudada em 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4, e a % (m/m) de Ag foi mantida fixa em 15%. Os catalisadores obtidos foram nomeados como Y-MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, onde Y = 11, 12, 13 e 14, de acordo com a relação em massa MWCNT: $\text{TiO}_2\text{-Ag}$. O catalisador, Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ foi obtido por adição de 1 g de 12-MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-15}$ a 500 mL de água. A esta suspensão diferentes quantidades de óxido de ferro foram adicionados, resultando no compósito Z-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, onde Z = 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 % (m/m) de óxido de ferro. A suspensão foi mantida sob agitação durante 2 horas, posteriormente foi filtrada e seca em estufa a 70°C .

2.2.3. Preparo dos filmes Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag/QTR}$ e MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag/QTR}$

Os filmes dos catalisadores foram preparados em placas de petri de 10 cm de diâmetro submetidas à um procedimento de silanização, com óleo de silicone em estufa a 180°C por 3 horas. Em seguida, as placas foram lavadas para retirada do excesso de óleo e

reservadas para as etapas seguintes. Foram dissolvidos 2 g de quitosana em 50 mL de ácido acético 5% (m/v) permanecendo sob agitação por 24 horas até formar uma emulsão. À 20 mL desta emulsão foram adicionadas quantidades dos compósitos Fe/MWCNT/TiO₂-Ag e MWCNT/TiO₂-Ag variando de 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0% (m/v), permanecendo sob agitação por 60 minutos. A mistura foi vertida sobre as placas de petri e colocada em estufa a 60 °C até secagem do solvente. Os filmes foram imersos em NaOH 1 M a 25 °C por 24 horas e em seguida lavados com água. No passo seguinte, os filmes foram imersos em uma solução de glutaraldeído 2,5% (m/m) por 120 minutos para reação de reticulação. Em última etapa, os filmes foram colocados sob agitação em uma solução de HNO₃ 10% (v/v) durante 30 minutos, lavados com água Milli-Q e nomeados como MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-W e Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-W, onde W = 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 % (m/m) dos compósitos MWCNT/TiO₂-Ag-15 e 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15.

2.2.4. Caracterização dos filmes

A determinação da composição química final dos catalisadores foi feita pela mistura de 0,100 g de Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 com 3 mL de HNO₃ (65%), 4 mL de H₂SO₄ (96%), 4 mL de HCl (37%) e 1 mL de HF (40%), seguido por digestão em um forno de microondas industrial (Milestone ETHOS) por aquecimento a 230 °C durante 15 minutos e mantendo esta temperatura durante 20 minutos a 1.200 watts. As amostras digeridas foram diluídas e as concentrações dos metais foram determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo Perkin-Elmer Nexion 300D. As propriedades texturais das amostras foram analisadas por isotermas de adsorção-dessorção de N₂ usando analisador de área superficial e volume de poro (NOVA 2200E Instruments Cromo Quanta, Boynton Beach, FL, EUA). Antes da medição, as amostras foram desgaseificadas a 110 °C durante 4 h. A área superficial foi estimada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A difração de raios X (DRX) foi medida por uma varredura teta-2teta utilizando um difratômetro Bruker modelo D8 Discover utilizando radiação Cu-K α (λ = 0,1541 nm), com uma variação angular 2 θ de 5-80° e taxa de varredura de 0,05° s⁻¹. Uma base de arquivos de dados de difração de pó (PDF) (JCPDS, International Centre for Diffraction Data) foi utilizado para identificar as fases cristalinas. Os parâmetros de rede d(hkl) dos compósitos foram calculados de acordo

com a equação de Bragg: $\lambda = 2d \sin\theta$, onde λ é o comprimento de onda de raios X ($\lambda = 0,1541$ nm) e θ é o ângulo de difração.²²

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando um microscópio JEOL JSM-6010 / LA. O equipamento MEV foi equipado com um sistema de espectrometria de energia dispersiva (EDS) para a análise da composição química da amostra.

Os dados de espectroscopia de infravermelho (IV) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian 660-IR equipado com um acessório de reflectância atenuada Pike GladiATR na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros de reflectância difusa (ERD) foram adquiridos em um espectrofotômetro duplo feixe GBC 20 modelo Cintra, na região de 350-700 nm. O carbonato de cálcio foi usado como um padrão não-absorvente.

A fim de detectar a presença de TiO_2 e óxido de ferro nos catalisadores, foram feitas análises por espectroscopia Raman, utilizando um espectrômetro Raman Renishaw Invia equipado com um laser de argônio (514,5 nm) com uma lente objetiva de 50x ($\text{NA} = 0,75$ correspondente a um spot de cerca de 1 μm de diâmetro) e resolução espectral de 1 cm^{-1} . O potencial zeta dos catalisadores foi medido utilizando o instrumento Zetasizer Nano ZS a valores de pH de 2 a 8.

2.2.5. Redução fotocatalítica de Cr(VI)

A atividade fotocatalítica dos filmes de Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag/QTR foi avaliada pela redução fotocatalítica de uma solução de Cr(VI) em um fotorreator anular (Anexo B). Este fotorreator consiste de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor colocado dentro de um tubo de vidro (30,0 cm de comprimento, 5,0 cm de diâmetro, filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). A lâmpada foi colocada dentro de um cilindro de vidro medindo aproximadamente 10 cm de diâmetro, com a capacidade de 600 mL, no qual foi adicionado 300 mL de uma solução de Cr(VI) 30 mg L^{-1} . O cilindro de vidro contendo a amostra foi imerso em um tubo com um sistema de recirculação de água mantendo a temperatura a 30 ± 2 °C.

O efeito da concentração inicial foi avaliado com soluções aquosas de Cr(VI) nas concentrações de 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} e 200 mg L^{-1} preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} . Em cada experimento foram

adicionados no fotorreator 300 mL de solução de Cr(VI) e a cada intervalo de tempo eram retirados 3 mL de amostra. A concentração de Cromo total foi determinada por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e o Cr(VI) por espectrofotometria UV-Vis. A solução de Cr(VI) e os filmes dos catalisadores foram agitados durante 15 minutos no escuro para estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção e depois irradiada com luz UV-Vis ($\lambda > 300$ nm) durante 180 minutos. O efeito do pH foi avaliado entre os valores de 2 a 10 e a dose de filme do catalisador foi avaliada com 0,5, 1,0, 2,0 e 3 g L⁻¹. A eficiência de remoção de Cr(VI) foi calculada pela equação 2.

$$\% E = \frac{C_0^{VI} - C_e^{VI}}{C_0^{VI}} \times 100 \quad (2)$$

Em que, C_0^{VI} (mg L⁻¹) é a concentração inicial e C_e^{VI} (mg L⁻¹) é a concentração no equilíbrio de Cr(VI).

As isotermas de adsorção do Cr(III) gerado na fotorredução de Cr(VI) foram estudadas em uma faixa de concentração inicial de Cr(VI) de 6 mg L⁻¹ a 200 mg L⁻¹. Alíquotas eram retiradas em diferentes períodos de tempo (0 à 180 minutos). A concentração de Cr(III) no equilíbrio (C_e) foi determinada pela diferença entre o cromo total medido por (ICP-MS) e o Cr(VI) medido por espectrofotometria utilizando difenilcarbazida como reagente colorimétrico. Neste procedimento, um determinado volume de amostra foi adicionado em um balão volumétrico de 25 mL de modo que a concentração de Cr(VI) não ultrapasse 2 mg L⁻¹ (intervalo da curva analítica), em seguida foi adicionado 1 mL de uma solução de difenilcarbazida 0,5% (m/v) em acetona e 0,5 mL de uma solução aquosa de H₂SO₄ 6 mol L⁻¹. A solução resultante teve seu volume completado, homogeneizada e deixada em repouso por 10 minutos, na sequência foi medida a concentração de Cr(VI) em comprimento de onda de 540 nm. A quantidade de Cr(III) adsorvida foi determinada após dessorção com solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Na dessorção, 300 mg do catalisador foi colocado em contato com 30 mL de HNO₃, e mantido sob agitação por 240 minutos. Em seguida, o Cr(III) foi determinado por diferença entre o cromo total e Cr(VI). O Cr(III) adsorvido (q_e = mg g⁻¹) foi calculado pela equação 3:

$$q_e = \frac{(C_{des}^{III} \times 0,03)}{m} \quad (3)$$

Onde q_e é capacidade de adsorção (mg g⁻¹), C_{des}^{III} (mg L⁻¹) é a concentração de Cr(III) determinada em 30 mL de dessorvente, m é a massa do catalisador utilizado no fotorreator.

O efeito de íons interferentes foi avaliado preparando soluções contendo Cr(VI) à 30 mg L⁻¹ (0,58 mmol L⁻¹) e os ânions PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ e NO₃⁻ na concentração de 1 mmol L⁻¹.

A estabilidade do filme catalisador Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/QTR foi determinada por 10 ciclos de reutilização, utilizando soluções dessorvedoras de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e ácido cítrico 1 mol L⁻¹. O catalisador foi submetido a etapa de fotorredução-adsorção e em seguida à dessorção até completar-se os 10 ciclos de reutilização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Difração de raios X

A Figura 1 mostra os difratogramas obtidos para os catalisadores e seus constituintes. O pico característico da quitosana com distância interplanar (d) e ordem de magnitude hkl em $4,47 \text{ \AA}$ $d(110)$ (Figura 1a) aparece em $19,8^\circ$, este pico representa a estrutura amorfa do polímero.²³ O pico correspondente aos nanotubos de carbono (Figura 1b) aparece em $26,10^\circ$ com distância interplanar (d) e ordem de magnitude hkl $3,41 \text{ \AA}$ $d(002)$.²⁴

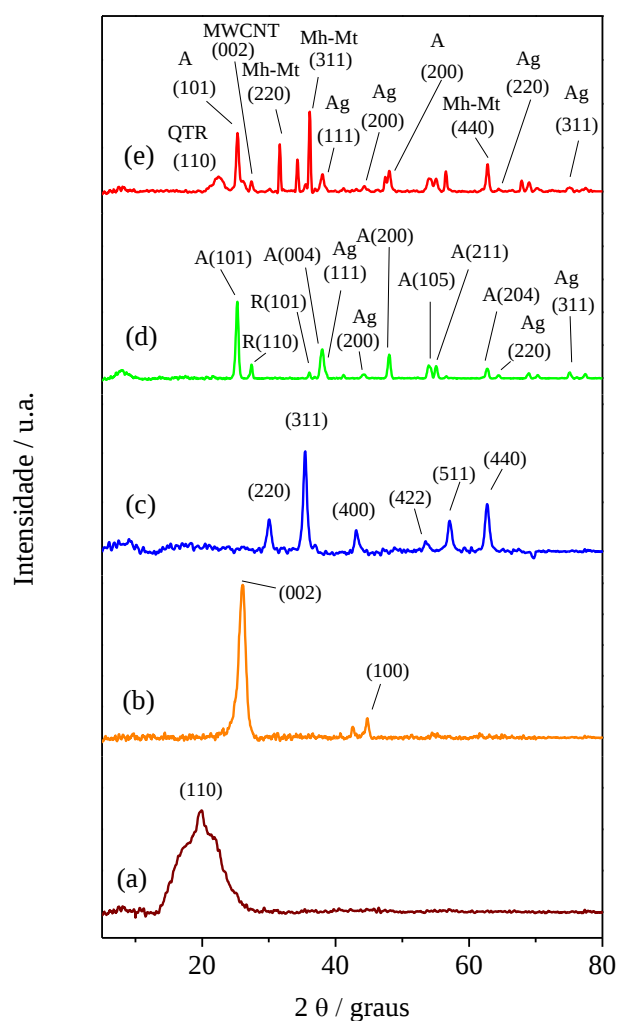


Figura 1. Padrões de difração de raios X: (a) QTR, (b) nanotubos de carbono, (c) óxido de ferro [fases Mh-Mt maghemita e magnetita], (d) $\text{TiO}_2\text{-Ag-15}$ [fases (A) anatásio e (R) rutilo do TiO_2], (e) 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-15/QTR-1,0}$.

Em relação ao difratograma do óxido de ferro (Figura 1c) observam-se picos característicos deste composto em 2,961 Å d(220), 2,538 Å d(311), 2,094 Å d(400), 1,710 Å d(422), 1,610 Å d(511), 1,482 Å d(440) correspondentes a uma mistura de magnetita (Fe_3O_4), e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).²⁵⁻²⁷ O padrão de difração de raios X do $\text{TiO}_2\text{-Ag-15}$ (Figura 1d) apresenta picos característicos das fases anatásio (A) e rutilo (R) do TiO_2 e de prata metálica (Ag^0) de 44,40°, 64,44°, e 77,40° referentes às distâncias interplanares e ordem hkl 2,039 Å d(2 0 0), 1,445 Å d(2 2 0) e 1,232 Å d(3 1 1). Entretanto o pico principal que revela a estrutura cristalina da prata aparece em 38,20° referente a 2,354 Å d(1 1 1) o qual é superposto pelo pico 37,80° em 2,379 Å d(0 0 4) da fase anatásio do TiO_2 .²⁸ Nos difratogramas da Figura 1e observam-se todos os picos referentes a quitosana, nanotubos de carbono e óxido de ferro e $\text{TiO}_2\text{-Ag-15}$ indicando que as estruturas dos precursores não foram destruídas durante os tratamentos para síntese do catalisador 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-15/QTR-1,0}$.

3.2. Espectroscopia no infravermelho

A Figura 2 mostra os resultados dos espectros de infravermelho. Na Figura 2a observam-se bandas características da quitosana com estiramento vibracional de 3400 à 3600 cm^{-1} de N-H e O-H respectivamente.²⁹ Em 2930 e 2860 cm^{-1} aparecem bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação $-\text{CH}_2$.³⁰ A banda em 1640 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C=O de amida primária e em 1570 cm^{-1} estiramento de NH_2 de grupos amida.³¹ Na região de 1390 cm^{-1} aparece banda de vibração angular da ligação C-N de amina.²⁹ As bandas em 1080 e 1040 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações C-O e C-N de amina primária, respectivamente.^{30,31} Os espectros das Figura 2b e 2f apresentam diferenças, principalmente nas regiões entre 1350 e 1670 cm^{-1} , se comparado à Figura 2a. Na Figura 2b não se observa a banda em 1040 cm^{-1} de amina primária, entretanto observa-se a presença da banda em 1660 cm^{-1} devido a ligação C=N de imina formada durante o processo de reticulação.³² A Figura 2c mostra grupos funcionais formados nos nanotubos de carbono pela oxidação. A presença de bandas em 1100 cm^{-1} referente a estiramento da ligação C-O, em 1650 cm^{-1} do estiramento C=O de grupos carbonil ou carboxil e em 3400 cm^{-1} devido a estiramento de grupos hidroxilas.³³ A Figura 2d mostra o espectro das nanopartículas de TiO_2 . Observa-se uma banda intensa na região de baixa frequência, 400-

800 cm^{-1} , à qual está associada com o modo de vibração da ligação Ti-O das estruturas do TiO_2 .

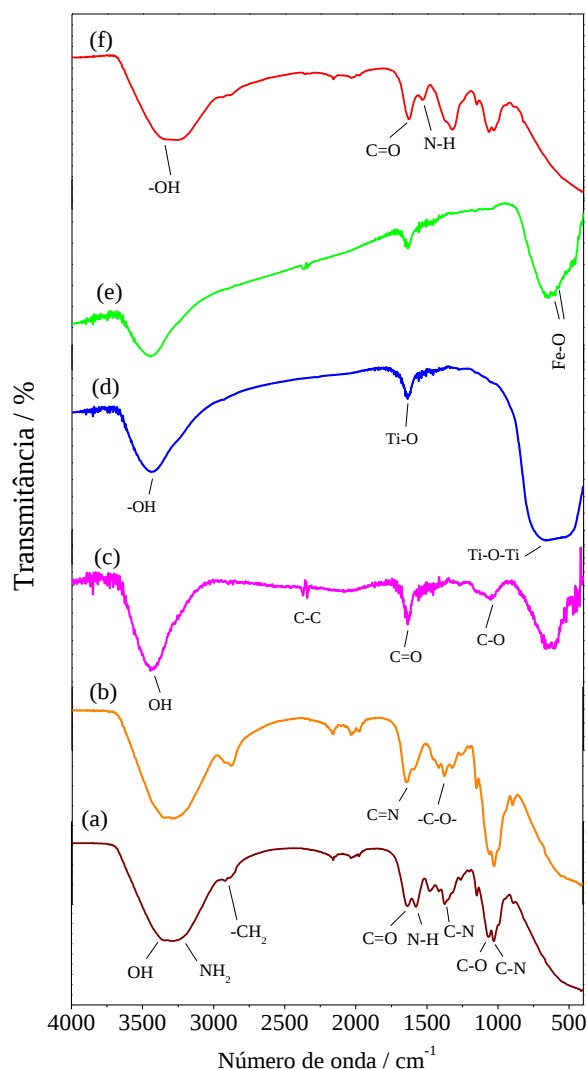


Figura 2. Espectro de infravermelho: (a) QT, (b) QTR, (c) MWCNT, (d) $\text{TiO}_2\text{-Ag-15}$, (e) $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-15}$, (f) $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-15/QTR-1,0}$.

Na Figura 2e o espectro do compósito $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-15}$ apresenta características similares das Figuras 2c-d, entretanto em 572 cm^{-1} e 628 cm^{-1} ocorre a presença de estiramentos das ligações Fe-O do óxido de ferro.³⁴ O espectro da Figura 2f apresenta ausência da banda de estiramento N-H de amina primária em 1570 cm^{-1} , isto indica que houve ligação entre o nitrogênio dos grupos aminos da QTR com átomos de carbono de grupos funcionais dos MWCNT-CO- .³⁵ Após o revestimento dos nanotubos

com a quitosana, observa-se o deslocamento da banda de C=O de amida para menor frequência passando de 1650 para 1640 cm^{-1} . Isto ocorre devido as interações hidrofóbicas entre $-\text{COCH}_3$ e a superfície dos nanotubos.³⁶

Na Figura. 2f observa-se também a diminuição da intensidade do estiramento da banda de $-\text{OH}$, sugerindo que os grupos hidroxilas livres estão em menor quantidade, provavelmente pelo aumento do numero de ligações de hidrogênio pela interação MWCNT/Fe e $\text{TiO}_2\text{-Ag}$.³⁵

3.3. Espectroscopia Raman

O espectro Raman dos nanotubos de carbono (Figura 3a) mostra duas bandas características. A banda G localizada em 1584 cm^{-1} correspondendo a hibridação sp^2 das ligações das folhas de grafite cristalinas, e a banda D em 1354 cm^{-1} correspondem aos defeitos das ligações formadas por hibridização sp^3 nas estruturas pentagonal e heptagonal dos nanotubos de carbono.³⁷

O espectro do óxido de ferro (Figura 3b) apresenta bandas em regiões de baixa frequência de 120 cm^{-1} a 247 cm^{-1} referentes à hematita e uma banda larga em 690 cm^{-1} que representa a sobreposição das bandas da magnetita em 670 cm^{-1} e maghemita em 720 cm^{-1} .³⁸

Os espectro do $\text{TiO}_2\text{-Ag-15}$ (Figura 3c) mostra quatro bandas características das fases anatásio e rutilo do TiO_2 . As bandas em 137 cm^{-1} , 387 cm^{-1} , 513 cm^{-1} and 638 cm^{-1} correspondem a fase anatásio e a banda em 440 cm^{-1} à fase rutilo.^{39,37} Em 90 cm^{-1} aparece uma banda correspondendo ao modo de vibração das estruturas de prata ligada ao TiO_2 .⁴⁰

As Figuras 3d e 3e apresentam as bandas correspondentes a cada um dos seus constituintes confirmando o êxito no preparo dos filmes de MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-15/QTR}$ e Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-15/QTR}$. Nestes espectros, observa-se na região de 500 cm^{-1} à 600 cm^{-1} uma banda intensa e larga característica da quitosana. As vibrações nesta região são referentes as ligações cruzadas formadas pelo glutaraldeído e as cadeias principais dos monômeros que compõe o polímero.⁴¹

A razão das intensidades das bandas D e G dos nanotubos de carbono foi $\text{ID/IG} = 0,4251$ e do filme 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-15/QTR}$, $\text{ID/IG} = 0,7316$. Este aumento da razão das intensidades é devido aos distúrbios nas estruturas dos nanotubos de carbono

causado pelas interações com TiO_2 -Ag, óxido de ferro e quitosana.⁴² As mudanças nas intensidades e deslocamentos dos modos de vibração indicam que ocorreu uma forte interação entre os componentes do catalisador.

