

FERNANDA RAQUEL CARVALHO

**REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) E ADSORÇÃO DO Cr(III)
PELO COMPÓSITO MAGNÉTICO Fe-TiO₂-Ag**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de "*Magister Scientiae*".

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016**

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

T

C331r
2016
Carvalho, Fernanda Raquel, 1990-
Redução fotocatalítica de Cr(VI) e adsorção do Cr(III) pelo
compósito magnético Fe-TiO₂-Ag / Fernanda Raquel Carvalho.
– Viçosa, MG, 2016.
xiii, 58f : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.51-58.

1. Dióxido de titânio. 2. Fotocatálise. 3. Cromo.
4. Galvanoplastia. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD. 22 ed. 546.512

FERNANDA RAQUEL CARVALHO

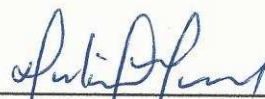
REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) E ADSORÇÃO DO Cr(III)
PELO COMPÓSITO MAGNÉTICO Fe-TiO₂-Ag

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de "Magister Scientiae".

APROVADA: 10 de agosto de 2016.



Maurício Paulo Ferreira Fontes



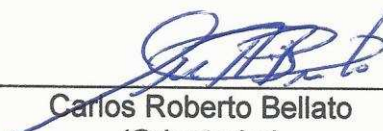
Antônio Augusto Neves



César Reis



Efraim Lázaro Reis
(Coorientador)



Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma contribuíram para a sua realização, em especial, à minha família e amigos.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

AGRADECIMENTOS

A Deus, à Nossa Senhora Aparecida e à Santa Rita de Cássia, pela proteção, por serem meu porto seguro e me darem força nos momentos difíceis.

À minha mãe Eva, pelas orações, amor e incentivo para que eu sempre continuasse a estudar.

À minha irmã e segunda mãe Ronise, por todo o carinho, compreensão e por se fazer tão presente, mesmo estando distante.

Ao meu irmão Renato, pela atenção, cuidado e pelas visitas em Viçosa quando eu não podia ir para casa.

À minha sobrinha Rayssa, por fazer meus dias mais felizes e leves.

Ao meu amigo e namorado Mateus, pelo amor e carinho, por ser meu suporte e companhia antes e durante o mestrado, por me buscar tarde da noite no laboratório e estar sempre disposto a me ajudar, ouvir e apoiar.

Ao Professor Carlos Roberto Bellato pela orientação, atenção e paciência na realização deste trabalho e por permitir e apoiar que eu conciliasse trabalho e pesquisa.

Ao professor Efraim Lázaro Reis por aceitar o convite de ser meu coorientador.

Aos professores César Reis e Maurício Paulo Ferreira Fontes por aceitarem o convite de participarem da banca examinadora.

Ao professor Antônio Augusto Neves pelas análises de reflectância difusa e por aceitar o convite de participar da banca.

Ao professor Sukarno Olavo Ferreira, do Departamento de Física, pelas análises de raios-X e ao Márcio, técnico do Departamento de Química, pela rapidez nas análises de infravermelho.

Ao professor Luciano de Moura, do Departamento de Física, pela disponibilidade, paciência e análises de Espectroscopia Raman.

Ao professor Liovando Marciano da Costa e ao técnico Pablo de Azevedo Rocha, do Departamento de Solos (UFV), pelas análises de área superficial e volume de poro.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Camila Belo e ao Ricardo Natalino, pela disponibilidade e ajuda para calcinação das amostras.

Ao Gabriel, secretário do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pelo apoio, disponibilidade e boa vontade a todo momento.

Aos meus amigos: Benício, Diego, Everton, Lara, Mariane, Marina, Renato e à República Sem Eixú, especialmente à Maíra, pelos momentos de descontração fora do laboratório.

Aos amigos do mestrado, em especial aos do LaQuAm: Alexsandra, Ana Luísa, Camila, Carlos Henrique, Cris, Dudu, Fran, Isadora, Lorryne, Luis Felipe, Raquel, Rogério pela boa convivência e pelo apoio.

Aos que considero irmãos: Danilo pelo companheirismo, preocupação e caronas; Jaderson por estar sempre disposto a conversar sobre o trabalho e discutir os resultados; José Neto, pela paciência, pela disposição para me ajudar e pelas leituras de absorção atômica; Thaís por ser uma fonte infinita de risadas e por ser uma grande companheira, e à Stefania pelos ensinamentos de espanhol, conversas, dicas e cortes de cabelo.

Aos meus estagiários: Renata, Daliane, Gabriel, Lourayne e Samira, pela boa vontade para ajudar, amizade e pelas contribuições no desenvolvimento da pesquisa.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela contribuição em minha formação científica.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, por possibilitarem o desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A todos os demais amigos e familiares que me ajudaram, estiveram presentes e contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada. Não chegaria até aqui sem vocês!!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. GALVANOPLASTIA	3
2.1.1. <i>Cromo</i>	4
2.1.2. <i>Exigência ambiental</i>	4
2.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	5
2.2.1. <i>Redução fotocatalítica de cromo(VI)</i>	6
2.2.2. <i>Dióxido de titânio (TiO₂)</i>	7
2.2.3. <i>Dopagem do TiO₂ com metais</i>	8
2.2.4. <i>Calcinação</i>	9
2.2.5. <i>Mecanismo</i>	10
2.2.6. <i>Cinética</i>	10
2.3. ADSORÇÃO	11
2.3.1. <i>Isoterma de adsorção</i>	12
CAPÍTULO 2	14
1. INTRODUÇÃO	14
2. MATERIAIS E MÉTODOS	15
2.1. PREPARO DO CATALISADOR [FE-TIO ₂ -AG]	15
2.1.1. <i>Síntese de óxido de ferro</i>	16
2.1.2. <i>Preparo do TiO₂ dopado com prata</i>	16
2.1.3. <i>Preparo do Fe-TiO₂-Ag</i>	16
2.1.4. <i>Calcinação</i>	17
2.2. CARACTERIZAÇÃO	17
2.3. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E ADSORTIVA	18
2.3.1. <i>Preparo das soluções de Cr(VI)</i>	18
2.3.2. <i>Processo de fotocatalise e adsorção</i>	18
2.3.3. <i>Otimização das quantidades de prata e óxido de ferro no compósito</i>	20
2.3.4. <i>Determinação da proporção de metais</i>	20

2.4. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO [FE-TIO ₂ -AG] NA FOTORREDUÇÃO DE CR(VI) E NA ADSORÇÃO DE CR(III) EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	20
2.4.1. Efeito do pH	20
2.4.2. Efeito da dosagem do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag]	21
2.4.3. Efeito da concentração inicial da solução de Cr(VI).....	21
2.4.4. Cinética de fotorredução.....	21
2.4.5. Isoterma de adsorção	21
2.4.6. Dessorção e reutilização	22
2.5. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO [FE-TIO ₂ -AG] NA REMOÇÃO DE CROMO DO EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
3.1. CARACTERIZAÇÃO	23
3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	23
3.1.2. Análise por difração de raio-X (DRX).....	24
3.1.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR).....	25
3.1.4. Espectroscopia Raman	27
3.1.5. Espectroscopia de reflectância difusa UV-Visível (EDR).....	28
3.2. OTIMIZAÇÃO DAS QUANTIDADES DE PRATA E ÓXIDO DE FERRO NO COMPÓSITO.....	31
3.2.1. Composição química e análise textural.....	33
3.2.2. Comparação dos materiais.....	34
3.3. APLICAÇÃO DO [FE-TIO ₂ -AG] NA FOTORREDUÇÃO DE CR(VI) E NA ADSORÇÃO DE CR(III) EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	36
3.3.1. Efeito do pH	36
3.3.2. Efeito da dosagem inicial do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag].....	37
3.3.3. Efeito da concentração inicial	38
3.3.4. Cinética de fotorredução.....	39
3.3.5. Isoterma de adsorção	42
3.3.6. Dessorção e reutilização	44
3.4. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO [FE-TIO ₂ -AG] NA REMOÇÃO DE CROMO DO EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA	47
3.5. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO [FE-TIO ₂ -AG] NA REMOÇÃO DE CROMO SOB RADIAÇÃO SOLAR	49
4. CONCLUSÕES.....	50
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

bc - Banda de condução

BET - Brunauer-Emmett-Teller

bv - Banda de valência

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cr(III) - Cromo trivalente

Cr(VI) - Cromo hexavalente

DFC - Difenilcarbazida

DRX - Espectroscopia de raio-X

EAA - Espectroscopia de absorção atômica

E_g – Energia da banda eletromagnética proibida

ERD - Espectroscopia de reflectância difusa

h^+ - Lacuna

HK- Horváth-Kawazoe

ICP-MS - Espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado

IV - Espectroscopia de infravermelho

L-H - Langmuir-Hinshelwood

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

POAs - Processos oxidativos avançados

R - Reflectância

RPS - Ressonância plasmônica de superfície

S_{BET} - Área superficial

$t_{1/2}$ - Tempo de meia vida

UV-Vis - Radiação ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2: Redução fotocatalítica de Cr(VI) e adsorção de Cr(III) pelo compósito magnético Fe-TiO₂-Ag.

Figura 1. Esquema do fotorreator empregado nos testes fotocatalíticos. ...	19
Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras: TiO ₂ (A), TiO ₂ -Ag (B), Fe-TiO ₂ -Ag (C) e [Fe-TiO ₂ -Ag] (D).....	24
Figura 3. Espectros de difração de raios-X das amostras: óxido de ferro (A), TiO ₂ (B), TiO ₂ -Ag (C) Fe-TiO ₂ -Ag (D) e [Fe-TiO ₂ -Ag] (E).....	25
Figura 4. Espectros de infravermelho das amostras: óxido de ferro (A), TiO ₂ (B), TiO ₂ -Ag (C) Fe-TiO ₂ -Ag (D) e [Fe- TiO ₂ -Ag] (E).....	27
Figura 5. Espectros Raman: óxido de ferro (A), TiO ₂ (B), TiO ₂ -Ag (C), Fe-TiO ₂ -Ag (D) e [Fe-TiO ₂ -Ag]......	28
Figura 6. Espectro absorção UV-Visível para os fotocatalisadores.....	29
Figura 7. Determinação dos valores da banda eletromagnética proibida para os fotocatalisadores.	30
Figura 8. Atividade fotocatalítica na ausência de catalisador e dos catalisadores de TiO ₂ com diferentes quantidades de prata. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] 0,5 g L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.	31
Figura 9. Atividade fotocatalítica do catalisador TiO ₂ -Ag com diferentes quantidades de ferro. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] 0,5 g L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.	33
Figura 10. Comparação da atividade fotocatalítica na ausência de catalisadores e dos diferentes catalisadores para a remoção de Cr(VI). Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador 1,0 g L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.	35
Figura 11. Atividade fotocatalítica do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] em diferentes valores de pH. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] 0,5 g L ⁻¹ ; temperatura de reação 30 ± 2 °C.....	36

Figura 12. Atividade fotocatalítica do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] com diferentes dosagens de catalisador. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.....	38
Figura 13. Atividade fotocatalítica do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] com diferentes concentrações iniciais de Cr(VI). Dosagem do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] 1,0 g L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.	39
Figura 14. Cinética da reação de pseudoprimeira ordem para o Cr(VI) com diferentes fotocatalisadores, utilizado para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood.	41
Figura 15. Isotermas de adsorção. Relação adsorvente/adsorvato 1,0 g L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.	43
Figura 16. Ciclos de reutilização do fotocatalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] na fotorredução de Cr(VI) sob irradiação. 1 - Primeiro ciclo, 2 - Segundo ciclo, 3 - Terceiro ciclo, 4 - Quarto ciclo e 5 – Quinto ciclo. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] 1,0 g L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.....	44
Figura 17. Comparação da atividade fotocatalítica para a remoção de Cr(VI) de uma solução aquosa e de um efluente industrial. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador [Fe-TiO ₂ -Ag] 1,0 g L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.....	48
Figura 18. Comparação da atividade fotocatalítica para a remoção de Cr(VI) de uma solução aquosa e de um efluente industrial sob radiação solar. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador 1,0 g L ⁻¹ ; pH = 2,0; temperatura de reação 25 ± 2 °C.	49

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2: Redução fotocatalítica de Cr(VI) e adsorção de Cr(III) pelo compósito magnético Fe-TiO₂-Ag.

Tabela 1. Determinação dos valores da banda eletromagnética proibida para os fotocatalisadores.	30
Tabela 2. Composição química final e análises texturais dos fotocatalisadores.	34
Tabela 3. Parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotorredução de Cr(VI).	41
Tabela 4. Parâmetros das isothermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich.	43
Tabela 5. Comparação entre diferentes fotocatalisadores de Cr(VI).	46
Tabela 6. Concentração de metais presentes nos efluentes de galvanoplastia.	47
Tabela 7. Concentração de metais presentes nos efluentes de galvanoplastia antes e após a fotorredução e adsorção no reator.	48

RESUMO

CARVALHO, Fernanda Raquel, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Agosto de 2016. **Redução fotocatalítica de Cr(VI) e adsorção de Cr(III) pelo compósito magnético Fe-TiO₂-Ag.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientador: Efraim Lázaro Reis.

O compósito calcinado Fe-TiO₂-Ag foi preparado e utilizado na fotorredução de Cr(VI) de soluções aquosas e de efluentes de galvanoplastia. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raio-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A atividade fotocatalítica foi verificada em soluções de Cr(VI) (30 mg L⁻¹), onde foram obtidos aproximadamente 100% de redução, em 120 minutos, quando submetida a radiação artificial ($\lambda > 300$ nm), e 85% de remoção, em 270 minutos, na presença de radiação solar em um dia de inverno. Não foram observadas diferenças significativas quando o catalisador foi utilizado em um efluente real de galvanoplastia, indicando que a fotorredução de Cr(VI) não é afetada por possíveis interferentes deste efluente. A impregnação da prata culminou em uma melhoria na atividade do fotocatalisador, que passou a absorver radiação visível. A introdução do óxido de ferro tornou o catalisador completamente magnético, facilitando sua retirada da solução ao término do processo pela aplicação de um simples campo magnético. As condições experimentais foram investigadas para a otimização da proporção mássica de prata (15%), de óxido de ferro (10%), pH (2), dosagem do catalisador (1 g L⁻¹) e o efeito da calcinação, que provocou um aumento na área superficial do catalisador, melhorando sua atividade. Verificou-se ainda que a cinética de fotorredução do Cr(VI) segue um modelo de pseudoprimeira ordem e que a quantidade máxima de Cr(III) adsorvida é de aproximadamente 72 mg g⁻¹. A boa estabilidade apresentada pelo compósito Fe-TiO₂-Ag calcinado, permitindo sua reutilização por até 5 ciclos com pequena perda na atividade, somada ao fato de ser magnético, não sofrer interferências de outros metais e poder ser usado sob radiação solar torna possível a aplicabilidade prática deste fotocatalisador na indústria.

ABSTRACT

CARVALHO, Fernanda Raquel, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2016. **Photocatalytic reduction of Cr(VI) and adsorption of Cr(III) by the magnetic composite Fe-TiO₂-Ag.** Advisor: Carlos Roberto Bellato. Co-advisor: Efraim Lázaro Reis.

Fe-TiO₂-Ag calcined composite was prepared and used for photo-reduction of Cr(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). The photocatalytic activity was investigated for Cr(VI) (30 mg L⁻¹) solutions, in which it was obtained almost 100% of reduction, in 120 minutes, under artificial irradiation ($\lambda > 300$ nm), and 85% removal, after 270 minutes, under solar irradiation in a winter's day. There were no significant differences when the catalyst was used for an industrial electroplating wastewater, indicating that the photo-reduction of Cr(VI) is not affected by possible interference in this industrial effluent. Silver doping improves the photocatalytic activity, inducing visible light radiation absorption. The introduction of iron oxide turned the catalyst completely magnetic, facilitating its removal from solution, after the end of the procedure, with a simple application of a magnetic field. The experimental conditions have been investigated for the optimization of mass proportion of loading silver (15%) and iron oxide (10%), pH (2), catalyst dosage (1 g L⁻¹) and the effect of calcination, which results in an increase in the catalyst's surface area, improving its activity. It was also verified that the Cr(VI) photo-reduction obeys to a pseudo first order kinetic and the maximum adsorption capability for Cr(III) was about 72 mg g⁻¹. The good stability showed by the calcined composite Fe-TiO₂-Ag, allowing its reutilization for 5 cycles with small loss in activity, added to the fact of being magnetic, not affected by other metal interfering and with the possibility of be used under solar irradiation, support the practical industrial applicability of this photo-catalyst.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial trouxe um aumento expressivo na quantidade de resíduos e rejeitos químicos produzidos. Em decorrência de alguns processos industriais, grandes quantidades de compostos de cromo são descarregadas no ambiente gerando resíduos líquidos, sólidos e gasosos, podendo causar efeitos biológicos e ecológicos significativos (KOTÁS; STASICKA, 2000). Para conter estes efeitos, diversos métodos são empregados para descontaminação de efluentes contendo metais pesados (GABALLAH; KILBERTUS, 1998). Dentre os métodos mais utilizados citam-se os processos de fotocatalise e de adsorção para a remoção de Cr(VI) da água (TOLEDO et al., 2013; CHENG et al., 2015).

