



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO - CTC

PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos

LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa



Aline Mara Novack

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES SINTÉTICOS HÍBRIDOS (NANOFOLHAS  
DE TITÂNIO COM POZZOLANA E CAULIM COM DIFERENTES  
POLISSILOXANOS) E RESÍDUO INDUSTRIAL SIDERÚRGICO (CAREPA) PARA  
A REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) EM MATRIZ AQUOSA**

Florianópolis

2020

Aline Mara Novack

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES SINTÉTICOS HÍBRIDOS (NANOFOLHAS DE TITÂNIO COM POZZOLANA E CAULIM COM DIFERENTES POLISSILOXANOS) E RESÍDUO INDUSTRIAL SIDERÚRGICO (CAREPA) PARA A REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) EM MATRIZ AQUOSA**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Coorientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Dr<sup>ª</sup>. Fabiola Vignola Hackbarth

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Novack, Aline Mara

Utilização de catalisadores sintéticos híbridos (nanofolhas de titânio com pozzolana e caulim com diferentes polissiloxanos) e resíduo industrial siderúrgico (carepa) para a redução fotocatalítica de Cr(VI) em matriz aquosa / Aline Mara Novack ; orientador, José Alexandre Borges Valle, coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientadora, Fabíola Vignola Hackbarth, 2020.

181 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Fotorredução de Cr(VI). 4. Resíduo de siderurgia. 5. Isopropóxido de titânio(VI)/pozzolana. I. Valle, José Alexandre Borges . II. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. III. Hackbarth, Fabíola Vignola IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Aline Mara Novack

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES SINTÉTICOS HÍBRIDOS (NANOFOLHAS DE TITÂNIO COM POZZOLANA E CAULIM COM DIFERENTES POLISSILOXANOS) E RESÍDUO INDUSTRIAL SIDERÚRGICO (CAREPA) PARA A REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) EM MATRIZ AQUOSA**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Natan Padoin, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Sérgio Yesid Gómez González, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Tânia Valente Silva, Dr<sup>a</sup>.

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP)

Certificamos que esta é a versão original e final da tese que foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

---

Prof.<sup>a</sup> Débora de Oliveira, Dr<sup>a</sup>.

Coordenadora do Programa

---

Prof. José Alexandre Borges Valle, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2020

Este trabalho é dedicado aos meus pais e minhas irmãs.

## AGRADECIMENTOS

À UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina e ao PosENQ - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico para a realização deste trabalho.

Ao LABSIN/LABMASSA, pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido viabilizando o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao orientador Professor Dr. José Alexandre Borges Valle e às coorientadoras Professora Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Dr<sup>a</sup>. Fabíola Vignola Hackbarth. Agradeço aos Professores Vítor Jorge Pais Vilar, Sérgio Yesid Gómez González, Antônio Augusto Ulson de Souza, Adriano da Silva, Ana Paula Serafini Immich Boemo e Carlos Eduardo Maduro de Campos, à Dr<sup>a</sup>. Belisa Alcantara Marinho, pelos conhecimentos transmitidos e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao secretário do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Edevilson Silva, e ao técnico da Central de Análises do EQA, Dr. Leandro Guarezi Nandi, pela paciência e simpatia mostrada em todas as ocasiões.

Ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC) e Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), pela realização de análises.

À empresa fornecedora do efluente industrial utilizado neste trabalho e ao Dr. Glaydson Simões dos Reis e à M.Sc. Tamires Cristina Costa, que disponibilizaram a maioria dos catalisadores utilizados nesta pesquisa.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão desta pesquisa.

## RESUMO

A espécie de cromo hexavalente é altamente tóxica e cancerígena; por isso a redução de Cr(VI) a Cr(III) torna-se bastante relevante. Este trabalho apresenta um estudo sobre a aplicação de catalisadores de três fontes distintas – comercial (TiO<sub>2</sub>-P25), sintetizado e proveniente de resíduo da indústria siderúrgica – na redução fotocatalítica de cromo hexavalente conduzida em um fotorreator anular de escala laboratorial em solução aquosa. Os sintetizados são à base de dois diferentes precursores; o isopropóxido de titânio(IV) na forma de nanofolhas de titânio (TNS) e nanofolhas de titânio com pozzolana (TNS-PZ), e materiais híbridos à base de caulim com diferentes polissiloxanos, metil-polissiloxano (MK), metil-fenil-polissiloxano (H44), tetraetil-orto-silicato (TEOS) e 3-amino-propil-trietoxissilano (APTES). O catalisador proveniente da indústria siderúrgica trata-se de um resíduo obtido do processo de laminação a quente, conhecido como carepa, sendo este último, testado de forma suportada em anéis Raschig sob radiação UVA em soluções aquosas sintéticas e em efluente real de indústria de cromagem de peças plásticas. Estes materiais foram caracterizados pelas análises de área superficial  $S_{BET}$ , XRD, SEM acoplado com EDS, TEM, FTIR e espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis. A redução fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) utilizando TNS-PZ mostrou melhor desempenho frente ao precursor (TNS) e o TiO<sub>2</sub>-P25. Condições operacionais como pH (3,0-6,0), concentração inicial de Cr(VI) (0,02-0,20 mM), tipo do agente sacrificante (ácido cítrico e ácido tartárico) e carga de catalisador (15-200 mg L<sup>-1</sup>) foram avaliadas a fim de determinar os melhores parâmetros experimentais para a fotorredução de Cr(VI) no sistema TNS-PZ/agente sacrificante/UVA. Nas condições de 0,2 mM de concentração inicial de Cr(VI), 200 mg L<sup>-1</sup> de TNS-PZ, razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:3, pH = 3,0 e T = 25 °C, foi alcançada a redução completa de Cr(VI) em 120 min ( $k = 29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ;  $\xi = 8,0\%$  e reatividade fotocatalítica de 0,24 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). Os materiais à base de caulim com organossilicas foram testados nas condições de 0,2 mM de concentração inicial de Cr(VI), 200 mg L<sup>-1</sup> de catalisador, razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6, pH = 3,0, T = 25 °C sob radiação UVA. Todos os materiais testados se mostraram capazes de reduzir o Cr(VI), mas o catalisador caulim+MK apresentou melhor eficiência na fotorredução ( $k = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 4,37\%$  e reatividade fotocatalítica = 0,12 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), além de reduzir praticamente todo o Cr(VI) em aproximadamente 60 min. Já nos testes sob radiação UVA-Vis, o catalisador caulim+TEOS alcançou redução total de Cr(VI) após 180 min ( $k = 0,96 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 8,4\%$ , reatividade fotocatalítica = 0,041 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> e  $E_g^{\text{indireto}} = 2,20 \text{ eV}$ ). A carepa moída foi testada nas condições de 0,2 mM de concentração inicial de Cr(VI), 200 mg L<sup>-1</sup> de carepa, razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6, pH=3,0, T = 25 °C e radiação UVA atingindo redução total do Cr(VI) em 90 min de reação ( $k = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 16,71\%$ , reatividade fotocatalítica = 0,081 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). As experiências com a carepa imobilizada (23 g) em anéis Raschig (248 g) foram avaliadas durante oito ciclos consecutivos com 0,02 mM de concentração inicial de Cr(VI), razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6, pH =3,0, T = 25 °C e radiação UVA. No ciclo 1, a redução total do Cr(VI) foi alcançada em apenas 45 min ( $k = 0,4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 4,02\%$ , reatividade fotocatalítica = 0,017 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), o catalisador manteve-se estável até o ciclo 3, reduzindo aproximadamente 91% do Cr(VI) em 120 min de reação. Em testes com efluente industrial real ([Cr(VI)] = 0,115 mM) com a carepa imobilizada (21 g) em anéis Raschig (245 g), razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6, pH = 3,0, T = 25 °C e radiação UVA, a redução de Cr(VI) foi avaliada em dois ciclos consecutivos, alcançando redução total em ambos os ciclos em 360 e 420 min de reação, respectivamente. Após a etapa de fotorredução de Cr(VI), o cromo trivalente foi removido pelo método de precipitação química.

**Palavras-chave:** Isopropóxido de titânio(VI)/pozzolana. Caulim/polissiloxanos. Resíduo de siderurgia. Fotorredução de Cr(VI). Fotocatálise heterogênea.