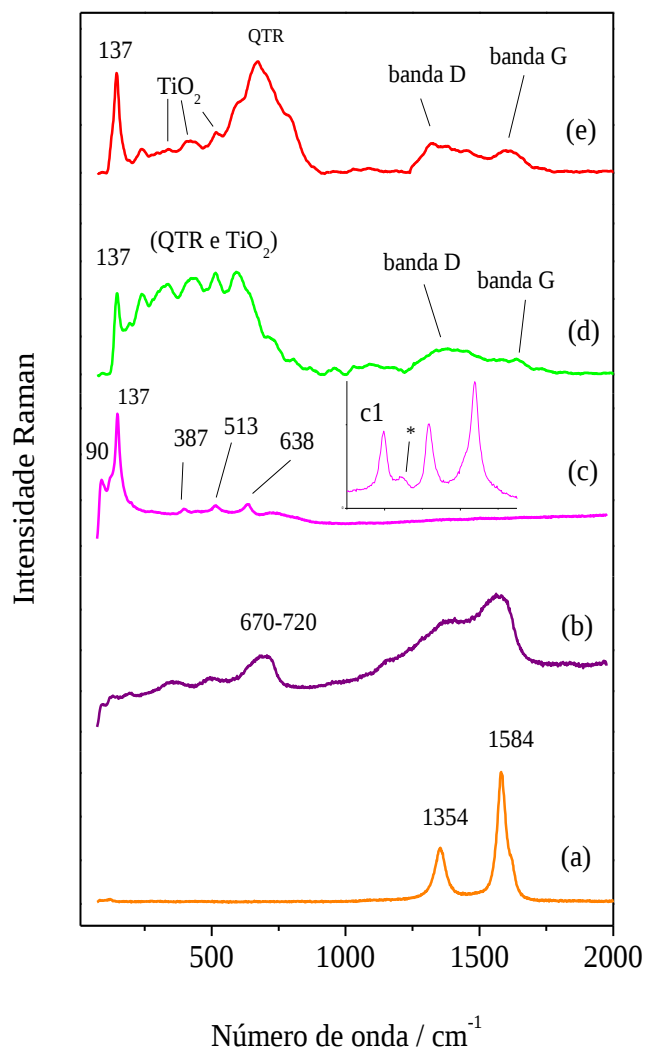


Figura 3. Espectros Raman: (a) MWCNT, (b) óxido de ferro, (c) TiO_2 -Ag-15, (c1) espectro expandido para TiO_2 na faixa de 300 cm^{-1} a 700 cm^{-1} . * Fase Rutilo do TiO_2 (440 cm^{-1}) (d) MWCNT/ TiO_2 -Ag-15/QTR-1,0, (e) 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15/QTR-1,0.

3.4. Reflectância difusa

A Figura 4 mostra os espectros de absorção UV-Vis dos catalisadores e a energia de band-gap. O cálculo da energia de band-gap (Figura 4a) foi realizado por extrapolação da linha obtida pela regressão da porção linear de $[\text{F(R)}h\nu]^n$ ($n = \frac{1}{2}$ para gap indireto) vs.

Energia ($h\nu$), onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz e $F(R)$ é a função Kubelka-Munk.⁴³ O valor de band-gap do TiO_2 , $\text{MWCNT}/\text{TiO}_2/\text{QTR-1,0}$, $\text{MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-Ag-15}/\text{QTR-1,0}$ e $10\text{-Fe}/\text{MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-Ag-15}/\text{QTR-1,0}$ são 3,05 eV, 2,65 eV, 2,50 eV, 2,40 eV respectivamente. Os catalisadores $\text{MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-Ag-15}/\text{QTR-0,5}$, $10\text{-Fe}/\text{MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-Ag-15}/\text{QTR-1,0}$ apresentam grande absorção de radiação no espectro visível, em comprimentos de onda maiores que 380 nm (Figura 4b). Como reportado na literatura, todos constituintes deste novo catalisador contribuem para que ocorra o deslocamento de absorção de radiação para o espectro visível. Os nanotubos de carbono agem como receptores de elétrons foto gerados no TiO_2 devido a sua alta capacidade de condução elétrica. As Ag NPs funcionam como acumuladores de elétrons formando pequenos catodos na superfície do TiO_2 . O acúmulo destes elétrons gera o fenômeno da

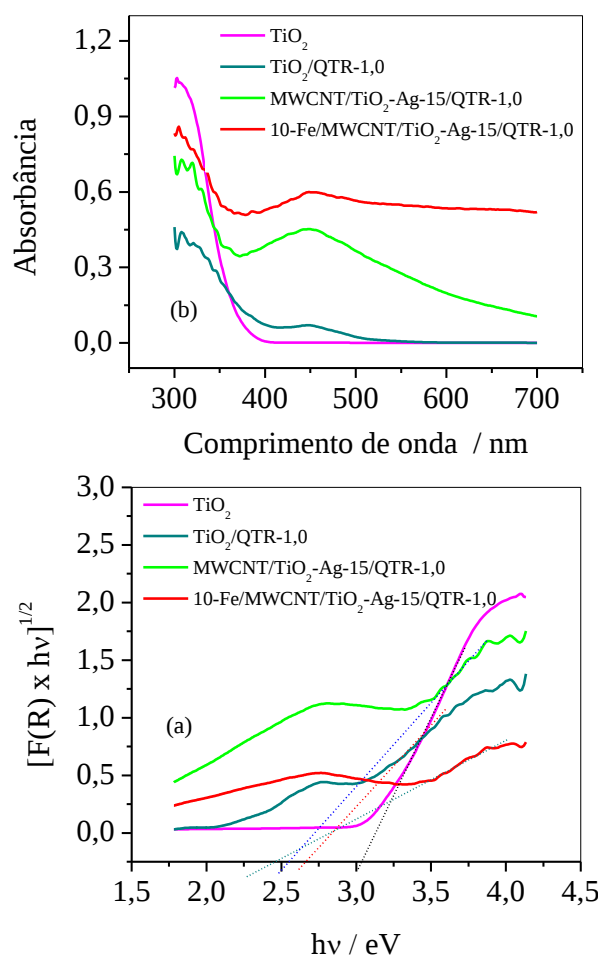


Figura 4. (a) determinação dos valores de band-gap (E_g) para dos catalisadores e (b) Espectro de absorção UV–Vis dos catalisadores.

ressonância plasmônica, o qual promove grande deslocamento da absorção de radiação para o visível.^{28,44} O óxido de ferro no catalisador promove deslocamento de absorção de radiação para o visível e evita recombinação eletrônica.

Os elétrons da banda de condução do TiO_2 são capturados pelo Fe^{3+} promovendo sua redução à Fe^{2+} . Em sequência, o Fe^{2+} pode ser oxidado à Fe^{3+} (espécie mais estável) e os elétrons gerados podem ser transferidos para as Ag NPs contribuindo para a ressonância de plasmons. A quitosana também contribui para a absorção de radiação pelo TiO_2 no espectro visível. O TiO_2 durante o processo de formação do filme catalisador, interage com o nitrogênio dos grupos aminos que age como acceptor de elétrons fotogerados.⁴⁵ Assim, o efeito em conjunto de cada componente do filme catalisador, contribui para o aumento do desempenho da atividade fotocatalítica sob luz visível.

3.5. Análise elementar, microscópica e textural

A análise superficial do material por MEV é mostrada na Figura 5. Na Figura 5a observa-se a imagem da quitosana reticulada, que apresenta um aspecto liso e plano devido a reação de reticulação com glutaraldeído.⁴⁶ A Figura 5b mostra a imagem dos nanotubos, com aspecto característico de tubos enovelados e alongados. As Figuras 5c e 5d mostram as imagens do compósito 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15 e do filme 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15/QTR-1,0, respectivamente. Na Figura 5c observa-se os nanotubos e a presença de grânulos dispersos ao longo de suas estruturas. Estes grânulos são referentes às partículas de TiO_2 -Ag-15 e/ou óxido de ferro impregnados sobre a sua superfície. Na Figura 5d os nanotubos decorados com TiO_2 -Ag-15 e óxido de ferro encontram-se dispersos por todo filme do catalisador. As medidas de área de superficial (Tabela 1) mostram que o incremento de nanotubos de carbono à quitosana aumenta a área superficial do filme, entretanto a presença de TiO_2 -Ag causa uma pequena redução da área superficial.

Para determinar a composição química do filme catalisador 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15/QTR-1,0 foi realizado a análise elementar por EDS (Figura 6a-b) e a quantificação por ICP-MS dos metais que o constituem (Tabela 1). Nos espectros EDS, observam-se a presença dos metais Ag, Ti e Fe no compósito 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15 (Figura 6a) e no filme catalisador 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15/QTR-1,0 (Figura 6b). Na Tabela 1 as

quantidades de titânio, prata e ferro após a síntese do filme são próximas aos valores calculados para o seu preparo, comprovando o sucesso no preparo dos materiais.

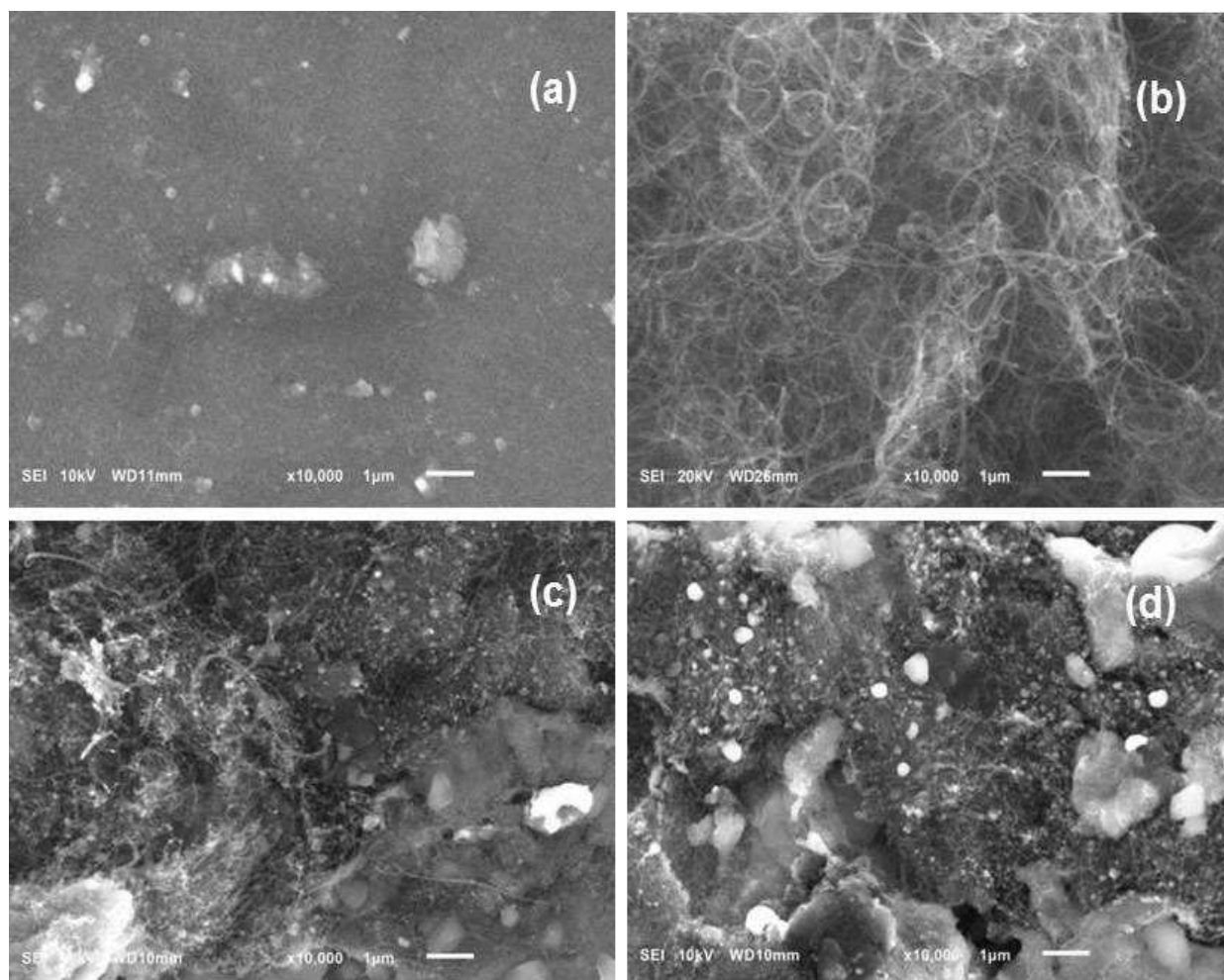


Figura 5. MEV (a) QTR, (b) MWCNT, (c) 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15, (d) 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15.

Tabela 1. Composição química inicial e final dos filmes catalisadores sintetizados

Catalisadores	Composição química (%)						Análise textural ^a S _{BET} (m ² g ⁻¹)
	adicionada			obtida			
	Ti	Ag	Fe	Ti	Ag	Fe	
QTR	--	--	--	--	--	--	25,20
MWCNT/TiO ₂ /QTR-1,0	39,9	--	--	38,1	--	--	56,52
TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0	28,0	15,0	--	27,2	14,2	--	51,48
MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0	28,0	15,0	--	26,8	13,8	--	53,12
10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-15/QTR-1,0	28,0	15,0	10,0	26,9	13,9	9,4	54,36

^aS_{BET}: área superficial específica

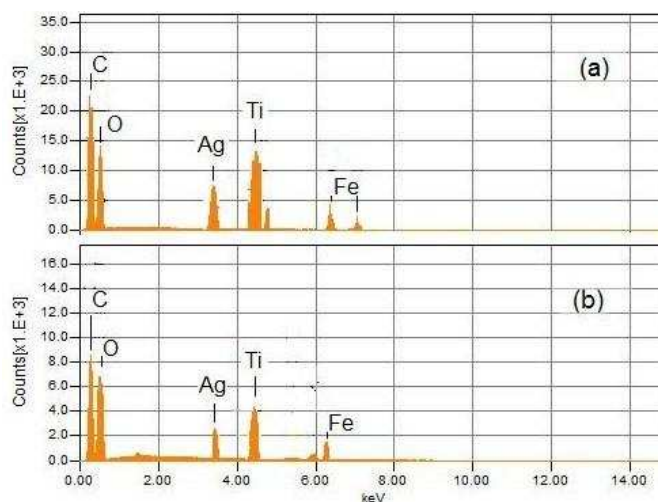


Figura 6. Espectro EDS dos catalisadores: (a) 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15; (b) 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0.

3.6. Eficiência da redução fotocatalítica de Cr(VI) por 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0

3.6.1. Efeito da composição do catalisador

A Figura 7 mostra os resultados obtidos pela variação da composição do catalisador Z-Fe/MWCNT-TiO₂-Ag-X/QTR-W na fotorredução de Cr(VI). Na Figura 7a observa-se que a eficiência de fotorredução de Cr(VI) cresce com o aumento da % (m/m) de Ag no filme. A partir de 15% (m/m) ocorre uma diminuição da eficiência. Wang *et al.*⁴⁷ encontraram resultados semelhantes na redução fotocatalítica de Cr(VI) por AgI/TiO₂, onde a eficiência fotocatalítica cresce até uma determinada % (m/m) de Ag, a partir da qual inicia-se um decréscimo na atividade fotocatalítica. O aumento da quantidade de Ag dificulta a penetração de luz na superfície do catalisador, impedindo a sua fotoativação.⁴⁸ A Figura 7b mostra o desempenho da atividade fotocatalítica do 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0, variando a % (m/m) de óxido de ferro. Observa-se um aumento da fotorredução de Cr(VI) até 10% (m/m) de óxido de ferro, a partir da qual a eficiência diminui. Lu *et al.*⁴⁹ e Lei *et al.*⁵⁰ estudaram a redução fotocatalítica de Cr(VI) por TiO₂ dopado com íons Fe²⁺ e Fe³⁺ e observaram comportamento semelhante. O óxido de ferro contribui para melhorar o desempenho fotocatalítico do TiO₂ até certa quantidade (%)

(m/m)), a partir da qual causa blindagem da superfície do catalisador, o que impede a penetração da luz. Em quantidades adicionadas no TiO_2 acima do valor ótimo, o óxido de ferro pode colaborar negativamente favorecendo as recombinações eletrônicas entre os elétrons das bandas de valência e de condução.^{51,52}

A Figura 7c mostra os resultados da eficiência da redução fotocatalítica de Cr(VI) variando a % (m/m) do compósito 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15 na QTR para a formação dos filmes do catalisador. O melhor resultado foi obtido com 1%, para maiores quantidades de 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15 ocorre uma diminuição da eficiência.

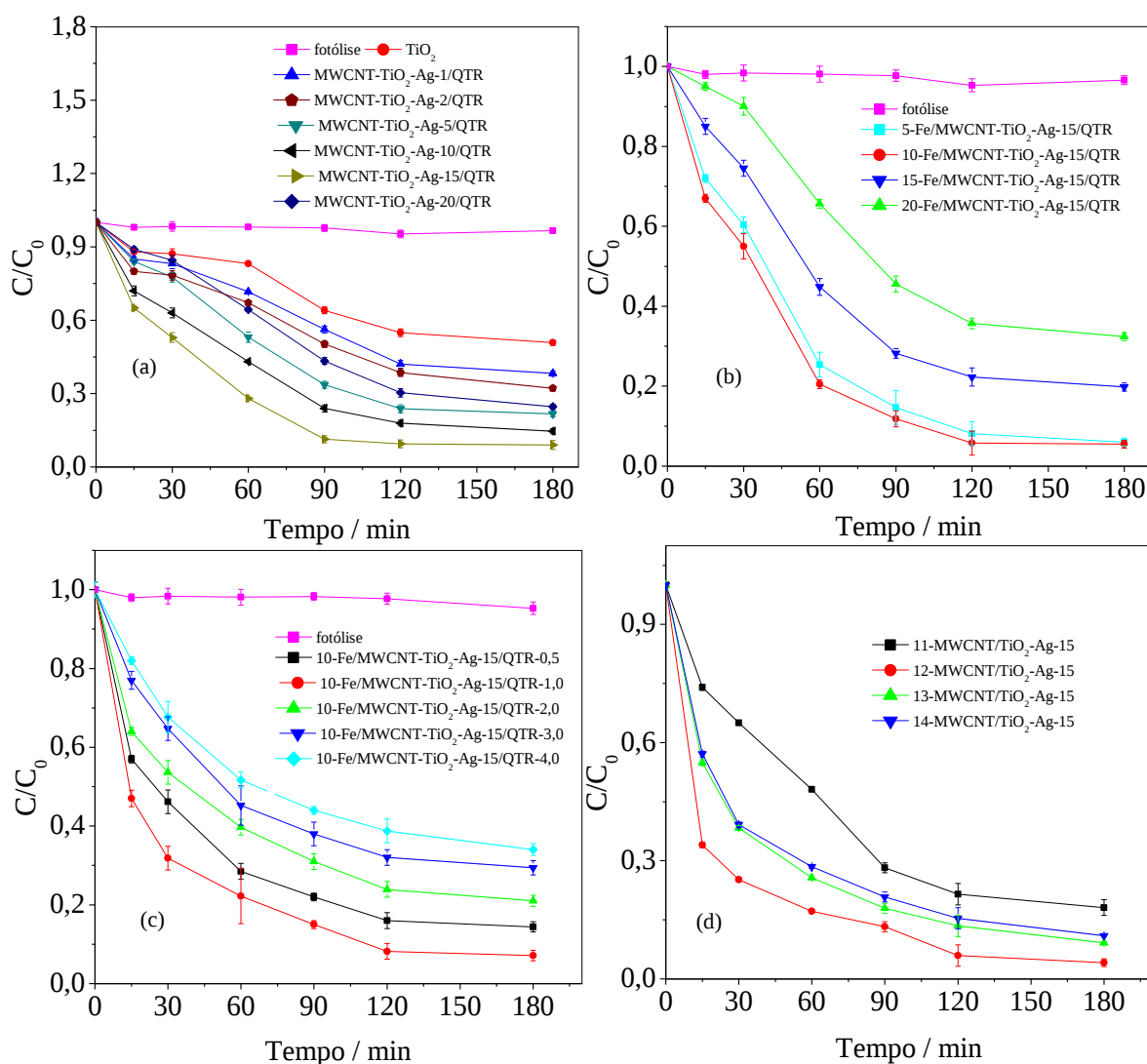


Figura 7. Atividade fotocatalítica na redução de Cr(VI) por filmes catalisadores: (a) Diferentes quantidades de Ag, (b) Diferentes quantidades de óxido de ferro, (c) Diferentes quantidades do compósito 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15 no filme, (d) Diferentes quantidades de TiO_2 -Ag-15. Condições: dose 1 g L^{-1} , $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$.

Isto é provavelmente causado pela maior rigidez dos filmes, apresentando menor área superficial e consequentemente menor adsorção de Cr(VI).

A Figura 7d mostra o desempenho da redução fotocatalítica de Cr(VI) variando a proporção (m/m) MWCNT:TiO₂-Ag-15 no filme Y-MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0. Os resultados indicam que a proporção 1:2 de MWCNT:TiO₂-Ag-15 proporcionou maior eficiência na fotorredução de Cr(VI). As quantidades de Cr(III) em solução após a redução fotocatalítica de Cr(VI) com as proporções 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 de MWCNT:TiO₂-Ag-15 foram 6,8, 7,9, 36,9 e 40,0%, respectivamente. Assim, quando diminui a quantidade de MWCNT no catalisador, adsorção de Cr(III) fotogerado é menor. Para obter um catalisador com alta eficiência fotorredutiva e com boa capacidade de adsorção de Cr(III) manteve-se a proporção MWCNT:TiO₂-Ag-15 em 1:2 (m/m).