As principais fontes industriais de cromo encontram-se na indústria metalúrgica (produção de aço inoxidável e de ligas ferrosas e não ferrosas), indústria de refratários (fabricação de materiais resistentes a altas temperaturas utilizados como forros para fornos, por exemplo), na fabricação de produtos químicos (corantes têxteis e pigmentos, conservantes de madeira) e nas indústrias de curtimento de couro e de galvanoplastia, todas responsáveis pela geração de resíduos nocivos aos seres humanos (RAJI; ANIRUDHAN, 1997; KOTÁS; STASICKA, 2000; GUPTA et al., 2011; MARKIEWICZ et al., 2015).

No meio ambiente, em processos de tratamento de água, em sistemas de distribuição de água e em águas residuárias, cromo ocorre em dois estados de oxidação principais: cromo trivalente (Cr (III)) e cromo hexavalente (Cr (VI)) (MCLEAN et al., 2012). Embora Cr(III), em pequenas quantidades, seja um nutriente essencial para o metabolismo do corpo humano, a espécie Cr(VI) é extremamente tóxica (QURIE et al., 2013; CHEN et al., 2014).

Uma alternativa eficaz na remoção de compostos tóxicos e resistentes é a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos são exemplos de uma tecnologia limpa por não gerar resíduos secundários. Dentre os vários POAs para a aplicação no tratamento de efluentes, tem-se a

fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2), na qual a redução na toxicidade proveniente da espécie Cr(VI) ocorre por meio da redução química a Cr(III) (ALMEIDA, 2011).

A utilização do dióxido de titânio (TiO_2) tem atraído interesse nos estudos de fotocatalise por apresentar vantagens como o baixo custo, não toxicidade, disponibilidade e estabilidade estrutural (DEVI et al., 2012; OUYANG et al., 2013; LEI et al., 2014). Entretanto, a utilização de TiO_2 como fotocatalisador apresenta alguns problemas práticos como a dificuldade de separação do catalisador da suspensão após a reação e o fato de apresentar atividade fotocatalítica apenas na presença de radiação ultravioleta, devido à facilidade com que este composto sofre recombinação eletrônica e ao valor elevado da banda eletromagnética proibida, o que impossibilita o uso deste material com luz visível (SOPYAN et al., 1996; JIA et al., 2011; OUYANG et al., 2013). O primeiro problema pode ser contornado por meio da incorporação de um material magnético, como o óxido de ferro, que permite a retirada do catalisador por meio da aplicação de um campo magnético (GUPTA et al., 2011; ZHOU et al., 2011; MIRANDA et al., 2015). Uma alternativa para o segundo problema é a dopagem do TiO_2 com metais nobres ou de transição como ouro, platina, ródio e prata, que possibilita a sua utilização com luz visível (KREJCIKOVÁ et al., 2012; GUI et al., 2014; LEI et al., 2014).

Dentre os metais utilizados na dopagem, a prata apresenta propriedades como grande estabilidade eletrônica, excelente condutividade térmica e alta eficiência para evitar recombinação eletrônica do TiO_2 , o que torna o seu uso propício para diversas aplicações (DEVI et al., 2012; KREJCIKOVÁ et al., 2012). Portanto, para estudar o processo de fotorredução de Cr(VI) foi sintetizado um compósito magnético de TiO_2 dopado com prata ($\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}$), capaz de promover um sinergismo entre as vantagens individuais de cada material utilizado em sua composição, com o objetivo de tornar viável a sua aplicação industrial.

Embora a espécie Cr(III) , gerada durante a fotorredução, seja menos tóxica, a ela também é atribuído um valor limite de lançamento nos efluentes provenientes das indústrias, não podendo ser descartada descontroladamente (FREITAS, 2006). A remoção da espécie menos tóxica

Cr(III) pode ser realizada por meio da adsorção desta espécie em um adsorvente específico, entretanto, já foi relatada a capacidade adsortiva do TiO₂ para a espécie Cr(III) na literatura (DJELLABI et al., 2016). Assim, outra vantagem da utilização do compósito Fe-TiO₂-Ag é que este apresenta capacidade adsortiva para a espécie Cr(III).

Desta forma, este capítulo apresentará uma revisão bibliográfica sobre os principais temas relacionados à indústria de galvanoplastia, aos processos de fotorredução da espécie Cr(VI) e de adsorção da espécie Cr(III) de soluções aquosas e de efluentes reais, e as justificativas para a composição do material preparado [Fe-TiO₂-Ag].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Galvanoplastia

A galvanoplastia é um processo pelo qual se dá proteção superficial, através de processos eletrolíticos ou químicos, a determinadas peças metálicas, poliméricas ou cerâmicas, tais como espetos, grelhas, utensílios domésticos, canos, tubos, arremates mecânicos, entre outros. Nesse processo é feita uma eletrólise e se deposita o metal na superfície do outro. Os metais de deposição mais usados são cádmio, cobre, níquel, estanho, ouro, prata, cromo e zinco. Este procedimento pode ser empregado para efeito decorativo e para proteger as superfícies metálicas contra a ação de intempéries, ataques de produtos químicos, água salgada e outros, fazendo com que as peças tenham maior durabilidade (VAZ, 2009; MOREIRA, 2010).

A proteção superficial por meio da eletrodeposição necessita de uma variedade de soluções metálicas e de um volume considerável de água de lavagem. Dependendo do porte da indústria esta quantidade situa-se entre 6 e 48 m³ dia⁻¹, havendo instalações em que esta quantidade ultrapassa os 240 m³ dia⁻¹. Tal processo gera uma grande quantidade de efluente, sendo que as vazões de efluentes variam consideravelmente, de 8 a 1500 m³ dia⁻¹, dependendo do tamanho das seções de galvanização (VAZ, 2009).

No processo de galvanoplastia, o cromo é um metal largamente utilizado, sendo um dos poucos metais que pode ser depositado eletroliticamente, com

alta dureza, a partir de eletrólitos aquosos, dividindo-se em duas classes principais de deposição de cromo: decorativo e cromo duro. Na cromagem decorativa uma fina camada de cromo é aplicada sobre uma camada de níquel ou cobre-níquel com a finalidade de evitar manchas na superfície, conferindo um brilho duradouro à peça que sofreu o depósito. No cromo duro, uma camada espessa é aplicada, geralmente com o objetivo de fornecer propriedades especiais do cromo, incluindo resistência ao calor, desgaste, corrosão e erosão, assim como apresentar baixo coeficiente de fricção. A deposição é feita, de maneira geral, diretamente sobre o substrato, sem camadas intermediárias (CPRH, 2001).

2.1.1. Cromo

O cromo é um metal de cor cinza obtido do mineral cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) e pode ser encontrado naturalmente em solos, águas, rochas, fauna, flora e até mesmo na poeira vulcânica (TOLEDO et al., 2013). Os dois estados de oxidação mais comuns de cromo presentes no ambiente, isto é, o Cr(III) e Cr(VI), são drasticamente diferentes com relação a carga, propriedades físico-químicas, bem como a reatividade química e bioquímica (KOTÁS; STASICKA, 2000).

A espécie cromo hexavalente apresenta toxicidade de 10-100 vezes superior a trivalente, quando ambos são administrados oralmente. Irritação na pele e alergias são geralmente causadas por componentes solúveis de Cr(VI). A citotoxicidade dos compostos solúveis e insolúveis de Cr(VI) em relação aos fibroblastos é 100-1000 vezes maior do que a demonstrada pelos compostos Cr(III) (KATZ; SALEM, 1993). A toxicidade causada por Cr(VI) é muito alta e, por isso, é dada prioridade no controle da quantidade deste poluente antes do seu descarte (KARTHIKEYAN et al., 2005).

2.1.2. Exigência ambiental

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), entre outras atribuições, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. A resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes

em corpos de água receptores, no que se refere à concentração de metais, pH, cor, temperatura, turbidez, entre outras. Devido à sua toxicidade, o lançamento das espécies de cromo é regulamentado por esta resolução, na qual foram estabelecidos como limites para o lançamento de efluentes de cromo hexavalente o valor $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e para o cromo trivalente, o valor de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Para atender a legislação vigente, diversos métodos são empregados para descontaminação de efluentes contendo metais pesados. Entre os mais utilizados citam-se os processos de troca iônica, evaporação, extração por solventes, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos e a neutralização/precipitação química (GABALLAH; KILBERTUS, 1998; TOLEDO et al., 2013). Além destes, o método de tratamento por meio de fotocatalise vem sendo considerado atraente para a remoção de Cr(VI) da água (CHENG et al., 2015).

2.2. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se difundindo e crescendo em grande parte porque as matrizes de interesse são, muitas vezes, compostas de substâncias com alta toxicidade. Portanto, destruir o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase, como ocorre nos processos de precipitação, coagulação, filtração, destilação, evaporação, dentre outros (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os processos oxidativos avançados se dividem em sistemas homogêneos, nos quais não são utilizados catalisadores sólidos e sistemas heterogêneos, nos quais são utilizados catalisadores sólidos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Os catalisadores mais utilizados são TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 . As vantagens de utilização do TiO_2 relacionam-se ao seu baixo custo, resistência à fotocorrosão, não toxicidade, insolubilidade em água, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; SALEIRO et al., 2010).

As principais vantagens dos processos fotocatalíticos estão relacionadas ao fato de apresentarem reações razoavelmente rápidas à temperatura ambiente, baixo consumo de energia, sistema de fácil operação e

manutenção, possibilidade de reciclar o fotocatalisador, reduzindo os gastos operacionais, e o fato de poderem ser utilizados em vários meios: fase gasosa, fase líquida orgânica pura ou soluções aquosas (ALVES et al., 2013).

Os POAs podem ser utilizados em conjunto com outros tratamentos de efluentes tanto como pré-tratamento, facilitando um posterior tratamento biológico, quanto como pós-tratamento, eliminando compostos recalcitrantes de outros tratamentos (ALVES et al., 2013).

2.2.1. Redução fotocatalítica de cromo(VI)

O processo fotocatalítico possibilita uma destruição rápida e eficaz de poluentes ambientais. Após a iluminação da interface semicondutor/eletrólito com luz de energia maior do que a lacuna da banda do semicondutor (banda eletromagnética proibida), os pares de elétrons (e^-) são formados na banda de condução e as lacunas (h^+) na banda de valência do semicondutor. Estas cargas migram para a superfície do semicondutor e são capazes de reduzir ou oxidar, em solução, as espécies com potenciais redox apropriados (KHALIL et al., 1998; ALVES et al., 2013).

Diversos materiais já foram estudados para atuarem como fotocatalisadores na remoção de Cr(VI). Uma comparação feita entre dióxido de titânio (P90-TiO₂), óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio (WO₃) e tantalato de sódio (NaTaO₃), materiais que têm energia de banda proibida suficiente para promover a redução fotocatalítica de Cr(VI), demonstrou que a eficiência de remoção foi TiO₂ ~ ZnO > NaTaO₃ > WO₃ (CHENG et al., 2015). Quando comparados os catalisadores a base de óxido sintético de zircônio (ZrO₂) e da união dos óxidos lantânio-zircônio (La₂O₃-ZrO₂), verificou-se que a presença do óxido de lantânio promoveu um aumento na força de interação entre o fotocatalisador e o Cr(VI), estabilizando o sistema e aumentando a taxa de redução desta espécie em solução (HOANG; LIESKE, 2000). Entretanto, como os resultados destes materiais, quando comparados com os do TiO₂, apresentam-se sempre iguais ou inferiores (LITTER, 1999; CHENG et al., 2015), justifica-se a predominância na utilização de TiO₂ como fotocatalisador em diversos trabalhos (KU; JUNG, 2001; SHAHAM-WALDMANN; PAZ, 2013; WU et al., 2013; LEI et al., 2014).

De fato, a performance fotocatalítica de um fotocatalisador depende da sua estrutura, das características de absorção de luz, da eficiência da separação elétron-lacuna, da área superficial e do tamanho do poro do material, devendo estes fatores serem profundamente estudados (LEI et al., 2014).

2.2.2. Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) tornou-se comercialmente importante após a publicação dos cientistas Akira Fujishima e Kenichi Honda, na revista científica Nature, no ano de 1972. Assim, o TiO₂ surgiu como um catalisador para a fotólise da água, com geração de oxigênio e hidrogênio (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

O TiO₂ apresenta três formas cristalinas alotrópicas: anatásio, rutilo e brookita, sendo as formas mais comuns anatásio e rutilo, ambas tetragonais (SAGGIORO, 2014). Anatásio é a forma fotoativa, possui um banda eletromagnética proibida de 3,2 eV, sendo o componente principal do material mais empregado em fotocatalise heterogênea (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005; PEREIRA, 2013), enquanto as fases rutilo e brookita são consideradas relativamente inativas (LEI et al., 2014). A maior atividade fotocatalítica atribuída ao anatásio deve-se à energia do hiato de bandas, ao número de grupos hidroxilo gerados e à superior área superficial específica. A inferior atividade do rutilo deve-se, em parte, à superior taxa de recombinação elétron-lacuna (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005; PEREIRA, 2013).

A fase cristalina anatásio é quimicamente estável, não tóxica, abundante, barata e ativa como catalisador em processos de oxidação. Estes fatos têm atraído grande interesse nos últimos anos no seu uso na oxidação/redução catalítica, em função do seu potencial de aplicação na destruição de poluentes em soluções aquosas (LITTER, 1999; CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005; SALEIRO et al., 2010).

Um problema prático, que pode se tornar um empecilho à utilização de TiO₂ como fotocatalisador, é a dificuldade de separação do catalisador da suspensão após a reação (SOPYAN et al., 1996; GUPTA et al., 2011; TOLEDO et al., 2013). A associação de materiais magnéticos a adsorventes

e catalisadores vem sendo considerada uma tecnologia promissora para separações de misturas sólido-líquido porque separações magnéticas são mais seletivas, eficientes e em alguns casos até mais rápidas do que os métodos convencionais como filtração e centrifugação (WANG et al., 2014). Desta forma, o compósito pode ser facilmente recuperado da solução após o tratamento por meio da aplicação de um simples campo magnético, não requerendo tratamentos posteriores na extração dos materiais e, conseqüentemente, reduzindo os custos do processo (GUPTA et al., 2011; WANG et al., 2014; CHALLAGULLA et al., 2016).

2.2.3. Dopagem do TiO₂ com metais

A maioria dos semicondutores de uso frequente, incluindo o TiO₂ (fases anatásio e rutilo), apresentam uma banda proibida na região ultravioleta próxima. Desta forma, a sua ativação é dependente do fornecimento de radiação artificial, usualmente proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa ou alta pressão (ALVES et al., 2013; WANG, Q. Y. et al., 2016).

A dopagem de semicondutores, como o TiO₂, com metais nobres ou de transição como ouro, platina, ródio e prata, aumenta o espectro de absorção de radiação do TiO₂, desloca o comprimento de onda de radiação absorvida e possibilita a sua utilização com luz visível, devido ao efeito de ressonância plasmônica de superfície localizado (RPS) (KREJCIKOVÁ et al., 2012; GUI et al., 2014; LEI et al., 2014). Estes metais em contato com a superfície do TiO₂ atuam como capturadores de elétrons devido a capacidade de formação da barreira Schottky, prevenindo reações de recombinação do par elétron-lacuna (WANG et al., 2016). Desta forma, os elétrons são transferidos da banda de condução do TiO₂ para a partícula metálica, funcionando como uma armadilha para os elétrons fotoexcitados, melhorando assim, a separação das cargas e resultando em um aumento na atividade fotocatalítica (TAHIR et al., 2016).

Na literatura são reportados a dopagem do TiO₂ com zinco, no estudo dos processos simultâneos de redução de Cr(VI) e oxidação de compostos orgânicos de águas residuárias, com uma lâmpada de haleto simulando radiação solar (250 W), entretanto, foi necessária a adição de ácido fórmico

ao sistema, para funcionar como uma espécie de sequestrador de elétrons, para atingir uma redução total de Cr(VI) (MONIEM et al., 2015). Outro composto relatado é AgI/TiO₂, que apresentou um aumento na absorção de luz visível e uma melhoria considerável na separação das cargas, porém, os métodos de separação do catalisador da solução foram filtração e centrifugação, pouco viáveis industrialmente (WANG, Q. et al., 2016). Já o compósito TiO₂-Ag, preparado pelo método sol-gel, apresentou-se eficiente para a redução de Cr(VI) na presença de luz visível e, quando calcinado, melhorou consideravelmente o processo fotocatalítico (LEI et al., 2014), podendo ser investigado mais profundamente e ser associado a materiais que facilitem a sua remoção da solução.

Assim, dentre os metais dopantes, a prata apresenta propriedades eletrônicas que a coloca em posição de destaque, pois apresenta uma função trabalho de 4,3-4,7 eV, menor que o Au (4,8 eV) e a Pt (5,3 eV) (DEVI et al., 2012). A prata também apresenta grande estabilidade, resistência ao ataque de agentes oxidantes e excelente condutividade térmica e elétrica (DEVI et al., 2012; KREJCIKOVÁ et al., 2012), o que justifica a preferência por sua utilização em diversos trabalhos (DEVI et al., 2012; KREJCIKOVÁ et al., 2012; ALVES et al., 2013; LIN et al., 2013; KOO et al., 2014; TAHIR et al., 2016; WANG, Q. Y. et al., 2016).