## ABSTRACT

The hexavalent chromium species is highly toxic and carcinogenic, so the reduction from Cr(VI) to Cr(III) becomes very relevant. This work presents a study on the application of catalysts from three different sources – commercial (TiO<sub>2</sub>-P25), synthesized and from residues of the steel industry – in the photocatalytic reduction of hexavalent chromium conducted in a laboratory-scale annular photoreactor in aqueous solution. The synthesized catalysts are based on two different precursors; titanium(IV) isopropoxide nanosheets (TNS) and titanium(IV) isopropoxide/pozzolan nanosheets (TNS-PZ) and hybrid materials based kaolin with different polysiloxanes, methyl-polysiloxane (MK), methyl-phenyl-polysiloxane (H44), tetraethyl orthosilicate (TEOS) and 3-amino-propyl-triethoxysilane (APTES). The catalyst from the steel industry is a residue obtained from the hot rolling process, known as mill scale. This was tested in supported form Raschig rings under UVA radiation in aqueous solutions of synthetic and real effluent from the plating industry. These materials were characterized by S<sub>BET</sub>, XRD, SEM surface analysis coupled with EDS, TEM, FTIR and diffuse reflectance spectroscopy in UV-Vis. The photocatalytic reduction from Cr(VI) to Cr(III) using TNS-PZ showed better performance compared to the precursor (TNS) and TiO<sub>2</sub>-P25. Operational conditions such as pH (3.0-6.0), initial Cr(VI) concentration (0.02-0.20 mM), type of scavenger (citric acid and tartaric acid) and catalyst load (15-200 mg L<sup>-1</sup>) were evaluated in order to determine the best experimental parameters for the photoreduction of Cr(VI) in the TNS-PZ/scavenger/UVA system. Under conditions of 0.2 mM of initial Cr(VI) concentration, 200 mg L<sup>-1</sup> of TNS-PZ, molar ratio [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[tartaric acid]<sub>0</sub> = 1: 3, pH = 3.0 and T = 25 °C, complete reduction of Cr(VI) was achieved in 120 min ( $k = 29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ;  $\xi = 8.0\%$  and photocatalytic reactivity of 0.24 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). Kaolin-based materials with organosilics were tested under conditions of 0.2 mM of initial Cr(VI) concentration, 200 mg L<sup>-1</sup> of catalyst, molar ratio [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[tartaric acid]<sub>0</sub> = 1: 6, pH = 3.0, T = 25 °C under UVA radiation. All the tested materials were able to reduce Cr(VI), but the kaolin+MK catalyst showed better efficiency in photoreduction ( $k = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 4.37\%$  and photocatalytic reactivity = 0.12 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), besides reducing practically all Cr(VI) in approximately 60 min. In the tests under UVA-Vis radiation, the kaolin+TEOS catalyst achieved total reduction of Cr(VI) after 180 min ( $k = 0.96 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 8.4\%$ , photocatalytic reactivity = 0.041 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and  $E_g^{\text{indirect}} = 2.20 \text{ eV}$ ). The mill scale was tested under conditions of 0.2 mM of initial Cr(VI) concentration, 200 mg L<sup>-1</sup> of mill scale, molar ratio [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[tartaric acid]<sub>0</sub> = 1: 6, pH = 3.0, T = 25 °C and UVA radiation achieving a total reduction of Cr(VI) in 90 min of reaction ( $k = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 16.71\%$ , photocatalytic reactivity = 0.081 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). Experiments with immobilized mill scale (23 g) in Raschig rings (248 g) were evaluated for eight consecutive cycles with 0.02 mM initial Cr(VI) concentration, molar ratio [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[tartaric acid]<sub>0</sub> = 1:6, pH = 3.0, T = 25 °C and UVA radiation. In cycle 1 the total reduction of Cr(VI) was achieved in 45 min ( $k = 0.4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 4.02\%$ , photocatalytic reactivity = 0.017 mmol m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), the catalyst remained stable until cycle 3, reducing approximately 91% of Cr(VI) in 120 min of reaction. In tests with real industrial wastewater ([Cr(VI)] = 0.115 mM) with the mill scale immobilized (21 g) in Raschig rings (245 g), molar ratio [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[tartaric acid]<sub>0</sub> = 1:6, pH = 3.0, T = 25 °C and UVA radiation, the reduction of Cr (VI) was evaluated in two consecutive cycles, achieving total reduction in both cycles in 360 and 420 min of reaction, respectively. After the photoreduction treatment of Cr(VI), the trivalent chromium was removed by the chemical precipitation method.

**Keywords:** Titanium(VI) isopropoxide/pozzolan. Kaolin/polysiloxanes. Industrial steel waste. Photoreduction of Cr(VI). Heterogeneous photocatalysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo de cromagem em peças plásticas.....	33
Figura 2 - Diagrama esquemático para redução direta (a), redução indireta (b) e (c) redução de íons metálicos por fotocatalise heterogênea. ....	41
Figura 3 - Diagrama simplificado do processo fotocatalítico heterogêneo em uma partícula semicondutora iluminada.....	43
Figura 4 - Esquema da ligação química entre o caulim e TEOS como uma interação representativa entre o caulim e todos derivados de organossilica. ....	55
Figura 5 - Esquema da preparação do fotocatalisador TNS-PZ.....	64
Figura 6 - Esquema da preparação de fotocatalisadores a base de caulim e polissiloxanos (MK, APTES, H44 e TEOS).....	65
Figura 7 - Preparação do catalisador proveniente de resíduo siderúrgico.....	66
Figura 8 - Esquema do recobrimento dos anéis Raschig com a carepa moída.....	67
Figura 9 - Esquema geral da redução de Cr(VI) por fotocatalise heterogênea.....	68
Figura 10 - Representação esquemática do sistema fotocatalítico de escala laboratorial. ....	76
Figura 11 - Apresentação dos anéis Raschig revestidos com carepa dentro do fotorreator. ....	78
Figura 12 - Redução de Cr(VI) em diferentes sistemas $[Cr(VI)]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador = $15 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[Cr(VI)]_0/[ácido \text{ cítrico}]_0 = 1:3$ ; $\text{pH} = 3,0$ ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sistemas: (▼) somente radiação UVA, (◀) somente ácido cítrico, (■) TNS-PZ/UVA, (○) ácido cítrico/UVA, (●) TNS-PZ/ácido cítrico/UVA.....	82
Figura 13 - Redução de Cr(VI) utilizando diferentes fotocatalisadores. $[Cr(VI)]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador = $15 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[Cr(VI)]_0/[ácido \text{ cítrico}]_0 = 1:3$ ; $\text{pH} = 3,0$ ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; radiação UVA. Catalisadores: (▲) $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , (■) TNS e (●) TNS-PZ.....	84
Figura 14 - Padrão de XRD para o material TNS-PZ. ....	85

Figura 15 - (A) Reflexão difusa dos espectros de absorção de UV-Vis (DRUV) de pozzolana natural (—), TNS-PZ (---) e isopropóxido de titânio(IV) (- - -). (B) Determinação indireta do *band gap* (- - -) pozzolana natural, (---) TNS-PZ, (- - -) isopropóxido de titânio(IV). ..... 87

Figura 16 - (A) Imagem da análise de SEM da pozzolana natural. (B) Microscopia SEM da TNS-PZ. (C) Imagem da análise de TEM da TNS-PZ. (D) Imagem da análise de EDS da TNS-PZ. .... 89

Figura 17 - Diagrama de especiação de cromo hexavalente para a concentração inicial de 0,2 mM. Espécies: (—)  $\text{HCr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (---)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (- - -)  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; (—)  $\text{HCrO}_4^-$ ; (---)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . ..... 91

Figura 18 - Influência do pH na redução fotocatalítica do Cr(VI).  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2$  mM no sistema TNS-PZ/UVA/ácido cítrico e  $T = 25$  °C. Carga de catalisador =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:3$ ; radiação UVA. pH: (●) 3,0, (■) 4,0, (▲) 5,0, (►) 6,0. .... 92

Figura 19 - Influência da concentração inicial de Cr(VI) na redução fotocatalítica no sistema TNS-PZ/UVA/ácido cítrico em pH 3,0 e  $T = 25$  °C. Carga de catalisador =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ; razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:3$ ; radiação UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0$ : (●) 0,20 mM, (★) 0,15 mM, (▼) 0,10 mM, (▲) 0,04 mM e (◆) 0,02 mM. .... 94

Figura 20 - Influência do tipo agente sacrificante na redução fotocatalítica no sistema TNS-PZ/UVA/ácido cítrico em pH 3,0 e  $T = 25$  °C. Carga de catalisador =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ; razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{agente sacrificante}]_0 = 1:3$ ; radiação UVA. Agentes sacrificantes: (●) ácido cítrico, (■) ácido tartárico. .... 96

Figura 21 - Influência da carga de catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema TNS-PZ/ácido tartárico/UVA,  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:3$ ; pH 3,0;  $T = 25$  °C; radiação UVA. Carga de catalisador ( $\text{mg L}^{-1}$ ): (■) 15, (●) 50, (▲) 75, (◆) 100 e (▼) 200. .... 98

Figura 22 - Influência da razão molar de ácido tartárico na redução de Cr(VI) no sistema caulim+APTES/ácido tartárico/UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2$  mM; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 3,0;  $T = 25$  °C; radiação UVA. Razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 =$  (●) 1:3 e (■) 1:6. .... 101

Figura 23 - Influência de diferentes fotocatalisadores na redução de Cr(VI).  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2$  mM; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ; pH =

3,0; T = 25 °C, radiação UVA. Sistemas: (▼)TNS-PZ, (◄) caulim puro, (■) caulim+APTES, (●) caulim+TEOS, (▲) caulim+MK, (◆) caulim+H44 e (○) somente ácido tartárico..... 103

Figura 24 - (A) Reflexão difusa dos espectros de absorção de UV-Vis (DRUV) do caulim puro e dos materiais híbridos. (B) Determinação indireta do *band gap*. ..... 107

Figura 25 - Influência de diferentes fotocatalisadores na redução de Cr(VI). [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 0,2 mM; carga de catalisador = 200 mg L<sup>-1</sup>; razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6; pH = 3,0; T = 25 °C, radiação UVA-Vis. Sistemas: (▼)TiO<sub>2</sub>-P25, (◄) caulim puro, (■) caulim+APTES, (●) caulim+TEOS, (▲) caulim+MK, (◆) caulim+H44 e (○) somente ácido tartárico..... 108

Figura 26 - (A) Carepa *in natura*. (B) Carepa moída em moinho de alta energia..... 111

Figura 27 - Padrão de XRD da carepa..... 112

Figura 28 - Espectro FTIR da carepa..... 113

Figura 29 - Influência do tempo de moagem da carepa em moinho de alta em energia para redução de Cr(VI). [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 0,2 mM; carga de catalisador = 200 mg L<sup>-1</sup>; razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6; pH = 3,0; T = 25 °C, radiação UVA. Tempo de moagem: (■) 24 h, (●) 60 s. Concentração de ferro dissolvido (mg L<sup>-1</sup>): 24 h (□) Fe(II) (■) Fe<sub>total</sub>, 60 s (○) Fe(II) (●) Fe<sub>total</sub>. ..... 115

Figura 30 - (A) Redução de Cr(VI) em diferentes sistemas [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 0,2 mM; carga de catalisador = 200 mg L<sup>-1</sup>; [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6; pH = 3,0; T = 25 °C. Sistemas: (■) somente radiação UVA, (◆) somente carepa, (●) carepa/UVA, (◆) carepa/ácido tartárico, (○) ácido tartárico/UVA, (●) carepa/ácido tartárico/UVA. (B) Concentração de ferro dissolvido (mg L<sup>-1</sup>), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados Fe<sub>total</sub>: (◇, ◆) somente carepa, (○, ●) carepa/UVA, (◇, ◆) carepa/ácido tartárico e (○, ●) carepa/ácido tartárico/UVA. .... 118

Figura 31 - (A) Redução de Cr(VI) em diferentes tipos de radiação no sistema carepa/ácido tartárico/UVA ou UVA-Vis. [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 0,2 mM; carga de catalisador = 200 mg L<sup>-1</sup>; [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6; pH = 3,0; T = 25 °C. Sistemas: (◆) sem radiação, (■) radiação UVA-Vis e (●) radiação UVA. (B) Redução de Cr(VI) em diferentes tipos de radiação comparadas em energia acumulada (Q<sub>UV</sub>): (■) radiação UVA-Vis e (●) radiação UVA (C)

Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ : ( $\diamond, \blacklozenge$ ) sem radiação, ( $\square, \blacksquare$ ) radiação UVA-Vis e ( $\circ, \bullet$ ) radiação UVA. .... 121

Figura 32 - Redução de Cr(VI) utilizando como catalisadores resíduo siderúrgico e dióxido de titânio comercial.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. Catalisadores: ( $\blacktriangledown$ ) dióxido de titânio comercial ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ), ( $\bullet$ ) resíduo siderúrgico. .... 124

Figura 33 - (A) Redução de Cr(VI) em diferentes razões molares entre a concentração inicial de Cr(VI) e o agente complexante no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. Razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0$ : ( $\blacktriangle$ ) 1:1, ( $\blacksquare$ ) 1:3, ( $\bullet$ ) 1:6 e ( $\blacklozenge$ ) 1:9. (B) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ : ( $\triangle, \blacktriangle$ ) 1:1, ( $\square, \blacksquare$ ) 1:3, ( $\circ, \bullet$ ) 1:6 e ( $\diamond, \blacklozenge$ ) 1:9. .... 126

Figura 34 - (A) Efeito do pH na redução de Cr(VI) no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. pH: ( $\bullet$ ) 3,0, ( $\blacksquare$ ) 4,0, ( $\blacktriangle$ ) 5,0 e ( $\blacklozenge$ ) 6,0. (B) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ : ( $\circ, \bullet$ ) 3,0, ( $\square, \blacksquare$ ) 4,0, ( $\triangle, \blacktriangle$ ) 5,0 e ( $\diamond, \blacklozenge$ ) 6,0. .... 129

Figura 35 - (A) Efeito do pH na redução de Cr(VI) no sistema carepa/ácido cítrico/UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:6$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. pH: ( $\bullet$ ) 3,0, ( $\bullet$ ) 4,0, ( $\blacksquare$ ) 5,0 e ( $\blacktriangledown$ ) 6,0. (B) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ : ( $\diamond, \bullet$ ) 3,0, ( $\circ, \bullet$ ) 4,0, ( $\square, \blacksquare$ ) 5,0 e ( $\nabla, \blacktriangledown$ ) 6,0. .... 132

Figura 36 - Reator tubular preenchido com anéis Raschig recobertos com carepa e a estrutura monolítica de acetato de celulose para melhor disposição dos anéis. .... 134

Figura 37 - Micrografia da amostra da carepa imobilizada em anéis Raschig antes da reação fotocatalítica. .... 136

Figura 38 - Anéis Raschig recobertos por carepa. .... 137

Figura 39 - Testes de reutilização da carepa imobilizada em anéis Raschig na redução de Cr(VI).  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,02 \text{ mM}$ ; massa de catalisador impregnada nos anéis =  $23 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido}$

tartárico]<sub>0</sub> = 1:6; T = 25 °C e radiação UVA. Ciclos: (●) 1, (▲) 2, (■) 3, (▼) 4, (⊖) 5, (○) 6, (□) 7 e (◇) 8..... 137

Figura 40 - Concentração de ferro dissolvido (mg L<sup>-1</sup>) nos testes de reutilização da carepa imobilizada em anéis Raschig na redução de Cr(VI). Símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados Fe<sub>total</sub>. Ciclos: (○, ●) 1, (△, ▲) 2, (□, ■) 3, (▽, ▼) 4, (○, ●) 5, (○, ●) 6, (□, ■) 7 e (◇, ◆) 8. .... 139

Figura 41 - Porcentagem de redução de Cr(VI) em cada ciclo de reutilização do catalisador. .... 140

Figura 42 - Micrografia da carepa impregnada em anel Raschig após o quinto ciclo de reutilização..... 141

Figura 43 - Formas de remover impurezas na superfície da carepa suportada em anéis Raschig. .... 142

Figura 44 - Testes de reutilização da carepa imobilizada em anéis Raschig na redução de Cr(VI) presente em efluente real. [Cr(VI)]<sub>0</sub> ~ 0,115 mM; massa de catalisador impregnada nos anéis = 21 g; [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6; T = 25 °C e radiação UVA. Ciclos: (●) 1, (▲) 2... 146

Figura 45 - Concentração de ferro dissolvido (mg L<sup>-1</sup>) nos testes de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig na redução de Cr(VI) presente em efluente real. Símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados Fe<sub>total</sub>. Ciclos: (○, ●) 1, (□, ■) 2..... 148

Figura 46 - Micrografias dos anéis Raschig recobertos com carepa após o ciclo 1 (A) e ciclo 2 (B) em efluente real. .... 149

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais tecnologias para redução de cromo hexavalente em efluentes.....	34
Quadro 2 - Integração de POAs e tratamento convencionais para remediação de poluentes orgânicos e inorgânicos. ....	37
Quadro 3 - Vantagens e desvantagens de fotorreatores que utilizam catalisador em suspensão ou imobilizado. ....	45
Quadro 4 - Estudos utilizando catalisador imobilizado para a redução de Cr(VI).....	47
Quadro 5 - Estudos sobre a redução de Cr(VI) por fotocatalise heterogênea TiO <sub>2</sub> -P25 como catalisador. ....	49
Quadro 6 - Estudos sobre a degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea com TiO <sub>2</sub> modificado. ....	51
Quadro 7 - Estudos de TiO <sub>2</sub> combinado com material argiloso como catalisador para a remediação de compostos orgânicos por fotocatalise.....	54
Quadro 8 - Estudos sobre a degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea com diferentes catalisadores à base de caulim. ....	56
Quadro 9 - Estudos de reaproveitamento da carepa para remediações ambiental.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Setores industriais que geram efluentes contendo metais pesados.....	32
Tabela 2 - Potencial de oxidação eletroquímica para diversos oxidantes. ....	38
Tabela 3 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados. ....	38
Tabela 4 - Eletronegatividade absoluta ( $x$ ), band gap ( $E_g$ ), níveis de energia calculada da banda de condução ( $E_{BC}$ ) e $pH_{pcz}$ medido ou estimado para óxidos metálicos.....	39
Tabela 5 - Composição química da pozzolana natural. ....	53
Tabela 6 - Metodologia para a determinação de íons.....	74
Tabela 7 - Principais bandas vibratórias (FTIR) para a pozzolana natural e TNS-PZ.....	88
Tabela 8 - Características dos fotocatalisadores $TiO_2$ -P25, pozzolana natural e TNS-PZ.....	90
Tabela 9 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para redução de Cr(VI) juntamente com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S_r^2$ ).....	97
Tabela 10 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para redução de 0,2 mM de Cr(VI), com diferentes cargas de TNS-PZ razão molar de $[(Cr(VI))_0]/[ácido\ tartárico]_0 = 1:3$ , pH 3,0 e $T = 25\ ^\circ C$ , juntamente com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S_r^2$ ). ....	99
Tabela 11 - Comparação da reatividade fotocatalítica para diferentes cargas de TNS-PZ. ....	99
Tabela 12 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem para redução de 0,2 mM de Cr(VI) no sistema caulim+APTES ( $200\ mg\ L^{-1}$ ), ácido tartárico, pH = 3,0 e $T = 25\ ^\circ C$ , juntamente com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S_r^2$ ) em sistema fotocatalítico com fluxo fotônico de $1,67 \times 10^{-6}\ einstein\ s^{-1}$ . ....	102
Tabela 13 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem para redução de 0,2 mM de Cr(VI), com diferentes catalisadores à base de caulim ( $200\ mg\ L^{-1}$ ), razão molar de $[(Cr(VI))_0]/[ácido\ tartárico]_0$ de 1:6, pH = 3,0 e $T = 25\ ^\circ C$ , juntamente com os respectivos coeficientes de	

determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) em sistema fotocatalítico com fluxo fotônico de $1,67 \times 10^{-6}$ einstein $s^{-1}$ .	104
Tabela 14 - Reatividade fotocatalítica ( $mmol\ m^{-3}\ s^{-1}$ ) e eficiência fotônica ( $\xi$ ) para os diferentes materiais à base de caulim.	104
Tabela 15 - Área superficial BET dos catalisadores a base de caulim.	105
Tabela 16 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e pseudo-primeira ordem com o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para influência do tipo de catalisador no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA-Vis. em sistema fotocatalítico com fluxo fotônico de $3,8 \times 10^{-7}$ einstein $s^{-1}$ .	109
Tabela 17 - Reatividade fotocatalítica ( $mmol\ m^{-3}\ s^{-1}$ ) e eficiência fotônica ( $\xi$ ) para os diferentes materiais à base de caulim.	109
Tabela 18 - Características físico-químicas da carepa.	110
Tabela 19 - Principais bandas vibratórias (FTIR) para a carepa.	114
Tabela 20 - Estrutura esquemática da carepa após laminação a quente e valor de <i>band gap</i> de seus componentes.	114
Tabela 21 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência do tempo de moagem no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.	116
Tabela 22 - Constantes cinéticas de pseudo-zero e pseudo-primeira ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência do tipo de catalisador no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA.	124
Tabela 23 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência da razão molar entre a concentração inicial de Cr(VI) e o agente complexante no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.	127

Tabela 24 - Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) para as diferentes razões molares entre a concentração inicial de Cr(VI) e o agente complexante no sistema carepa/ácido tartárico/UVA. ....	127
Tabela 25 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para o efeito do pH na razão molar $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ , no sistema carepa/ácido tartárico/UVA. ....	130
Tabela 26 - Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) para os diferentes pHs na razão molar $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.....	130
Tabela 27 - Constantes de cinética de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para o efeito do pH na razão molar $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:6$ , no sistema carepa/ácido cítrico/UVA.....	133
Tabela 28 - Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) para os diferentes pHs na razão molar $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:6$ no sistema carepa/ácido cítrico/UVA.....	133
Tabela 29 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig na redução de Cr(VI), no sistema carepa imobilizada/ácido tartárico/UVA. ....	143
Tabela 30 - Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) para a influência de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig na redução de Cr(VI).....	143
Tabela 31 - Características físico-químicas do efluente real.....	145
Tabela 32 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig na redução de Cr(VI) presente em efluente real, no sistema carepa imobilizada/ácido tartárico/UVA. ....	146
Tabela 33 - Caracterização do efluente real tratado por fotocatalise heterogênea. ....	151

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\cdot\text{OH}$  – Radical hidroxila

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABS – Acrilonitrila butadieno estireno