O esquema da atividade fotocatalítica do filme catalisador 10-Fe/MWCN/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 é mostrado na Figura 8. Um fóton com energia maior que a energia de band-gap do catalisador causa excitação eletrônica do TiO₂, promovendo elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (equação 4).⁵³

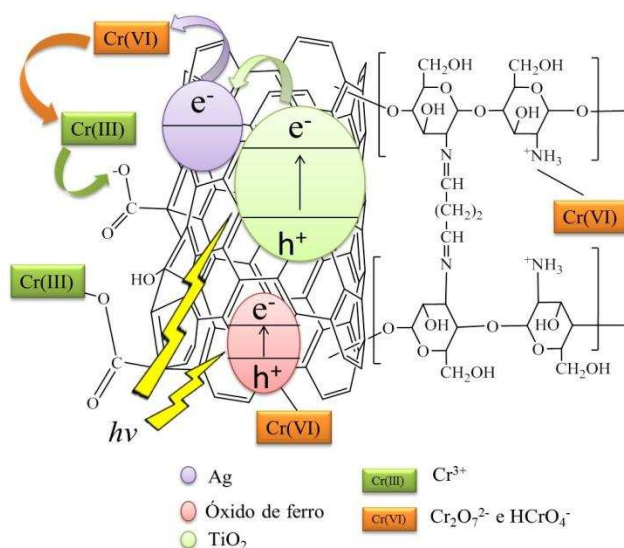


Figura 8. Ilustração da atividade fotocatalítica e mecanismo de redução de Cr(VI).

O Cr(VI) em pH 2,0 apresenta-se na forma de HCrO₄⁻, sendo que esta espécie recebe os elétrons fotogerados na banda de condução do TiO₂, formando o Cr(III) de acordo com a equação 5:



Para manter o equilíbrio de cargas, a água reage com a lacuna da banda de valência que apresenta potencial positivo (equação 6) e o processo fotocatalítico continua ciclicamente.⁵⁴



Os processos de recombinação eletrônica são evitados pelas Ag NPs que capturam os elétrons da banda de condução (e_{BC}^-) do TiO_2 , aumentando o tempo de vida útil das lacunas da banda de valência (h_{BV}^+) e dos pares de elétrons da banda de condução (e_{BC}^-).

3.6.2. Efeito do pH

Os experimentos de fotoredução de Cr(VI) foram realizados variando o pH de 1 à 10 (Figura 9a). A fotoredução de Cr(VI) é fortemente influenciada pelo pH da solução, sendo que a maior eficiência ocorre entre pH 1,0 e 2,0. O aumento do pH proporciona um decréscimo considerável na capacidade de fotoredução. A Figura 9b mostra o resultado das medidas do PCZ da quitosana, do compósito 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15 e do catalisador 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-15/QTR-1,0, cujos valores são 5,38, 5,47 e 4,64, respectivamente.

O Cr(VI) existe em diferentes formas em solução aquosa dependendo do pH. Em pH 1,0 à 2,0 o Cr(VI) apresenta-se predominantemente sob a forma de H_2CrO_4 e HCrO_4^- .⁵⁵ Em valores de pH acima de 3,0 predomina as espécies HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} .¹¹ Em pH < 4,64 a superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente, favorecendo a adsorção das espécies aniônicas de Cr(VI). Em valores de pH maiores que o pH_{PCZ} a superfície do catalisador apresenta carregada negativamente, repelindo as espécies de Cr(VI). Em soluções ácidas, o Cr(VI) adsorvido sobre a superfície do catalisador irá receber os elétrons fotogerados da banda de condução (e_{BC}^-) do TiO_2 de acordo com a equação 4:



Em condições alcalinas a fotoredução ocorre de acordo com a equação 5:¹¹



Em condições ácidas a presença de íons H^+ favorece a redução de $Cr(VI)$ e em condições alcalinas a presença de OH^- em solução inibe a redução de $Cr(VI)$.

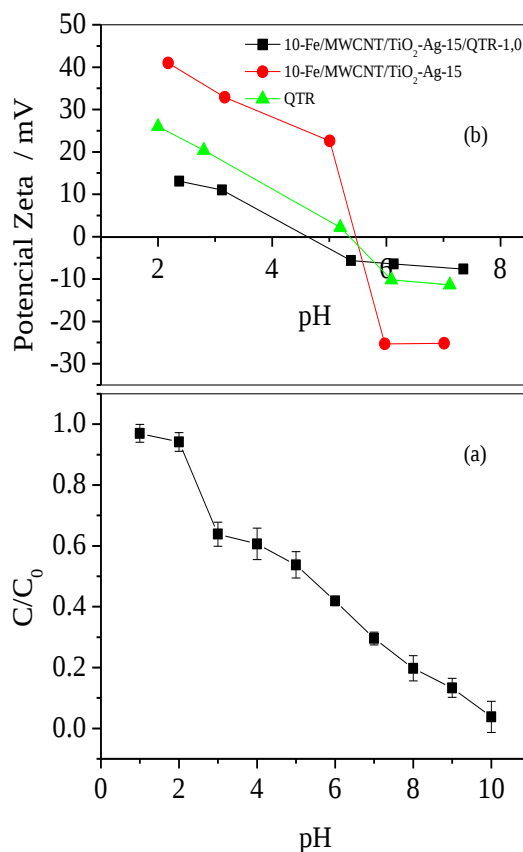


Figura 9. (a) Efeito do pH na redução fotocatalítica de $Cr(VI)$ pelo filme catalisador 10-Fe/MWCNT-TiO₂-Ag-15/QTR-1,0. Condições: $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, dose 1 g L^{-1} , tempo 180 minutos e (b) Medidas de Potencial Zeta.

3.6.3. Efeito da dose

Neste estudo foram avaliadas doses de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ à 3 g L^{-1} , o pH das soluções foi ajustado para 2,0 e a concentração de $Cr(VI)$ mantida em 30 mg L^{-1} . A Figura 10 mostra os resultados obtidos, onde observa-se um aumento da eficiência da fotorredução de $Cr(VI)$ de 87% para 99% para as doses de $0,5$ a 3 g L^{-1} em 180 minutos de reação. Nas doses de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1}$ a eficiência de fotorredução foi de 97% e 98%, respectivamente, em 180 minutos de reação. O aumento na dose de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para $1,0 \text{ g L}^{-1}$ forneceu um ganho na eficiência de 10%. Isto ocorre, devido a maior quantidade de sítios fotoativos disponíveis para absorção de radiação. Entretanto, para doses superiores a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ o ganho na

eficiência não é significativo, podendo ocorrer dispersão da luz causada por doses elevadas do catalisador.⁴⁷ Dessa forma, manteve-se a dose em 1 g L^{-1} para estudos posteriores.

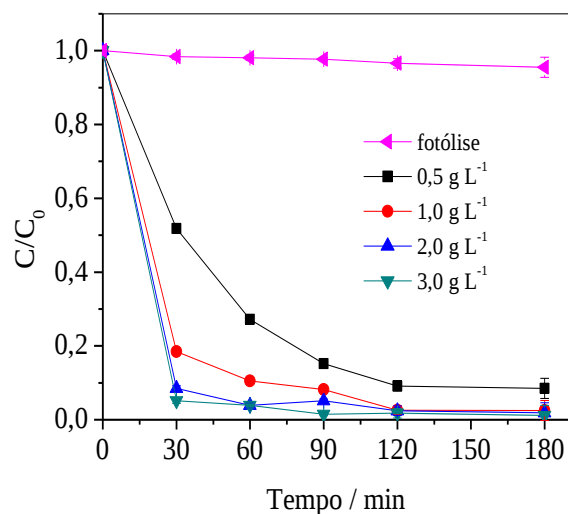


Figura 10. Efeito da dose do filme catalisador 10-Fe/MWCNT-TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 na redução fotocatalítica de Cr(VI). Condições: pH 2,0, concentração inicial Cr(VI) 30 mg L^{-1} , tempo de estudo 180 minutos.

3.6.4. Efeito do tempo de contato e da concentração inicial

A Figura 11 mostra efeito da concentração inicial de Cr(VI). A eficiência da fotorredução e o tempo de equilíbrio diminuem com o aumento da concentração inicial de de Cr(VI).

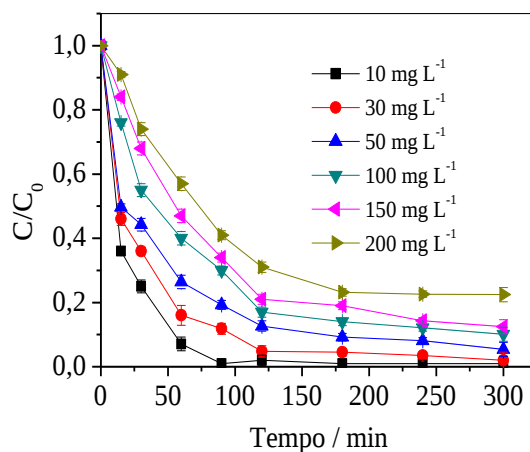


Figura 11. Redução fotocatalítica em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de Cr(VI). Condições: dose do catalisador $1,0 \text{ g L}^{-1}$, pH 2,0, tempo de estudo 300 minutos.

Nas concentrações de 10 e 30 mg L⁻¹ obteve-se 98% de fotorredução em 90 e 120 minutos, respectivamente. Utilizando-se concentrações de 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹ a eficiência de redução do Cr(VI) foi de 91, 86, 81 e 77%, respectivamente, sendo obtido em 180 minutos. O aumento da concentração inicial de Cr(VI) pode conduzir à saturação dos sítios de adsorção na superfície do catalisador, além disso em soluções mais concentradas a absorção de radiação UV-Vis pela solução é maior, sendo que dessa forma menor será a fração da luz recebida pela superfície do catalisador.⁹

3.6.5. Efeito de ânions interferentes

A Figura 12 mostra os resultados do efeito de alguns ânions na fotorredução de Cr(VI). A concentração de Cr(VI) foi mantida em 0,58 mmol L⁻¹ (30 mg L⁻¹) e a dos ânions em 1 mmol L⁻¹.

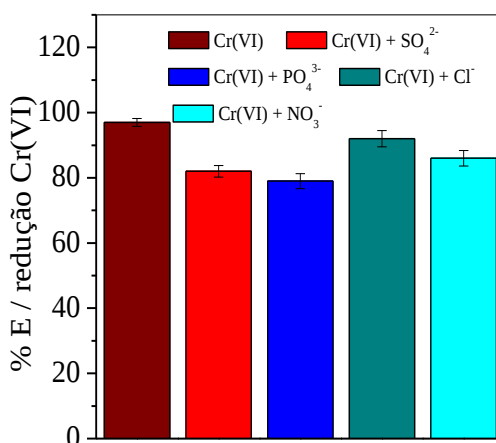


Figura 12. Efeito de ânions inorgânicos na fotorredução de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 0,58 mmol L⁻¹, Concentração dos ânions 1 mmol L⁻¹, pH 2,0, dose do fotocatalisador 1,0 g L⁻¹, tempo de estudo 180 minutos.

Observa-se que o SO₄²⁻ e o PO₄³⁻ apresentaram efeito maior no decréscimo da eficiência de redução do Cr(VI). Enquanto que os ânions monovalentes, como NO₃⁻ e Cl⁻ apresentaram um efeito menos negativo na eficiência de redução do Cr(VI). Os ânions SO₄²⁻ e o PO₄³⁻ possuem propriedades físico-químicas mais similares aos oxiânions do Cr(VI), dessa forma competem pelos sítios de adsorção presentes na superfície do catalisador.⁵⁶

3.6.6. Cinética de redução fotocatalítica de Cr(VI)

A Figura 13 mostra os resultados dos estudos cinéticos de fotorredução de Cr(VI) utilizando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood (equação 6):⁵⁷

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (6)$$

Onde r ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a taxa de redução fotocatalítica, t (min) é o tempo de reação, C (mg L^{-1}) é a concentração de Cr(VI), k_r é a taxa de constante intrínseca e K_{ad} é a constante de equilíbrio de adsorção.

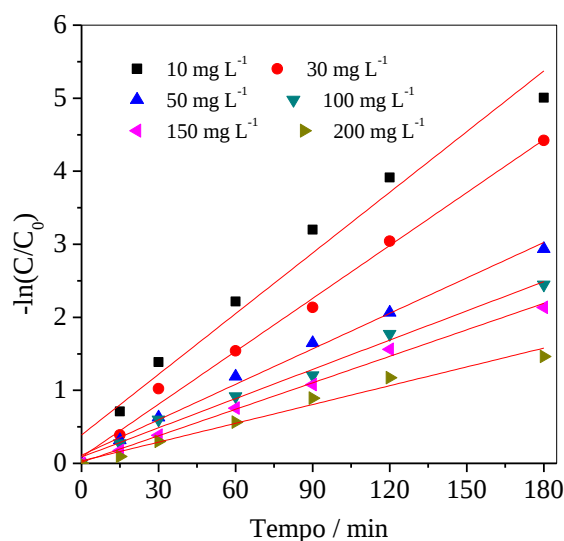


Figura 13. Cinética de redução fotocatalítica de Cr(VI) de pseudo-primeira ordem com diferentes concentrações iniciais utilizadas para estimar os coeficientes de Langmuir-Hinshelwood. Condições: pH 2,0, dose catalisador $1,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo de estudo 180 minutos.

Em soluções diluídas, menor que 1 milimolar, $K_{ad}C$ é negligenciável e o modelo é reduzido à equação 7:^{57,58}

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_r K_{ad} t = K_{red} t \quad (7)$$

Neste modelo, a inclinação da reta $\ln (C_0/C)$ versus tempo (t) é a constante da taxa de redução (K_{red}).

Os dados obtidos com o estudo da cinética de fotorredução de Cr(VI) foram utilizados para determinar a constante de taxa de redução (K_{red}) e o tempo de meia vida do Cr(VI) ($t_{1/2}$). O tempo de meia vida ($t_{1/2}$), é o tempo no qual $C = 0,5C_0$, este é um parâmetro útil para comparar as taxas de reação de pseudo-primeira ordem (equação 8):

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{\text{red}}} \quad (8)$$

A Tabela 2 mostra os valores das constantes de redução (K_{red}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2). Os resultados ajustaram bem ao modelo de pseudo-primeira ordem com coeficientes de determinação superiores a 0,98. A constante de redução fotocatalítica de Cr(VI) decresce com o aumento da concentração inicial de 10 mg L⁻¹ para 200 mg L⁻¹. Uma vez que os parâmetros de reação como, intensidade da radiação, dose do catalisador e temperatura foram mantidos fixos, o número de sítios ativos também mantem-se constantes no tempo, portanto com o aumento da concentração inicial de Cr(VI), a taxa de reação torna-se mais lenta.

Tabela 2. Constante de taxa aparente de Langmuir–Hinshelwood para redução de Cr(VI) (K_{red}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para redução fotocatalítica de Cr(VI) em diferentes concentrações iniciais

Cinética			
Concentração inicial (mg L ⁻¹)	K_{red} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
10,0	0,032	21,7	0,986
30,0	0,025	27,7	0,985
50,0	0,017	40,8	0,992
100,0	0,014	49,5	0,990
150,0	0,012	57,8	0,996
200,0	0,010	69,3	0,997

3.6.7. Isotermas de adsorção de Cr(III) fotogerado

A capacidade de adsorção do Cr(III) gerado na redução fotocatalítica do Cr(VI) foi avaliada através dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, equações 9 e 10 respectivamente.⁵⁹

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot q_{\max}}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (9)$$

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (10)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), $q_{\max}$ é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). K_f é a constante de Freundlich e $1/n$ indica o grau de heterogeneidade do sistema. As características do processo de adsorção entre um adsorvato e um adsorvente podem ser expressas em termos de uma constante adimensional, ou fator de separação (R_L) expressa pela equação 11:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

Para valores de $1 < R_L < 0$ a adsorção é favorável, $R_L > 1$ adsorção não favorável, $R_L = 0$ adsorção irreversível e $R_L = 1$ adsorção linear.⁵⁹ A quantidade de Cr(III) adsorvida para o cálculo das isotermas (Anexo B) foi determinada utilizando a equação 3. Foram calculados e tabelados os valores dos dados das concentrações de equilíbrio de Cr(VI) e Cr(III) e quantidade de Cr(III) adsorvido (Anexo B). Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cr(III).

Temperatura (°C)	Parâmetros de adsorção Cr(III)							
	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich			
	K_L (L mg^{-1})	$q_{\max}$ (mg g^{-1})	R_L	R^2	n	1/n	K_f	R^2
30,2	0,11	63,56	0,31	0,987	2,23	0,45	19,02	0,801

Observa-se que o modelo de Langmuir ajustou melhor aos dados de adsorção, com $R^2 = 0,987$, $q_{\max} = 63,56 \text{ mg g}^{-1}$ e $R_L = 0,31$. Os valores de R^2 e R_L para o modelo de Langmuir indicam que a adsorção de Cr(III) é favorável e ocorre em monocamadas.

Dessa forma, o filme catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 além de apresentar alta capacidade de redução de Cr(VI) é eficaz para retenção do Cr(III)

fotogerado. O catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 apresentou desempenho satisfatório se comparado com outros reportados na literatura (Tabela 4).

Tabela 4. Redução fotocatalítica de Cr(VI) por diferentes catalisadores com TiO₂.

Catalisadores	Condições experimentais					Referências
	Dose (g L ⁻¹)	Concentração inicial Cr(VI) (mg L ⁻¹)	Fonte radiação	Eficiência de redução (%)	Tempo (min)	
TiO ₂	2	10	9W UV-A	100	60	60
TiO ₂ /DIA	2	10	300W UV	57,83	180	57
TIGCAB	10	10	8W UV	100	900	55
Ag-TiO ₂ (calcinado)	0,2	10	300W UV-Vis	99,8	240	6
Fe-N-C-TiO ₂	0,2	20	500W UV-Vis	96,7	240	50
AgI/TiO ₂ - 350(calcinado)	1,0	8,3	300W UV-Vis	96	60	47
TiO ₂ e TNT	0,8	10	150W UV	98,38	90	54
Ag-Ag ₂ S/TiO ₂	1,0	10	300W UV	100	360	61
10- Fe/MWCNT/TiO ₂ - Ag-15/QTR-1,0	1,0	30	125W UV-Vis	97	120	Este estudo

3.6.8. Reutilização e aplicação em amostra de efluente

A dessorção de Cr(III) do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 foi realizada com soluções de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e ácido cítrico 1 mol L⁻¹ (Figura 14). A durabilidade e o desempenho catalítico do 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 foi avaliado em 10 ciclos de reutilização. Entre um ciclo e outro o adsorvente era submetido à dessorção e novamente empregado na redução fotocatalítica de soluções de Cr(VI) à 30 mg L⁻¹. A Figura 14 mostra os resultados da reutilização do adsorvente. Observa-se que a eficiência do catalisador mantém-se estável até o 4º ciclo de reutilização variando de 97% no primeiro ciclo à 93% no quarto ciclo utilizando solução dessorvedora de HNO₃ (Figura

14a). Utilizando como dessorvente o ácido cítrico, a eficiência do catalisador varia de 97% à 92% no quarto ciclo de reuso. A partir do quinto ciclo de reuso, ocorre uma diminuição da eficiência de redução do Cr(VI) até o décimo ciclo.

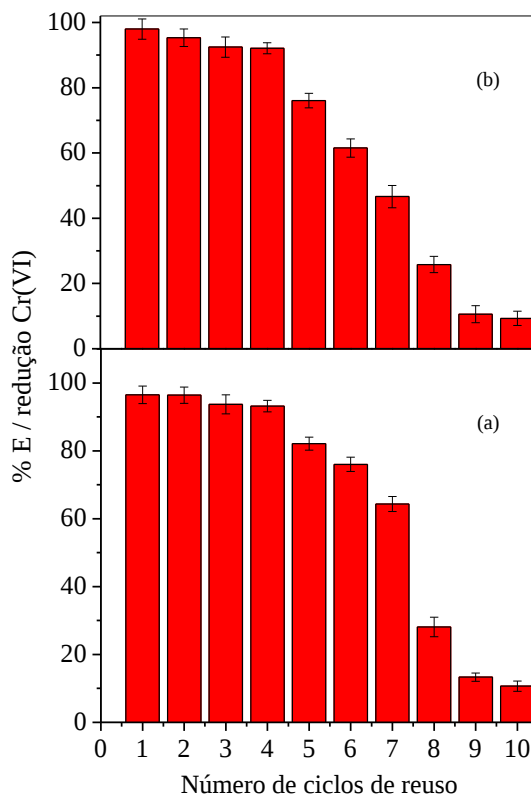


Figura 14. Reuso do filme do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0. (a) Utilizando HNO₃ 0,1 mol L⁻¹, (b) Utilizando ácido cítrico 1 mol L⁻¹. Condições: pH 4,0, dose do catalisador 1,0 g L⁻¹, tempo de reação 180 minutos, concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L⁻¹.