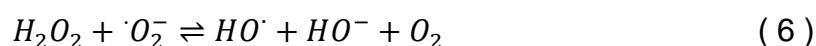
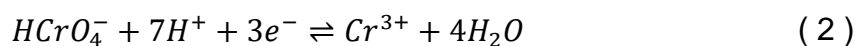
2.2.4. Calcinação

A atividade fotocatalítica do TiO₂ depende fortemente do método de preparo e das condições dos tratamentos aos quais ele é submetido, visto que estes fatores influenciam enormemente nas propriedades físicas e químicas do TiO₂ (LEI et al., 2014).

A calcinação é um tratamento térmico que pode provocar uma alteração estrutural do TiO₂ e o estudo da temperatura de calcinação é de extrema importância, visto que temperaturas muito elevadas podem levar à decomposição do compósito (WANG, Q. et al., 2016). Estudos mostraram que a temperatura de calcinação de 400 °C por 2 horas levou a uma atividade fotocatalítica máxima para o compósito TiO₂-Ag (LEI et al., 2014), sendo estas condições, previamente otimizadas, utilizadas neste estudo.

2.2.5. Mecanismo

O processo fotocatalítico heterogêneo pode ser expresso pelas reações de 1 a 6 (LITTER, 1999; MU et al., 2010; LIU et al., 2014).



Quando um fóton de energia ($h\nu$) igual ou superior a energia de banda eletromagnética proibida é absorvido pela partícula semicondutora (TiO_2), um elétron da banda de valência (bv) é promovido para a banda de condução (bc), gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência (LITTER, 1999). No pH de trabalho (pH = 2,0), a espécie predominante é $HCrO_4^-$ (MOHAN; PITTMAN JR., 2006; MIOR et al., 2013). Esta espécie receberá os elétrons fotoexcitados, será reduzida para Cr^{3+} e para manter o equilíbrio de cargas, a água reage com as lacunas da banda de valência e o processo fotocatalítico continua ciclicamente (LIU et al., 2014).

2.2.6. Cinética

Reações fotocatalíticas heterogêneas podem ser descritas pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (MEKATEL et al., 2012; SHABAN, 2013; LIU et al., 2014). Este modelo relaciona a taxa r ($mg L^{-1} min^{-1}$) de reação, o tempo de reação t (min) e a concentração C ($mg L^{-1}$) do composto de interesse no tempo t , expressa pela Equação 7 (MEKATEL et al., 2012; SHABAN, 2013; LIU et al., 2014)

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (7)$$

onde k_r é a constante de velocidade intrínseca e K_{ad} a constante de equilíbrio da adsorção.

Quando a adsorção é relativamente fraca e/ou a concentração de compostos é baixa ($C < 10^{-3}$ mol L⁻¹), o fator de $K_{ad}C$ torna-se negligenciável e o modelo fica reduzido à Equação 8, que descreve a cinética de pseudoprimeira ordem (MEKATEL et al., 2012; OUYANG et al., 2013):

$$\ln \frac{C_0'}{C} = K_{app} t \quad (8)$$

onde C_0' é a concentração inicial de Cr(VI), após decorridos o tempo inicial de adsorção no escuro ($t = 30$ min) e K_{app} é a constante de velocidade aparente ($K_{app} = k_r K_{ad}$). A plotagem de $\ln (C_0'/C)$ versus tempo (t) produz uma inclinação que é a constante de velocidade aparente (K_{app}).

O tempo de meia-vida, tempo no qual $C = 0,5C_0'$, é um dos meios mais úteis para avaliar a taxa de reação da cinética de pseudoprimeira ordem (ALMEIDA et al., 2015). Assim, para cinética de pseudoprimeira ordem, o tempo de meia-vida pode ser calculado pela Equação 9.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (9)$$

2.3. Adsorção

As principais técnicas para recuperação ou remoção de cromo de águas residuárias são: redução química seguida de precipitação, troca iônica e adsorção. Embora o primeiro método seja confiável, são necessários a presença de muitos tanques volumosos para a precipitação dos hidróxidos de cromo e subsequente tratamento do lodo gerado. Troca iônica tem a vantagem de recuperação do Cr(VI), mas é um método mais caro e sofisticado. Por outro lado, a adsorção mostra-se uma alternativa promissora e economicamente viável para ser empregada na remoção de cromo (RAJI; ANIRUDHAN, 1997).

O fenômeno da adsorção pode ser definido como a alteração na concentração de uma determinada substância na interface, em comparação com as fases vizinhas (DABROWSKI, 2001). Adsorção pode ser considerada como um dos métodos mais populares e eficazes para a remoção de poluentes das águas residuais, pois este processo é um fenômeno de

interface, possuindo qualidades como a cinética rápida, flexibilidade de projeto e possibilidade de regeneração (HE et al., 2014; HAN et al., 2015).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais tradicionais utilizado (GUPTA et al., 2011), porém, materiais alternativos vêm sendo estudados como, por exemplo, os óxidos de metais, SiO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 (SUH et al., 2015), folhas de café (COBOS et al., 2009), nanotubos de carbono (GUPTA et al., 2011; PARIDA et al., 2012), dentre outros.

Poluentes presentes na água podem ser adsorvidos pelo TiO_2 devido à interação destes poluentes com a elevada concentração de grupos hidroxila (OH^-) na sua superfície (QIAN et al., 2012). Como a capacidade fotocatalítica do TiO_2 já está bem estabelecida, optou-se pelo estudo da capacidade adsorviva deste mesmo material. Desta forma, os processos são simultâneos, sem a necessidade da adição de um outro material específico para realizar a adsorção.

2.3.1. Isoterma de adsorção

Isoterma de adsorção, conceito fundamental na adsorção, é definida como a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a pressão ou concentração na fase fluida a uma temperatura constante (DABROWSKI, 2001).

Os modelos matemáticos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, apontando o possível mecanismo de adsorção, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente. Diferentes modelos têm sido propostos para descrever os processos de adsorção, dentre eles os modelos de Langmuir e de Freundlich (DEBRASSI et al., 2011).

2.3.1.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é baseado nas hipóteses de que a adsorção ocorre em uma monocamada, onde todos os sítios de adsorção são equivalentes a uma superfície uniforme e a capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos (KARTHIKEYAN et al., 2005; BONIOLO et al., 2010), assume também que não há interação entre os

íons adsorvidos na superfície do material adsorvente e que os sítios de adsorção são idênticos (TOLEDO et al., 2013).

A isoterma de Langmuir pode ser expressa como (TOLEDO et al., 2013):

$$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (10)$$

onde q_{max} ($mg\ g^{-1}$) e k_L ($L\ mg^{-1}$) são as constantes de Langmuir associadas à capacidade e à energia de adsorção, q_e é a quantidade do íon metálico adsorvido ($mg\ g^{-1}$) e C_e a concentração de equilíbrio, em $mg\ L^{-1}$.

2.3.1.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich considera a superfície de adsorção heterogênea, com sítios ativos disponíveis desiguais e com diferentes energias de adsorção, considerando um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de moléculas de soluto, baseando-se no conceito de que os íons são infinitamente acumulados na superfície heterogênea do adsorvente (KARTHIKEYAN et al., 2005; BONIOLO et al., 2010).

A isoterma de Freundlich pode ser expressa como (TOLEDO et al., 2013):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida ($mg\ g^{-1}$) e a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$); K_F e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

O parâmetro $1/n$ informa o grau de linearidade da isoterma. Portanto, quando $0 < \frac{1}{n} < 1$, a adsorção é favorável, quando $1/n = 1$, a adsorção é irreversível e é considerada linear, com energias de adsorção idênticas em todos os sítios, já quando $1/n > 1$, a adsorção é desfavorável (BONIOLO et al., 2010; DEBRASSI et al., 2011; GAO et al., 2013).

CAPÍTULO 2

REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) E ADSORÇÃO DE Cr(III) PELO COMPÓSITO MAGNÉTICO Fe-TiO₂-Ag

1. INTRODUÇÃO

Processos industriais, principalmente das indústrias metalúrgica e de galvanoplastia, descarregam grandes quantidades de compostos de cromo no ambiente, causando efeitos biológicos e ecológicos significativos (RAJI; ANIRUDHAN, 1997; KOTÁS; STASICKA, 2000; GUPTA et al., 2011; MARKIEWICZ et al., 2015). O cromo ocorre em dois estados de oxidação principais: cromo trivalente (Cr (III)) e cromo hexavalente (Cr (VI)) (MCLEAN et al., 2012; MARKIEWICZ et al., 2015). Embora Cr(III), em pequenas quantidades, seja um nutriente essencial no metabolismo da glicose, de proteínas e de lipídios; a espécie Cr(VI), em decorrência do maior poder oxidativo, da maior solubilidade e da grande facilidade de transporte pelas membranas celulares, é extremamente tóxica (KATZ; SALEM, 1993; KHALIL et al., 1998; QURIE et al., 2013; CHEN et al., 2014; MARKIEWICZ et al., 2015).

Diversos métodos são empregados para descontaminação de efluentes contendo metais pesados, como a fotocatalise e a adsorção para a remoção de Cr(VI) (GABALLAH; KILBERTUS, 1998; TOLEDO et al., 2013; CHENG et al., 2015). A fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO₂), na qual a redução na toxicidade proveniente da espécie Cr(VI) ocorre por meio da redução química a Cr(III), é considerada uma tecnologia promissora e limpa (ALMEIDA, 2011).

TiO₂ tem sido largamente utilizado como fotocatalisador devido ao seu baixo custo, não toxicidade, disponibilidade e estabilidade estrutural (DEVI et al., 2012; OUYANG et al., 2013; LEI et al., 2014). Os problemas práticos de sua utilização estão relacionados à dificuldade de separação do catalisador da suspensão após a reação, à facilidade com que este composto sofre recombinação eletrônica e ao valor elevado da banda eletromagnética proibida, o que impossibilita o uso deste material com luz visível (SOPYAN et

al., 1996; JIA et al., 2011; OUYANG et al., 2013). Para viabilizar sua utilização recorre-se ao uso de suportes, filmes ou à incorporação de um material magnético, como o óxido de ferro, que permite a retirada do catalisador por meio da aplicação de um simples campo magnético (MU et al., 2010; GUPTA et al., 2011; ZHOU et al., 2011; MIRANDA et al., 2015). A dopagem do TiO₂ com a prata, que apresenta grande estabilidade eletrônica, excelente condutividade térmica e alta eficiência para evitar recombinação eletrônica do TiO₂, aumenta o espectro de absorção de radiação do TiO₂, desloca o comprimento de onda de radiação absorvido e possibilita a sua utilização com luz visível (DEVI et al., 2012; KREJCIKOVÁ et al., 2012; GUI et al., 2014; LEI et al., 2014).

Embora a espécie Cr(III), gerada durante a fotorredução, seja menos tóxica, esta não pode ser lançada descontroladamente nos corpos de água (FREITAS, 2006). Desta forma, verificou-se a capacidade adsortiva do compósito sintetizado, Fe-TiO₂-Ag, para a espécie Cr(III).

Relatos na literatura trazem a redução fotocatalítica do Cr(VI) na presença dos compósitos TiO₂-Ag (LEI et al., 2014) e Fe(II)-TiO₂ (XU et al., 2014) e da fixação do TiO₂ em nanofilmes (PIFFERI et al., 2013), colunas de leito fixo (DEBNATH et al., 2010). Entretanto, de acordo com o nosso conhecimento, ainda não foi preparado e estudado um compósito magnético que seja capaz de promover os processos simultâneos de fotorredução e adsorção de cromo. No presente estudo, um novo compósito magnético de TiO₂ dopado com prata foi sintetizado (Fe-TiO₂-Ag). Avaliou-se sua atividade na redução fotocatalítica do íon metálico Cr(VI) e na adsorção deste íon na forma reduzida, Cr(III), objetivando a remoção destas espécies de soluções aquosas e de efluentes líquidos de galvanoplastia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo do catalisador [Fe-TiO₂-Ag]

Todos os reagentes comerciais empregados apresentavam pureza analítica (P.A.) e foram obtidos da Sigma-Aldrich, com exceção dos utilizados na síntese do óxido de ferro, que foram adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro,

Brasil) e usados diretamente, sem qualquer processo de purificação prévio. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada do sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). O catalisador Fe-TiO₂-Ag, foi preparado em etapas até obtenção do produto final.

2.1.1. Síntese de óxido de ferro

Para a síntese do óxido de ferro, massas iguais a 2,0 g de FeCl₃·6H₂O e 4,8 g de FeSO₄·7H₂O foram pesadas e adicionadas em 1,6 L de água e a solução formada 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. Foram realizados vários ciclos de filtração e lavagem do sólido com água purificada até obtenção de pH igual a 7,0 e, em seguida, o material foi seco em estufa a 70 °C por 18 horas (TOLEDO et al., 2011).

2.1.2. Preparo do TiO₂ dopado com prata

A deposição de prata metálica na superfície do TiO₂ comercial (Sigma Aldrich, pureza do anatásio > 99%), foi realizada com base na redução de AgNO₃ na presença de ácido oxálico, pelo método de fotorredução (DEVI; REDDY, 2011). A solução aquosa de AgNO₃ (2x10⁻⁴ mol L⁻¹), ácido oxálico (5,0x10⁻³ mol L⁻¹) e 1,0 g de TiO₂ foi adicionada em 1 litro de água purificada Mili-Q®, com agitação vigorosa. O pH da suspensão foi ajustado para 6,8-7,0, pela adição de solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹). Em seguida, a suspensão foi irradiada por luz-UV durante 50 minutos. A prata metálica é depositada na superfície do TiO₂ pelo método de fotodeposição. Após a irradiação a solução contendo TiO₂-Ag permaneceu em repouso por 6 horas e posteriormente filtrada. O sólido obtido foi seco em estufa a 60°C por 12 horas. Além da quantidade de prata otimizada, 15% (m/m), cujo procedimento foi descrito, também foram preparados materiais com diferentes frações mássicas de Ag sobre a superfície do TiO₂ (1, 5, 10 e 20%).

2.1.3. Preparo do Fe-TiO₂-Ag

O TiO₂-Ag, anteriormente preparado, foi disperso em água até a completa homogeneização, em seguida, foram adicionados 10% (m/m) de

óxido de ferro ao sistema, permanecendo sob agitação por 2 horas. Após este período, o sólido obtido foi filtrado, seco em estufa a 60 °C, por 12 horas, para obtenção do catalisador Fe-TiO₂-Ag. Além da quantidade de óxido de ferro otimizada, 10% (m/m), cujo procedimento foi descrito, também foram preparados materiais com diferentes frações mássicas de óxido de ferro sobre a superfície do TiO₂-Ag (5 e 15%).

2.1.4. Calcinação

Os compósitos Fe-TiO₂-Ag e TiO₂-Ag foram calcinados em forno mufla a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, por 2 horas e resfriado em dessecador, conforme procedimento anteriormente reportado na literatura (LEI et al., 2014). Para fins de notação, utilizou-se Fe-TiO₂-Ag, para o compósito não calcinado, Fe-[TiO₂-Ag], quando a adição de óxido de ferro foi feita sobre o material TiO₂-Ag previamente calcinado e [Fe-TiO₂-Ag], quando o compósito foi completamente sintetizado e posteriormente levado à mufla.

2.2. Caracterização

O tamanho e a morfologia dos compósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro em um metalizador (“*Sputter coating attachment*”), modelo Quorum Q150R S e analisadas, em seguida, em um microscópio marca LEO, modelo 1430 VP.

As estruturas dos compósitos foram determinadas pelas análises por difração de raio-X e os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raio-X modelo D8 DISCOVER (BRUKER) utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular (2θ) de 0-60°.

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi realizada utilizando o espectrofotômetro Infravermelho Varian 660-IR com acessório de refletância atenuada PikeGladiATR. Os espectros foram obtidos, a temperatura ambiente, na região de 400–4000 cm⁻¹.

O espalhamento Raman foi obtido pelo espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514,5nm) e objetiva de 50x. Para evitar

efeitos de aquecimento, as potências utilizadas nos espalhamentos Raman não ultrapassaram 1 mW.

Para a determinação da região de absorção e do valor da banda eletromagnética proibida, foram adquiridos espectros de reflectância difusa na faixa de comprimentos de onda de 300 a 700 nm, em um espectrofotômetro de duplo feixe da GBC, modelo CINTRA 20. A velocidade de varredura foi de 50 nm min⁻¹, foram adquiridos 418 pontos no intervalo de comprimento de onda, em uma largura de fenda de 2,0 mm.

A área superficial (S_{BET}) e o volume dos poros foram analisados de acordo com as isotermas de adsorção-dessorção com N₂ obtidas pelo analisador NOVA 2200E (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EUA). Antes das medições, as amostras foram desgaseificadas a 110 °C durante 4 h. A área superficial foi estimada pelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o tamanho dos poros pelo método Horváth-Kawazoe (HK).