APTES – 3-amino-propil-trietoxissilano

AR-carepa – Carepa imobilizada em anel Raschig

BC – Banda de condução

$B_i$  – Constante de absorção para transição indireta

BV – Banda de valência

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cr(III) – Cromo trivalente

Cr(VI) – Cromo hexavalente

Ct – Concentração ao longo do tempo

$e^-$  – Elétron

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva por raio-X

$E_{\text{HOMO}}$  – Orbital molecular de maior energia completamente preenchido (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

$F_0$  – Fluxo fotônico ( $\text{einstein s}^{-1}$ )

FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

$h^+$  – Lacuna

H44 – Metil-fenil-polissiloxano

IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia

$k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) – Constante cinética de pseudo-primera ordem

$k$  ( $\text{mM min}^{-1}$ ) – Constante cinética de pseudo-zero ordem

MK – Metil-polissiloxano

NBR – Norma brasileira

nm – Nanômetro

P – Potência radiante

PEGMA – Polietileno enxertado com anidrido maléico

pH – Potencial hidrogeniônico

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

POAs – Processos Oxidativos Avançados

$r_0$  – Velocidade de reação ( $\text{mM min}^{-1}$ )  
RF – Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ )  
 $R^2$  – Coeficiente de determinação  
 $S_{\text{BET}}$  – Área Superficial BET  
SEM – Microscopia eletrônica de varredura  
 $S^2_r (\text{mM})^2$  – Variância residual de pseudo-zero ordem  
 $S^2_r (\text{mmol})^2$  – Variância residual de pseudo-primeira ordem  
TEM – Microscopia eletrônica de transmissão  
TEOS – Tetraetil-orto-silicato  
 $\text{TiO}_2$  – Dióxido de titânio  
TNS – Nanofolhas de titânio  
TNS-PZ – Nanofolhas de titânio com pozzolana  
UV – Radiação ultravioleta  
UVA – Radiação UVA  
XRD – Difração de raios-X  
 $\alpha$  – Coeficiente de absorção  
 $\xi$  – Eficiência fotônica  
 $\mu\text{m}$  – Micrômetro  
 $\varphi$  – Rendimento quântico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO .....</b>	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	28
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	28
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
4.1	CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR Cr(VI) .....	31
<b>4.1.1</b>	<b>Indústria de galvanoplastia.....</b>	<b>32</b>
4.2	PROCESSOS PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL DE Cr(VI).....	33
<b>4.2.1</b>	<b>Processos Oxidativos/Redutivos Avançados (POAs).....</b>	<b>37</b>
4.2.1.1	<i>Fotocatálise heterogênea.....</i>	38
4.2.1.2	<i>Fotocatálise heterogênea utilizando carepa como fonte de ferro para as reações de redução de Cr(VI).....</i>	43
4.2.1.2.1	Fotocatálise heterogênea com catalisador imobilizado .....	45
4.2.1.2.2	Imobilização do catalisador à base de óxidos de ferro em anéis Raschig .....	47
4.3	CATALISADORES .....	48
<b>4.3.1</b>	<b>Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>48</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Nanofolhas de titânio com pozzolana (TNS-PZ).....</b>	<b>52</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Caulim com polissiloxanos .....</b>	<b>54</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Resíduo sólido proveniente da etapa da laminação a quente do aço .....</b>	<b>56</b>
<b>5</b>	<b>EFEITOS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....</b>	<b>58</b>
5.1	EFEITO DA CARGA DE CATALISADOR .....	58
5.2	EFEITO DO pH.....	59
5.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO POLUENTE .....	60
<b>6</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
6.1	REAGENTES QUÍMICOS .....	61
6.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	62
<b>6.2.1</b>	<b>Preparação de nanofolhas híbridas TiO<sub>2</sub> com pozzolana (TNS-PZ) .....</b>	<b>62</b>
<b>6.2.2</b>	<b>Preparação de catalisadores a base de caulim (caulim+polissiloxanos) .....</b>	<b>64</b>
<b>6.2.3</b>	<b>Preparação de catalisadores a base de ferro (carepa).....</b>	<b>66</b>
6.2.3.1	<i>Imobilização da carepa em anéis Raschig .....</i>	67

6.3	FLUXOGRAMA GERAL DO TRABALHO .....	68
6.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	69
6.4.1	Área superficial BET ( $S_{BET}$ ).....	69
6.4.2	Densidade .....	69
6.4.3	Difração de raios-X (XRD) .....	69
6.4.4	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	70
6.4.5	Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis.....	70
6.4.6	Estimativa do <i>band gap</i> .....	70
6.4.7	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....	71
6.4.8	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva por raio-X (EDS) .....	71
6.4.9	Tamanho de partícula .....	71
6.5	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES AQUOSAS CONTENDO Cr(VI) .....	71
6.5.1	Carbono orgânico dissolvido (COD).....	71
6.5.2	Concentração de cromo hexavalente .....	72
6.5.3	Concentração de ferro em solução .....	72
6.5.4	Concentração de cobre total .....	73
6.5.5	Concentração de cromo total.....	73
6.5.6	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) .....	73
6.5.7	Demanda química de oxigênio (DQO).....	73
6.5.8	Determinação de íons .....	73
6.5.9	Determinação do pH e condutividade.....	74
6.5.10	Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) .....	74
6.5.11	Turbidez .....	74
6.6	MATRIZES .....	75
6.6.1	Solução de cromo .....	75
6.6.2	Efluente industrial de cromagem .....	75
6.7	REATOR FOTOQUÍMICO .....	75
6.7.1	Actinometria.....	76
6.7.2	Disposição dos anéis Raschig no reator para a reação de fotocatalise heterogênea com catalisador suportado .....	77

6.7.3	<b>Procedimento experimental</b> .....	79
6.8	REMOÇÃO DOS ÍONS DE Cr(III) REMANESCENTES EM SOLUÇÃO APÓS A REAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA ATRAVÉS DO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....	79
7	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	81
7.1	ESTUDO COM TiO <sub>2</sub> -P25, NANOFOLHAS DE TITÂNIO (TNS) E NANOFOLHAS DE TITÂNIO COM POZZOLANA (TNS-PZ).....	81
7.1.1	<b>Efeito de cada componente do sistema reacional</b> .....	81
7.1.2	<b>Efeito do tipo de catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema ácido cítrico/UVA</b> .....	83
7.1.3	<b>Efeito do pH na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema TNS-PZ/ácido cítrico/UVA</b> .....	91
7.1.4	<b>Efeito da concentração inicial de Cr(VI) na redução fotocatalítica pelo sistema TNS-PZ/ácido cítrico/UVA</b> .....	93
7.1.5	<b>Efeito do tipo de agente sacrificante na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema TNS-PZ/UVA</b> .....	95
7.1.6	<b>Efeito da variação da carga de catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema TNS-PZ/ácido tartárico/UVA</b> .....	98
7.2	ESTUDO COM MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE CAULIM E POLISSILOXANOS.....	100
7.2.1	<b>Efeito da concentração de ácido tartárico na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema caulim+APTES/ácido tartárico/UVA</b> .....	100
7.2.2	<b>Efeito do tipo catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema caulim+polissiloxanos/ácido tartárico/UVA</b> .....	102
7.2.3	<b>Efeito do tipo catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) nos sistemas caulim+polissiloxanos/ácido tartárico/UVA-Vis e TiO<sub>2</sub>-P25/ácido tartárico/UVA-Vis</b> .....	105
7.3	ESTUDO COM RESÍDUO SÓLIDO PROVENIENTE DA ETAPA DE LAMINAÇÃO A QUENTE DO AÇO DE UMA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA.....	110
7.3.1	<b>Estudo da utilização da carepa em suspensão na redução do Cr(VI) em solução aquosa sintética</b> .....	110
7.3.1.1	<i>Efeito do tempo de moagem do catalisador no sistema carepa/ácido tartárico/UVA</i>	114
7.3.1.2	<i>Efeito de cada componente do sistema reacional na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido tartárico/UVA</i> .....	116

7.3.1.3	<i>Efeito do tipo de radiação na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido tartárico.....</i>	120
7.3.1.4	<i>Efeito do tipo de catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA: Comparação da carepa com TiO<sub>2</sub>-P25 .....</i>	123
7.3.1.5	<i>Efeito da concentração de ácido tartárico na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido tartárico/UVA.....</i>	125
7.3.1.6	<i>Efeito do pH na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido tartárico/UVA.....</i>	128
7.3.1.7	<i>Efeito do pH na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido cítrico/UVA.....</i>	131
<b>7.3.2</b>	<b>Estudo da utilização da carepa imobilizada em anéis Raschig na redução do Cr(VI) em solução aquosa sintética e em efluente real .....</b>	<b>134</b>
7.3.2.1	<i>Efeito do reúso de anéis Raschig na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo conjunto AR-carepa/ácido tartárico/UVA em soluções aquosas sintéticas .....</i>	136
7.3.2.2	<i>Efeito do reúso de anéis Raschig na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema AR-carepa/ácido tartárico/UVA em efluente real de cromagem de peças plásticas ABS .....</i>	144
<b>7.3.3</b>	<b>Remoção dos íons de Cr(III) pelo método de precipitação química .....</b>	<b>152</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>153</b>
8.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	155
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>156</b>
	<b>APÊNDICE A – DIAGRAMAS TEÓRICOS DE ESPECIAÇÃO DE Fe<sup>3+</sup> EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO EM UM SISTEMA COMPOSTO POR Fe(III)/H<sub>2</sub>O, Fe(III)/ÁCIDO TARTÁRICO E Fe(III)/ÁCIDO CÍTRICO .....</b>	<b>174</b>
	<b>APÊNDICE B – DIAGRAMAS TEÓRICOS DE ESPECIAÇÃO DE Cr(VI) EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO .....</b>	<b>179</b>
	<b>ANEXO A – FICHAS TÉCNICAS DAS LÂMPADAS UVA e UVA-Vis FORNECIDAS PELOS FABRICANTES .....</b>	<b>181</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da atividade industrial e a utilização excessiva dos recursos naturais nos processos produtivos, um grande volume de resíduos e poluentes tem sido gerado. Com isso, problemas de ordem técnica/econômica e ambiental são originados, pois as legislações têm-se tornado cada vez mais rigorosas a fim de conter as agressões causadas pelos processos industriais ao meio ambiente. Espécies inorgânicas tais como o cromo, mercúrio, urânio e arsênio são consideradas poluentes prioritários por vários órgãos ambientais no Brasil e o mundo, como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), respectivamente. Por este motivo a quantidade permitida destas espécies em água potável está se tornando cada vez menor (WHO, 2004).