Após avaliar as melhores condições do processo de redução fotocatalítica de Cr(VI), o catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 foi aplicado em amostra de efluente real de galvanoplastia. Devido às altas concentrações de Cu, Ni, Zn, Cr(VI) e Cr(III) neste efluente, foi realizado uma diluição da amostra inicial para 30 mg L⁻¹ de cromo total e ajustou-se o pH para 2,0. Em seguida foi adicionado à solução do efluente uma dose de 1,0 g L⁻¹ de 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 e mantido sob agitação durante 180 minutos a 30 ± 2 °C. Em sequência, as concentrações dos metais Cu, Ni, Zn e cromo total foram determinadas por ICP-MS e a concentração de Cr(VI) por espectrofotometria UV-Vis.

De acordo com os resultados da Tabela 5, o filme do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 apresenta potencial para aplicação no tratamento de

efluentes reais de galvanoplastia. Através da aplicação do catalisador no efluente conseguiu-se uma remoção de 93,3% de cromo total, 66,7% de cobre, 61,0% de zinco e 13,1% de níquel.

Tabela 5. Concentração total de metais no efluente de galvanoplastia não tratado, diluído e tratado após a diluição.

Metais	Concentração (mg L ⁻¹)		
	Efluente não tratado	Efluente não tratado diluído	Efluente diluído após o tratamento
Cr total	23443,69	30,06	2,00
Cr(VI)	20482,70	26,26	1,05
Cr(III)	2960,99	3,80	0,95
Cu	13453,92	17,25	5,75
Ni	1962,46	2,51	2,18
Zn	1798,63	2,31	0,90

4. CONCLUSÃO

Um novo catalisador na forma de filme com propriedades magnéticas 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 foi preparado neste trabalho. O catalisador foi empregado na redução fotocatalítica de Cr(VI) de soluções aquosas e efluente real de galvanoplastia. A eficiência de redução de Cr(VI) foi de 98% com soluções de concentração inicial de 30 mg L⁻¹ após 120 minutos. O filme catalisador apresentou uma capacidade de adsorção máxima de Cr(III) de 63,56 mg g⁻¹ determinado pelo modelo de isoterma de Langmuir. A quantidade ótima de ferro depositada nos nanotubos de carbono de paredes múltiplas foi de 10% (m/m) e quantidade de prata que proporcionou maior eficiência foi de 15% (m/m). Com uma razão (m/m) entre MWCNT:TiO₂-Ag-15 1:2 e uma proporção do compósito 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15 adicionado à quitosana no preparo do filme de 1,0% (m/m), obteve-se os melhores resultados para fotorredução de Cr(VI).

O filme catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-15/QTR-1,0 apresentou boa estabilidade em 4 ciclos de reuso e boa eficiência na remoção de metais de efluente de galvanoplastia mostrando ser promissor para aplicações práticas e pode ser removido facilmente das soluções por aplicação de um campo magnético externo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Idris, A., Hassan, N., Rashid, R. & Ngomsik, A. Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight. *J. Hazard. Mater.* **186**, 629–635 (2011).
2. Moussavi, G., Jiani, F. & Shekoohian, S. Advanced reduction of Cr(VI) in real chrome-plating wastewater using a VUV photoreactor: Batch and continuous-flow experiments. *Sep. Purif. Technol.* **151**, 218–224 (2015).
3. Jin, Z. *et al.* Facile synthesis of porous single crystalline ZnO nanoplates and their application in photocatalytic reduction of Cr(VI) in the presence of phenol. *J. Hazard. Mater.* **276**, 400–407 (2014).
4. Marinho, B. A. *et al.* Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro – meso-structured-reactor for Cr(VI) reduction under simulated solar light. *Chem. Eng. J.* **318**, 76–88 (2017).
5. Ouyang, K., Xie, S. & Ma, X. Photocatalytic activity of TiO₂ supported on multi-walled carbon nanotubes under simulated solar irradiation. *Ceram. Int.* **39**, 7531–7536 (2013).
6. Lei, X. F., Xue, X. X. & Yang, H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. *Appl. Surf. Sci.* **321**, 396–403 (2014).
7. Stropa, J. M. *et al.* Use of Natural Rubber Membranes as Support for Powder TiO₂ and Ag/TiO₂ Photocatalysts. *J. Braz. Chem. Soc.* **27**, 575–583 (2016).
8. Devi, L. G., Nagaraj, B. & Rajashekhar, K. E. Synergistic effect of Ag deposition and nitrogen doping in TiO₂ for the degradation of phenol under solar irradiation in presence of electron acceptor. *Chem. Eng. J.* **181–182**, 259–266 (2012).
9. Mohamed, A. *et al.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) by surface modified CNT/titanium dioxide composites nanofibers. *Journal Mol. Catal. A, Chem.* **424**, 45–53 (2016).

10. Zhao, Y., Zhao, D., Chen, C. & Wang, X. Journal of Colloid and Interface Science Enhanced photo-reduction and removal of Cr(VI) on reduced graphene oxide decorated with TiO₂ nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **405**, 211–217 (2013).
11. Farzana, M. H. & Meenakshi, S. International Journal of Biological Macromolecules Photocatalytic aptitude of titanium dioxide impregnated chitosan beads for the reduction of Cr(VI). *Int. J. Biol. Macromol.* **72**, 1265–1271 (2015).
12. Kousalya, G. N., Rajiv, M. & Meenakshi, S. International Journal of Biological Macromolecules Sorption of chromium (VI) using modified forms of chitosan beads. *Int. J. Biol. Macromol.* **47**, 308–315 (2010).
13. Lasheen, M. R., El-sherif, I. Y., Taw, M. E., El-wakeel, S. T. & El-shahat, M. F. Preparation and adsorption properties of nano magnetite chitosan fi lms for heavy metal ions from aqueous solution. *Mater. Res. Bull. J.* **80**, 344–350 (2016).
14. Li, L., Li, Y. & Yang, C. Chemical filtration of Cr(VI) with electrospun chitosan nanofiber membranes. *Carbohydr. Polym.* **140**, 299–307 (2016).
15. Woan, B. K., Pyrgiotakis, G. & Sigmund, W. Photocatalytic Carbon-Nanotube – TiO₂ Composites. *Adv. Mater.* **21**, 2233–2239 (2009).
16. Atieh, M. A. *et al.* Removal of Chromium (III) from Water by Using Modified and Nonmodified Carbon Nanotubes. *J. Nanomater.* **2010**, 1-9 (2010).
17. Harifi, T. & Montazer, M. A novel magnetic reusable nanocomposite with enhanced photocatalytic activities for dye degradation. *Sep. Purif. Technol.* **134**, 210–219 (2014).
18. Toledo, T. V., Bellato, C. R., do Rosário, R. H. & Marques Neto, J. de O. Adsorção de Arsênio(V) pelo Compósito Magnético Hidrotalcita - Óxido de Ferro. *Quim. Nova* **34**, 561–567 (2011).
19. Lin, K. N. *et al.* Synthesis of hybrid Pt/TiO₂(anatase)/MWCNTs nanomaterials by a combined sol-gel and polyol process. *Diam. Relat. Mater.* **18**, 312–315 (2009).

20. Zhou, D. *et al.* Fabrication of Pd/TiO₂-multiwall carbon nanotubes catalyst and investigation of its electrocatalytic activity for formic acid oxidation. *J. Power Sources* **222**, 510–517 (2013).
21. Wang, X. *et al.* NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. *Sep. Purif. Technol.* **132**, 195–205 (2014).
22. Gavalyan, V. B. Synthesis and characterization of new chitosan-based Schiff base compounds. *Carbohydr. Polym.* **145**, 37–47 (2016).
23. Bayazit, S. & Kerkez, Ö. Chemical Engineering Research and Design Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.* **92**, 2725–2733 (2014).
24. Kim, W. *et al.* A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta* **94**, 348–352 (2012).
25. Quinones, D. H., Rey, A., Álvarez, P. M., Beltrán, F. J. & Plucinski, P. K. Applied Catalysis B: Environmental Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 96–106 (2014).
26. Wang, H., Cao, L., Yan, S., Huang, N. & Xiao, Z. An efficient method for decoration of the multiwalled carbon nanotubes with nearly monodispersed magnetite nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B* **164**, 191–194 (2009).
27. Koo, Y. *et al.* Synthesis and characterization of Ag–TiO₂–CNT nanoparticle composites with high photocatalytic activity under artificial light. *Composites Part B: Engineering* **57**, 105–111 (2014).
28. Bhatt, R., Sreedhar, B. & Padmaja, P. International Journal of Biological Macromolecules Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan – diethylenetriaminepentaacetic acid. *Int. J. Biol. Macromol.* **74**, 458–466 (2015).

29. Zhou, S., Han, X. & Liu, Y. SWASV performance toward heavy metal ions based on a high-activity and simple magnetic chitosan sensing nanomaterials. *J. Alloys Compd.* **684**, 1-7 (2016).
30. Zhou, Z., Lin, S., Yue, T. & Lee, T. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *J. Food Eng.* **126**, 133–141 (2014).
31. Vieira, R. S. *et al.* Chromium removal on chitosan-based sorbents - An EXAFS/XANES investigation of mechanism. *Mater. Chem. Phys.* **146**, 412–417 (2014).
32. Xu, G., Lan, S., Fu, S., Wu, J. & Yang, L. Highly efficient dynamic kinetic resolution of benzylic amines with palladium catalysts on oxidized multiwalled carbon nanotubes for racemization. *Tetrahedron Lett.* **56**, 2714–2719 (2015).
33. Anbarasu, M., Anandan, M., Chinnasamy, E., Gopinath, V. & Balamurugan, K. Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated Fe₃O₄ nanoparticles by chemical co-precipitation method for biomedical applications. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **135**, 536–539 (2015).
34. Zarate-Trivi, D. G. *et al.* The effect of CNT functionalization on electrical and relaxation phenomena in MWCNT/chitosan composites. *Mater. Chem. Phys. J.* **155**, 252–261 (2015).
35. Tang, C. *et al.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Wet-grinding assisted ultrasonic dispersion of pristine multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in chitosan solution. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **86**, 189–197 (2011).
36. Ma, L. *et al.* In situ synthesis of CNTs/Fe – Ni/TiO₂ nanocomposite by fluidized bed chemical vapor deposition and the synergistic effect in photocatalysis. *Particuology* **14**, 24–32 (2014).
37. Slavov, L. *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1904–1911 (2010).

38. Nossol, A. B. S., M.C.R., S., Nossol, E., Zarbin, A. J. G. & Peralta-Zamora, P. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito TiO₂/óxido de grafeno. *Quim. Nova* **39**, 1–5 (2016).
39. Jaafar, N. F. *et al.* Applied Surface Science Direct in situ activation of Ag⁰ nanoparticles in synthesis of Ag/TiO₂ and its photoactivity. *Appl. Surf. Sci.* **338**, 75–84 (2015).
40. Xiao, Y., Liang, H. & Wang, Z. MnFe₂O₄/chitosan nanocomposites as a recyclable adsorbent for the removal of hexavalent chromium. *Mater. Res. Bull.* **48**, 3910–3915 (2013).
41. Gao, B., Jiang, Z., Zhao, C., Gomaa, H. & Pan, F. Enhanced pervaporative performance of hybrid membranes containing Fe₃O₄@CNT nano fillers. *J. Memb. Sci.* **492**, 230–241 (2015).
42. Calandra, P., Lombardo, D., Pistone, A., Liveri, V. T. & Trusso, S. Structural and optical properties of novel surfactant-coated Yb@TiO₂ nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **13**, 5833–5839 (2011).
43. He, J., Ichinose, I., Kunitake, T. & Nakao, A. In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Ultrathin TiO₂ - Gel Films by a Combination of Ion-Exchange and Reduction Processes. *Langmuir*, **18**, 10005–10010 (2002).
44. Shao, Y. *et al.* Applied Catalysis B : Environmental Investigation of nitrogen doped and carbon species decorated TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity by using chitosan. *Applied Catal. B, Environ.* **179**, 344–351 (2015).
45. Igberase, E. & Osifo, P. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Equilibrium , kinetic , thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* **26**, 340–347 (2015).
46. Wang, Q. *et al.* Highly enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) on AgI/TiO₂ under visible light irradiation : Influence of calcination temperature. *J. Hazard. Mater.* **307**, 213–220 (2016).

47. Malkhasian, A. Y. S. & Mohamed, R. M. Environmental remediation of Cr(VI) solutions by photocatalytic reduction using Ag – Er(OH)₃ nanocomposite. *J. Alloy. Compd. J.* **632**, 735–740 (2015).
48. Xu, S. C. *et al.* Efficient removal of Cr(VI) from wastewater under sunlight by Fe (II) -doped TiO₂ spherical shell. *J. Hazard. Mater.* **283**, 7–13 (2015).
49. Lei, X. F. *et al.* Synthesis and characterization of Fe, N and C tri-doped polymorphic TiO₂ and the visible light photocatalytic reduction of Cr(VI). *Sep. Purif. Technol.* **174**, 66–74 (2017).
50. Lu, Z. *et al.* Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO₂ photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution. *Chem. Eng. J.* **249**, 15–26 (2014).
51. Yeh, N., Lee, Y. C., Chang, C. Y. & Cheng, T. C. Anti-fish bacterial pathogen effect of visible light responsive Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles immobilized on glass using TiO₂ sol – gel. *Thin Solid Films*, **549**, 93–97 (2013).
52. Nogueira, R. F. P. & Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental Raquel F. P. Nogueira e Wilson F. Jardim. *Quim. Nova* **2**, 69–72 (1998).
53. Liu, W., Ni, J. & Yin, X. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO₂ and titanate nanotubes. *Water Res.* **53**, 12–25 (2014).
54. Liu, Y. *et al.* Photoreduction of Cr(VI) from acidic aqueous solution using TiO₂-impregnated glutaraldehyde-crosslinked alginate beads and the effects of Fe(III) ions. *Chem. Eng. J.* **226**, 131–138 (2013).
55. Yang, G. *et al.* Effective removal of Cr(VI) through adsorption and reduction by magnetic mesoporous carbon incorporated with polyaniline. *RSC Adv.* **4**, 58362–58371 (2014).
56. Sun, Q., Li, H., Zheng, S. & Sun, Z. Applied Surface Science Characterizations of nano-TiO₂/diatomite composites and their photocatalytic reduction of aqueous

- Cr(VI). *Appl. Surf. Sci.* **311**, 369–376 (2014).
57. Kim, Y. *et al.* Self-rotating photocatalytic system for aqueous Cr(VI) reduction on TiO₂ nanotube/Ti mesh substrate. *Chem. Eng. J.* **229**, 66–71 (2013).
 58. Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B. & Bes, N. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* **286**, 612–623 (2015).
 59. Valari, M., Antoniadis, A., Mantzavinos, D. & Poullos, I. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over titania suspensions. *Catal. Today* **252**, 190–194 (2015).
 60. Zhang, D., Xu, G. & Chen, F. Hollow spheric Ag–Ag₂S/TiO₂ composite and its application for photocatalytic reduction of Cr(VI). *Appl. Surf. Sci.* **351**, 962–968 (2015).

CAPÍTULO III

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AUMENTO DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE NANOCOMPÓSITOS ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBOS
DE CARBONO/TiO₂ DOPADO COM PRATA**

RESUMO

Um novo catalisador magneticamente recuperável, Fe/MWCNT/TiO₂-Ag, foi preparado neste estudo por um processo que envolve poucas etapas. O dióxido de titânio dopado com prata e óxido de ferro foram depositados no suporte de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por ICP-MS, adsorção/dessorção de N₂, DRX, MEV, EDS, IV e UV-Vis ERD. Utilizou-se solução aquosa de fenol (50 mg L⁻¹) como composto modelo, para avaliação da atividade fotocatalítica com luz UV-Vis (filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). O catalisador tem uma elevada atividade fotocatalítica, destruindo ~ 100% de fenol e removendo 85% do carbono orgânico total em solução aquosa após 180 min. Este novo catalisador é facilmente removido da solução devido à sua propriedade magnética. O Fe/MWCNT/TiO₂-Ag apresentou boa estabilidade, com uma diminuição de 8% na eficiência de degradação do fenol após dez ciclos fotocatalíticos consecutivos.

Palavras-chave: Luz visível, fotocátalise, dióxido de titânio, separação magnética, fenol

1. INTRODUÇÃO

Entre os semicondutores aplicado em fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio é o mais utilizado devido a propriedades específicas, incluindo: alta fotossensibilidade, natureza não tóxica, estabilidade química e custo relativamente baixo.^{1,2} Um problema inerente ao uso deste catalisador é o seu alto valor de band-gap 3,2 eV, limitando sua fotoatividade em baixos comprimentos de onda e impedindo o uso de TiO₂ em aplicações com luz visível.^{3,4}

A dopagem do TiO₂ com metais como ouro, platina, ródio e prata aumenta seu espectro de absorção de radiação, permitindo a sua utilização com luz visível.⁵ A prata tem um baixo custo quando comparado com outros metais nobres e tem propriedades eletrônicas que a torna uma boa opção para uso como um dopante da superfície de TiO₂. A função de trabalho da prata (4,26 eV) situa-se abaixo do Au (4,8 eV) e Pt (5,3 eV) e, portanto, a prata pode capturar os elétrons fotogerados do TiO₂ evitando a recombinação dos pares elétron-lacuna.⁶⁻⁸

O uso de nanotubos de carbono como materiais de suporte pode proporcionar propriedades funcionais, tais como: aumento da área superficial específica, alta resistência mecânica e alta condutividade devido às suas propriedades eletroquímicas notáveis.⁹ Os nanotubos de carbono têm alta capacidade de armazenamento de elétrons e podem assim receber os elétrons fotogerados a partir da BC do TiO₂.¹⁰ Os nanotubos de carbono quando em contato com o TiO₂ alteram sua absorção de radiação para luz de maior comprimento de onda (luz visível), devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos nanotubos e $n \rightarrow \pi^*$ entre os orbitais n do oxigênio do TiO₂ e π^* dos nanotubos.¹¹ Estas características únicas dos MWCNTs atraíram a atenção de muitos pesquisadores no preparo de nanocompósitos com TiO₂. As propriedades dos MWCNTs contribuem para facilitar a transferência de carga, funcionando como receptores de elétrons.¹²

A incorporação de propriedades magnéticas de óxidos de ferro como a magnetita ou maghemita em catalisadores à base de TiO₂ facilita sua remoção da solução aquosa pela aplicação de um campo magnético apropriado, reduzindo os custos e o tempo gasto na extração do catalisador para permitir sua reciclagem.^{13,14} Além de suas propriedades magnéticas, o óxido de ferro cria níveis de energia adicionais para capturar elétrons da banda de condução e lacunas da banda de valência do TiO₂, promovendo uma separação mais efetiva das cargas e reduzindo a recombinação eletrônica.¹⁵ Vários estudos foram

realizados usando TiO_2 com propriedades magnéticas. Zhou *et al.*¹⁴ preparou o fotocatalisador MWCNT/ Fe_3O_4 / TiO_2 por polimerização *in situ* com ácido poliacrílico e aplicou-o para a fotodegradação de fenol com luz UV-Vis. Luo *et al.*¹⁶ fabricaram um catalisador magnético TiO_2 / Fe_3O_4 /MWCNT pelo método de polimerização usando pirrol como suporte. Zhang *et al.*¹⁷ sintetizaram o catalisador TiO_2 / Fe_3O_4 /MWNT pelo método de hidrólise *in situ* e aplicaram para a degradação de azul de metileno sob luz UV. Aguilar *et al.*¹⁸ prepararam o catalisador TiO_2 -Ag- Fe_3O_4 dopado com prata ou ouro e avaliaram a sua eficácia para a degradação do fenol com luz UV e luz visível.

Não há relatos na literatura sobre as propriedades fotocatalíticas do composto Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag. Neste trabalho propôs-se avaliar o efeito entre o óxido de ferro, prata e MWCNT no que se refere ao aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 , permitindo sua aplicação com luz UV-Vis (filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). Neste estudo, foi sintetizado um novo composto magnético recuperável de TiO_2 dopado com prata e óxido de ferro, e impregnado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag) por um método fácil que envolve apenas alguns passos. Além disso, a prata, óxido de ferro e MWCNT interagem com TiO_2 , melhorando assim a sua eficiência para a fotodegradação de compostos orgânicos. O efeito da variação da percentagem em massa de Ag e Fe e a relação (m/m) MWCNT: TiO_2 no composto Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag foram avaliados em relação à fotodegradação com fenol. O fenol é um poluente orgânico comum no ambiente com alta toxicidade e carcinogenicidade, estabilidade estrutural e resistência à biodegradação.¹⁹

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O MWCNT foi utilizado como recebido, com pureza > 93%, diâmetro externo entre 10 e 50 nm e comprimento estimado de 5 a 30 μm , produzido no Laboratório de Nanomateriais, Departamento de Física da UFMG, Brasil. O TiO_2 utilizado foi P25, adquirido da Degussa, e consiste em 80% de anatásio e 20% de rutilo. Os reagentes comerciais nitrato de prata, etilenoglicol, álcool isopropílico e fenol foram obtidos da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água desionizada de elevada pureza produzida por um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.1.1. Preparo do óxido de ferro

Uma solução contendo 1,6 litros de água, 2,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi aquecida a 70 °C. Em seguida, foram adicionados 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L^{-1} para precipitar o óxido de ferro. O sólido obtido foi lavado com água até pH 7,0 e, em seguida, secou-se a 70 °C durante 18 horas.²³

2.1.2. Preparo do catalisador Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag

As nanopartículas de prata (Ag NPs) foram depositadas na superfície do TiO_2 comercial Degussa P25 de acordo com o método de fotodeposição em que os íons Ag^+ foram convertidos em Ag NPs na presença de ácido oxálico e irradiação UV-Vis.²¹ Os produtos foram designados como TiO_2 -Ag-X, em que X indica o conteúdo de Ag. Os valores de X em nossos experimentos foram 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 9,0, 15,0, 20,0 % em massa.