2.3. Atividade fotocatalítica e adsortiva

2.3.1. Preparo das soluções de Cr(VI)

A solução estoque contendo Cr(VI) foram preparadas utilizando-se K₂Cr₂O₇, em água Mili-Q®, com a concentração de 1000 mg L⁻¹. Esta solução foi adequadamente diluída para a obtenção de soluções padrão 30 mg L⁻¹ de Cr(VI). As soluções preparadas tiveram seu pH ajustado para 2 por meio da adição de HNO₃ (0,1 mol L⁻¹).

2.3.2. Processo de fotocatalise e adsorção

O processo de adsorção e fotocatalise foi conduzido em um reator, em escala laboratorial e temperatura ambiente, conforme mostrado na Figura 1 e também sob radiação solar. Utilizou-se uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor, envolta por um cilindro de vidro de 70,0 cm de altura e 4 cm de diâmetro (filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). Esse foi introduzido em outro cilindro de vidro (diâmetro de 7 cm, altura de 60 cm e capacidade total de 1000 mL) contendo 300 mL de solução de cromo(VI), com concentração de 30 mg L⁻¹ e 150 mg de catalisador. Este sistema

permaneceu, no escuro, sob agitação magnética, durante 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção. Depois foram expostos à fonte de luz, lâmpada de mercúrio, recebendo irradiação UV-Visível.

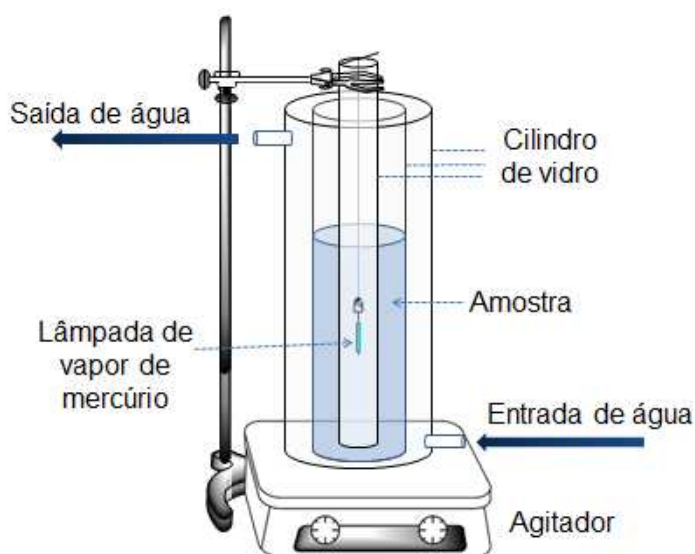


Figura 1. Esquema do fotorreator empregado nos testes fotocatalíticos.

Os experimentos com irradiação solar foram conduzidos com o compósito [Fe-TiO₂-Ag], que apresentou melhor eficiência nos estudos conduzidos no fotorreator (Figura 1). Os experimentos foram realizados em batelada com recipientes transparentes de aproximadamente 500 mL de capacidade, nos quais 300 mL de solução de Cr(VI) foram expostos diretamente à luz solar. Durante o experimento foi determinada a intensidade da radiação solar (kJ m⁻²).

A determinação de cromo total foi feita por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) com curva analítica na faixa de 0 a 8 mg L⁻¹ de Cr. A quantidade de Cr(VI) não adsorvido ou reduzido foi determinado por espectroscopia ultravioleta-visível, conforme proposto na literatura (HERRERA et al., 2013). As soluções de Cr(VI) foram complexadas com 1,5-difenilcarbazida (DFC). Em um balão de 25 mL, foram adicionados a solução de Cr(VI), 1,0 mL da solução de DFC (0,5% m/v em acetona) e 0,5 mL de H₂SO₄ concentrado, sendo o volume restante completado com água. O coeficiente de absorvidade molar do complexo Cr(VI)-DFC, de coloração violeta, foi determinado no comprimento de onda igual a 548 nm no

espectrofotômetro da marca Agilent, modelo 8453, com curva analítica na faixa de 0 a 2 mg L⁻¹. Os valores dos brancos foram considerados.

A quantidade de Cr(III) removida (mg g⁻¹) no equilíbrio pode ser calculada pela Equação 1:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

em que, C₀ e C_e (mg L⁻¹) são as concentrações inicial e de equilíbrio de Cr(VI), respectivamente, V é o volume da solução (0,3 L) e m (g) representa a massa de [Fe-TiO₂-Ag] utilizada no processo.

2.3.3. Otimização das quantidades de prata e óxido de ferro no compósito

Para a otimização das proporções mássicas de Ag depositadas no TiO₂, foram avaliados os valores de 1, 5, 10, 15 e 20% (m/m). Já a proporção de óxido de ferro foi verificada para os valores de 5, 10 e 15% (m/m) sobre o composto TiO₂-Ag anteriormente otimizado. Para isso, foram realizados experimentos no fotorreator, como descrito no item 2.3.2.

2.3.4. Determinação da proporção de metais

As amostras do catalisador foram submetidas a uma digestão ácida em forno de microondas industrial (Ethos 1), sendo utilizados 0,050 g de amostra, 4 mL HNO₃ (65%), 4 mL HCl (37%) e 1 mL HF (40%). O aquecimento seguiu uma rampa até 230 °C em 15 min e foi mantido constante a esta temperatura por 25 min (MILESTONE, 2012). A quantificação dos metais Ag, Fe e Ti, após diluição, foi realizada por espectroscopia de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado, utilizando um ICP-MS da marca Perkim Elmer, modelo Nexion300D.

2.4. Aplicação do compósito [Fe-TiO₂-Ag] na fotorredução de Cr(VI) e na adsorção de Cr(III) em soluções aquosas

2.4.1. Efeito do pH

No estudo do efeito do pH, foi utilizada a dosagem de 0,5 g L⁻¹ do compósito, juntamente com 300 mL da solução de Cr(VI), na concentração de

30 mg L⁻¹. Nestas soluções o pH foi ajustado na faixa de 1 a 9 com soluções diluídas de HNO₃ e NaOH. O sistema permaneceu sob agitação constante, sendo irradiado, por um período de 270 minutos.

2.4.2. Efeito da dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag]

O efeito da dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] foi avaliado para os valores 0,10; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 g L⁻¹. A massa do compósito [Fe-TiO₂-Ag] correspondente a cada dose foi mantida sob agitação com 300 mL de solução de Cr(VI), na concentração de 30 mg L⁻¹, por 270 minutos e pH igual a 2. A concentração de Cr(III) e Cr(VI) foi determinada por EAA e espectrofotometria UV-Vis.

2.4.3. Efeito da concentração inicial da solução de Cr(VI)

No estudo do efeito da concentração inicial de Cr(VI) foi utilizada a dosagem otimizada do catalisador [Fe-TiO₂-Ag], 1,0 g L⁻¹, e pH igual a 2. Foram avaliadas concentrações iniciais de Cr(VI) iguais a 10, 20, 30, 50, 80, 100 mg L⁻¹, mantendo-se o volume constante de 300 mL de solução. Alíquotas do sobrenadante foram retiradas em diferentes períodos de tempo até que a concentração final ficasse constante.

2.4.4. Cinética de fotorredução

A cinética de fotorredução foi realizada para os diferentes materiais utilizados neste estudo. Foram utilizados 300 mL da solução contendo 30 mg L⁻¹ de Cr(VI), adotando-se o valor ótimo da dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag], 1,0 g L⁻¹, e o pH igual a 2. O tempo de contato da solução do metal com o adsorvente teve uma variação de 0 até o valor do tempo de contato no qual atingia-se a concentração de equilíbrio (t = 120 min),.

2.4.5. Isoterma de adsorção

Experimentos preliminares demonstraram ineficiência do compósito [Fe-TiO₂-Ag] para a adsorção tanto da espécie Cr(III) quanto da Cr(VI), quando o procedimento foi realizado no escuro. Observou-se, no entanto, que o compósito era ativado pela luz e, na presença desta, apresentava uma

densidade de carga negativa e, conseqüentemente, passava a adsorver a espécie Cr(III), como previamente relatado na literatura (DJELLABI et al., 2016; FU et al., 2016), e comprovado no estudo de dessorção. Portanto, para obtenção da isoterma de adsorção, foram utilizados 300 mL de soluções com concentrações iniciais na faixa de 10 a 150 mg L⁻¹ de Cr(VI), adotando-se o valor otimizado para a dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] (1,0 g L⁻¹) e o pH igual a 2. No reator, as soluções foram mantidas sob agitação constante e na presença de radiação por um tempo suficiente para que todo o Cr(VI) fosse reduzido e a concentração de equilíbrio de Cr(III) fosse atingida. O experimento foi realizado apenas na temperatura do reator (30°C ± 2 °C) e o equilíbrio de adsorção foi estudado usando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

2.4.6. Dessorção e reutilização

O processo de dessorção foi estudado em cinco ciclos consecutivos. Em cada ciclo, a dosagem ótima dos adsorventes foi adicionada a 30 mg L⁻¹ de solução de Cr(VI) no reator. Em seguida, os adsorventes/adsorvidos foram separados da solução de cromo e foram adicionados 10 mL de soluções de HNO₃ com diferentes concentrações (0,01; 0,1 e 1,0 mol L⁻¹). Os adsorventes foram separados da solução por magnetização e a quantidade de Cr(VI) e Cr(III) dessorvido foi examinada utilizando espectrofotometria UV-Visível em 548 nm e EAA. Depois de cada ciclo de dessorção, os adsorventes foram lavados com água para recondicionar e neutralizar o adsorvente para o próximo ciclo.

A eficiência de remoção do Cr(VI) foi calculada pela Equação 2 (LIU et al., 2014):

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

em que, C₀ (mg L⁻¹) é a concentração inicial e C_t (mg L⁻¹) é a concentração em um tempo t (horas).

2.5. Aplicação do compósito [Fe-TiO₂-Ag] na remoção de cromo do efluente de galvanoplastia

Amostras de efluentes industriais foram coletadas de empresas de galvanoplastia na cidade de Ubá-MG. Região que é o polo moveleiro do Estado de Minas Gerais. A principal fonte antrópica de cromo nesta região está relacionada às indústrias de galvanoplastia, fornecedoras de peças de alumínio com acabamento metálico para as empresas de móveis da região.

A determinação dos metais foi realizada por espectroscopia de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado, utilizando um ICP-MS da marca Perkim Elmer modelo Nexion300D.

Após a avaliação das condições ótimas de adsorção dos metais pelo compósito em estudo, o material foi aplicado em amostras de efluentes de galvanoplastia. Assim, realizou-se a adição de 300 mg do compósito em 300 mL de efluente cuja concentração inicial foi devidamente diluída para 30 mg L⁻¹ e o pH ajustado para 2. As concentrações dos metais presentes nas amostras foram aferidas antes e após o tratamento por um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a fim de verificar as diferenças encontradas entre os metais presentes no efluente. Para promover a especiação do cromo, foram realizadas medidas no EAA (Cr total) e no espectrofotômetro UV-Vis (Cr(VI)), sendo a quantidade de Cr(III) calculada pela diferença entre os valores de cromo total e Cr(VI). Também foram realizados experimentos com o efluente de galvanoplastia sob radiação solar, conforme descrito no item 2.3.2.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de micrografia dos fotocatalisadores (Figura 2) demonstram uma pequena dispersão das partículas e uma agregação do TiO₂. A incorporação de prata resulta em uma melhor dispersão, com uma menor agregação das estruturas (Figura 2B) (DEVI; REDDY, 2011). Quando a calcinação é utilizada, ocorre um aumento no tamanho dos nanocristais de TiO₂-Ag (Figura 2D) (LEI et al., 2014). Entretanto, foram detectadas diferenças pouco significativas nas morfologias das amostras analisadas.

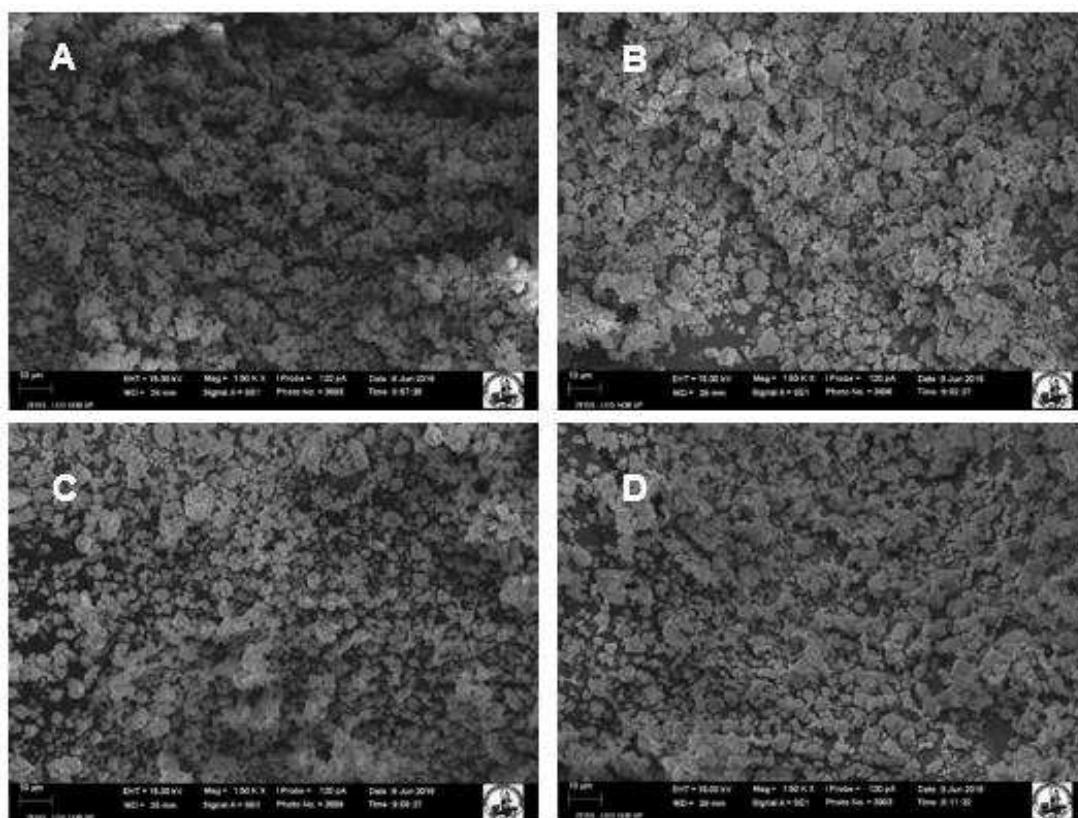


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras: TiO₂ (A), TiO₂-Ag (B), Fe-TiO₂-Ag (C) e [Fe-TiO₂-Ag] (D).

3.1.2. Análise por difração de raio-X (DRX)

A Figura 3 ilustra os espectros de difração de raio-X dos materiais estudados. Óxido de ferro magnético (Figura 3A), pode ser identificado por picos de difração em 2θ de $30,3^\circ$ ($d_{220} = 2,947 \text{ \AA}$), $35,6^\circ$ ($d_{113} = 2,526 \text{ \AA}$), $43,8^\circ$ ($d_{400} = 2,065 \text{ \AA}$), $54,5^\circ$ ($d_{422} = 1,682 \text{ \AA}$) e $58,3^\circ$ ($d_{511} = 1,5813 \text{ \AA}$) (GUPTA et al., 2011; ZHOU et al., 2011; MIRANDA et al., 2015), quando depositado nas superfícies dos catalisadores conferem a esses propriedades magnéticas. As difrações características da fase anatásio do dióxido de titânio (Figura 3B) são observadas em 2θ iguais a $25,3^\circ$ ($d_{101} = 3,517 \text{ \AA}$), $38,1^\circ$ ($d_{004} = 2,359 \text{ \AA}$), $48,7^\circ$ ($d_{200} = 1,858 \text{ \AA}$), $55,0^\circ$ ($d_{105} = 1,658 \text{ \AA}$) e $56,2^\circ$ ($d_{211} = 1,635 \text{ \AA}$) (ZHOU et al., 2011; KOO et al., 2014). A prata pode ser identificada pelo pico de difração em $44,3^\circ$ ($d_{200} = 2,043 \text{ \AA}$) (KOO et al., 2014) (Figura 3C), visto que o seu outro pico característico em $38,1^\circ$ ($d_{111} = 2,359 \text{ \AA}$) coincide com o pico do anatásio

nesta mesma região, o que pode ser constatado pelo aumento na intensidade do mesmo quando comparadas as Figuras 3B e 3C. Na Figura 3D podem ser vistos os picos de maiores intensidades do óxido de ferro ($35,6^\circ$ e $43,8^\circ$) e o da prata ($44,3^\circ$). Nota-se que as posições dos picos após a incorporação de prata e ferro têm os mesmos valores do TiO_2 puro. Observa-se que as intensidades dos picos relacionados ao TiO_2 diminuem com a incorporação dos outros metais na sua superfície, voltando a aumentar após a calcinação (Figura 3E) (LEI et al., 2014).