As indústrias químicas, como petroquímica, mineração e metalúrgica são fontes geradoras de efluentes líquidos contaminados com metais pesados (CAROLIN *et al.*, 2017; ENUNEKU; BIOSE; EZEMONYE, 2017), logo surge a necessidade de desenvolver novas tecnologias para redução do Cr(VI), as quais vem sendo intensamente estudadas, como os processos de adsorção (KAN *et al.*, 2017; OWALUDE; TELLA, 2016) e fotocatalise (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; MARINHO *et al.*, 2019; NOVACK *et al.*, 2020).

A redução de Cr(VI) a Cr(III) torna-se necessária, pois a espécie hexavalente é altamente tóxica e cancerígena, podendo causar tumores nos tecidos celulares; já o Cr(III) pode ser considerado essencial para o funcionamento adequado de organismos vivos (ALI, MIRZA e BHATTI, 2015) até certa concentração. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina através da Resolução n.º 430 que os padrões de lançamento de efluentes que contêm cromo hexavalente e trivalente, sejam, respectivamente, 0,1 mg Cr(VI) L<sup>-1</sup> e 1,0 mg Cr(III) L<sup>-1</sup> (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011).

A tecnologia atualmente empregada para a remoção do cromo total compõe-se basicamente de duas etapas: redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando-se agentes químicos redutores e a posterior precipitação do Cr(III). No entanto, várias outras tecnologias/processos convencionais são empregados como troca iônica (HACKBARTH *et al.*, 2016), precipitação química (HACKBARTH *et al.*, 2016), adsorção (OWALUDE; TELLA, 2016), filtração por membranas (AZIMI *et al.*, 2017) ou biossorção (SIBI, 2016), porém, esses métodos possuem como desvantagem a geração de grande quantidade de subprodutos, sendo necessário um gerenciamento correto para estes resíduos.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido relatados como tecnologias promissoras para a oxirredução de metais. Esses processos se baseiam principalmente na formação de um radical altamente oxidante, geralmente o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que pela não seletividade, é capaz de mineralizar diversos compostos orgânicos (LITTER, 2015). Além disso, em algumas situações, como na fotocatalise heterogênea, estes processos podem também ser redutivos (MARINHO *et al.*, 2019; NOVACK *et al.*, 2020). Neste caso, quando há uma incidência de energia luminosa maior do que a energia de *band gap* do semicondutor, ocorre a formação de pares elétrons-lacunas que são capazes de reduzir ou oxidar espécies na solução que tenham um potencial redox adequado (LITTER, 2015).

Para evitar a reoxidação do Cr(III), agentes sacrificantes orgânicos podem ser adicionados para atuarem como doadores de elétrons. Estes compostos podem sofrer oxidação pelas lacunas ou pelos radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ). A partir da oxidação, radicais redutores como o  $\text{CO}_2\cdot^-$  são gerados e auxiliam na redução do Cr(VI). Desta forma, a taxa de recombinação é reduzida e a eficiência da reação melhorada.

A redução fotocatalítica de Cr(VI) para Cr(III), utilizando diferentes semicondutores, tem recebido atenção significativa, um dos principais é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), semicondutor amplamente investigado devido às suas propriedades, tais como: alto índice de refração e absorção ultravioleta (UV), eficiência de conversão fotoelétrica incidente e constante dielétrica, atividade fotocatalítica, fotoestabilidade, estabilidade química, resistência à corrosão a longo prazo, não toxicidade e baixo custo (ANGELIS *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2013). Porém, devido à dificuldade e ao alto custo de separação do pó de catalisador após a reação em suspensão, além dos efeitos nocivos causados na biota caso o efluente seja descartado de forma incorreta, a reação em suspensão aquosa tem se mostrado limitada para essa aplicação. Como alternativa o catalisador pode ser suportado em materiais inertes (MARINHO *et al.*, 2017b; SAMPAIO *et al.*, 2013), o que permite a reutilização do catalisador, dispensando uma etapa de separação após a reação de fotocatalise.

Ainda com relação ao  $\text{TiO}_2$ , há uma variedade de nanoestruturas que podem ser obtidas, tais como: partículas, tubos, fibras, fios, esferas, bastões, folhas, entre outros (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). No entanto, estas nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  exibem baixa eficiência fotocatalítica devido à sua restrita capacidade de absorção de luz visível (WANG *et al.*, 2018) e fácil recombinação dos pares de elétron-lacuna (GUAYAQUIL-SOSA *et al.*, 2017), diminuindo a eficiência da reação de fotocatalise. Portanto, várias abordagens de modificação são adotadas para melhorar o desempenho fotocatalítico destes materiais, como a síntese de

estruturas nano/mesoporosas (ADÁN *et al.*, 2007; AVANSI *et al.*, 2014; GUAYAQUIL-SOSA *et al.*, 2017; PONGWAN *et al.*, 2016) combinada com outros semicondutores (EL MRAGUI; DAOU; ZEGAOUI, 2019; QIN *et al.*, 2019), espécies não metálicas (KHEDR *et al.*, 2017; PATIL *et al.*, 2019) ou metais (ADÁN *et al.*, 2007; LEI; XUE; YANG, 2014; PONGWAN *et al.*, 2016). Essa estratégia de dopagem por elementos desempenha um papel essencial no ajuste da estrutura de *band gap*, estendendo a faixa de absorção de luz, aumentando a mobilidade de transferência de carga e criando sítios ativos na superfície (YAN *et al.*, 2013).

Para superar o problema da recombinação dos pares de elétron-lacuna, podem ser utilizadas nanofolhas de titânio (TNS) dopadas com íons metálicos, os quais adicionam níveis de energia na estrutura da banda, auxiliando na transferência do elétron excitado. A incorporação de materiais naturais como pozzolanas — material que consiste principalmente em dióxido de silício reativo ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — nas TNS pode aumentar sua atividade fotocatalítica.

Além disso, outros materiais vêm sendo explorados para utilização na fotorredução do cromo hexavalente, como por exemplo o caulim ancorado com polissiloxanos (DOS REIS *et al.*, 2018). O caulim é uma composição de aluminossilicato com estrutura cristalina, que consiste em pares empilhados de folhas de tetraédrica de  $\text{SiO}_2$  e octaédricas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TURAN; DOGAN; ALKAN, 2007). Os polissiloxanos possuem suas estruturas similares a uma espinha dorsal: uma cadeia inorgânica de silício-oxigênio com grupos laterais orgânicos ligados aos átomos de silício, resultando em um material híbrido à base de organossilicas (RAHIMI, 2003).

Alguns resíduos provenientes de indústrias também podem ser aplicados nos processos oxidativos avançados para remediar efluentes contaminados, tais como as lâminas de óxidos de ferro que através do processo Fenton podem descolorir efluentes contendo corantes sintéticos (COSTA *et al.*, 2019). Estas lâminas são formadas durante a oxidação superficial do aço quando expostas a altas temperaturas e longos períodos de tempo (BASABE; SZPUNAR, 2004). Apesar da carepa da laminação ser um dos rejeitos siderúrgicos mais ricos em ferro (MA; HOUSER; WOOD, 2018) não são totalmente reaproveitados no processo e podem ser reutilizados. Principalmente em aplicações ambientais, como por exemplo, através das reações de oxiredução do cromo presente em solução, com o ferro presente no material.

Os processos oxidativos avançados de remediação de poluentes utilizando ferro, como por exemplo Fenton e foto-Fenton, apresentam uma restrição em relação a faixa de pH em que podem ser aplicados de forma eficiente. Geralmente o pH da solução deve estar em torno de 2,8 até 3,5 para evitar a precipitação das espécies de Fe(III) e maximizar a concentração das

espécies fotoativas, sendo  $\text{FeOH}^{2+}$  uma delas (CLARIZIA *et al.*, 2017). Uma das maneiras de estender a faixa do pH utilizado nestes processos é a adição de agentes complexantes de ferro. Esses compostos formam complexos estáveis com o Fe(III) que absorvem radiação UV e próximo também do UV-Vis (até 440 nm) e podem ser fotoquimicamente reduzidos a íons Fe(II) (MARINHO *et al.*, 2019).

Para a redução de Cr(VI), ácidos orgânicos podem ser utilizados como agentes complexantes, como os ácidos cítrico e tartárico. Nestes sistemas com complexos de ferricarboxilato, as espécies de Fe(II) fotorregeneradas podem reduzir o Cr(VI), e as espécies reativas de oxigênio formadas são capazes de oxidar os compostos orgânicos presentes na solução, simultaneamente, como no trabalho de Liu *et al.* (2007), o qual obteve a redução do Cr(VI) e a oxidação simultânea do Bisfenol A em presença dos agentes complexantes de Fe(III).

Além disso, um forte agente redutor pode ser formado através da fotodescarboxilação ou oxidação dos ácidos orgânicos usados como complexantes. Esta espécie ( $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ) é capaz de reduzir o Cr(VI) e melhorar o desempenho da reação (MEICHTRY *et al.*, 2011a, 2011b).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar estes materiais como forma alternativa de catalisadores com novas propriedades que permitam aumentar a eficiência da fotorredução de Cr(VI) em solução aquosa, além de utilizar resíduo industrial siderúrgico como fonte de ferro na redução do cromo hexavalente em suspensão e imobilizado em anéis Raschig para a remediação do Cr(VI) presente em efluente real de cromagem de peças plásticas e posterior remoção do cromo trivalente por precipitação química.