As amostras consistindo em 20 mg de TiO_2 -Ag-X foram adicionadas a 100 mL de água e agitada durante 20 minutos. Em seguida, adicionou-se 10 mg de MWCNT e continuou-se a agitação durante 30 minutos. O álcool isopropílico foi então adicionado à mistura em uma concentração de 50 mL por 30 mg de MWCNT seguido por agitação durante 30 minutos e etilenoglicol foi disperso na concentração de 15 mL por 30 mg de

MWCNT.^{22,23} A suspensão resultante permaneceu sob agitação durante 6 horas e depois foi filtrada, lavada com água destilada e o sólido obtido (MWCNT/TiO₂-Ag-X) foi seco em estufa a 70 °C. O TiO₂-Ag no catalisador foi estudada variando a sua quantidade por grama de MWCNT. A proporção em massa de MWCNT:TiO₂-Ag foi variada em 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:3 e 1:4 e a % em massa de Ag foi mantida fixa em 9%. Os catalisadores obtidos foram rotulados como (Y-MWCNT/TiO₂-Ag, onde Y = 11, 11,5, 12, 13 e 14 é a proporção em massa de MWCNT:TiO₂-Ag).

O Fe/MWCNT/TiO₂-Ag foi obtido por adição de 1 g de 12-MWCNT/TiO₂-Ag-9 a 500 mL de água. A esta suspensão foram adicionadas quantidades diferentes de óxido de ferro. A suspensão foi mantida sob agitação durante 2 horas, filtrada, lavada com água destilada e seca em estufa à 70 °C. Os catalisadores magneticamente recuperáveis foram nomeados como (Z-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 em que Z = 5,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0 % em massa de Fe).

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterização dos fotocatalisadores

A determinação das composições químicas finais do fotocatalisador foi feita misturando 0,100 g de cada amostra com 3 mL de HNO₃ (65%), 4 mL de H₂SO₄ (96%), 4 mL de HCl (37%) e 1 mL de HF (40%), seguido por digestão em um forno de microondas industrial (Milestone ETHOS) por aquecimento a 230 °C durante 15 min e mantendo esta temperatura durante 20 min a 1.200 watts. As amostras digeridas, foram diluídas e as concentrações dos metais foram determinadas por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), modelo Perkin-Elmer NexION 300D.

As propriedades texturais das amostras foram analisadas por isoterma de adsorção-dessorção de N₂ usando um analisador de área de superfície e de tamanho de poros (NOVA 2200e Quanta, Chrome Instruments, Boynton Beach, FL, EUA). Antes da medição, as amostras foram desgaseificadas a 110 °C durante 4 h. A área de superfície foi estimada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e os volumes de poros foram determinados pelo método de Horváth-Kawasoe (HK) aplicado ao branco de dessorção.

A difração de raios X (DRX) foi medida por varredura de teta-2teta utilizando um difratômetro Bruker modelo D8 Discover usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm) com uma variação angular (2θ) de 5-80° e taxa de varredura de 0,05° s⁻¹. Utilizou-se a base de dados de Arquivo de Difração de Pó (PDF) (JCPDS, Centro Internacional de Dados de Difração) para identificar fases cristalinas. Os parâmetros de rede d(hkl) dos compósitos foram calculados de acordo com a equação de Bragg: $\lambda = 2d \sin\theta$, onde λ é o comprimento de onda dos raios X ($\lambda = 0,1541$ nm) e θ é o ângulo de difração.²⁴

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando um microscópio JEOL JSM-6010/LA. Este instrumento foi equipado com um sistema de espectrometria por energia dispersiva (EDS) para análise da composição química da amostra.

A espectroscopia de infravermelhos (IV) foi obtida utilizando um espectrofotômetro VARIAN 660-IR equipado com um acessório de reflexão atenuado PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm⁻¹.

Os espectros de reflectância difusa (ERD) foram adquiridos em um espectrofotômetro duplo feixe GBC 20 modelo Cintra, na região de 350-700 nm. Utilizou-se carbonato de cálcio como um padrão não absorvente. O carbono orgânico total (COT) foi medido utilizando um analisador COT Shimadzu-5000A.

Para a detecção da presença de TiO₂ e óxido de ferro nos catalisadores, as análises também foram realizadas por espectroscopia Raman, utilizando um micro espectrômetro Renishaw Raman Invia equipado com um laser de argônio (514,5 nm) com objetiva 50x (N.A. = 0,75, correspondente a um spot de aproximadamente 1 μ m de diâmetro) e resolução espectral de 1 cm⁻¹.

O potencial zeta dos adsorventes foi medido utilizando o instrumento Zetasizer Nano ZS a valores de pH de 2 a 8.

2.2.2. Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos compósitos de Fe/MWCNT/TiO₂-Ag foi avaliada por fotodegradação de uma solução de fenol em um fotorreator anular (Anexo B). Os compósitos e a solução de fenol foram agitados durante 15 minutos no escuro e depois irradiados por luz UV-Vis (filtro de corte para $\lambda > 300$ nm) durante 180 minutos. Em

intervalos de tempo estabelecidos foram retiradas alíquotas de amostras e filtradas através de uma membrana de 0,45 μ M (Millipore) para quantificação de fenol e carbono orgânico total (COT). O monitoramento das concentrações de fenol remanescente foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando um sistema 1260 Infinity com um detector de arranjo linear de fotodiodos (DAD) (Agilent Technologies). As condições cromatográficas utilizadas para a quantificação de fenol por CLAE-DAD são descritas por Almeida *et al.*²⁵

A fotólise foi avaliada nas mesmas condições sem a presença do catalisador e apenas com luz UV-Vis. Todos os estudos foram realizados em triplicata.

2.2.3. Estudos de reutilização

Os fotocatalisadores foram lavados com água desionizada e secos antes da reutilização. Os materiais após a reutilização foram caracterizados por técnicas de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho antes e após cada ciclo de fotodegradação para verificar sua estabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva e composição química

A análise de superfície dos materiais por MEV é mostrada na Figura 1. A Figura 1a mostra a imagem dos nanotubos de carbono. Nas Figuras 1b e 1c observa-se a presença de grânulos dispersos de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ e/ou óxido de ferro ao longo da superfície dos nanotubos de carbono.^{26,27} A imagem do material após dez ciclos consecutivos de reutilização (Figura 1d) apresenta morfologia semelhante à do material não utilizado, confirmando assim a manutenção da sua estrutura.

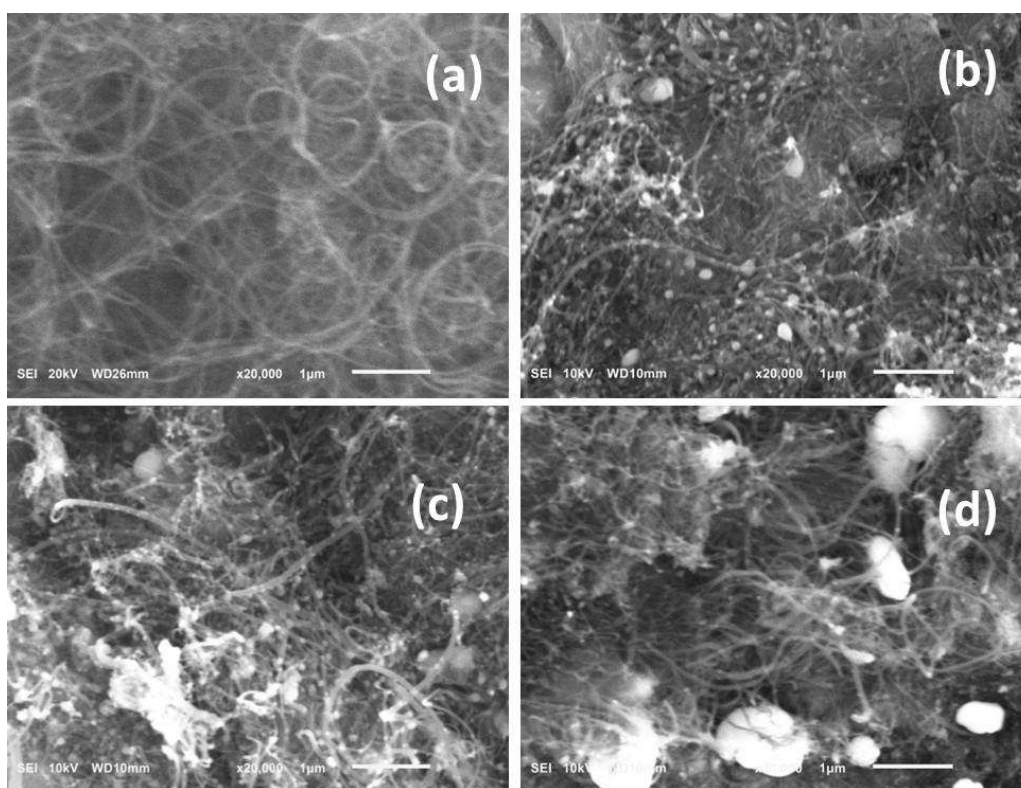


Figura 1. MEV (a) MWCNT, (b) MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$, (c) 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ e (d) 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ (reutilizado).

A Figura 2 mostra os resultados da análise elementar dos espectros EDS. A presença de picos de Ti, Ag e Fe é observada nos espectros. O espectro da Figura 2d é semelhante ao da Figura 2c, indicando que a estrutura do catalisador não foi alterada após dez ciclos de reutilização.

A Tabela 1 mostra quantidades dos metais Ti, Ag e Fe nos compósitos que constituem os catalisadores, determinados por ICP-MS. Pode-se observar que as quantidades de cada metal no catalisador estão próximas aos valores inicialmente calculados.

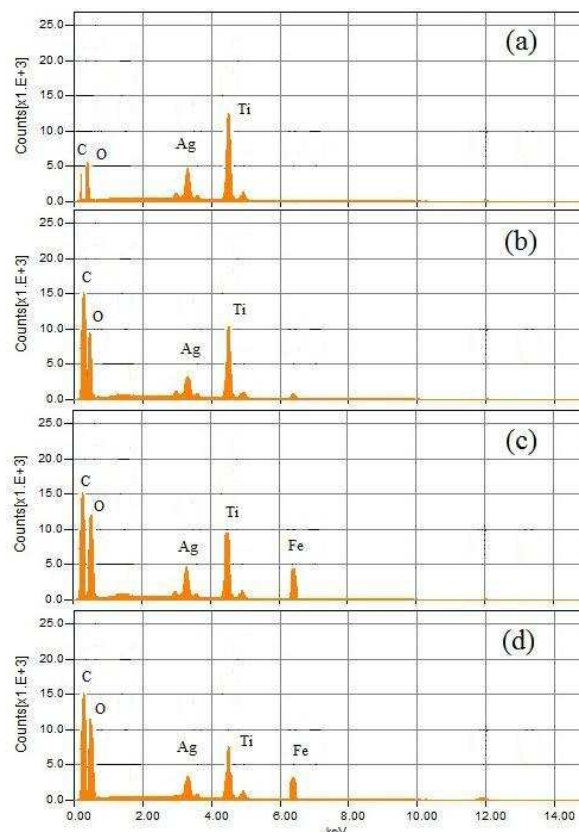


Figura 2. EDS das amostras: (a) $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$; (b) $\text{MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$; (c) $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$ and (d) $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$ (reutilizado).

3.2. Área superficial específica

A área superficial e o volume de poros dos catalisadores (Tabela 1) $\text{MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$ e $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$ são superiores aos de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$. A introdução de MWCNT nos catalisadores evita a aglomeração de partículas de TiO_2 , aumentando a área de superfície.²⁸ As imagens MEV reforçam este fato, mostrando que as partículas de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ e/ou de óxido de ferro foram dispersas na superfície dos MWCNTs.

Tabela 1. Composição química inicial e final, relação de massa final, valor band-gap e análise textural dos fotocatalisadores sintetizados

Catalisadores	Razão (m/m)						Metais (% m/m)				Band Gap (eV)	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ g ⁻¹)
	Inicial			Final			Inicial		Final				
	Ag:Ti	Fe:Ti	Fe:Ag:Ti	Ag:Ti	Fe:Ti	Fe:Ag:Ti	Ag	Fe	Ag	Fe			
MWCNT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95,5	0,0344
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,20	48,0	0,0178
TiO ₂ -Ag-9	1:7	-	-	1:6,9	-	-	9,0	-	8,4	-	3,05	55,7	0,0203
MWCNT/TiO ₂ -Ag-9	1:7	-	-	1:6,8	-	-	9,0	-	8,2	-	2,84	64,7	0,0235
10-Fe/MWCNT/TiO ₂	1:7	1:6	-	-	1:6	-	-	10	-	9,5	2,52	60,7	0,0223
10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9	1:7	1:6	1:1,2:7	1:6,9	1:5,8	1:1,1:6,9	9,0	10	8,6	9,8	2,24	68,8	0,0253

^a S_{BET} : area superficial específica

3.3. Difração de raios X

Os difratogramas obtidos para os padrões de difração de raios X das amostras são apresentados na Figura 3. Os picos correspondentes aos nanotubos de carbono (Figura 3a) aparecem a $26,10^\circ$ e $44,70^\circ$, e correspondem à distância interplanar (d) e magnitude hkl $3,41\text{\AA}$ d(002) e $2,026\text{\AA}$ d(100).^{28,29} Em relação ao difratograma do óxido de ferro (Figura 3b), observam-se picos característicos de magnetita e maghemita, os quais são indistinguíveis por DRX.³⁰

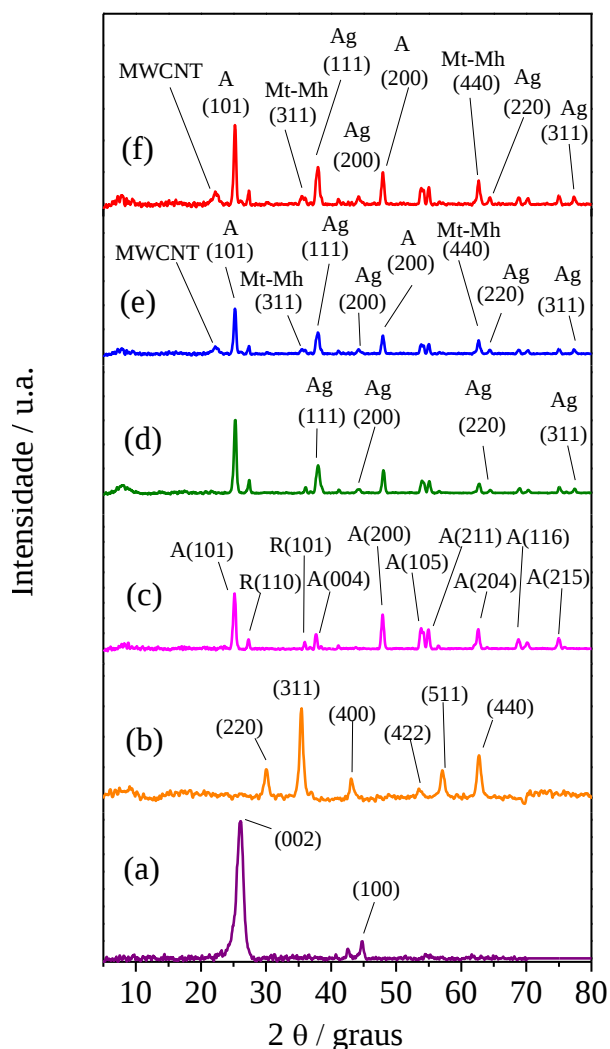


Figura 3. Difratogramas de raios X: (a) MWCNT, (b) óxido de ferro [fases Mh-Mt maghemita e magnetita], (c) TiO_2 , (d) $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ [fases (A) anatásio e (R) rutilo do TiO_2], (e) 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ e (f) 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ (reutilizado).

Os picos principais de magnetita-maghemita foram observados em 30,10°, 35,50°, 43,10°, 53,40°, 57,04° e 62,88°, que correspondem à distância interplanar e magnitude hkl 2,961 Å d(220), 2,538 Å d(311), 2,094 Å d(400), 1,710 Å d(422), 1,610 Å d(511) e 1,482 Å d(440).^{31,32,33} O difratograma da Figura 3c mostra os picos principais para TiO₂. Os picos são marcados com A(hkl) ou R(hkl) em relação às fases anatase (A) (JCPDS # 21-1272) ou rutilo (R) (JCPDS # 21-1276), respectivamente e concordam com os padrões cristalográficos encontrados na literatura.^{34,35,36} Os padrões de difração de raios X do TiO₂-Ag (Figura 3d) exibem picos característicos de prata metálica (Ag⁰). No entanto, o pico de maior intensidade que revela a estrutura cristalina da prata aparece em 38,20° relativo à distância planar de 2,354 Å e magnitude hkl d(1 1 1) que se sobrepõe ao pico 37,80° em 2,379 Å d(0 0 4) da fase anatásio do TiO₂.³⁷ A prata (Ag⁺) tem um raio iônico de 0,126 nm, superior ao Ti⁴⁺ (0,068 nm), tornando impossível a substituição na estrutura cristalina do TiO₂, mas apenas a impregnação na sua superfície.³⁸

O difratograma do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 não é alterado em comparação com os precursores, MWCNT, óxido de ferro e TiO₂. Houve apenas sobreposição dos picos, e isso demonstra que a combinação de óxido de ferro, TiO₂ e MWCNT é provavelmente um processo físico.

3.4. Análise de espectroscopia no infravermelho

A Figura 4 mostra os espectros de infravermelho obtidos para os catalisadores sintetizados. A Figura 4a mostra o espectro obtido para as nanopartículas de TiO₂, onde existe uma banda de absorção na região de baixa frequência, 400-800 cm⁻¹, que está associada ao modo de vibração Ti-O resultante da estrutura das ligações Ti-O-Ti. O espectro obtido para os nanotubos de carbono (Figura 4b) mostra a presença de bandas de estiramento C=C a 1580 cm⁻¹ e C-C a 2340 cm⁻¹.^{39,40} Os espectros das Figuras 4d e da Figura 4e mostram a presença de bandas a 572 cm⁻¹ e 628 cm⁻¹, características da ligação Fe-O do óxido de ferro magnético.⁴¹ Nos espectros da Figura 4c-e observa-se um alongamento da ligação Ti-O-C a 1065 cm⁻¹, confirmando a ligação de TiO₂ às estruturas do nanotubo de carbono.⁴²

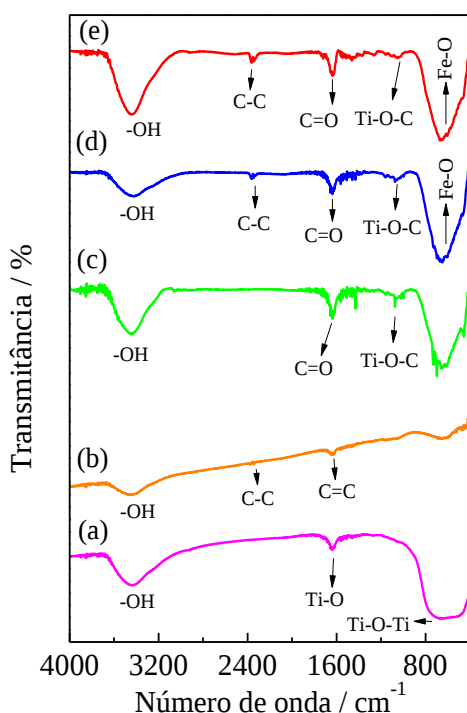


Figura 4. Espectro de infravermelho: (a) TiO₂, (b) MWCNT, (c) MWCNT/TiO₂-Ag-9, (d) 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 e (e) 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 (reutilizado).

3.5. Espectroscopia Raman

A Figura 5 mostra o espectro Raman dos catalisadores sintetizados. O espectro Raman do óxido de ferro (Figura 5a) mostra uma banda larga de 670-720 cm⁻¹ que pode ser associada à magnetita e maghemita.⁴³ As bandas de 1370-1580 cm⁻¹ estão relacionadas às propriedades magnéticas dos cristais de óxido de ferro, o que pode indicar a presença de maghemita, uma vez que não são encontradas nas amostras de magnetita pura.^{43,44} O espectro dos nanotubos de carbono (Figura 5b) mostra duas bandas características, a banda G localizada em 1580 cm⁻¹ correspondente às ligações sp² das folhas cristalinas de grafite e a banda D a 1354 cm⁻¹ correspondendo a defeitos das ligações sp³ nas estruturas de carbono pentagonal e heptagonal dos nanotubos.⁴⁵

O espectro do TiO₂ (Figura 5c) mostra quatro bandas características das fases anatásio e rutilo do TiO₂. As bandas em 137 cm⁻¹, 387 cm⁻¹, 513 cm⁻¹ e 638 cm⁻¹ correspondem à fase anatásio e a banda a 440 cm⁻¹ à fase rutilo.^{45,46} O composto TiO₂-Ag-9 (Figura 5d) apresentou uma nova banda em 90 cm⁻¹ correspondente ao modo de vibração da

estrutura de Ag, além disso a banda de TiO_2 a 137 cm^{-1} foi deslocada para 145 cm^{-1} , devido a o efeito Raman ressonante causado pela deposição de Ag NPs sobre o TiO_2 .⁴⁷

O confinamento de fônon pode causar essas mudanças no modo de vibração Raman e intensidades de picos.³⁷ Os espectros dos compostos de MWCNT/ TiO_2 -Ag-9 e 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-9 são mostrados nas Figuras 5e e 5f. Estes espectros indicaram a mudança no número de ondas e intensidades das bandas D e G do MWCNT a partir da interação com TiO_2 -Ag e o óxido de ferro.