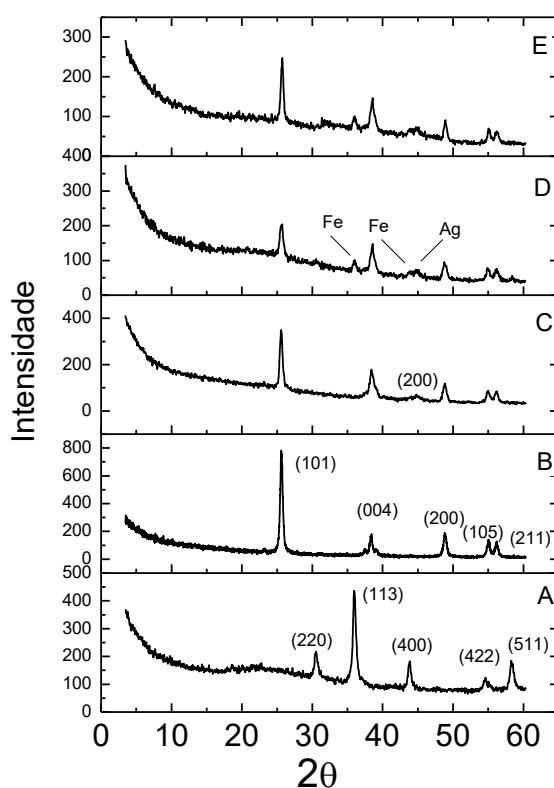


Figura 3. Espectros de difração de raios-X das amostras: óxido de ferro (A), TiO_2 (B), $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (C) $\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}$ (D) e $[\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}]$ (E).

3.1.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR)

A Figura 4 apresenta o espectro de absorção no infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} para o óxido de ferro (A), TiO_2 (B), $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (C), $\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}$ (D) e $[\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}]$ (E).

A Figura 4B apresenta as bandas de absorção na região de baixa frequência, 400-800 cm^{-1} , correspondente ao espectro de infravermelho para o TiO_2 , relacionados com o modo de vibração Ti-O resultante da estrutura de ligações O-Ti-O (DEVI et al., 2012). A intensidade desta banda diminui com a incorporação da prata (Figura 4C), indicando a formação da ligação $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (JAAFAR et al., 2015).

A banda de absorção em 1632 cm^{-1} , corresponde à vibração da ligação O-H, devido à quimiossorção e/ou fisiossorção de moléculas de água da atmosfera pela superfície das nanopartículas de TiO_2 (Ti-OH) (DEVI et al., 2012; ALMEIDA et al., 2015). A banda de absorção em torno de 3439 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H (ν O-H) (ALMEIDA et al., 2015).

A banda característica do óxido de ferro, Figura 4A, apresentada em 590 cm^{-1} , ocorre devido à ligação Fe-O. Esta banda encontra-se na região característica da vibração O-Ti-O não podendo ser distinguida nas Figura 4D e Figura 4E (TOLEDO et al., 2011; MIRANDA et al., 2015). Observa-se ainda que a banda em 1637 cm^{-1} apareceu menos intensa, provavelmente devido à eliminação de água durante a etapa de calcinação (Figura 4E).

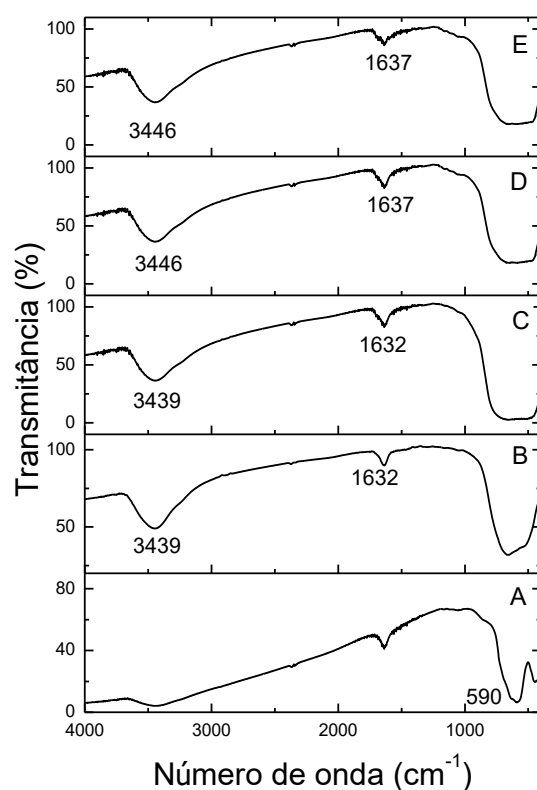


Figura 4. Espectros de infravermelho das amostras: óxido de ferro (A), TiO_2 (B), $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (C) $\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}$ (D) e $[\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}]$ (E).

3.1.4. Espectroscopia Raman

A Figura 5 apresenta o espectro de Raman entre 0 e 2000 cm^{-1} para o óxido de ferro (A), TiO_2 (B), $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (C), $\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}$ (D) e $[\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}]$ (E).

O espectro para o TiO_2 no estado puro é mostrado na Figura 5B onde são observadas as bandas Raman características deste composto em 143, 396, 516 e 635 cm^{-1} que podem ser atribuídas, respectivamente, pelos modos vibracionais E_g , B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$ e E_g da fase anatásio do TiO_2 , confirmando a utilização do composto na forma pura anatásio (KREJCIKOVÁ et al., 2012; KOO et al., 2014; MIRANDA et al., 2015). A presença destes picos no compósito calcinado (Figura 5E) indica que a temperatura de calcinação (400°C) não promoveu a alteração da fase anatásio para a rutilo (ATITAR et al., 2015). A adição de prata (Figura 5C) provocou o surgimento de dois picos em 85 e 116 cm^{-1} (JAAFAR et al., 2015).

O óxido de ferro apresenta um espalhamento Raman pouco intenso, o que torna os seus sinais pouco evidentes quando associados a outros materiais (LI et al., 2012). O pico correspondente ao óxido de ferro em aproximadamente 700 cm^{-1} (Figura 5A) sofreu um ligeiro deslocamento quando houve a associação com o dióxido de titânio e a prata (Figura 5D e Figura 5E) (LI et al., 2012). As interações da prata e do ferro com o TiO_2 levam à diminuição da intensidade e ao alargamento dos picos relativos ao TiO_2 , por outro lado, a calcinação torna os picos mais evidentes (MAHDJOUR et al., 2010; KOO et al., 2014; JAAFAR et al., 2015).

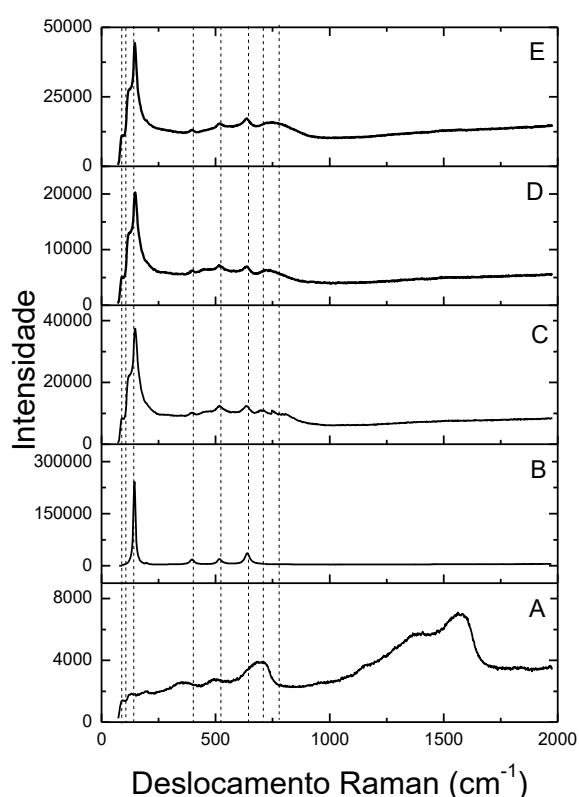


Figura 5. Espectros Raman: óxido de ferro (A), TiO_2 (B), $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (C), $\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}$ (D) e $[\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}]$.

3.1.5. Espectroscopia de reflectância difusa UV-Visível (EDR)

O espectro obtido pela medida da reflectância difusa UV-Visível (Figura 6) foi realizado para avaliar as propriedades de absorção ópticas dos catalisadores na faixa de 300 a 700 nm. Observa-se um valor máximo de absorbância para o TiO_2 no comprimento de onda igual a 310 nm, sendo que

para comprimentos de onda superiores a 400 nm, o valor da absorvância torna-se desprezível, indicando a ineficiência da utilização deste composto para aplicações no visível (KREJCIKOVÁ et al., 2012; LEI et al., 2014). A impregnação de partículas de prata sobre o TiO₂ provocou uma diminuição no valor do banda eletromagnética proibida do composto e, conseqüentemente, garantiu que os compósitos formados continuassem a absorver na região do visível (400-700 nm) (LEI et al., 2014). Isto ocorre porque a absorção da luz pelo metal depositado provoca uma oscilação coletiva dos elétrons livres da banda de condução das nanopartículas de prata, como consequência da sua excitação óptica, aumentando a absorção em comprimentos de onda maiores (DEVI; REDDY, 2011; LEI et al., 2014). Observa-se ainda que a incorporação de ferro levou a um pequeno aumento da absorvância na região do visível.

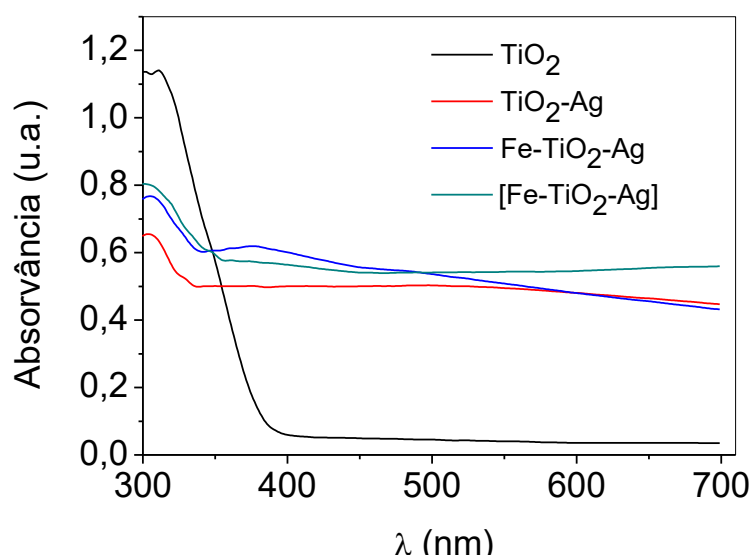


Figura 6. Espectro absorção UV-Visível para os fotocatalisadores

A energia da banda eletromagnética proibida (E_g) foi calculada por meio da extrapolação da região linear para o eixo das abscissas utilizando a relação de Tauc, plotando $(F(R)h\nu)^{0,5}$ versus energia da banda eletromagnética proibida (E_g), em que $h\nu$ é a energia do fóton e considerando, em todos os casos, apenas as transições diretas (Figura 7) (KAUR et al., 2014). Foi utilizada a equação de Kubelka-Munk, onde R é a reflectância, expressa na Equação 3 (NEVES, 2001). Os valores calculados encontram-se dispostos na Tabela 1.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

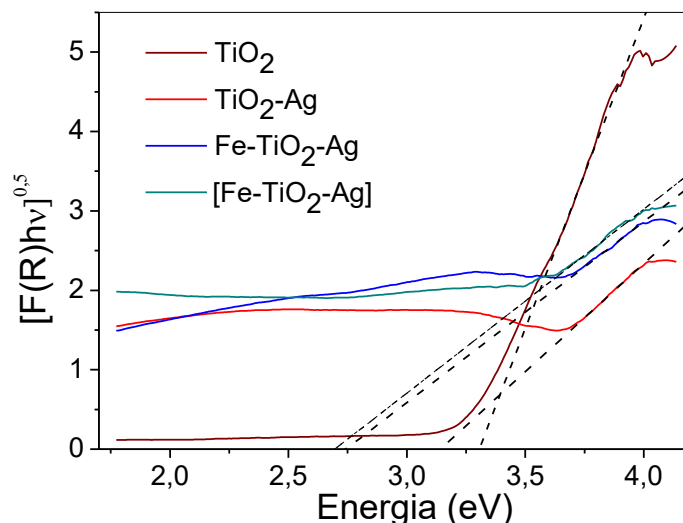


Figura 7. Determinação dos valores da banda eletromagnética proibida para os fotocatalisadores.

Tabela 1. Determinação dos valores da banda eletromagnética proibida para os fotocatalisadores.

Fotocatalisador	E_g (eV)
TiO_2	3,30
TiO_2-Ag	3,14
$Fe-TiO_2-Ag$	2,74
$[Fe-TiO_2-Ag]$	2,69

A Figura 7 e a Tabela 1 mostram que o valor da energia de banda proibida encontrado para o TiO_2 , 3,30 eV, está de acordo com o valor descrito na literatura para o mesmo composto, no qual foram reportados valores iguais a 3,26 eV (MONIEM et al., 2015) e 3,34 eV (MIRANDA et al., 2015). Percebe-se também que a incorporação das partículas metálicas na superfície do TiO_2 leva à diminuição desta energia para 3,14 eV (TiO_2-Ag), 2,74 eV ($Fe-TiO_2-Ag$) e que o menor de energia (2,69 eV) é obtida para o composto final após

calcinação ([Fe-TiO₂-Ag]). O que indica que a calcinação pode reduzir consideravelmente a energia de banda proibida (WANG et al., 2016).

3.2. Otimização das quantidades de prata e óxido de ferro no composto

A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio (TiO₂) pode ser afetada significativamente pela quantidade de prata incorporada em sua superfície, portanto, a proporção TiO₂-Ag deve ser otimizada.

Como mostrado na Figura 8, após 270 minutos de reação, o composto TiO₂-Ag15, exibiu uma atividade fotocatalítica superior, quando comparado ao composto TiO₂ puro e a outras proporções de Ag (1, 5, 10 e 20% m/m). Na ausência de catalisador, apenas cerca de 3% da quantidade de Cr(VI) existente na solução foi reduzida, o que indica que a fotólise direta tem um efeito pouco significativo na remoção de Cr(VI).

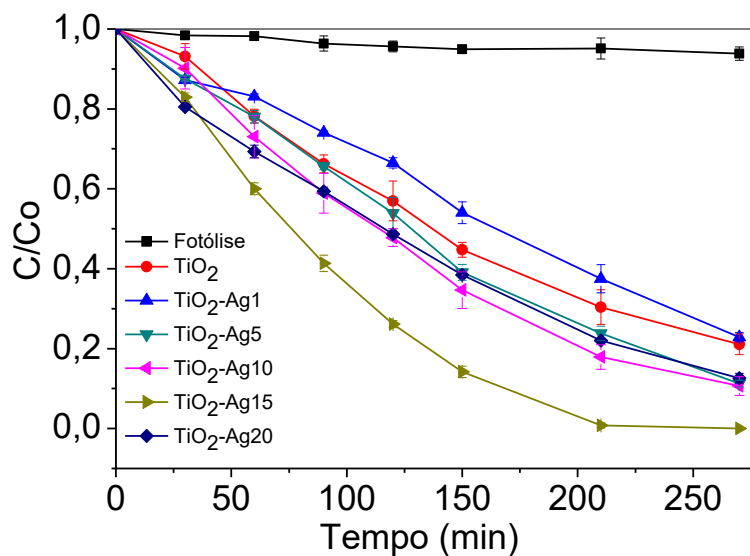


Figura 8. Atividade fotocatalítica na ausência de catalisador e dos catalisadores de TiO₂ com diferentes quantidades de prata. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L⁻¹; dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] 0,5 g L⁻¹; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

Observa-se um aumento crescente na atividade fotocatalítica do catalisador com o aumento do teor de Ag, devido à maior eficácia de separação de cargas e diminuição da recombinação elétron-lacuna na

superfície do semicondutor (TAHIR et al., 2016; WANG, Q. Y. et al., 2016). Porém, quando a porcentagem de Ag excedeu os 15% (m/m) a atividade fotocatalítica reduziu, indicando que teores mais elevados de Ag torna prejudicial, em decorrência da cobertura da superfície do catalisador, o que diminui a absorção de fótons, por ocasionar bloqueio da luz que atinge a superfície (DEVI; REDDY, 2011).

Estudou-se a proporção mássica de óxido de ferro no $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ com a finalidade de atingir uma fotocatalise eficiente e, ao mesmo tempo, atribuir características magnéticas aos catalisadores. De acordo com a Figura 9, constata-se que, para uma mesma dosagem, o aumento da quantidade de ferro leva a uma diminuição na atividade fotocatalítica do catalisador. Embora compostos com 5% de óxido de ferro apresentem-se mais eficientes, esta dosagem não foi suficiente para tornar o catalisador completamente magnético. Desta forma, foram sintetizados compostos com diferentes proporções de óxido de ferro e verificou-se que a menor proporção que tornava o composto magnético equivalia a 10% ($\text{Fe}_{10}\text{-TiO}_2\text{-Ag}$), sendo esta proporção utilizada nos estudos futuros.