## 2 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

A inovação deste trabalho está diretamente relacionada com o uso de novos fotocatalisadores e a utilização de um resíduo industrial para a redução de Cr(VI) em solução aquosa. Estes novos materiais são basicamente à base de argila, tanto no caso das nanofolhas de titânio com pozzolana, quanto para o caulim ancorado com diferentes polissiloxanos. A estrutura destes materiais confere aos fotocatalisadores uma alta área superficial específica, melhorando a atividade fotocatalítica em relação ao  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (catalisador comercial amplamente estudado e utilizado) através da diminuição da recombinação dos pares elétron-lacuna. Já o resíduo industrial utilizado foi a carepa, obtido da etapa de laminação a quente de uma indústria siderúrgica. Este material torna o processo de fotocatalise viável para tratar efluentes contendo espécies de cromo hexavalente, pois atua como fonte de ferro para a reação de redução. Neste processo, além do aproveitamento do material residual proveniente da indústria siderúrgica, conseguiu-se utilizar o material de forma imobilizada em suporte inerte (anéis Raschig) evitando a adição de uma etapa de separação entre a solução aquosa e o catalisador, podendo ainda ser reutilizado em vários ciclos enquanto houver atividade catalítica.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência geral de um processo fotocatalítico heterogêneo com catalisadores de três fontes distintas: comercial, sintetizado e proveniente de resíduo industrial, sendo este último testado de forma suportada em anéis Raschig para a redução de Cr(VI) sob radiação UVA e UV-Vis e posterior remoção de Cr(III) residual por precipitação química em soluções aquosas sintéticas e efluente real de indústria de cromagem de peças plásticas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De forma a atingir o objetivo principal, alguns objetivos específicos são propostos e divididos de acordo com a categoria e disposição do catalisador dentro do fotoreator.

↪ Caracterizar quimicamente, fisicamente e microestruturalmente os catalisadores.

◆ *Catalisadores sintetizados (nanofolhas de titânio com pozzolana e caulim com polissiloxanos) e comercial (TiO<sub>2</sub>-P25) testados em suspensão aquosa:*

↪ Avaliar a influência de cada um dos sistemas na redução fotocatalítica de Cr(VI): somente radiação UVA, somente agente sacrificante, agente sacrificante/UVA, catalisador/UVA e catalisador/agente sacrificante/UVA.

↪ Avaliar o efeito do tipo de catalisador: TiO<sub>2</sub>-P25, nanofolha de titânio e nanofolha de titânio com pozzolana (TNS-PZ) no sistema catalisador/ácido cítrico/UVA.

↪ Avaliar o efeito do pH no sistema TNS-PZ/ácido cítrico/UVA.

↪ Avaliar o efeito da concentração inicial de Cr(VI) no sistema TNS-PZ/ácido cítrico/UVA.

↪ Avaliar o efeito do tipo de agente sacrificante no sistema TNS-PZ/agente sacrificante/UVA.

↪ Avaliar o efeito da carga de catalisador no sistema TNS-PZ/ácido tartárico/UVA.

↪ Avaliar o efeito da concentração de ácido tartárico (razão molar [agente sacrificante]/[Cr(VI)]<sub>0</sub>) no sistema caulim+APTES/ácido tartárico/UVA.

↪ Avaliar o efeito do tipo catalisador à base de caulim com os polissiloxanos (APTES, H44, TEOS e MK) no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA.

↪ Avaliar o efeito do tipo catalisador à base de caulim com os polissiloxanos (APTES, H44, TEOS e MK) no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA-Vis.

◆ *Catalisador proveniente de rejeitos sólidos da indústria siderúrgica (carepa) testado em suspensão aquosa:*

↪ Avaliar a influência do tempo de moagem do resíduo siderúrgico na fotorredução de Cr(VI) no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA.

↪ Avaliar a influência de cada um dos componentes na redução fotocatalítica de Cr(VI): somente radiação UVA, somente ácido tartárico, ácido tartárico/UVA, catalisador/UVA, catalisador/ácido tartárico/sem radiação e catalisador/ácido tartárico/UVA.

↪ Avaliar a influência do tipo de radiação nos sistemas: catalisador/ácido tartárico/sem radiação, catalisador/ácido tartárico/UVA e catalisador/ácido tartárico /UV-Vis.

↪ Avaliar a influência do tipo catalisador no sistema carepa/ácido tartárico/UVA e TiO<sub>2</sub>-P25/ácido tartárico/UVA.

↪ Avaliar o efeito da concentração do agente complexante (razão molar [agente complexante]/[Cr(VI)]<sub>0</sub>) no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA.

↪ Avaliar a influência do pH no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA.

↪ Avaliar a influência do pH no sistema catalisador/ácido cítrico/UVA.

◆ *Catalisador proveniente de rejeitos sólidos da indústria siderúrgica testado de forma imobilizada em anéis Raschig:*

↪ Avaliar a estabilidade do catalisador imobilizado na reação de redução do Cr(VI) em solução aquosa sintética, no sistema AR-carepa/ácido tartárico/UVA.

↪ Estudar a aplicação e estabilidade do catalisador imobilizado em anéis Raschig para tratamento de efluente industrial real de cromagem de peças plásticas no sistema AR-carepa/ácido tartárico/UVA.

↪ Integrar o processo de fotocatalise heterogênea para a redução do Cr(VI) com a etapa de precipitação química do Cr(III) residual.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão trata da aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação de poluentes inorgânicos. Inicia-se com a problemática da contaminação ambiental por Cr(VI) e os processos mais utilizados para o tratamento de águas residuárias contendo esta espécie metálica. Em seguida, são apresentados os processos oxidativos avançados com evidência para o mecanismo da fotocatalise heterogênea com catalisador em suspensão e suportado, além de evidenciar os materiais que foram utilizados como catalisadores e as principais variáveis que influenciam neste processo fotocatalítico.

### 4.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR Cr(VI)

O cromo é o 21º elemento mais abundante na crosta terrestre e ocorre em muitos estados de oxidação (+I a +VI); contudo as espécies que ocorrem naturalmente são cromo trivalente e cromo hexavalente (SUNDARAM e RAGHAVAN, 2011). Foi descoberto em 1798 pelo químico francês Louis Vauquelin, através da cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), um mineral que possui em sua composição 33,1% de FeO e 67,9% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e é utilizada como fonte de cromo desde o final do século XVIII (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2016; KLEIN, 2002; SAMPAIO; ANDRADE; PAIVA, 2008).

As espécies causam diferentes efeitos no sistema biológico dependendo do seu estado de oxidação, por exemplo, o Cr(III) em determinadas concentrações é considerado fundamental para o funcionamento adequado dos organismos vivos enquanto que o Cr(VI) é altamente tóxico e cancerígeno, causando tumores nos tecidos celulares por todas as vias de exposição (ALI, MIRZA e BHATTI, 2015).

O cromo é um metal de transição comumente presente em águas residuárias industriais, como por exemplo a indústria eletrônica, de tintas e galvanoplastia. A Tabela 1 apresenta algumas atividades industriais que geram efluentes contendo cromo e outros metais pesados.

Tabela 1 - Setores industriais que geram efluentes contendo metais pesados.

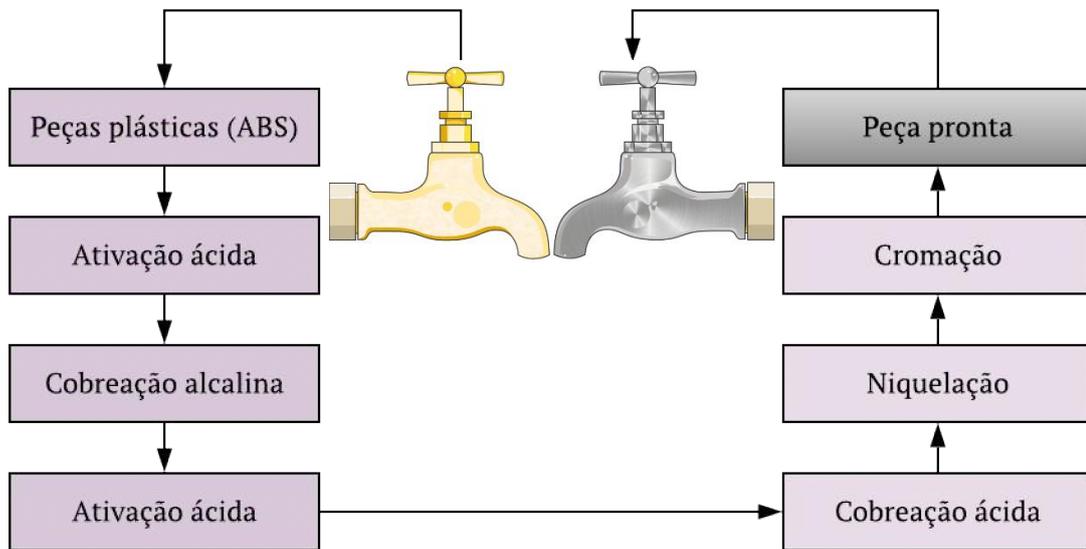
<b>Setor industrial</b>	<b>Metais</b>							
Papel	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zi		
Fertilizantes	Cr	Cu	Cd	Fe	Hg	Pb	Ni	
Petroquímica	Cr	Cd	Ag	Pb	Ni	Sn	Zn	
Curtume de couro	Cr							
Têxtil	Cr							
Produtos químicos orgânicos e inorgânicos	Cr	Cd	Fe	Hg	Pb	Zn	Al	Sn
Galvanoplastia	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn			

Fonte: Adaptado de Mohan e Pittman (2006) e Konstantinos; Christoforidis; Valsamidou (2011).

#### 4.1.1 Indústria de galvanoplastia

No setor industrial de galvanoplastia as águas residuárias contêm quantidades significativas de metais pesados, pois o processo consiste na deposição de uma fina camada de um metal em outro metal ou material polimérico através de processo eletrolítico para fornecer à superfície do produto manufaturado diversas propriedades e atributos, como proteção contra corrosão, dureza superficial aprimorada, brilho, cor, estética e valor agregado (MACHADO; SOARES; SOARES, 2010). O revestimento típico inclui latão, bronze, cádmio, cobre, cromo, ferro, chumbo, níquel, estanho e zinco (KONSTANTINOS; CHRISTOFORIDIS; VALSAMIDOU, 2011). A Figura 1 apresenta um fluxograma do processo produtivo de peças plásticas de ABS (acrilonitrila butadieno estireno) que recebem a cromagem por imersão.

Figura 1 - Fluxograma do processo de cromagem em peças plásticas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, a galvanoplastia está entre as indústrias nas quais o cromo é amplamente utilizado. A cromagem pode ser alcançada usando sais de ambos os estados de oxidação de cromo trivalente e hexavalente. As águas residuárias geradas nas operações de lavagem e enxaguamento no processo de revestimento metálico das peças plásticas contêm altas concentrações de Cr(VI) e baixas concentrações de formas solúveis de vários sais de metais a pH baixo (3,0-5,0) (RUBCUMINTARA, 2014). Devido à sua alta toxicidade o Cr(VI) deve ser removido ou reduzido a Cr(III) para atender aos limites permitidos para descarga,  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, de acordo com a Resolução n.º 430 do CONAMA.