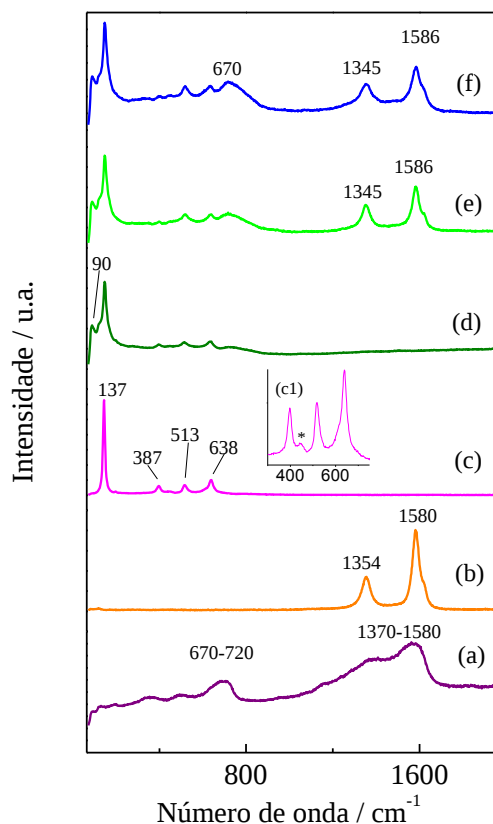


Figura 5. Espectros Raman: (a) óxido de ferro, (b) MWCNT, (c) TiO_2 , (c₁) espectro expandido para TiO_2 na região de 300 cm^{-1} a 700 cm^{-1} . * fase rutilo do TiO_2 , (d) TiO_2 -Ag-9, (e) MWCNT/ TiO_2 -Ag-9 e (f) 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-9.

A banda G dos nanotubos de carbono apresentou um deslocamento de 6 cm^{-1} para azul e a banda D mudou 9 cm^{-1} para vermelho devido à adesão do TiO_2 -Ag na superfície dos nanotubos de carbono.³⁷ A razão de intensidade das bandas D e G dos nanotubos de carbono foi $\text{ID/IG} = 0,4251$, para o composto MWCNT/ TiO_2 -Ag-9 $\text{ID/IG} = 0,7283$ e para o composto 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-9 $\text{ID/IG} = 0,6989$. O aumento da razão de intensidade é devido a distúrbios na estrutura dos nanotubos pela interação com as nanopartículas de

TiO₂-Ag e óxido de ferro.⁴⁸ A presença das bandas de TiO₂-Ag, da magnetita-maghemita e os deslocamentos das bandas D e G dos nanotubos de carbono (Figura 5f) indicaram que houve uma forte interação entre os componentes do catalisador.

3.6. Determinação dos valores de band gap

As Figuras 6a e 6b mostram os espectros UV-Vis de refletância difusa. A função Kubelka-Munk, $F(R) = (1-R)^2/2R$ foi utilizada para calcular a energia de band-gap dos catalisadores.⁴⁹

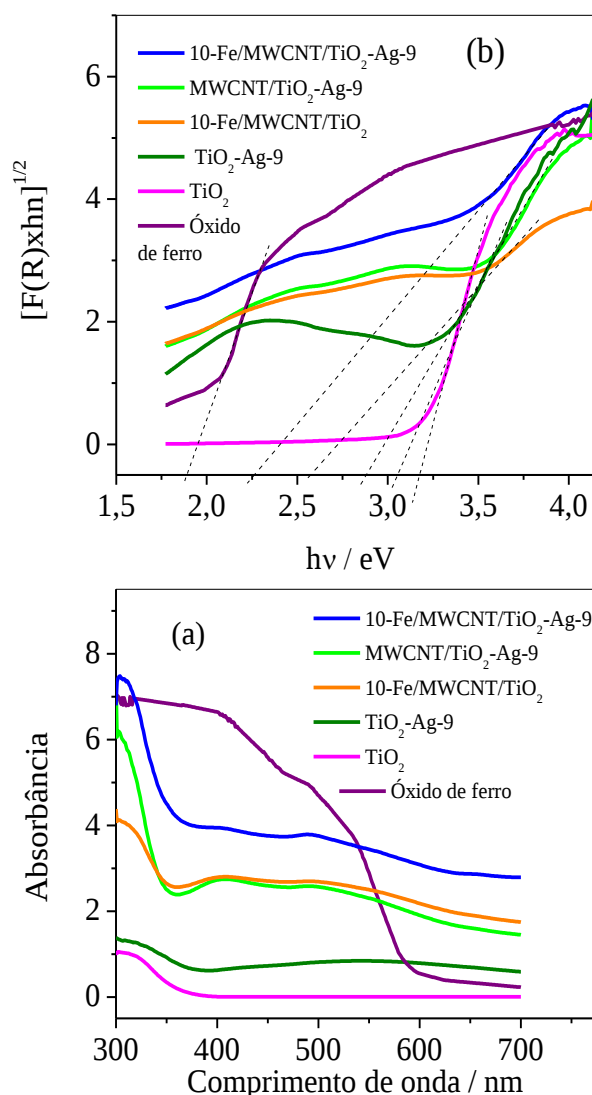


Figura 6. (a) de UV-Vis espectro de absorção dos fotocatalisadores e (b) determinação dos valores de band-gap (Eg) para os fotocatalisadores.

O cálculo da energia de band-gap (Figura 6b) foi realizado por extrapolação da linha obtida na regressão da porção linear de $[F(R)h\nu]^n$ ($n = 1/2$ para o gap indireto) vs. energia ($h\nu$), em que h é constante de Planck, ν a frequência da luz e $F(R)$ a função de Kubelka-Munk.⁵⁰ Os valores de band-gap para TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$, $\text{MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$, 10-Fe/MWCNT/TiO_2 , $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$ e óxido de ferro são 3,20 eV, 3,05 eV, 2,84 eV, 2,52 eV, 2,24 eV e 1,97 eV, respectivamente.

O catalisador $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$ mostrou a absorção de luz deslocada para a região do espectro visível. Este deslocamento é devido à interação eletrônica de orbitais moleculares do óxido de ferro (apresentando um gap de banda estreito, 0,1 eV para magnetita e 2,2 eV e maghemita) e TiO_2 (3,2-3,3 eV), construindo um novo orbital molecular e reduzindo a diferença de banda. Fenômenos semelhantes foram observados entre grafeno e TiO_2 ⁵¹, nanotubos de carbono e TiO_2 ⁵², e TiO_2 e óxido de ferro.⁵³ O deslocamento da absorção de radiação para a região visível é também devido aos MWCNTs que atuam como receptores de elétrons fotogerados e Ag^0 devido à ressonância plasmônica de superfície de elétrons presentes nas nanopartículas Ag^0 .^{37,54}

Assim, a combinação de óxido de ferro, Ag^0 e MWCNT na composição do catalisador contribuiu para aumentar a absorção da luz visível pelo TiO_2 . Os elétrons fotogerados na banda de condução e os espaços de banda de valência do TiO_2 podem ser presos pelo óxido de ferro, mantendo a separação elétron-lacuna.⁵⁵ No processo de transferência de carga, o Fe^{3+} do óxido de ferro é reduzido a Fe^{2+} pelos elétrons da banda de condução do TiO_2 , o Fe^{2+} (mais instável) pode ser oxidado a Fe^{3+} e os elétrons gerados reagem com O_2 para produzir o íon superóxido (O_2^-).⁵⁵⁻⁵⁸ O Fe^{3+} do óxido de ferro pode ser oxidado pela banda de valência do TiO_2 para formar Fe^{4+} que reage com íons OH^- produzindo radicais $\text{OH}^\bullet$.⁵⁶ A transferência de elétrons, também pode ocorrer diretamente a partir da banda de condução do TiO_2 para as Ag NPs. O Ag^0 que tem uma função de trabalho mais elevada (4,26 eV) do que o TiO_2 (4,20 eV) pode capturar elétrons fotogerados sobre TiO_2 e transferi-los para os MWCNTs, e estes elétrons podem ser utilizados para formar o radical O_2^- a partir do O_2 dissolvido.^{58,59} Assim, o efeito da interação entre os componentes do catalisador aumenta o transporte de elétrons, impede a recombinação de cargas e permite a utilização de radiação visível na fotodegradação de fenol.

3.7. Atividade fotocatalítica e cinética

A Figura 7 mostra os resultados obtidos na oxidação de fenol variando as quantidades de Ti, Ag e Fe adicionadas ao catalisador. Na Figura 7a verifica-se que o fotocatalisador que promoveu a maior remoção de fenol foi o de razão MWCNT:TiO₂-Ag de 1:2 (12-MWCNT/TiO₂-Ag).

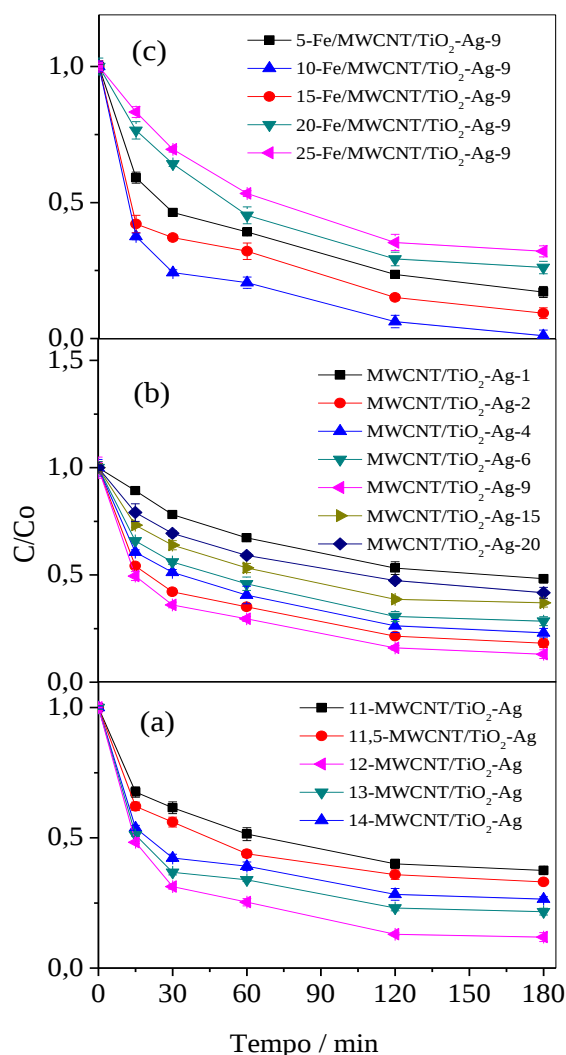


Figura 7. Atividade fotocatalítica dos catalisadores: (a) com diferentes quantidades de TiO₂-Ag, (b) Com diferentes quantidades de Ag e (c) com diferentes quantidades de óxido de ferro para a degradação do fenol. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação de 30 ± 2 °C e pH inicial de 5,2.

A Figura 7b mostra que a eficiência máxima de fotodegradação foi obtida pelo catalisador com 9% em peso de Ag ($0,000834 \text{ mols g}^{-1}$). O aumento da % em massa de Ag melhora a eficiência do catalisador, mas ao atingir um teor de prata $> 9\%$ ocorreu o efeito oposto. As nanopartículas de Ag aumentam a probabilidade de captura de elétrons pela banda de valência do TiO_2 , reduzindo o tempo de separação de carga e portanto, a eficiência fotocatalítica.⁷ Na Figura 7c a maior eficiência fotocatalítica foi obtida pelo catalisador com 10% em massa de Fe ($0,0018 \text{ mols g}^{-1}$).

Para maiores quantidades de Fe a eficiência diminui. O aumento da quantidade de Fe^{3+} diminui a área de superfície do catalisador evitando a penetração da luz.^{60,61}

A Figura 8 mostra a influência do pH na fotodegradação de fenol por 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-9 e a determinação do ponto de carga zero (PCZ) para os catalisadores. Os valores de PCZ determinados para TiO_2 e MWCNT foram de 6,10 e 4,00, respectivamente, e estão de acordo com valores relatados na literatura.^{4,62}

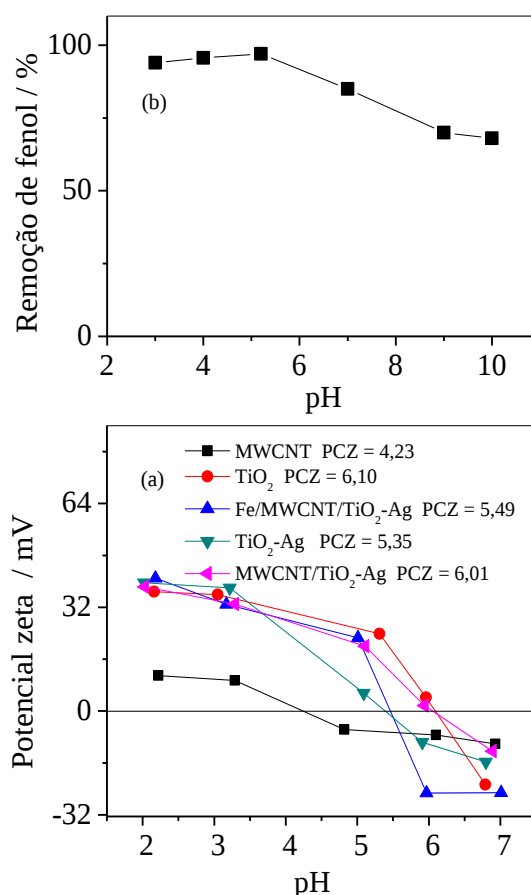


Figura 8. (a) Medidas de potencial zeta, (b) Influência do pH na remoção de fenol pelo catalisador 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-9. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L^{-1} , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação $30 \pm 2^\circ \text{C}$.

O PCZ do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 apresentou um valor de 5,49 (Figura 8a), portanto em valores de pH < pH_{PCZ} a superfície do catalisador é carregada positivamente e para valores de pH > pH_{PCZ} é carregada negativamente. A Figura 8b mostra que a remoção de fenol pelo catalisador foi mais elevada na faixa de pH de 3,0 a 5,20 (pH < pH_{PCZ}) e a pH > pH_{PCZ} houve uma diminuição na remoção de fenol.

O catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9, que resultou na remoção mais elevada de fenol (Figura 9a) também gerou uma redução maior no COT, atingindo aproximadamente 85% após 180 min (Figura 9b).

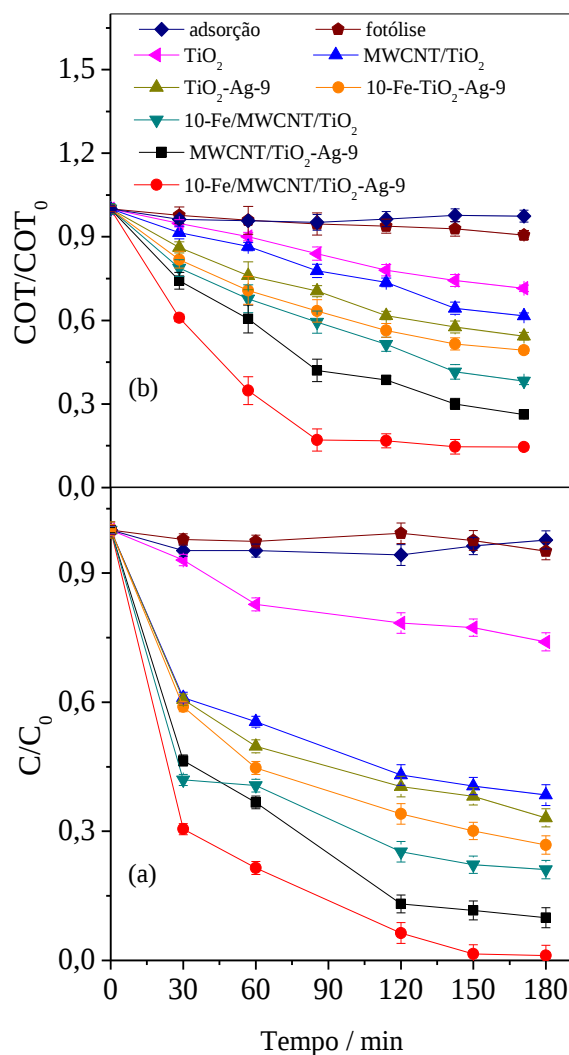


Figura 9. (a) Comparação da atividade fotocatalítica dos catalisadores para a remoção de Fenol, b) Variação do teor total de carbono orgânico (COT) da solução durante a fotodegradação do fenol. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação de 30 ± 2 °C e pH inicial de 5,2.

O catalisador $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ mostrou-se mais eficiente que o TiO_2 puro, a fotodegradação de fenol aumentou de 28% para 68% após a dopagem com prata. A presença do óxido de ferro no catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO_2 proporcionou uma maior remoção de fenol se comparado ao catalisador MWCNT/TiO_2 . Além disso, o óxido de ferro confere características magnéticas ao material, proporcionando sua separação da solução por aplicação de um campo magnético (Anexo C). A incorporação de Ag NPs no 10-Fe/MWCNT-TiO_2 formando o catalisador $10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}$ teve um efeito aditivo, aumentando a quantidade de fenol removida de 79% para $\sim 100\%$, respectivamente.

O esquema da fotoativação do catalisador e degradação do fenol é mostrado na Figura 10. Um fóton ($h\nu$) com energia maior do que a energia de band-gap do TiO_2 promove elétrons de banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).⁶⁵ As Ag NPs em contato com o TiO_2 capturam os elétrons foto gerados (e^-_{BC}), aumentando a separação elétron-lacuna e evitando a recombinação.⁵⁵ O processo de transferência de elétrons (e^-_{BC}) do TiO_2 para Ag NPs (equações 1 e 2) ocorre espontaneamente, devido ao seu nível de Fermi ser maior do que o de Ag NPs.⁶⁶

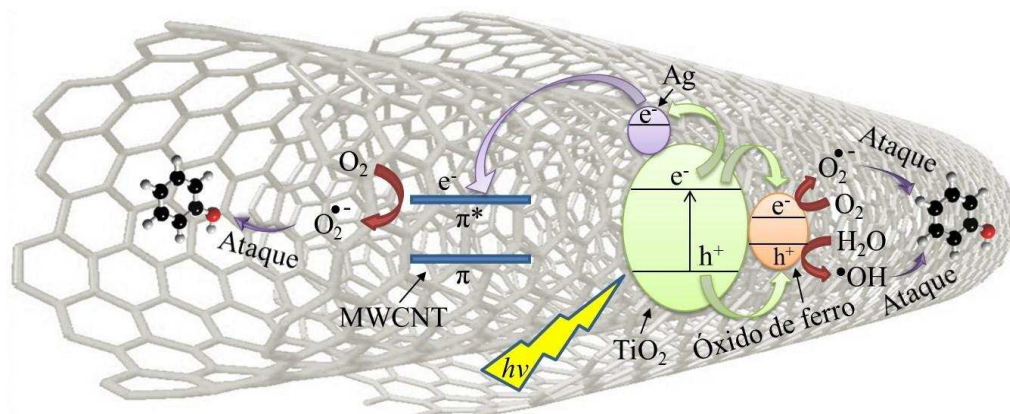


Figura 10. Proposta de mecanismo de ativação fotocatalítica e degradação do fenol.

Os elétrons armazenados nas Ag NPs são transferidos para o MWCNT, que atuam como doadores destes elétrons para oxigênio dissolvido para formar o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) (equação 3), que se transformam em espécies reativas de oxigênio, como $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2^{\bullet}$ e H_2O_2 .⁵⁸





O óxido de ferro presente no catalisador pode atuar como um local temporário para a captura de elétrons (e^-_{BC}) e lacunas (h^+_{BV}) fotogerados no TiO_2 .^{67,55} Assim, o Fe^{3+} a partir do óxido de ferro pode atuar como fotogerador temporário de elétrons (equação 4) ou na captura de elétrons fotogerados (equação 5) que inibem a recombinação de carga do TiO_2 .⁶⁷



Como Fe^{2+} e Fe^{4+} são mais instáveis do que Fe^{3+} há uma forte tendência para a transferência de carga da superfície de TiO_2 para o óxido de ferro, formando os radicais hidroxila e superóxido (equações 6 e 7).^{55,62,68}



Os radicais hidroxila e o ânion superóxido produzido neste processo têm potencial oxidativo suficiente para degradar as moléculas de fenol (equações 8 e 9).