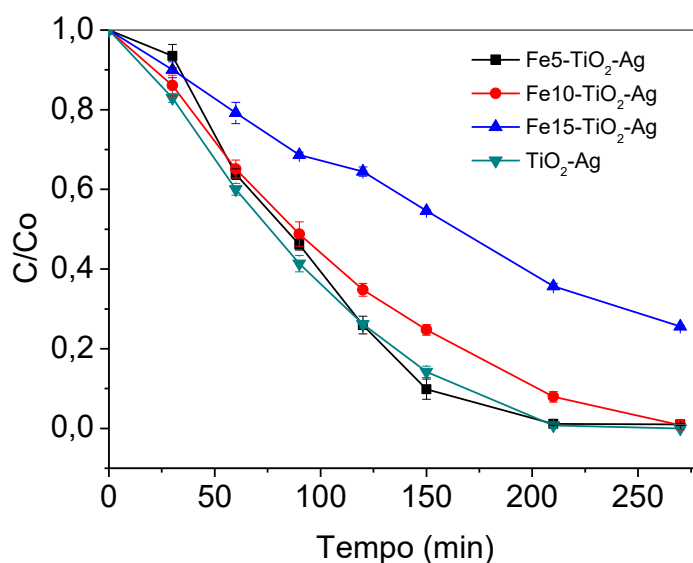


Figura 9. Atividade fotocatalítica do catalisador TiO₂-Ag com diferentes quantidades de ferro. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L⁻¹; dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] 0,5 g L⁻¹; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

Observa-se que, embora a quantidade de Cr(VI) reduzida tenha sido menor, após 270 minutos, não houveram diferenças na remoção de cromo, após a adição de óxido de ferro ao composto contendo TiO₂-Ag. Além disso, compostos magnéticos podem ser facilmente recuperados da solução após o tratamento por meio da aplicação de um simples campo magnético, não requerendo tratamentos posteriores na extração dos materiais e, conseqüentemente, reduzindo os custos do processo (GUPTA et al., 2011; WANG et al., 2014; CHALLAGULLA et al., 2016).

3.2.1. Composição química e análise textural

As análises químicas e texturais dos constituintes metálicos dos compósitos estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química final e análises texturais dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Proporção metálica (%)		S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Volume poros ($cm^3 g^{-1}$)
	Óxido de ferro	Ag		
TiO ₂	-	-	64,58	0,0295
TiO ₂ -Ag15	-	14,44	49,03	0,0234
Fe10-TiO ₂ -Ag15	9,30	14,44	46,77	0,0245
[Fe10-TiO ₂ -Ag15]	9,90	14,64	51,03	0,0263

A proporção mássica dos fotocatalisadores sintetizados se aproximou da proporção teórica de prata e de óxido de ferro. Como pode ser visto na Tabela 2, a área superficial do TiO₂, 64,58 m² g⁻¹, está de acordo com os valores reportados na literatura (SOPYAN et al., 1996). A impregnação da superfície do TiO₂ com as partículas de prata resultou em uma diminuição na área superficial e no volume dos poros devido ao bloqueio de parte destes poros pelo metal (DEVI; REDDY, 2011). A diminuição da área superficial do TiO₂, após a incorporação da prata, para 49,03 m² g⁻¹, sugere que a área superficial metalizada deve ser de aproximadamente 15 m² g⁻¹. A adição de ferro, diminuiu ainda mais área superficial, entretanto, após a etapa de calcinação, o valor da área superficial do material foi de 51,03 m² g⁻¹. O volume dos poros também apresentou um aumento após a calcinação. Estes comportamentos indicam que ocorreram modificações na porosidade do catalisador com a calcinação (ALVES et al., 2013).

3.2.2. Comparação dos materiais

Com as condições de pH igual a 2 e de dosagem dos diferentes catalisadores igual a 1,0 g L⁻¹, previamente otimizadas, acompanhou-se a variação da razão entre a concentração (C) em um tempo t e a concentração inicial (C₀) ao longo do tempo dos diversos materiais em estudo, como pode ser observado na Figura 10.

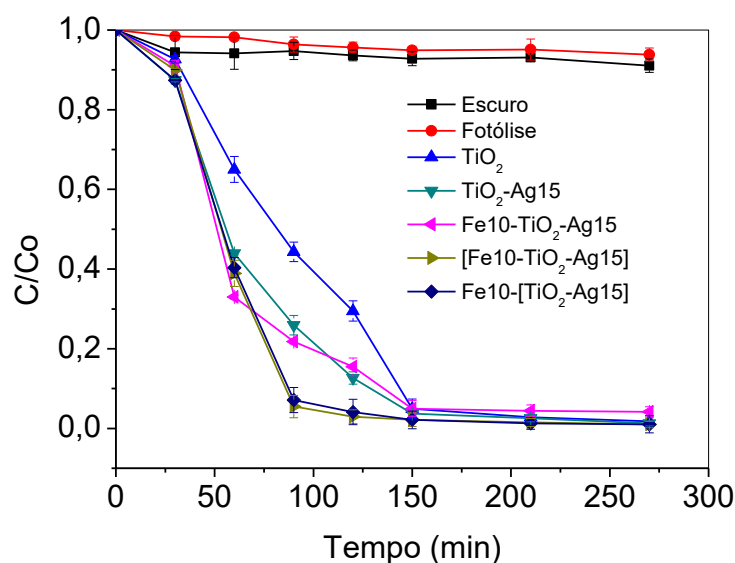


Figura 10. Comparação da atividade fotocatalítica na ausência de catalisadores e dos diferentes catalisadores para a remoção de Cr(VI). Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L⁻¹; dosagem do catalisador 1,0 g L⁻¹; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

De acordo com a Figura 10, a fotólise direta, ou seja, sem a presença do catalisador, apresenta um resultado negligenciável (< 10%) na redução de Cr(VI). Na ausência de luz (escuro), o fenômeno de fotorredução não ocorre, e a remoção de Cr(VI) não é favorecida. Portanto, o fenômeno da adsorção desta espécie pelo catalisador não é o responsável principal pela diminuição da concentração da espécie Cr(VI). Ressalta-se ainda que o tempo de 30 minutos no escuro, antes de iniciar o experimento, é suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção da espécie Cr(VI) na superfície dos fotocatalisadores, uma vez que, para intervalos de tempo superiores, não foram observados aumento na remoção de Cr(VI) por adsorção.

O aumento da atividade fotocatalítica está de acordo com as medidas das áreas superficiais específicas das amostras (Tabela 2). Os materiais calcinados, [Fe10-TiO₂-Ag15] e Fe-[TiO₂-Ag15], apresentaram as melhores atividades fotocatalíticas para a redução de Cr(VI). Diante da inexistência de diferença entre as atividades destes dois compostos, pode-se tanto calcinar o TiO₂-Ag e, posteriormente, incorporar o óxido de ferro, quanto produzir o material completo (Fe-TiO₂-Ag) e levá-lo à mufla depois de sintetizado. Nos

estudos posteriores, optou-se pela utilização do compósito [Fe-TiO₂-Ag], visto que este pode ser usado eficientemente para a remoção da espécie Cr(VI) de soluções aquosas, atingindo aproximadamente 100% de remoção, com apenas 120 minutos de reação. Tempo consideravelmente inferior quando comparado aos demais materiais não calcinados.

3.3. Aplicação do [Fe-TiO₂-Ag] na fotorredução de Cr(VI) e na adsorção de Cr(III) em soluções aquosas

3.3.1. Efeito do pH

O estudo do efeito do pH na atividade fotocatalítica foi realizado na faixa de valores entre 1 a 9 (Figura 11). Os resultados demonstram que a atividade fotocatalítica é maior, quanto mais ácido for o meio, apresentando remoção de Cr(VI) de aproximadamente 100%, para valores de pH iguais a 1 e 2. A partir de pH 3, há uma queda considerável na redução de Cr(VI) da solução e este efeito torna-se mais evidente a medida que o pH aumenta, atingindo apenas 13% de redução quando utilizado pH igual a 9.

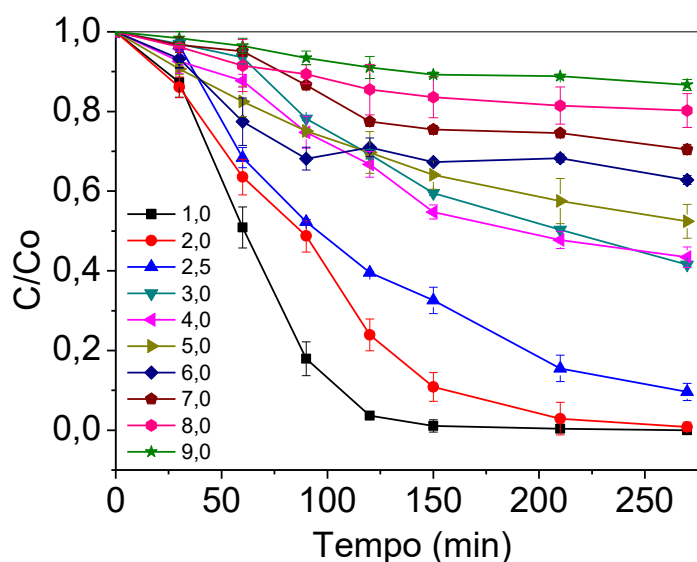
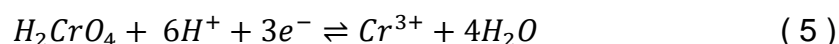
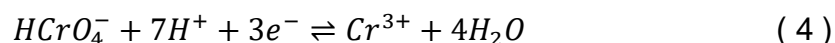


Figura 11. Atividade fotocatalítica do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] em diferentes valores de pH. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L⁻¹; dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] 0,5 g L⁻¹; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

Em valores baixos de pH, a espécie predominante é $HCrO_4^-$ e H_2CrO_4 (KU; JUNG, 2001; MOHAN; PITTMAN JR., 2006; MIOR et al., 2013) e as reações fotocatalíticas ocorrem segundo as Equações 4 e 5 (LIU et al., 2014). Já para o meio básico, a espécie predominante é CrO_4^{2-} e a reação ocorre segundo a Equação 6 (LIU et al., 2014).



Portanto, o meio ácido é beneficiado para a redução fotocatalítica de Cr(VI) devido a existência de excesso de íons H^+ , assim, eficiências de remoção cada vez maiores são esperadas a medida que o pH do meio diminui (LIU et al., 2014).

Estes resultados estão de acordo com aqueles apresentados em outras publicações, nas quais a eficiência da fotorredução de Cr(VI) foi superior para menores valores de pH (JIANG et al., 2006; LEI et al., 2014; MONIEM et al., 2015). Valores baixos de pH são naturalmente encontrados nos efluentes de indústrias de galvanoplastia, sendo reportados valores de 1,80 (DUARTE, 2010), 2,50 (BRESAOLA JÚNIOR; CARRARA, 2000) e 1,57 neste estudo. Portanto, o tratamento de efluentes industriais encontra-se com valores de pH que otimizam a atuação do fotocatalisador utilizado, o que justifica o valor de pH de trabalho igual a 2 para este estudo.

3.3.2. Efeito da dosagem inicial do catalisador [Fe-TiO₂-Ag]

O estudo da dosagem foi realizado para valores de 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 g L⁻¹ de [Fe-TiO₂-Ag], para obter o máximo de eficiência de absorção da radiação, sem utilizar dosagens desnecessárias de catalisadores, como mostrado na Figura 12.

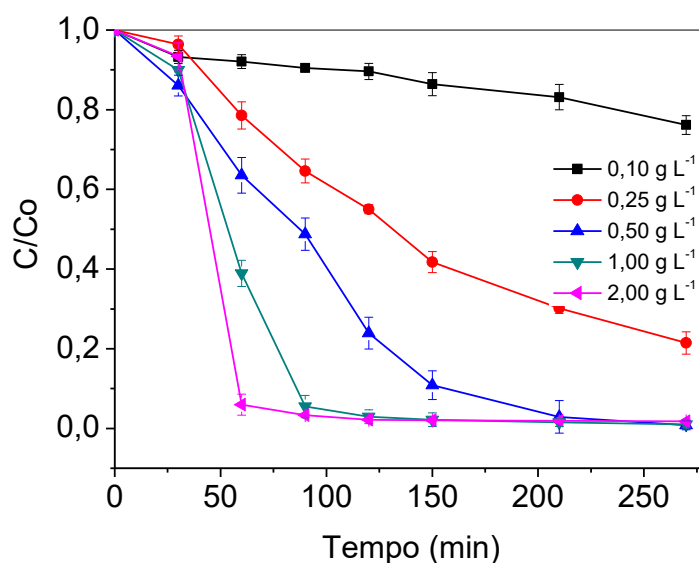


Figura 12. Atividade fotocatalítica do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] com diferentes dosagens de catalisador. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L⁻¹; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

Como era de se esperar, um aumento na dose proporciona uma velocidade maior de remoção da espécie Cr(VI), devido à maior disponibilidade de elétrons sendo transferidos para a banda de condução, pela ação da radiação, e ficando disponíveis para participarem da reação de fotorredução (SHABAN, 2013). Entretanto, dosagens muito elevadas podem provocar uma maior agregação das partículas do catalisador, com consequente diminuição da área superficial do mesmo, e ainda turvar a solução, dificultando a entrada da luz (KU; JUNG, 2001; SHABAN, 2013). Considerando-se ainda os fatores econômicos relacionados a um maior gasto com material, optou-se por trabalhar com uma concentração intermediária de 1,0 g L⁻¹, capaz de atingir mais de 97% de remoção de Cr(VI) em apenas 120 minutos de reação e aproximadamente 100% de redução em tempos superiores.

3.3.3. Efeito da concentração inicial

No estudo da concentração inicial da solução de Cr(VI) preparada, foram avaliadas concentrações na faixa de 10 a 100 mg L⁻¹, como mostrado na Figura 13.

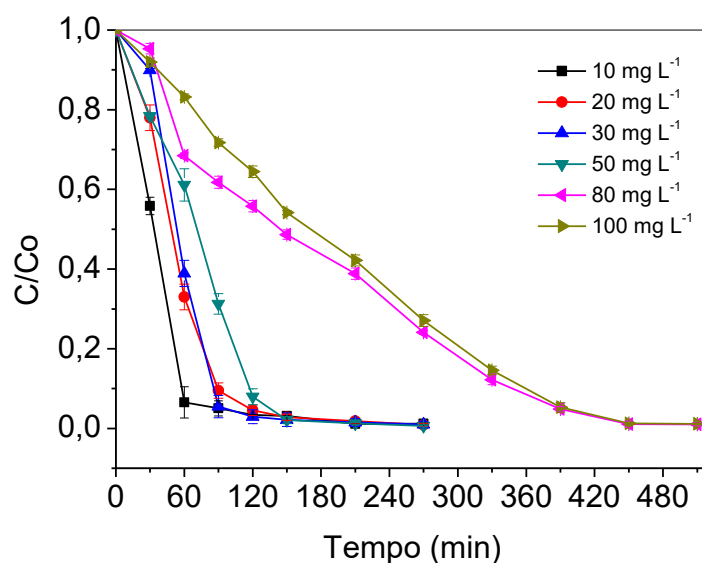


Figura 13. Atividade fotocatalítica do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] para diferentes concentrações iniciais de Cr(VI). Dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] 1,0 g L⁻¹; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

Nota-se que o aumento da concentração inicial da solução de Cr(VI) leva a um aumento no tempo necessário para que a redução de Cr(VI) atinja aproximadamente 100% (CHEN et al., 2011; MEKATEL et al., 2012). Este comportamento pode ser explicado de acordo com a lei de Lambert-Beer, quando a concentração de Cr(VI) aumenta, a distância de penetração dos fótons na solução diminui e um menor número de fótons atingem a superfície do catalisador. Quando a intensidade incidente e a quantidade de catalisador são constantes, a disponibilidade de sítios ativos para a redução diminuem, diminuindo a taxa da fotorredução (SHABAN, 2013). Destaca-se a capacidade de utilização do compósito em estudo, para o tratamento de soluções concentradas, desde que o tempo de exposição à fonte de radiação seja longo o suficiente para completar a reação.

3.3.4. Cinética de fotorredução

Reações fotocatalíticas heterogêneas podem ser descritas pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (MEKATEL et al., 2012; SHABAN, 2013; LIU et al., 2014). Este modelo relaciona a taxa r (mg L⁻¹ min⁻¹) de reação, o tempo de reação t (min) e a concentração C (mg L⁻¹) do composto de

interesse no tempo t , expressa pela Equação 7 (MEKATEL et al., 2012; SHABAN, 2013; LIU et al., 2014)

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (7)$$

onde k_r é a constante de velocidade intrínseca e K_{ad} a constante de equilíbrio da adsorção.

Quando a adsorção é relativamente fraca e/ou a concentração de compostos é baixa ($C < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), o fator de $K_{ad}C$ torna-se negligenciável e o modelo fica reduzido à Equação 8, que descreve a cinética de pseudoprimeira ordem (MEKATEL et al., 2012; OUYANG et al., 2013):

$$\ln \frac{C_{0'}}{C} = K_{app} t \quad (8)$$

onde $C_{0'}$ é a concentração inicial de Cr(VI), após decorridos o tempo inicial de adsorção no escuro ($t = 30 \text{ min}$) e K_{app} é a constante de velocidade aparente ($K_{app} = k_r K_{ad}$). A plotagem de $\ln (C_{0'}/C)$ versus tempo (t) produz uma inclinação que é a constante de velocidade aparente (K_{app}) (Figura 14).