#### 4.2 PROCESSOS PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL DE Cr(VI)

Devido à complexidade dos efluentes gerados, o desenvolvimento de técnicas para tratá-los consiste em um dos mais importantes focos para evitar a contaminação dos recursos hídricos e atender às legislações. O Quadro 1 apresenta as principais tecnologias que são consideradas eficientes para a redução/remoção do Cr(VI) presente nos efluentes.

Quadro 1 - Principais tecnologias para redução de cromo hexavalente em efluentes.

Tecnologia	Principais características	Referência
Redução biológica	Utilização de micro-organismos para a redução do metal por via metabólica, na presença ou ausência de oxigênio.	Mamais <i>et al.</i> (2016); Yen <i>et al.</i> (2017).
Troca iônica	Substitui os íons presentes na estrutura da resina pelos íons contaminantes na solução sem qualquer alteração estrutural.	Xiao <i>et al.</i> (2016); Li <i>et al.</i> (2016); Hua <i>et al.</i> (2017).
Filtração com membranas	Processo que permite a passagem do líquido com contaminante através dos poros, rejeitando os contaminantes.	Dittert (2011).
Precipitação química	Utiliza produtos químicos (hidróxidos e sulfetos) para reação com os íons metálicos para formar precipitados insolúveis.	Dittert (2011); Wang <i>et al.</i> (2016).
Adsorção	Utiliza uma superfície para acumular uma camada superficial de moléculas de soluto pelo desequilíbrio das forças superficiais existentes.	Vilar (2006); Owalude e Tella (2016); Kan <i>et al.</i> (2017); Sakulthaew <i>et al.</i> (2017).
Biossorção	Utilização de métodos biológicos para remoção de contaminantes.	Dittert (2011); Duarte e Pina (2011); Hackbarth <i>et al.</i> (2016).

Continua

Quadro 1 - Principais tecnologias para redução de cromo hexavalente em efluentes.

Tecnologia	Principais características	Referência
Oxirredução química	Processo em que ocorre a transferência de elétrons entre as espécies químicas envolvidas na reação.	Costa <i>et al.</i> (2019); Tomaszewski <i>et al.</i> (2017).
Processos oxidativos/reduativos avançados	Baseados principalmente na formação de um radical altamente oxidante, geralmente o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) / redução pelo elétron da BC (banda de condução) gerado quando há incidência de energia luminosa maior do que a energia de <i>band gap</i> do semicondutor.	Testa, Grela e Litter (2004); Marinho <i>et al.</i> (2016); Liu <i>et al.</i> (2017).

Fonte: Adaptado de Costa (2017).

Muitos métodos físico-químicos como a flotação, troca iônica, processo de separação por membrana, precipitação química, coagulação/floculação, processos biológicos e adsorção são aplicados para a remoção de íons de metais pesados da solução aquosa (ALIDOKHT *et al.*, 2011a, 2011b; KAJITVICHYANUKUL; CHANGUL, 2007; LIU; WANG; ZHAO, 2010; SHAMS KHORRAMABADI *et al.*, 2012) e podem ser integrados aos processos oxidativos avançados como uma das alternativas para o tratamento destes tipos de efluentes (MOHAJERANI; MEHRVAR; EIN-MOZAFFARI, 2009).

A precipitação química é um dos processos mais utilizados para remoção de metais presentes em efluentes líquidos. Este processo baseia-se no princípio de que alguns produtos químicos reagem com os metais formando precipitados insolúveis que podem ser separados da água por filtração ou sedimentação (AZIMI *et al.*, 2017). O ajuste do pH para condições básicas (GUO *et al.*, 2006) é um dos principais parâmetros que melhoram significativamente a remoção de metais pesados por precipitação química.

O mecanismo conceitual de remoção de íons metálicos por precipitação química é apresentado na Eq. (1).



onde  $M^{2+}$  e  $OH^{-}$  representam os íons metálicos dissolvidos e o precipitante, respectivamente, enquanto  $M(OH)_2$  é o hidróxido de metal insolúvel (BARAKAT, 2011).

A remoção por precipitação sob a forma de hidróxidos de metais é uma técnica largamente utilizada devido a simplicidade, baixos custos facilidade do controle do pH. Porém, apresenta algumas desvantagens como o de exigir grandes quantidades de reagentes para aumentar o pH para que ocorra a precipitação dos metais e a geração de grandes quantidades de lodo tóxico que requerem tratamento adequado (FU; WANG, 2011).

O Quadro 2 apresenta alguns estudos destes sistemas de integração utilizando POAs junto com uma etapa de tratamento convencional.

Quadro 2 - Integração de POAs e tratamento convencionais para remediação de poluentes orgânicos e inorgânicos.

POA	Processo convencional	Poluente	Referência
Foto-Fenton e UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oxidação biológica	Coloração (efluente têxtil sintético)	Soares <i>et al.</i> (2017).
UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Filtração por membranas	Diclofenaco e amoxicilina	Żyła <i>et al.</i> (2019).
UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Lodo ativado (tratamento biológico)	Sulfolano (tetrametileno sulfona)	Khan <i>et al.</i> (2019).
UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UVA/TiO <sub>2</sub>	Eletrocoagulação	Matéria orgânica e sais de incrustação (dessalinização de efluentes)	Azerrad; Isaacs; Dosoretz (2019).
Ozonização	Adsorção com carvão ativado	Coloração e DQO (efluente têxtil biotratado)	Arslan-Alaton; Seremet (2004).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Desta forma, os processos oxidativos (ou redutivos) avançados podem ser uma alternativa para a remoção destes poluentes, bem como a integração de processos convencionais com os POAs (ELKACMI; BENNAJAH, 2019). No caso da redução de Cr(VI) a Cr(III), o processo oxidativo avançado (fotocatálise heterogênea) atua na etapa de redução da espécie de cromo hexavalente e o método convencional de precipitação química ajuda no processo de separação, pois são formados precipitados insolúveis com o cromo trivalente que sedimentam e facilitam o tratamento do efluente contendo poluentes metálicos.

#### 4.2.1 Processos Oxidativos/Redutivos Avançados (POAs)

Esses processos são baseados no uso de alguma fonte de energia para produzir espécies altamente reativas que, por sua vez, são capazes de promover oxidações ou reduções em compostos alvos. A principal espécie oxidativa é o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), o qual possui capacidade de atacar a maioria das espécies químicas orgânicas e inorgânicas (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001; LITTER, 2005).

De acordo com Stasinakis (2008), esses oxidantes radicalares ( $\cdot\text{OH}$ ) livres são altamente reativos, eletrófilos e possuem potencial de oxidação em torno de 2,81 eV, menor apenas que o do flúor, como indica a Tabela 2.

Tabela 2 - Potencial de oxidação eletroquímica para diversos oxidantes.

<b>Agente Oxidante</b>	<b>Potencial de oxidação (eV)</b>
Flúor	3,00
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: CRC Handbook (1985).

Segundo Moraes, Freire e Durán (2000), estes processos podem ser classificados em heterogêneos ou homogêneos: os processos que ocorrem na presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais podem ser chamados de homogêneos, podendo ser com presença ou não da radiação ultravioleta. Os sistemas mais conhecidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

<b>Sistemas homogêneos</b>		<b>Sistemas heterogêneos</b>	
<b>Com radiação</b>	<b>Sem radiação</b>	<b>Com radiação</b>	<b>Sem radiação</b>
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	UV/TiO <sub>2</sub>	Eletro-Fenton
UV/O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>o</sup>
Feixe de elétrons	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotoeletrocatalise	
Foto-Fenton		Fotocatalise	

Fonte: Adaptado de Moraes, Freire e Durán (2000).

Entre estes vários sistemas, os processos fotocatalíticos baseados na aplicação de semicondutores com radiação têm sido utilizados para a redução de poluentes em fase aquosa, devido à geração do par elétron-lacuna, como será apresentado no próximo tópico.

#### 4.2.1.1 *Fotocatalise heterogênea*

A fotocatalise pode ser definida como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador, de acordo com Herrmann (1999), a diferença com a catalise convencional é

o modo de ativação do catalisador, ou seja, a ativação térmica é substituída por uma ativação fotônica.

De acordo com o estudo de Fujishima; Honda (1972), ao irradiar um eletrodo de TiO<sub>2</sub> cristalino conectado com um eletrodo de platina, usando uma fonte de luz com energia maior do que a correspondente ao *band gap* do TiO<sub>2</sub>, ocorre a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Devido a sua alta fotoestabilidade, atividade e custo relativamente baixo, o TiO<sub>2</sub> tem sido amplamente utilizado, tanto em suspensão quanto de forma suportada.

O princípio deste processo consiste na transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) quando há uma incidência de energia luminosa maior do que a energia de *band gap* do semicondutor.

Os materiais semicondutores apresentam potencial para serem utilizados como fotocatalisadores, como por exemplo óxidos de metais de transição, tais como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LI *et al.*, 2019), ZnO (CHAKRABARTI *et al.*, 2009) e TiO<sub>2</sub> (SCHRANK; JOSÉ; MOREIRA, 2002) devido às suas estruturas eletrônicas serem caracterizadas por duas bandas energéticas, a banda energética externa, com maior energia, a qual possui elétrons livres (BV) e a banda interna sem elétrons livres (BC) (RIVES; SCHIAVELLO e PALMISANO, 2003).

A Tabela 4 mostra a eletronegatividade absoluta, níveis de energia calculados para a banda de condução ( $E_{BC}$ ) e as energias de *band gap* ( $E_g$ ) e o ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) de alguns semicondutores (XU; SCHOONEN, 2000b).

Tabela 4 - Eletronegatividade absoluta ( $x$ ), *band gap* ( $E_g$ ), níveis de energia calculada da banda de condução ( $E_{BC}$ ) e  $pH_{pcz}$  medido ou estimado para óxidos metálicos.

<b>Material</b>	<b><math>x</math></b> eV	<b><math>E_g</math></b> eV	<b><math>E_{BC}</math></b> eV	<b><math>pH_{pcz}</math></b>
TiO <sub>2</sub>	5,81	3,20	-4,21	5,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,88	2,20	-4,78	8,60
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,78	0,10	-5,73	6,50
FeO	5,53	2,40	-4,33	8,00
ZnO	5,79	3,20	-4,19	8,80

Fonte: Adaptado de Xu e Schoonen (2000).