A Tabela 2 apresenta um resumo dos estudos de degradação fotocatalítica de fenol publicados na literatura. Pode-se observar, que a degradação de fenol por 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag-9 mostrou um desempenho satisfatório em comparação com outros catalisadores anteriormente relatados.

3.8. Cinética de fotodegradação fenol

As reações fotocatalíticas para degradação de poluentes orgânicos seguem o modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood mostrado na equação 10.^{69,70}

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{\text{ad}} C}{1 + K_{\text{ad}} C} \quad (10)$$

Onde a taxa de degradação r ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), tempo de reação t (min), C (mg L^{-1}) é a concentração do composto orgânico, k_r é a constante de taxa intrínseca e K_{ad} é a constante

Tabela 2. Fotodegradação de fenol por diferentes catalisadores com TiO₂ suportado

Catalisadores	Condições Experimentais					Referências
	Dose (g L ⁻¹)	Degradação (%)	Fenol (mg L ⁻¹)	Tempo de irradiação (min)	Potência de irradiação da lâmpada	
3%-W-TiO ₂	5	61	19,74	60	UV-Vis/1000 W	62
Blue TiO ₂	1	55,7	55	240	UV/230 W	63
TiO ₂ N-doped	0,75	99,6	50	540	UV-Vis/30W	64
Pt-F-TiO ₂ and Pt-S-TiO ₂	1	100	50	120	UV/300W	65
PTF-TiO ₂	1	75	45	120	UV-Vis	66
NTC-TiO ₂	1	95	50	300	UV-Vis/150W	67
TiO ₂ /SCu5	0,5	73	85	360	UV-Vis/125W	68
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -MWCNT	1	~100	50	300	UV-Vis/500W	20
10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9	1	~100	50	180	UV-Vis/125W	Este estudo

de equilíbrio de adsorção. Quando se utiliza concentrações baixas de compostos orgânicos ou quando a adsorção é pequena, $K_{ad}C$ é desprezível e o modelo é reduzido à equação (11) onde ($K_{app} = k_r K_{ad}$) é a constante de taxa aparente.²⁵

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_r K_{ad} t = K_{app} t \quad (11)$$

Neste modelo, a inclinação do gráfico $\ln (C_0/C)$ versus tempo (t) (Figura 11) é a constante de taxa aparente (K_{app}) .

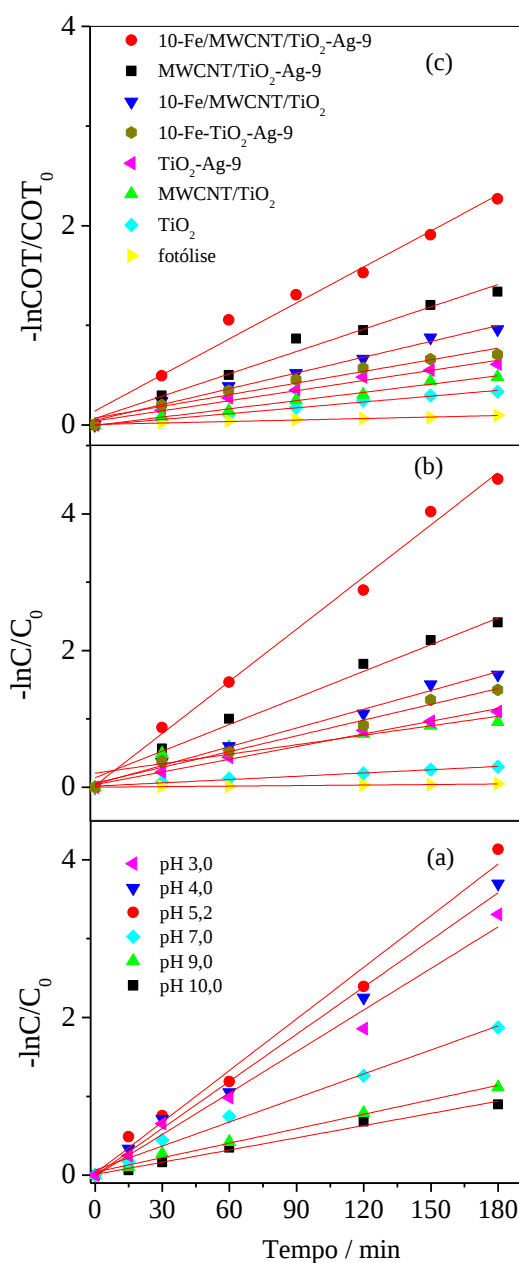


Figura 11. Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem para estimar coeficientes de Langmuir-Hinshelwood. Remoções de fenol: (a) com o catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 a vários níveis de pH, (b) com diferentes fotocatalisadores por CLAE-DAD e (c) COT. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação 30 ± 2 °C.

A Figura 11 apresenta os resultados dos estudos cinéticos de fotodegradação de fenol que foram utilizados para determinar constantes de velocidade aparente (K_{app}) e meia-vida ($t_{1/2}$). O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), é o instante em que $C = 0,5C_0$, este é um dos valores mais úteis para comparar as taxas de reação de pseudo-primeira ordem (equação 12):⁷¹

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (12)$$

Os dados cinéticos para a variação do pH (Figura 11a), a fotodegradação do fenol por CLAE-DAD (Figura 9b) e a fotodegradação do COT (Figura 11c) ajustaram-se bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com coeficientes de determinação, $R^2 > 0,98$.

As constantes de velocidade aparente (K_{app}), os tempos de meia vida ($t_{1/2}$) e os coeficientes de determinação (R^2) estão resumidos na Tabela 3. Os parâmetro cinéticos para o estudo de variação do pH na fotodegradação de fenol se encontram no Anexo C.

Tabela 3. Langmuir-Hinshelwood constantes de velocidade aparente (K_{app}), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para a fotodegradação de fenol medida por CLAE-DAD e COT.

	Fenol ^a			COT ^b		
	K_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	K_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Fotólise	0,0005	1414,6	0,983	0,0003	2682,2	0,992
TiO ₂	0,0016	355,5	0,989	0,0012	430,5	0,973
TiO ₂ -Ag-9	0,0062	111,9	0,999	0,0034	203,9	0,987
10-Fe-TiO ₂ -Ag-9	0,0077	90,1	0,982	0,0039	177,7	0,962
MWCNT-TiO ₂	0,0032	216,6	0,992	0,0028	247,6	0,988
10-Fe/MWCNT/TiO ₂	0,0092	75,8	0,989	0,0053	130,8	0,978
MWCNT/TiO ₂ -Ag-9	0,0130	53,4	0,989	0,0075	92,4	0,959
10-Fe/MWCNT/TiO ₂ -Ag-9	0,0255	27,2	0,982	0,0120	57,8	0,978

^a CLAE-DAD: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo linear de fotodiodos, ^bCOT: carbono orgânico total.

A Figura 11a mostram que a taxa de fotodegradação de fenol mais elevada está entre pH 3,00-5,20 ($K_{app} = 0,018 \text{ min}^{-1}$ a $0,025 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 38,5$ minutos a $t_{1/2} = 27,7$ min) e a menor fotodegradação ocorrem em níveis de pH superiores a 5,2. Os valores

obtidos para pH 7 e 10 são $K_{app} = 0,012 \text{ min}^{-1}$ e $0,006 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 57,8$ e $115,5$ minutos, respectivamente. A taxa de degradação é influenciada pelo pH da solução, onde as taxas mais baixas estão em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ($\text{pH} > 5,49$) para o catalisador. Na Figura 11b-c, ao comparar as taxas de reação do TiO_2 com outros catalisadores, observa-se que a incorporação de MWCNT, óxido de ferro e $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ na síntese do catalisador 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ promoveu uma melhora na cinética de fotodegradação de fenol. Houve um aumento na velocidade de reação de 12,5 vezes com $K_{app}(\text{TiO}_2) = 0,0020 \text{ min}^{-1}$ a $K_{app}(10\text{-Fe/MWCNT/TiO}_2\text{-Ag-9}) = 0,0255 \text{ min}^{-1}$. Foi calculado o tempo de meia vida de 216,6 minutos (fenol por CLAE-DAD) e 247,6 minutos (COT) para fotodegradação com o compósito MWCNT/ TiO_2 . A incorporação de Fe ou Ag em MWCNT/ TiO_2 aumentou a taxa de reação, com meia-vida para 10-Fe/MWCNT/ TiO_2 e MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ de 75,8 e 53,4 min (fenol por CLAE-DAD) e 130,8 e 92,4 minutos (COT), respectivamente. A incorporação simultânea de Fe e Ag no MWCNT/ TiO_2 formando o compósito 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ reduz a meia vida para 27,2 min (fenol por CLAE-DAD) e 57,8 min (COT), correspondendo a $K_{app} = 0,0255 \text{ min}^{-1}$ (fenol por CLAE-DAD) e $0,0120 \text{ min}^{-1}$ (COT).

Wang *et al.*²⁷ relatam a fotodegradação de fenol por 20-MWCNT/ TiO_2 de 96% (concentração inicial de 50 mg L^{-1}) após 5 h com $K_{app} = 0,0074 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 93$ minutos. Almeida *et al.*²⁵ avaliaram a degradação de fenol (concentração inicial de 50 mg L^{-1}) por $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl}$ após 6 h, com $K_{app} = 0,0114 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 60,8$ minutos. Nos estudo de Chiou *et al.*⁷⁰ utilizando TiO_2 P-25, 94% de degradação de fenol foi relatada (concentração inicial de 50 mg L^{-1}) em 3 horas com $K_{app} = 0,014 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 49,3$ minutos usando uma lâmpada UV de 400 W e adição de H_2O_2 ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$). Os resultados da cinética de degradação de fenol mostraram que o compósito 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ apresentou desempenho cinético satisfatório com o potencial de eliminar compostos fenólicos em meio aquoso.

3.9. Reuso

Para efeitos de aplicação prática, é necessário avaliar a reutilização e a estabilidade do catalisador. Os estudos de reuso foram realizados com a recuperação do material (300 mg), mantendo todos os outros parâmetros constantes. Assim, a eficiência de 10-Fe/MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-Ag-9}$ foi avaliada por 10 testes de reutilização durando 3 horas cada, totalizando 30 horas de estudo. Os resultados mostraram que o catalisador apresentou boa atividade fotocatalítica mesmo após dez ciclos consecutivos. O

rendimento para a degradação do fenol foi de ~100% no primeiro teste e diminuiu para 92% no décimo teste (teste final). Assim, o catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 permaneceu estável, apresentando uma diminuição de 8% na eficiência de degradação do fenol após dez ciclos fotocatalíticos consecutivos.

A microscopia eletrônica (Figura 1f), espectroscopia de energia dispersiva (Figura 2d), difração de raios X (Figura 3f) e espectroscopia de infravermelho (Figura 4e) foram usadas para avaliar a estabilidade do catalisador. Os resultados mostraram que não houve alteração nas características químicas e físicas do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 após dez ciclos fotocatalíticos consecutivos.

4. CONCLUSÃO

O catalisador recuperável magneticamente 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 foi sintetizado com sucesso neste trabalho. O fotocatalisador foi utilizado na fotodegradação de fenol em solução aquosa com luz UV-Vis (filtro de corte > 300 nm) e apresentou alta atividade fotocatalítica. O compósito fotocatalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 resultou em aproximadamente 100% de fenol e 85% de remoção de COT de uma solução aquosa de fenol com uma concentração de 50 mg L⁻¹, após 180 min.

O 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 mostrou boa estabilidade após 10 ciclos, mostrando assim ser promissor para aplicações práticas. A remoção de fenol com o novo catalisador foi maior do que a obtida com TiO₂ comercial (Degussa P25) devido à sua menor energia de band-gap (2,24 eV versus 3,20 eV) e menor taxa de recombinação de pares de elétron-lacuna devido à presença de prata, óxido de ferro e MWCNT. Uma vez que o fotocatalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9 deslocou a absorção de luz para um comprimento de onda mais elevado, foi necessária menos energia para atividade fotocatalítica e a eficiência de remoção de fenol aumentou. Além disso, o óxido de ferro torna o catalisador magnético de modo que é facilmente separado da solução aplicando um campo magnético externo. O novo fotocatalisador mostrou um efeito combinado do suporte MWCNT, óxido de ferro TiO₂-Ag resultando na formação de um compósito com alta capacidade fotocatalítica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341–357 (1993).
2. Liu, J. *et al.* Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 4175–4181 (2010).
3. Almeida, L. C. & Zanoni, M. V. B. Decoration of Ti/TiO₂ Nanotubes with Pt Nanoparticles for Enhanced UV-Vis Light Absorption in Photoelectrocatalytic Process. *J. Braz. Chem. Soc.* **25**, 579–588 (2014).
4. Ouyang, K., Xie, S. & Ma, X. Photocatalytic activity of TiO₂ supported on multi-walled carbon nanotubes under simulated solar irradiation. *Ceram. Int.* **39**, 7531–7536 (2013).
5. Gui, M. M., Wong, W. M. P., Chai, S.-P. & Mohamed, A. R. One-pot synthesis of Ag-MWCNT@TiO₂ core – shell nanocomposites for photocatalytic reduction of CO₂ with water under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* **278**, 272–278 (2015).
6. Devi, L. G., Nagaraj, B. & Rajashekhar, K. E. Synergistic effect of Ag deposition and nitrogen doping in TiO₂ for the degradation of phenol under solar irradiation in presence of electron acceptor. *Chem. Eng. J.* **181–182**, 259–266 (2012).
7. Sobana, N., Selvam, K. & Swaminathan, M. Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO₂. *Sep. Purif. Technol.* **62**, 648–653 (2008).
8. Stropa, J. M. *et al.* Use of Natural Rubber Membranes as Support for Powder TiO₂ and Ag/TiO₂ Photocatalysts. *J. Braz. Chem. Soc.* **27**, 575–583 (2016).
9. Luo, Y. *et al.* Selective photodegradation of 1-methylimidazole-2-thiol by the magnetic and dual conductive imprinted photocatalysts based on TiO₂/Fe₃O₄/MWCNTs. *Chem. Eng. J.* **240**, 244–252 (2014).
10. Woan, B. K., Pyrgiotakis, G. & Sigmund, W. Photocatalytic Carbon-Nanotube –

- TiO₂ Composites. *Adv. Mater.* **21**, 2233–2239 (2009).
11. Ou, Y., Lin, J., Fang, S. & Liao, D. MWNT – TiO₂ : Ni composite catalyst : A new class of catalyst for photocatalytic H₂ evolution from water under visible light illumination. *Chem. Phys. Lett.* **429**, 199–203 (2006).
 12. Gui, M. M., Chai, S. P., Xu, B. Q. & Mohamed, A. R. Enhanced visible light responsive MWCNT/TiO₂ core-shell nanocomposites as the potential photocatalyst for reduction of CO₂ into methane. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **122**, 183–189 (2014).
 13. Xin, T. *et al.* A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄@TiO₂, core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **288**, 51–59 (2014).
 14. Zhou, H., Zhang, C., Wang, X., Li, H. & Du, Z. Fabrication of TiO₂ -coated magnetic nanoparticles on functionalized multi-walled carbon nanotubes and their photocatalytic activity. *Synth. Met.* **161**, 2199–2205 (2011).
 15. Etacheri, V., Di, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts : Advances in theory and experiments. *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **25**, 1–29 (2015).
 16. Luo, Y. *et al.* Selective photodegradation of 1-methylimidazole-2-thiol by the magnetic and dual conductive imprinted photocatalysts based on TiO₂/Fe₃O₄/MWCNTs. *Chem. Eng. J.* **240**, 244–252 (2014).
 17. Zhang, P. *et al.* Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Magnetic recyclable TiO₂/multi-walled carbon nanotube nanocomposite : Synthesis , characterization and enhanced photocatalytic activity. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **402**, 17–22 (2015).
 18. Aguilar, C. A. H., Pandiyan, T., Arenas-alatorre, J. A. & Singh, N. Oxidation of phenols by TiO₂@Fe₃O₄ A M (M = Ag or Au) hybrid composites under visible light. *Sep. Purif. Technol.* **149**, 265–278 (2015).
 19. Yin, H. *et al.* Fe-doped cryptomelane synthesized by refluxing at atmosphere : Structure , properties and photocatalytic degradation of phenol. *J. Hazard. Mater.* **296**, 221–229 (2015).

-
20. Toledo, T. V., Bellato, C. R., do Rosário, R. H. & Marques Neto, J. de O. Adsorção de Arsênio (V) pelo Compósito Magnético Hidrotalcita - Óxido de Ferro. *Quim. Nova* **34**, 561–567 (2011).
 21. Devi, L. G. & Reddy, K. M. Applied Surface Science Photocatalytic performance of silver TiO₂ : Role of electronic energy levels. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 6821–6828 (2011).
 22. Lin, K. N. *et al.* Synthesis of hybrid Pt/TiO₂ (anatase)/MWCNTs nanomaterials by a combined sol-gel and polyol process. *Diam. Relat. Mater.* **18**, 312–315 (2009).
 23. Zhou, D. *et al.* Fabrication of Pd/TiO₂ -multiwall carbon nanotubes catalyst and investigation of its electrocatalytic activity for formic acid oxidation. *J. Power Sources* **222**, 510–517 (2013).
 24. Wang, X. *et al.* NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. *Sep. Purif. Technol.* **132**, 195–205 (2014).
 25. Almeida, F. M. *et al.* Applied Surface Science Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. *Appl. Surf. Sci.* **357**, 1765–1775 (2015).
 26. Li, H., Ma, Y. & Niu, R. Improved capacitive deionization performance by coupling TiO₂ nanoparticles with carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.* **171**, 93–100 (2016).
 27. Wang, W., Serp, P., Kalck, P. & Lu, J. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol–gel method *J. Mol. Catal. A Chem.* **235**, 194–199 (2005).
 28. Rather, S. *et al.* Hydrogen storage of nanostructured TiO₂-impregnated carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 961–966 (2009).
 29. Ai, L. & Jiang, J. Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid. *Chem. Eng. J.* **192**, 156–163 (2012).
-

30. Quiñones, D. H., Rey, A., Álvarez, P. M., Beltrán, F. J. & Plucinski, P. K. Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 96–106 (2014).
31. Kim, C. Facile one-pot chemical approach for synthesis of monodisperse chain-like superparamagnetic maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.* **31**, 43–46 (2015).
32. Wang, H., Cao, L., Yan, S., Huang, N. & Xiao, Z. An efficient method for decoration of the multiwalled carbon nanotubes with nearly monodispersed magnetite nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B* **164**, 191–194 (2009).
33. Miranda, L. D. L. *et al.* Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *J. Environ. Manage.* **156**, 225–35 (2015).
34. Aysin, B., Ozturk, A. & Park, J. Silver-loaded TiO₂ powders prepared through mechanical ball milling. *Ceramics International* **39**, 7119–7126 (2013).
35. Yang, Y., Liu, E., Dai, H., Kang, L. & Wu, H. Photocatalytic activity of Ag e TiO₂-graphene ternary nanocomposites and application in hydrogen evolution by water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 7664–7671 (2013).
36. Pugazhenthiran, N., Murugesan, S. & Anandan, S. High surface area Ag-TiO₂ nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftiofur sodium. *J. Hazard. Mater.* **263**, 541–9 (2013).
37. Koo, Y. *et al.* Synthesis and characterization of Ag-TiO₂-CNT nanoparticle composites with high photocatalytic activity under artificial light. *Composites Part B: Engineering* **57**, 105–111 (2014).
38. Aazam, E. S. Visible light photocatalytic degradation of thiophene using Ag-TiO₂/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite. *Ceram. Int.* **40**, 6705–6711 (2014).
39. Stéfani, D. *et al.* Structural and proactive safety aspects of oxidation debris from multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **189**, 391–396 (2011).
40. Saleh, T. A. & Gupta, V. K. Functionalization of tungsten oxide into MWCNT

- and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B. *J. Colloid Interface Sci.* **362**, 337–344 (2011).
41. Anbarasu, M., Anandan, M., Chinnasamy, E., Gopinath, V. & Balamurugan, K. Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated Fe_3O_4 nanoparticles by chemical co-precipitation method for biomedical applications. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **135**, 536–539 (2015).
 42. Zhang, X. & Lei, L. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO_2/AC photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* **153**, 827–833 (2008).
 43. Froment, F., Tournié, A. & Colomban, P. Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 560–568 (2008).
 44. Neff, D., Ludovic, B.-G., Philippe, D., Solen, R. & Ludovic, L. Recent Advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy I. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 1538–1553 (2007).
 45. Ma, L. *et al.* In situ synthesis of CNTs/Fe–Ni/ TiO_2 nanocomposite by fluidized bed chemical vapor deposition and the synergistic effect in photocatalysis. *Particuology* **14**, 24–32 (2014).
 46. Nossol, A. B. S., M.C.R., S., Nossol, E., Zarbin, A. J. G. & Peralta-Zamora, P. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito TiO_2 /óxido de grafeno. *Quim. Nova* **39**, 1–5 (2016).
 47. Jaafar, N. F. *et al.* Direct in situ activation of Ag^0 nanoparticles in synthesis of Ag/TiO_2 and its photoactivity. *Appl. Surf. Sci.* **338**, 75–84 (2015).
 48. Gao, B., Jiang, Z., Zhao, C., Gomaa, H. & Pan, F. Enhanced pervaporative performance of hybrid membranes containing $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ nanofillers. *J. Memb. Sci.* **492**, 230–241 (2015).
 49. Choudhury, B. & Choudhury, A. Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr^{3+} doped TiO_2 nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **132**, 1112–1118 (2012).
 50. Calandra, P., Lombardo, D., Pistone, A., Liveri, V. T. & Trusso, S. Structural and

- hr/>
- optical properties of novel surfactant-coated Yb@TiO₂ nanoparticles. *J. Nanopart.Res.* **13**, 5833–5839 (2011).
51. Liu, S. S., Sun, H., Liu, S. S. & Wang, S. Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. *Chem. Eng. J.* **214**, 298–303 (2013).
52. Sampaio, M. J., Silva, C. G., Marques, R. R. N., Silva, A. M. T. & Faria, J. L. Carbon nanotube –TiO₂ thin films for photocatalytic applications. *Catal. Today*, **161**, 91–96 (2011).
53. Tang, Y. *et al.* Magnetic TiO₂-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. *J. Hazard. Mater.* **252–253**, 115–122 (2013).
54. He, J., Ichinose, I., Kunitake, T. & Nakao, A. In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Ultrathin TiO₂-Gel Films by a Combination of Ion-Exchange and Reduction Processes. *Langmuir*, **18**, 10005–10010 (2002).
55. Harifi, T. & Montazer, M. A robust super-paramagnetic TiO₂:Fe₃O₄:Ag nanocomposite with enhanced photo and bio activities on polyester fabric via one step sonosynthesis. *Ultrason. Sonochem.* **27**, 543–551 (2015).
56. Harifi, T. & Montazer, M. Fe³⁺:Ag/TiO₂ nanocomposite: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. *Appl. Catal. A Gen.* **473**, 104–115 (2014).
57. Jia, X. *et al.* Facile synthesis and enhanced magnetic, photocatalytic properties of one-dimensional Ag@Fe₃O₄-TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 268–276 (2017).
58. Ghavami, M., Mohammadi, R., Koohi, M. & Kassaei, M. Z. Materials Science in Semiconductor Processing Visible light photocatalytic activity of reduced graphene oxide synergistically enhanced by successive inclusion of γ-Fe₂O₃, TiO₂, and Ag nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **26**, 69–78 (2014).
59. Tang, Y. *et al.* Efficient removal of herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water using Ag/reduced graphene oxide co-decorated TiO₂ nanotube arrays. *J. Hazard. Mater.* **241–242**, 323–330 (2012).