O tempo de meia-vida, tempo no qual $C = 0,5C_{0'}$, é um dos meios mais úteis para avaliar a taxa de reação da cinética de pseudoprimeira ordem (ALMEIDA et al., 2015). Assim, para cinética de pseudoprimeira ordem, o tempo de meia-vida pode ser calculado pela Equação 9.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (9)$$

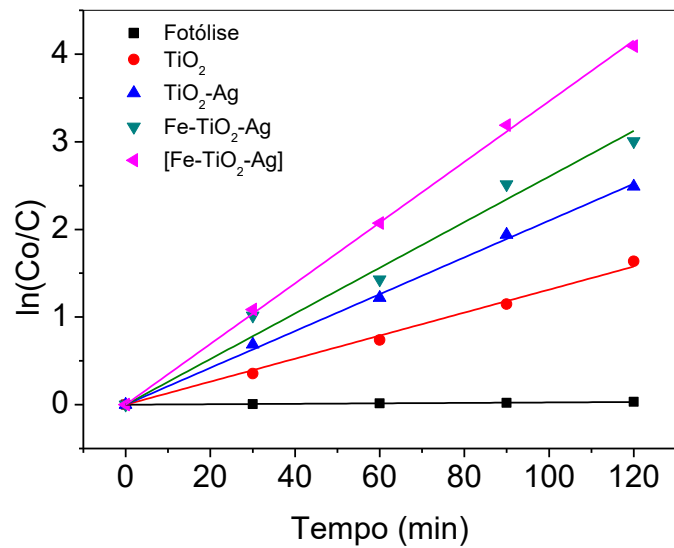


Figura 14. Cinética da reação de pseudoprimeira ordem para o Cr(VI) com diferentes fotocatalisadores, utilizado para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood.

Como mostrado na Figura 14, o modelo de pseudoprimeira ordem ajustou bem aos dados experimentais relacionados à fotorredução de Cr(VI) ($R^2 > 0,99$). Os valores das constantes de velocidade aparente (K_{app}), dos tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) e dos coeficientes de determinação (R^2) encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotorredução de Cr(VI).

	K_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Fotólise	0,0003	2171,2	0,9968
TiO ₂	0,0131	52,8	0,9977
TiO ₂ -Ag15	0,0210	33,0	0,9912
Fe10-TiO ₂ -Ag15	0,0260	26,6	0,9921
[Fe10-TiO ₂ -Ag15]	0,0346	20,0	0,9995

De acordo com a Figura 14 e Tabela 3, podemos observar que houve um aumento na taxa da reação de fotorredução de Cr(VI), com consequente

redução no tempo de meia-vida do cromo, passando de 52,79 minutos, para o TiO₂, para o valor de 20,0 minutos, para o composto [Fe-TiO₂-Ag].

Portanto, o fotocatalisador [Fe-TiO₂-Ag] mostrou um desempenho cinético satisfatório com potencial para eliminar Cr(VI) em um meio aquoso.

3.3.5. Isoterma de adsorção

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustadas aos dados experimentais para analisar o equilíbrio de adsorção. O modelo de Langmuir é baseado nas hipóteses de que a adsorção ocorre em uma monocamada (KARTHIKEYAN et al., 2005; BONIOLO et al., 2010). A isoterma de Langmuir pode ser expressa pela Equação 10 (TOLEDO et al., 2013):

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

onde q_{max} (mg g⁻¹) e K_L (L mg⁻¹) são as constantes de Langmuir associadas à capacidade e à energia de adsorção, q_e é a quantidade relativa do íon metálico adsorvido (mg g⁻¹) e C_e a concentração de equilíbrio, em mg L⁻¹.

O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich considera a superfície de adsorção heterogênea, com sítios ativos disponíveis desiguais e com diferentes energias de adsorção (KARTHIKEYAN et al., 2005; BONIOLO et al., 2010). A isoterma de Freundlich pode ser expressa pela Equação 11 (TOLEDO et al., 2013):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg g⁻¹) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹); K_F (L mg⁻¹) e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

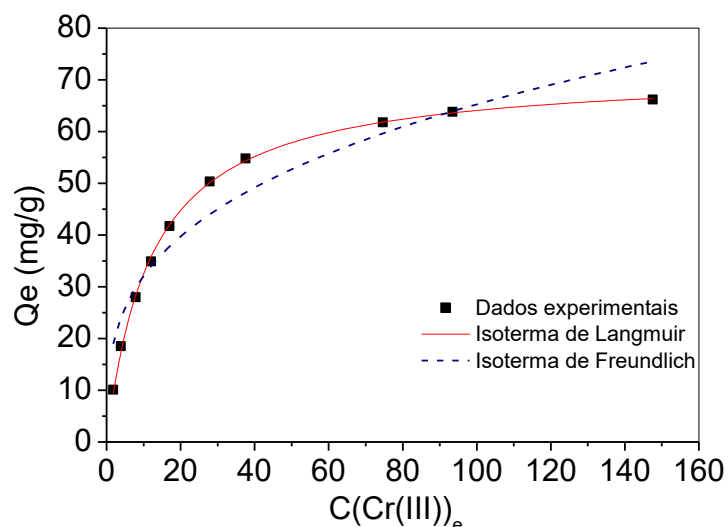


Figura 15. Isotermas de adsorção. Relação adsorvente/adsorvato 1,0 g L⁻¹; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Parâmetro	Isoterma	
	Langmuir	Freundlich
q_{max} (mg g ⁻¹)	71,8417	-
k_L (L mg ⁻¹)	0,0827	-
k_F (L mg ⁻¹)	-	15,7758
n	-	3,2437
R^2	0,9991	0,9128

De acordo com a Figura 15 e Tabela 4, o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais indicando que a adsorção ocorre em monocamada, todos os sítios de adsorção são equivalentes a uma superfície uniforme e a capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos (KARTHIKEYAN et al., 2005; BONIOLO et al., 2010), indica também que não há interação entre os íons adsorvidos na superfície do material adsorvente e que os sítios de adsorção são idênticos (TOLEDO et al., 2013).

A eficiência da adsorção pode ser predita pelo parâmetro adimensional R_L , que é definido pela Equação 12 (PARIDA et al., 2012):

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_o} \quad (12)$$

onde C_o é a concentração inicial da solução de cromo (mg L^{-1}).

A adsorção é considerada irreversível quando $R_L = 0$, favorável quando R_L está entre 0 e 1, linear quando $R_L = 1$ e desfavorável quando $R_L > 1$ (PARIDA et al., 2012). Portanto, para a concentração inicial de 30 mg L^{-1} , $R_L = 0,287$ e a adsorção é considerada favorável.

3.3.6. Dessorção e reutilização

A dessorção do cromo presente na superfície do catalisador foi realizada com soluções de HNO_3 com as concentrações de 0,01; 0,1 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo obtidos valores médios de dessorção iguais a 5,12; 24,43 e 98,65%, respectivamente. Portanto, a maior eficiência dessorativa foi observada para a solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após dessorção, os materiais foram reutilizados no fotorreator, repetindo este procedimento de adsorção/fotorreação-dessorção por 5 ciclos consecutivos, como pode ser observado na Figura 16.

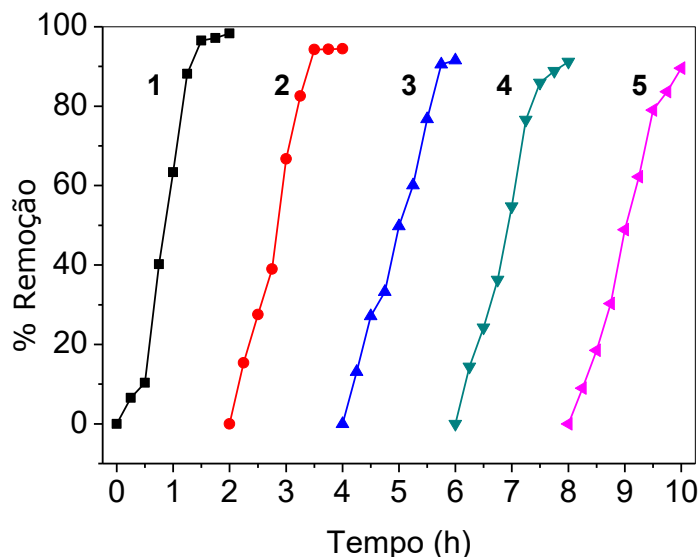


Figura 16. Ciclos de reutilização do fotocatalisador $[\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}]$ na fotorredução de Cr(VI) sob irradiação. 1 - Primeiro ciclo, 2 - Segundo ciclo, 3 - Terceiro ciclo, 4 - Quarto ciclo e 5 – Quinto ciclo. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L^{-1} ; dosagem do catalisador $[\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}]$ $1,0 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,0$; temperatura de reação $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como mostrado na Figura 16, a atividade fotocatalítica manteve aproximadamente 90% de eficiência de redução após 5 ciclos e 120 minutos de reação. Estes resultados indicam que o compósito [Fe-TiO₂-Ag] apresenta estabilidade, reprodutibilidade para redução fotocatalítica e, portanto, tem potencial para aplicações práticas.

A Tabela 5 apresenta um resumo de diferentes materiais fotocatalisadores em publicações recentes. Pode ser visto que a fotorredução de Cr(VI) pelo compósito [Fe-TiO₂-Ag] mostrou-se promissora, quando comparada com outros catalisadores previamente reportados.

Tabela 5. Comparação entre diferentes fotocatalisadores de Cr(VI).

Estrutura	Condições experimentais						
	Dose (g L ⁻¹)	% Fotorredução	Conc. Inicial (mg L ⁻¹)	Fonte de radiação	Tempo (min)	pH	Referência
P90-TiO ₂	1	~ 100	10	Lâmpada de vapor de mercúrio (450 W)	10	3	(CHENG et al., 2015)
TiO ₂ -Ag ^a	0,2	~ 100	10	Lâmpada de xenônio (300 W)	240	2	(LEI et al., 2014)
AgI/TiO ₂	1	~ 100	8,32	Lâmpada de halogênio (300 W) com filtro de corte ($\lambda > 420$ nm)	10	2	(WANG, Q. et al., 2016)
TiO ₂ -TNT ^a	0,8	> 97	10	Lâmpada de vapor de mercúrio (150W)	90	5	(LIU et al., 2014)
(CM)-n-TiO ₂ ^b	2	100	3	Radiação solar natural (Intensidade média: 1200 W m ⁻²)	10	5	(SHABAN, 2013)
Zn-TiO ₂	1	~ 100	20	Lâmpada de haleto simulando radiação solar (250 W)	150	2,5	(MONIEM et al., 2015)
Fe-TiO ₂ -Ag ^a	1	~ 100	30	Lâmpada de vapor de mercúrio (125 W, $\lambda > 400$ nm)	120	2	Este estudo

^aOcorrência simultânea dos processos de fotorredução e adsorção

^bCarbono modificado (CM)

3.4. Aplicação do compósito [Fe-TiO₂-Ag] na remoção de cromo do efluente de galvanoplastia

O efluente industrial proveniente da atividade de galvanoplastia da cidade de Ubá-MG foi caracterizado por ICP-MS e os principais metais presentes neste efluente, bem como o valor do pH do mesmo, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Concentração de metais presentes nos efluentes de galvanoplastia.

Metais	Concentração (mg L⁻¹)
Cr	23443,69
Cr(VI)	20482,70
Cr(III)	2960,99
Cu	13453,92
Ni	1962,46
Zn	1798,63
pH	1,57

Após conhecida a concentração real dos metais no efluente, este foi propriamente diluído para 30 mg L⁻¹ de Cr(VI) e teve o valor do pH ajustado para 2, para adequar às condições otimizadas deste estudo.

A Figura 17 mostra uma comparação entre a atividade fotocatalítica de uma solução de Cr(VI) preparada em laboratório e um efluente real proveniente de uma indústria de galvanoplastia. Nota-se que as duas soluções se comportam de maneira muito semelhante, indicando que, embora o efluente seja uma mistura complexa, possíveis interferências que acarretariam em uma menor atividade fotocatalítica para a redução do composto de interesse podem ser consideradas pouco significativas. Este comportamento destaca a viabilidade de utilização do compósito [Fe-TiO₂-Ag] para aplicações industriais.

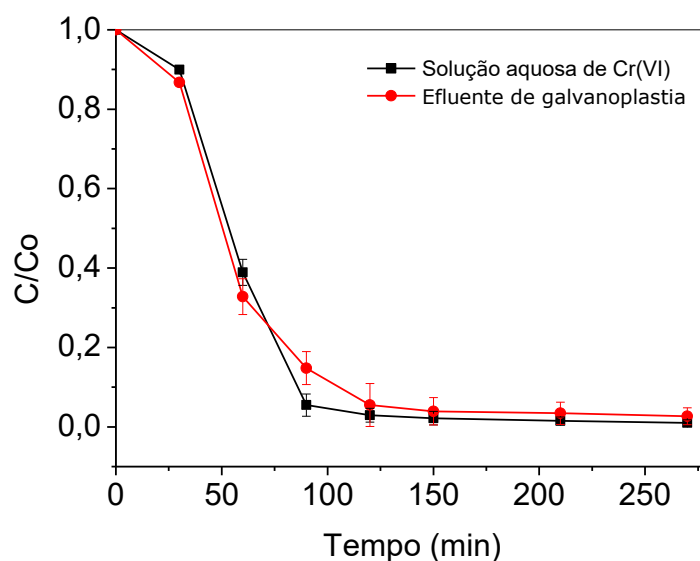


Figura 17. Comparação da atividade fotocatalítica para a remoção de Cr(VI) de uma solução aquosa e de um efluente industrial. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L⁻¹; dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] 1,0 g L⁻¹; pH = 2,0; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

Diante de um comportamento tão promissor, a Tabela 7 mostra uma comparação entre os principais metais presentes no efluente de galvanoplastia antes e após a fotorredução no reator.

Tabela 7. Concentração de metais presentes nos efluentes de galvanoplastia antes e após a fotorredução e adsorção no reator.

Metais	Concentração (mg L ⁻¹)	
	Inicial	Final
Cr	34,35	11,58
Cr(VI)	30,92	0,83
Cr(III)	3,43	10,75
Cu	19,71	19,24
Ni	2,87	2,71
Zn	2,63	2,14

A Tabela 7 mostra que foi possível atingir uma eficiência de remoção de Cr(VI) igual a 97,32% e de cromo total igual a 66,29%. Quando utilizadas soluções aquosas, a eficiência de remoção de cromo total para uma solução de 30 mg L⁻¹ é de 70,84%, esta pequena diferença do efluente decorre da

competição de outros metais pelos sítios adsorptivos do compósito, embora em pequena quantidade.

3.5. Aplicação do compósito [Fe-TiO₂-Ag] na remoção de cromo sob radiação solar

Para verificar a viabilidade de aplicação do compósito [Fe-TiO₂-Ag] sob radiação solar, foram realizados experimentos, no dia 12 de julho de 2016, das 11:30 às 16 horas, na cidade de Viçosa-MG, tanto para uma solução aquosa de Cr(VI) quanto para o efluente de galvanoplastia e os resultados são mostrados na Figura 18. Durante o experimento, a intensidade média da radiação foi de 2090 kJ m⁻² (INMET, 2016).

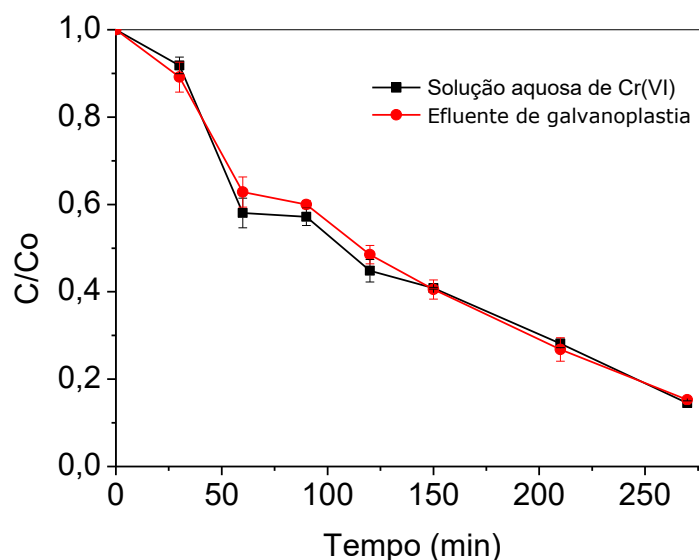


Figura 18. Comparação da atividade fotocatalítica para a remoção de Cr(VI) de uma solução aquosa e de um efluente industrial sob radiação solar. Concentração inicial de Cr(VI) 30 mg L⁻¹; dosagem do catalisador 1,0 g L⁻¹; pH = 2,0; temperatura de reação 25 ± 2 °C.