60. Yeh, N., Lee, Y. C., Chang, C. Y. & Cheng, T. C. Anti- fi sh bacterial pathogen effect of visible light responsive $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ nanoparticles immobilized on glass using TiO_2 sol – gel. *Thin Solid Films*, **549**, 93–97 (2013).
61. Lu, Z. *et al.* Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO_2 photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution. *Chem. Eng. J.* **249**, 15–26 (2014).
62. Yu, J. *et al.* Preparation , characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO_2 thin films. *Thin Solid Films*, **496**, 273–280 (2006).
63. McManamon, C., Holmes, J. D. & Morris, M. a. Improved photocatalytic degradation rates of phenol achieved using novel porous ZrO_2 -doped TiO_2 nanoparticulate powders. *J. Hazard. Mater.* **193**, 120–7 (2011).
64. Khraisheh, M., Wu, L., Al-Muhtaseb, A. H., Albadarin, A. B. & Walker, G. M. Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide photocatalysts. *Chem. Eng. J.* **213**, 125–134 (2012).
65. Nogueira, R. F. P. & Jardim, W. F. A fotocátalise heterogênea e sua aplicação ambiental Raquel F. P. Nogueira e Wilson F. Jardim. *Quim. Nova* **2**, 69–72 (1998).
66. Sclafani, A. & Herrmann, J.-M. Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **113**, 181–188 (1998).
67. Zhao, W. *et al.* Applied Catalysis B: Environmental Enhanced nitrogen photofixation on Fe-doped TiO_2 with highly exposed (101) facets in the presence of ethanol as scavenger. *Applied Catal. B, Environ.* **144**, 468–477 (2014).
68. Liu, W., Zhao, X., Borthwick, A. G. L., Wang, Y. & Ni, J. Dual-Enhanced Photocatalytic Activity of Fe-Deposited Titanate Nanotubes Used for Simultaneous Removal of As (III) and As (V). *Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 19726 - 19735, (2015).
69. Liu, W., Ni, J. & Yin, X. Synergy of photocatalysis and adsorption for

- hr/>
- simultaneous removal of Cr (VI) and Cr (III) with TiO₂ and titanate nanotubes. *Water Res.* **53**, 12–25 (2014).
70. Chiou, C., Wu, C. & Juang, R. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chem. Eng. J.* **139**, 322–329 (2008).
71. Shaban, Y. A. *et al.* Chemosphere Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM) -n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. *Chemosphere* **91**, 307–313 (2013).
72. Grabowska, E., Sobczak, J. W., Gazda, M. & Zaleska, A. Surface properties and visible light activity of W-TiO₂ photocatalysts prepared by surface impregnation and sol-gel method. *Appl. Catal. B Environ.* **117–118**, 351–359 (2012).
73. Ling, H. *et al.* Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO₂ nanoparticles. *Catal. Today* **258**, 96, (2015).
74. Mohamed, M. A., Salleh, W. N. W., Jaafar, J., Ismail, a. F. & Nor, N. A. M. Photodegradation of phenol by N-Doped TiO₂ anatase/rutile nanorods assembled microsphere under UV and visible light irradiation. *Mater. Chem. Phys.* 1–11 (2015).
75. Murcia, J. J., Hidalgo, M. C., Navío, J. A., Araña, J. & Doña-Rodríguez, J. M. Study of the phenol photocatalytic degradation over TiO₂ modified by sulfation, fluorination, and platinum nanoparticles photodeposition. *Appl. Catal. B Environ.* **179**, 305–312 (2015).
76. Qiu, R. *et al.* Visible light induced photocatalytic reduction of Cr(VI) over polymer-sensitized TiO₂ and its synergism with phenol oxidation. *Water Res.* **46**, 2299–306 (2012).
77. Andrade, M. A. *et al.* Visible light driven photooxidation of phenol on TiO₂/Cu-loaded carbon catalysts. *Carbon* **76**, 183–192 (2014).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, o compósito magnético de nanotubos de carbono com óxido de ferro (Fe/MWCNT) mostrou-se viável para a síntese e aplicação de três materiais inéditos na remoção de Cr(VI), Cr(III) e fenol. O filme adsorvente de nanotubos de carbono dopado com óxido de ferro e suportado em quitosana (Fe/MWCNT/QTR) apresentou alta capacidade de adsorção de Cr(VI). O filme catalisador constituído de quitosana com nanotubos de carbono e óxido de ferro impregnado com dióxido de titânio dopado com prata (Fe/MWCNT/TiO₂-Ag/QTR), apresentou alta eficiência na redução fotocatalítica de Cr(VI) e adsorção de Cr(III) fotogerado. O precursor do filme catalisador (Fe/MWCNT/TiO₂-Ag), apresentou alta eficiência na remoção de fenol de soluções aquosas,

Os parâmetros avaliados na síntese dos materiais como dosagem de óxido de ferro e prata, proporção de dióxido de titânio/nanotubos de carbono e quantidade de compósitos no filme de quitosana, mostraram-se importantes na escolha do material com a melhor eficiência. Todas as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho confirmaram o êxito na síntese de todos os materiais. A avaliação das condições de aplicabilidade dos materiais em sistema de batelada tais como, efeito do pH, capacidade máxima de adsorção, cinética de adsorção, cinética de redução e oxidação fotocatalítica, análise competitiva de ânions, dessorção e reutilização, mostraram que os materiais sintetizados são promissores para aplicações reais em tratamento de efluentes.

A incorporação das propriedades magnéticas do óxido de ferro nos materiais sintetizados, melhora a capacidade de separação dos adsorventes e catalisadores das soluções, permitindo a reutilização por diversas vezes. O óxido de ferro, também participa ativamente dos mecanismos de adsorção e melhora o desempenho da fotoativação do dióxido de titânio.

A dopagem com prata aumenta a foto estabilidade do dióxido de titânio prevenindo as recombinações eletrônicas entre as bandas de valência e de condução. O óxido de ferro também possui a habilidade de deslocar o espectro de absorção de radiação do TiO₂ para o visível. A quitosana também mostrou grande importância na síntese do adsorvente e catalisador. Devido às suas propriedades adsorptivas, contribuiu para a remoção de Cr(VI) aumentando a capacidade de adsorção máxima pela interação dos oxianions de Cr(VI) com os grupos aminos protonados do adsorvente. Na redução fotocatalítica, a adsorção do Cr(VI) na superfície do catalisador, favorece o recebimento dos elétrons da banda de condução do dióxido de titânio aumentando a eficiência do

catalisador. Dessa forma, todos os componentes dos materiais sintetizados neste trabalho apresentaram efeito sinérgico, proporcionando o preparo de um adsorvente e dois catalisadores com alto desempenho.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Novas pesquisas podem ser desenvolvidas com base nos estudos realizados neste trabalho:

- Utilização do adsorvente Fe/MWCNT/QTR para remoção de ânions inorgânicos como sulfato e fosfato e de cátions metálicos como Cd^{2+} e Pb^{2+} ;
- Aplicação do Fe/MWCNT/QTR na adsorção de poluentes emergentes como antibióticos e hormônios;
- Realizar a dopagem do TiO_2 com outros metais de transição como Cu, Zn e Ni para a síntese de catalisadores análogos ao Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag e Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag/QTR;
- Estudos de aplicação dos catalisadores Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag e Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag/QTR com luz solar;
- Aplicar os catalisadores Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag e Fe/MWCNT/ TiO_2 -Ag/QTR para a degradação de corantes, pesticidas e herbicidas;
- Propor estudos de planejamento e avaliação do uso destes materiais em escala industrial no tratamento de efluentes reais.

ANEXO A – Capítulo I



Figura A1. Imagens do filme 10-Fe/MWCNT/QTR-0,5 e da solução de Cr(VI) antes e após a adsorção.

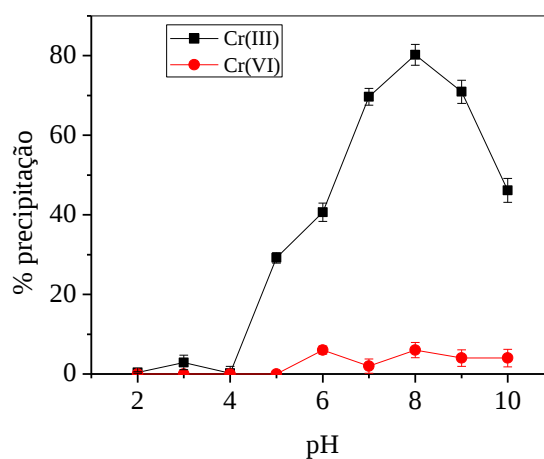


Figura A2. Efeito do pH na precipitação de Cr(VI) e Cr(III) na concentração de 100 mg L⁻¹.

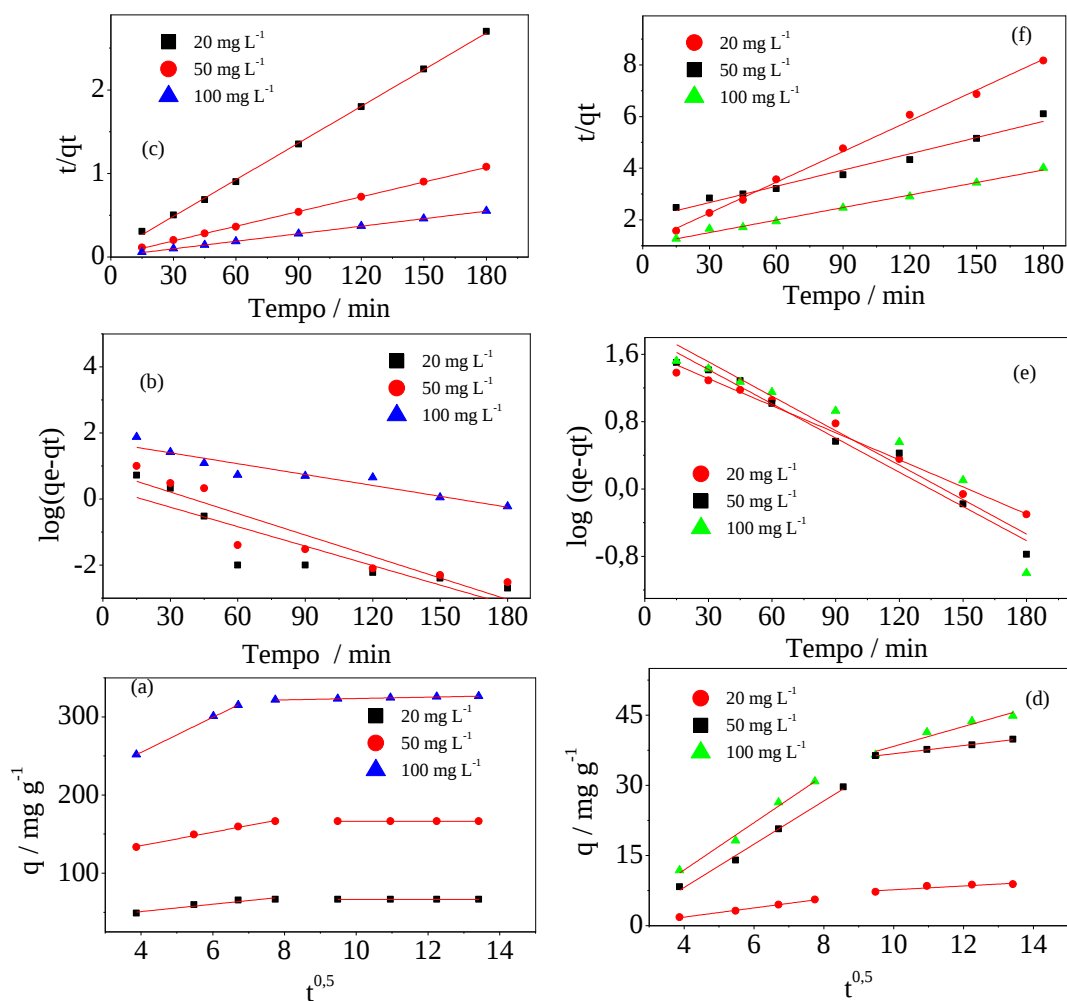


Figura A3. Modelos cinéticos: (a) Difusão intrapartícula Cr(VI), (b) Pseudo-primeira ordem Cr(VI), (c) Pseudo-segunda ordem Cr(VI), (d) Difusão intrapartícula Cr(III), (e) Pseudo-primeira ordem Cr(III), (f) Pseudo-segunda ordem Cr(III).

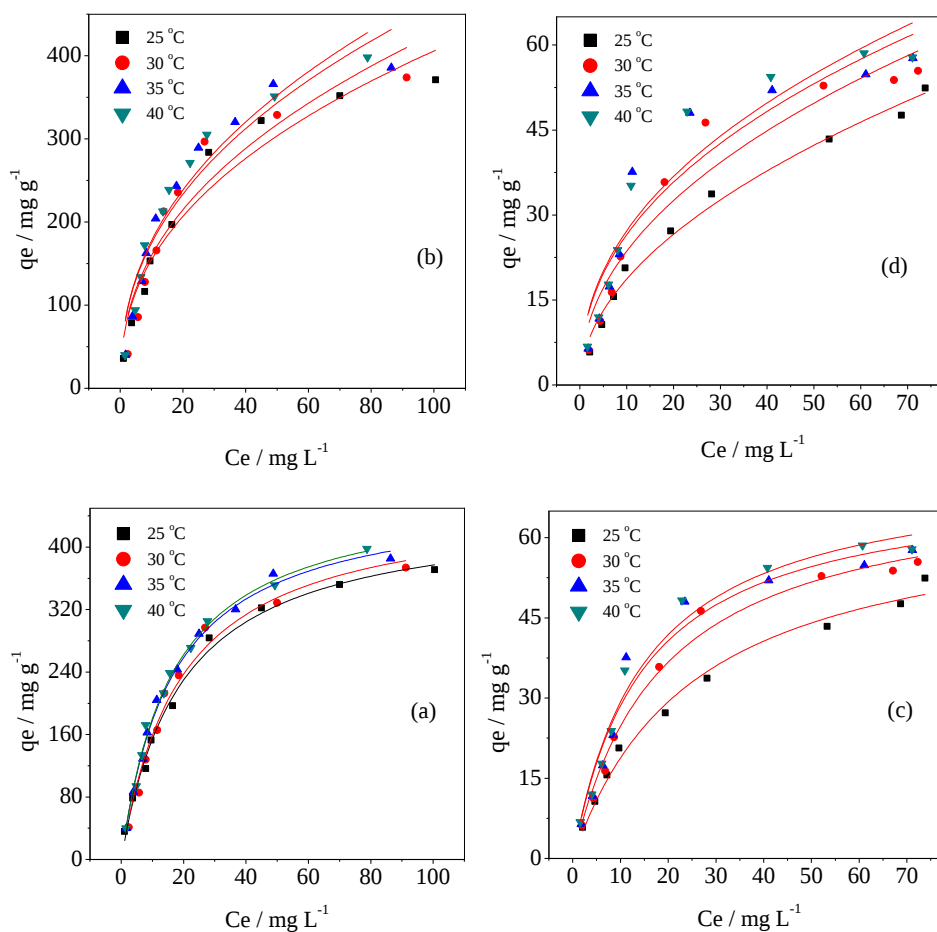


Figura A4. Regressões dos modelos de Isotermas: (a) Langmuir Cr(VI), (b) Freundlich Cr(VI), (c) Langmuir Cr(III), (d) Freundlich Cr(III).

ANEXO B – Capítulo II

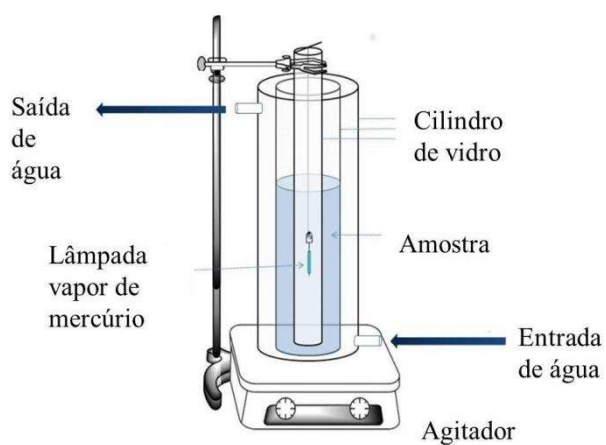


Figura B5. Ilustração do fotoreator anular.

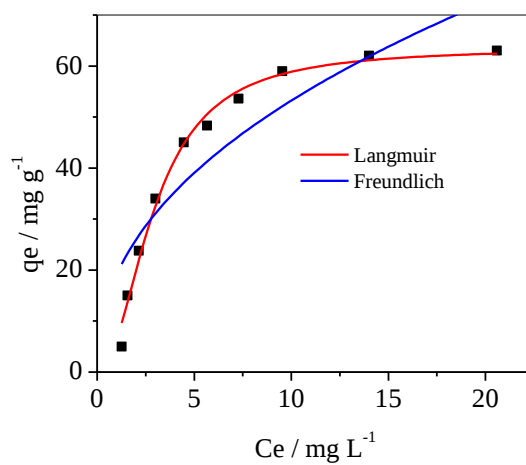


Figura B6. Isoterma Cr(III). Condições: pH 2,0, dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo de contato 180 minutos.

ANEXO C – Capítulo III



Figura C7. Imagem do catalisador 10-Fe/MWCNT/TiO₂-Ag-9, ressaltando sua separação por aplicação de campo magnético.

Tabela C1. Dados utilizados no cálculo da isoterma de adsorção de Cr(III).

Cr(VI) inicial mg L ⁻¹	Cr total eq mg L ⁻¹	Cr(VI) eq mg L ⁻¹	Cr(III) eq mg L ⁻¹	Cr(III) ads mg g ⁻¹
6,00	1,30	0,03	1,27	5,00
18,00	1,65	0,08	1,57	15,00
30,00	2,50	0,35	2,15	23,80
50,00	3,80	0,80	3,00	34,00
60,00	5,80	1,34	4,46	45,00
80,00	7,20	1,54	5,66	48,30
100,00	11,60	4,32	7,28	53,60
120,00	15,60	6,06	9,54	59,00
150,00	21,50	7,50	14,00	62,00
200,00	35,60	15,01	20,59	63,00

Tabela C2. Taxa de constante aparente de Langmuir–Hinshelwood (K_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para degradação de fenol medida por CLAE-DAD.

Cinética			
pH	K_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
3,00	0,018	38,5	0,992
4,00	0,020	34,7	0,986
5,20	0,025	27,7	0,995
7,00	0,012	57,8	0,994
9,00	0,007	99,0	0,992
10,00	0,006	115,5	0,987