O comportamento apresentado na Figura 18 está de acordo com o apresentado naturalmente, nas quais as condições reacionais não são mantidas constantes. No intervalo entre 60 e 90 minutos de reação, as frações de Cr(VI) degradadas apresentaram-se aproximadamente constantes, o que evidencia a presença de nuvens no céu, visto que nuvens pouco espessas

podem aumentar a perda de radiação em até 50%. Se a nuvem é mais espessa as perdas podem chegar a 75% e em um céu escuro, a radiação recebida é de apenas 5-10% da radiação total (BURGESS, 2009).

O percentual de remoção de Cr(VI) foi de aproximadamente 85%, consideravelmente inferior ao obtido em laboratório sob radiação artificial (superior a 97%), tanto para a solução aquosa quanto para o efluente de galvanoplastia. Este fato pode ser justificado pela realização do experimento em um dia de inverno, visto que, durante o verão, a intensidade da radiação na cidade em estudo pode atingir valores superiores a 3500 kJ m^{-2} (INMET, 2016). Desta forma, espera-se que, no verão, como a intensidade da radiação alcançaria valores 67% superiores aos utilizados neste estudo, haja uma melhoria na quantidade removida e na cinética desta remoção.

4. CONCLUSÕES

O compósito calcinado [Fe-TiO₂-Ag] foi eficientemente preparado e utilizado na fotorredução de Cr(VI) de soluções aquosas e de efluentes de galvanoplastia. A presença da prata no compósito permitiu a absorção de radiação em comprimentos de onda superiores a 400 nm, possibilitando a utilização do fotocatalisador com radiação visível e promoveu a diminuição nas taxas de recombinação de pares elétrons-lacunas. A incorporação do óxido de ferro tornou o catalisador completamente magnético, permitindo a sua fácil separação da solução após o término do processo de fotorredução. A etapa de calcinação promoveu um aumento na área superficial e do volume dos poros, bem como uma redução significativa no valor da energia da banda eletromagnética proibida, contribuindo para o aumento da atividade fotocatalítica. As condições experimentais foram investigadas para a otimização da proporção mássica de prata (15%), de óxido de ferro (10%), pH (2) e dosagem do catalisador [Fe-TiO₂-Ag] (1 g L^{-1}). Após otimização, a atividade fotocatalítica foi verificada em soluções de Cr(VI) (30 mg L^{-1}), na qual foram obtidos aproximadamente 100% de redução, em 120 minutos, quando submetida a radiação artificial ($\lambda > 300 \text{ nm}$), e 85% de remoção, em 270 minutos, na presença de radiação solar em um dia de inverno. Verificou-se, ainda, sob radiação artificial, que o fotocatalisador mantém a eficiência para

soluções muito mais concentradas (100 mg L^{-1}), em tempos superiores (400 minutos). Não foram observadas diferenças significativas quando o catalisador foi utilizado em efluentes reais, indicando que a fotorredução de Cr(VI) não é afetada por possíveis interferentes presentes neste efluente. Verificou-se ainda que a cinética de fotorredução do Cr(VI) segue um modelo de pseudoprimeira ordem e que a quantidade máxima de Cr(III) adsorvida é de aproximadamente 72 mg g^{-1} . A reutilização manteve-se eficiente, com pequenas perdas na atividade, após 5 ciclos, indicando que o composto apresenta boa estabilidade. Desta forma, neste estudo foi apresentado um compósito magnético, Fe-TiO₂-Ag calcinado, que é estável, pode ser facilmente removido da solução, não sofre interferências de outros metais, pode ser usado sob radiação solar e ser reutilizado diversas vezes, todas estas características demonstram um potencial promissor para aplicações práticas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. F.; BELLATO, C. R.; MOUNTEER, A. H.; et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1765–1775, 2015. Elsevier B.V.

ALMEIDA, M. F. DE. **Avaliação do processo de adsorção-fotodegradação com esferas de TiO₂-quitosana para o tratamento de efluentes de indústria têxtil**, 2011. Universidade Federal de Viçosa.

ALVES, G. C.; COSTA, P. A.; LIMA, A. M. F.; et al. Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do TiO₂ na degradação do fenol. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 5, n. 3, p. 54–63, 2013.

ATITAR, M. F.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; et al. Mesoporous TiO₂ nanocrystals as efficient photocatalysts: Impact of calcination temperature and phase transformation on photocatalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 417–424, 2015. Elsevier B.V.

BONIOLO, M. R.; AMBIENTAL, D. D. B.; FEDERAL, U.; et al. Bionassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 547–551, 2010.

BRESAOLA JÚNIOR, R.; CARRARA, S. M. C. DE M. **Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia**. 2000.

BURGESS, P. Variation in light intensity at different latitudes and seasons, effects of cloud cover, and the amounts of direct and diffused light.

Continuous Cover Forestry Group (CCFG). **Anais...** . p.1–10, 2009. Gloucestershire.

CHALLAGULLA, S.; NAGARJUNA, R.; GANESAN, R.; ROY, S. Acrylate-based polymerizable sol-gel synthesis of magnetically recoverable TiO₂ supported Fe₃O₄ for Cr(VI) photoreduction in aerobic atmosphere. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 3, p. 974–982, 2016.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, p. 186–205, 2005.

CHEN, H.; SHAO, Y.; XU, Z.; et al. Effective catalytic reduction of Cr(VI) over TiO₂ nanotube supported Pd catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3–4, p. 255–262, 2011. Elsevier B.V.

CHEN, S.; ZHU, S.; HE, Y.; LU, D. Speciation of chromium and its distribution in tea leaves and tea infusion using titanium dioxide nanotubes packed microcolumn coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 150, p. 254–259, 2014. Elsevier Ltd.

CHENG, Q.; WANG, C.; DOUDRICK, K.; CHAN, C. K. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 740–748, 2015. Elsevier B.V.

COBOS, O. F. H.; GARCÍA, L. C. F.; LONDONO, J. F. A. Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café Studying chromium biosorption using arabica coffee leaves. **Revista Ingeniería e Investigación**, v. 29, n. 2, p. 59–64, 2009.

CPRH, C. P. DO M. A. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: Tipologia Galvanoplastia**. Recife, 2001.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DEBNATH, S.; BISWAS, K.; GHOSH, U. C. Removal of Ni(II) and Cr(VI) with titanium(IV) oxide nanoparticle agglomerates in fixed-bed columns. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 5, p. 2031–2039, 2010.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

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. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 259–266, 2012. Elsevier B.V.

DEVI, L. G.; REDDY, K. M. Photocatalytic performance of silver TiO₂: Role of electronic energy levels. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6821–6828, 2011. Elsevier B.V.

DJELLABI, R.; GHORAB, F. M.; NOUACER, S.; SMARA, A.; KHIREDINE, O. Cr(VI) photocatalytic reduction under sunlight followed by Cr(III) extraction from TiO₂ surface. **Materials Letters**, v. 176, p. 106–109, 2016. Elsevier.

DUARTE, S. G. L. **Remoção de cromo(VI) de efluentes de processos de galvanoplastia por adsorção em esferas de quitosana-reticulada e quitosana-ferro(III)-reticulada**, 2010. Universidade Federal de Viçosa.

FREITAS, T. C. M. **O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso Do Sul, Brasil: Aspectos ecológicos** Tese de doutorado, 2006. Universidade de Brasília, Universidade Federal de Goiás e Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

FU, X.; YANG, H.; SUN, H.; LU, G.; WU, J. The multiple roles of ethylenediamine modification at TiO₂/activated carbon in determining adsorption and visible-light-driven photoreduction of aqueous Cr(VI). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 165–172, 2016. Elsevier B.V.

FU, X.; YANG, H.; SUN, H.; LU, G.; WU, J. The multiple roles of ethylenediamine modification at TiO₂/activated carbon in determining adsorption and visible-light-driven photoreduction of aqueous Cr(VI). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 165–172, 2016. Elsevier B.V.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GABALLAH, I.; KILBERTUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 241–286, 1998.

GAO, Z. P.; YU, Z. F.; YUE, T. L.; QUEK, S. Y. Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 1, p. 195–201, 2013. Elsevier Ltd.

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. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 272–278, 2014. Elsevier B.V.

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 Research**, v. 45, n. 6, p. 2207–2212, 2011. Elsevier Ltd.

HAN, J.; DU, Z.; ZOU, W.; LI, H.; ZHANG, C. In-situ improved phenol adsorption at ions-enrichment interface of porous adsorbent for simultaneous removal of copper ions and phenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 571–578, 2015. Elsevier B.V.

HE, Z.; SONG, H.; CUI, Y.; et al. Porous spherical cellulose carrier modified with polyethyleneimine and its adsorption for Cr(III) and Fe(III) from

aqueous solutions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 9, p. 984–990, 2014. Elsevier B.V.

HERRERA, G. M. D.; ORDÓÑEZ, P. A. P.; ANAGUANO, A. H. Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente–Cr (VI). **Producción Más Limpia**, v. 8, n. 2, p. 9–20, 2013.

HOANG, D. L.; LIESKE, H. Temperature-programmed reduction study of chromium oxide supported on zirconia and lanthana-zirconia. **Thermochimica Acta**, v. 345, p. 93–99, 2000.

INMET. ., 2016. Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>. Acesso em: 12/7/2016.

JAAFAR, N. F.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; et al. Direct in situ activation of Ag₀ nanoparticles in synthesis of Ag/TiO₂ and its photoactivity. **Applied Surface Science**, v. 338, p. 75–84, 2015. Elsevier B.V.

JIA, L.; WU, C.; HAN, S.; et al. Theoretical study on the electronic and optical properties of (N, Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 20, p. 6067–6071, 2011. Elsevier B.V.

JIANG, F.; ZHENG, Z.; XU, Z.; et al. Aqueous Cr(VI) photo-reduction catalyzed by TiO₂ and sulfated TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 94–103, 2006.

KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, p. 192–199, 2005.

KATZ, S. A.; SALEM, H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. **Journal of Applied Toxicology**, v. 13, n. 3, p. 217–224, 1993.

KAUR, J.; SINGH, R.; PAL, B. Influence of coinage and platinum group metal co-catalysis for the photocatalytic reduction of m-dinitrobenzene by P25 and rutile TiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 397, p. 99–105, 2014. Elsevier B.V.

KHALIL, L. B.; MOURAD, W. E.; ROPHAEL, M. W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, p. 267–273, 1998.

KOO, Y.; LITTLEJOHN, G.; COLLINS, B.; et al. Synthesis and characterization of Ag-TiO₂-CNT nanoparticle composites with high photocatalytic activity under artificial light. **Composites Part B: Engineering**, v. 57, p. 105–111, 2014. Elsevier Ltd.

KOTÁS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 263–283,

2000.

KREJCIKOVÁ, S.; MATEJOVÁ, L.; KOČI, K.; et al. Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p. 119–125, 2012.

KU, Y.; JUNG, I.-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 135–142, 2001.

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. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 396–403, 2014. Elsevier B.V.

LI, Y.-S.; CHURCH, J. S.; WOODHEAD, A. L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 8, p. 1543–1550, 2012. Elsevier.

LIN, Y. C.; BAI, H.; LIN, C. H.; WU, J. F. Applying surface charge attraction to synthesizing TiO₂/Ag composition for VOCs photodegradation. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 13, n. 5, p. 1512–1520, 2013.

LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2–3, p. 89–114, 1999.

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 Research**, v. 53, n. 3, p. 12–25, 2014. Elsevier Ltd.

MAHDJOUB, N.; ALLEN, N.; KELLY, P.; VISHNYAKOV, V. SEM and Raman study of thermally treated TiO₂ anatase nanopowders: Influence of calcination on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 211, n. 1, p. 59–64, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.02.002>>. .

MARKIEWICZ, B.; KOMOROWICZ, I.; SAJNÓG, A.; BELTER, M.; BARA, D. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS – technique establishing metrological traceability: A review since 2000. **Talanta**, v. 132, p. 814–828, 2015.

MCLEAN, J. E.; MCNEILL, L. S.; EDWARDS, M. A.; PARKS, J. L. Hexavalent chromium review, part 1: Health effects, regulations, and analysis. **Journal - American Water Works Association**, v. 104, n. 6, p. 348–357, 2012.

MEKATEL, H.; AMOKRANE, S.; BELLAL, B.; TRARI, M.; NIBOU, D. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nanosized Fe₂O₃ supported on natural Algerian clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 611–618, 2012. Elsevier B.V.

MILESTONE. “Cook-book” Forno industrial. Modelo Ethos. 2012.

MIOR, R.; DUTRA, J. N. B.; CARASEK, E. Desenvolvimento de um método analítico baseado em microextração líquido-líquido para a determinação de cromo (VI) em amostras aquosas com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 942–946, 2013.

MIRANDA, L. D. L.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J. L.; et al. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225–235, 2015. Elsevier Ltd.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006.

MONIEM, S. M. A.; ALI, M. E. M.; GAD-ALLAH, T. A.; et al. Detoxification of hexavalent chromium in wastewater containing organic substances using simonkolleite-TiO₂ photocatalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 247–254, 2015. Institution of Chemical Engineers.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**, 2010. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

MU, R.; XU, Z.; LI, L.; et al. On the photocatalytic properties of elongated TiO₂ nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 495–502, 2010.

NEVES, A. A. Quantificação de óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa. , 2001.

OUYANG, K.; XIE, S.; MA, X. Photocatalytic activity of TiO₂ supported on multi-walled carbon nanotubes under simulated solar irradiation. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7531–7536, 2013. Elsevier.

PARIDA, K.; GOPAL, K.; KUMAR, S. Adsorption of toxic metal ion Cr (VI) from aqueous state by TiO₂-MCM-41: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241–242, p. 395–403, 2012. Elsevier B.V.

PEREIRA, A. R. S. **Preparação e estudo da atividade fotocatalítica de titânia pura e dopada**, 2013. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

PIFFERI, V.; SPADAVECCHIA, F.; CAPPELLETTI, G.; et al. Electrodeposited nano-titania films for photocatalytic Cr(VI) reduction. **Catalysis Today**, v. 209, p. 8–12, 2013. Elsevier B.V.

QIAN, H.; HU, Y.; LIU, Y.; ZHOU, M.; GUO, C. Electrostatic self-assembly of TiO₂ nanoparticles onto carbon spheres with enhanced adsorption capability for Cr(VI). **Materials Letters**, v. 68, p. 174–177, 2012.

Elsevier B.V.

QURIE, M.; KHAMIS, M.; MANASSRA, A.; et al. Removal of Cr (VI) from Aqueous Environments Using Micelle-Clay Adsorption. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 1–7, 2013.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S. Chromium(VI) adsorption by sawdust carbon: Kinetics and equilibrium. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 4, p. 228–236, 1997.

SAGGIORO, E. M. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos**, 2014. Rio de Janeiro.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162–167, 2010.

SHABAN, Y. A. Effective photocatalytic reduction of Cr(VI) by carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under solar irradiation. , v. 2013, n. December, p. 154–160, 2013.

SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Beyond charge separation: The effect of coupling between titanium dioxide and CNTs on the adsorption and photocatalytic reduction of Cr(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 49–58, 2013. Elsevier B.V.

SOPYAN, I.; WATANABE, M.; MURASAWA, S.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 6030, n. 96, 1996.

SUH, Y. J.; CHAE, J. W.; JANG, H. D.; CHO, K. Role of chemical hardness in the adsorption of hexavalent chromium species onto metal oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 401–405, 2015. Elsevier B.V.

TAHIR, K.; AHMAD, A.; LI, B.; et al. Visible light photo catalytic inactivation of bacteria and photo degradation of methylene blue with Ag/TiO₂ nanocomposite prepared by a novel method. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 162, p. 189–198, 2016. Elsevier B.V.

TEIXEIRA, C. P. DE A.; JARDIM, W. DE F. Processos Oxidativos Avançados. **Caderno Temático**. v. 3, 2004. Campinas: Universidade Estadual de Campinas.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 419–425, 2013.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROSÁRIO, R. H.; MARQUES NETO, J. DE O. Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita-óxido de

ferro. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 561–567, 2011.

VAZ, L. G. D. L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**, 2009. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

WANG, Q.; SHI, X.; XU, J.; et al. Highly enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) on Ag/TiO₂ under visible light irradiation: Influence of calcination temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 307, p. 213–220, 2016. Elsevier B.V.

WANG, Q. Y.; ZHONG, J. S.; ZHANG, M.; CHEN, D. Q.; JI, Z. G. In situ fabrication of TiO₂ nanotube arrays sensitized by Ag nanoparticles for enhanced photoelectrochemical performance. **Materials Letters**, v. 182, p. 163–167, 2016.

WANG, S. Y.; TANG, Y. K.; LI, K.; et al. Combined performance of biochar sorption and magnetic separation processes for treatment of chromium-contained electroplating wastewater. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 67–73, 2014. Elsevier Ltd.

WU, Q.; ZHAO, J.; QIN, G.; et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 142–148, 2013. Elsevier B.V.

XU, S. C.; PAN, S. S.; XU, Y.; et al. Efficient removal of Cr(VI) from wastewater under sunlight by Fe(II)-doped TiO₂ spherical shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 7–13, 2014.

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. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21–22, p. 2199–2205, 2011. Elsevier B.V.