Cada tipo de sólido absorve uma quantidade de energia característica. Para medir o *band gap* de um sólido é utilizado como unidade de energia o eletro-volt (eV), que corresponde à energia adquirida por um elétron quando se move sob a diferença de potencial de 1 volt (1

$eV = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) (RIVES; SCHIAVELLO e PALMISANO, 2003). Portanto, quando o semicondutor absorve fótons com energia superior à energia de *band gap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração de uma lacuna positiva ( $h^+$ ) na banda de valência.

Isto faz com que haja a formação de pares elétrons-lacunas ( $e^-/h^+$ ) nas bandas de condução (BC) e de valência (BV), respectivamente. Estas cargas migram para a superfície do semicondutor e são capazes de reduzir ou oxidar espécies na solução que tenham um potencial redox adequado (HOFFMANN *et al.*, 1995), conforme apresentado na Eq. (2).

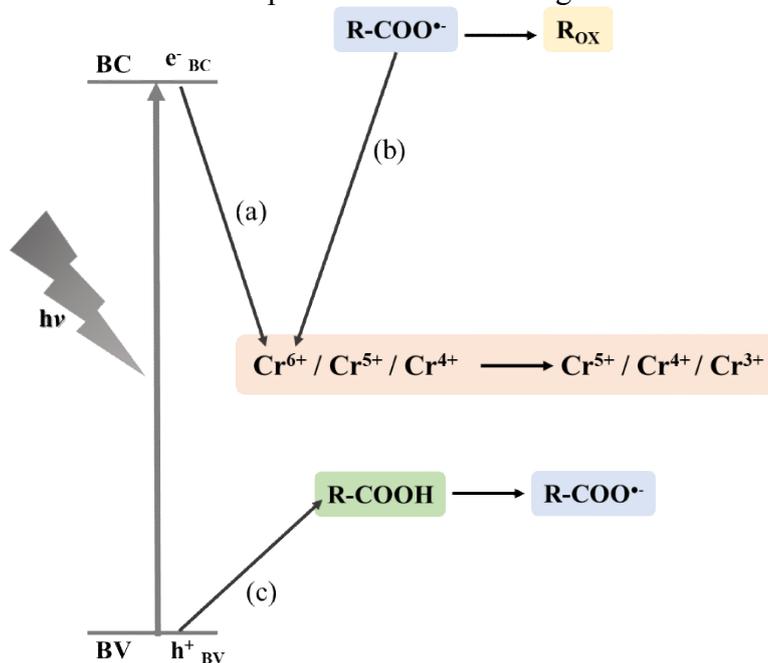


Onde  $h\nu$  é a energia incidente do fóton.

Três tipos de mecanismos são possíveis para a redução fotocatalítica de íons metálicos (LITTER, 1999), como mostra a Figura 2.

- a) redução direta de íons pelos elétrons fotogerados;
- b) redução indireta pelos intermediários gerados pela oxidação dos compostos orgânicos;
- c) oxidação dos ácidos orgânicos.

Figura 2 - Diagrama esquemático para redução direta (a), redução indireta (b) e (c) redução de íons metálicos por fotocatalise heterogênea.



Fonte: Adaptado de Litter (2017).

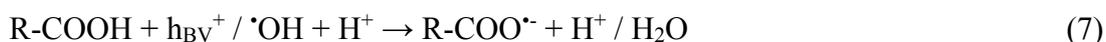
Para que ocorra a redução direta pelo elétron da banda de condução, como mostra a Eq. (3), o potencial redox do metal tem que ser mais positivo que o de  $e^-_{BC}$ , como mostra a Figura 2, pelo caminho (a).



A reação anódica conjugada dada pela oxidação da água pela lacuna da banda de valência, Eq. (4), iniciada pela Eq. (5), é muito lenta, levando à reoxidação das espécies metálicas, Eq. (6), e podendo causar um curto-circuito prejudicial para a reação. Além disso, os radicais  $\cdot\text{OH}$  formados pela oxidação da água também contribuem para o processo de curto-circuito (Eq. (6)).



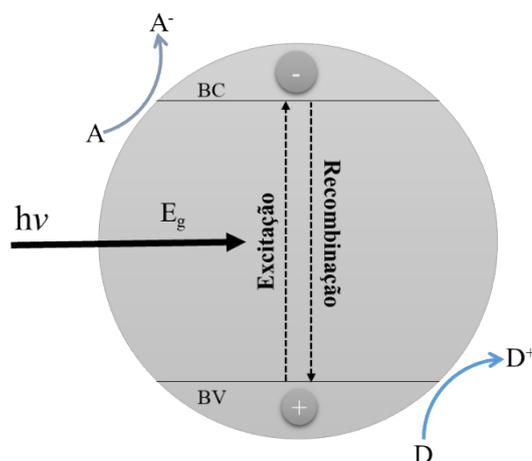
Para evitar a reoxidação indesejável, são adicionados agentes sacrificantes orgânicos para atuarem como doadores de elétrons (R-COOH). Estes compostos podem ser oxidados pela  $h^+_{BV}$  ou pelo  $\cdot OH$  através de reações irreversíveis Eq. (7), caminho (c) da Figura 2. Desta forma, a taxa de recombinação é reduzida e a eficiência da reação melhorada, pois radicais redutores como  $CO_2^{\cdot -}$  podem ser formados a partir da oxidação de ácidos carboxílicos (ácido cítrico e tartárico, por exemplo) (MEICHTRY *et al.*, 2011b; SOARES *et al.*, 2015). Estes radicais podem também reduzir o metal, caminho (b) da Figura 2.



O nível redox de pares metálicos relacionados aos níveis da BC e da BV é um dos parâmetros mais importantes, pois determina a viabilidade termodinâmica do sistema fotocatalítico para reduzir ou oxidar as espécies metálicas. Termodinamicamente, um aceitador  $A$  de elétrons pode ser reduzido fotocataliticamente por elétrons da BC ( $e^-_{BC}$ ) se o seu potencial redox for mais positivo do que o da BC, e um doador  $D$  pode ser oxidado pelas lacunas da BV ( $h^+_{BV}$ ) se o seu potencial redox é mais negativo do que o  $h^+_{BV}$  (HOFFMANN *et al.*, 1995), como mostram as Eqs. (8) e (9) e a Figura 3.



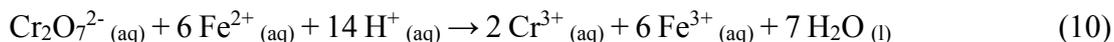
Figura 3 - Diagrama simplificado do processo fotocatalítico heterogêneo em uma partícula semicondutora iluminada.



Fonte: Adaptado de Litter (1999).

#### 4.2.1.2 Fotocatálise heterogênea utilizando carepa como fonte de ferro para as reações de redução de Cr(VI)

Os materiais à base de ferro podem ser utilizados como doadores de elétrons para a redução de Cr(VI) a Cr(III). A carepa é basicamente formada por óxidos de ferro, majoritariamente por wustita (FeO) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), além da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (COSTA *et al.*, 2019). A elevada capacidade de redução pode estar relacionada pela presença de Fe(II) na carepa Eq. (10) e a transferência de elétrons da estrutura do espinélio Eq. (11) (AMORIM *et al.*, 2012).



A remediação de poluentes por processos oxidativos avançados utilizando ferro, como por exemplo Fenton e foto-Fenton, apresentam restrição em relação a faixa de pH para manter a eficiência (MALATO *et al.*, 2009). Geralmente o pH da solução deve estar em torno de 2,8 até 3,5 para evitar a precipitação das espécies de Fe(III) e maximizar a concentração das espécies fotoativas, como por exemplo o FeOH<sup>2+</sup> (CLARIZIA *et al.*, 2017).

Para contornar este problema alguns agentes complexantes de ferro podem ser adicionados a solução para estender a faixa de pH utilizado nestes processos (EXPÓSITO *et al.*, 2018). Esses compostos formam complexos estáveis com o Fe(III) que absorvem radiação

UV e próximo também do UV-Vis (até 440 nm) e podem ser fotoquimicamente reduzidos a íons Fe(II) (MARINHO *et al.*, 2019).

Do ponto de vista da teoria da fotocatalise, reações de oxidação e redução podem ocorrer simultaneamente na forma de semi-reações redox com os pares elétron-lacuna fotogerados. Nestes sistemas com complexos de ferricarboxilato, as espécies de Fe(II) que são fotorregeneradas podem reduzir o Cr(VI), e as espécies reativas de oxigênio formadas são capazes de oxidar os compostos orgânicos presentes na solução, simultaneamente (LIU *et al.*, 2007). Além disso, um forte agente redutor pode ser formado através da fotodescarboxilação ou oxidação dos ácidos orgânicos usados como complexantes. Esta espécie ( $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ) é também capaz de reduzir o Cr(VI) e melhorar o desempenho da reação (MEICHTRY *et al.*, 2011a, 2011b).

O interesse em usar ácidos carboxílicos como um auxiliar na redução é que esses compostos são considerados poluentes comuns de processos industriais (metalurgia, descontaminação de usinas e caldeiras nucleares e têxteis (COLÓN; HIDALGO; NAVÍO, 2001).

Além do tipo de ligante orgânico, a relação ferro:ligante necessita de um controle cuidadoso para garantir a eficiência do processo (CLARIZIA *et al.*, 2017). Abrahamson, Rezvani e Brushmiller (1994) estudaram diferentes ácidos carboxílicos como agente complexantes de Fe(III) e a influência no rendimento quântico da reação. Em uma proporção de ácido carboxílico (AC) e ferro igual a 5, o ácido tartárico apresentou maior rendimento quântico ( $\phi$ ) em ambos pHs estudados, em pH = 2,7 o  $\phi = 0,40$  e em pH=4 o  $\phi = 0,58$ . O ácido cítrico, na mesma proporção AC:Fe = 5, apresentou  $\phi = 0,28$  e  $\phi = 0,45$  nos pHs estudados, respectivamente.

Neste estudo, a redução do Cr(VI) foi conduzida com um catalisador à base de ferro e os ácidos cítrico e tartárico como agentes complexantes. Desta forma, o uso de complexos ferricarboxilato podem apresentar rendimentos quânticos superiores aos complexos de Fe(III)-água, ampliação do espectro de radiação até 440 nm, além de permitir trabalhar em valores de pH neutros (CLARIZIA *et al.*, 2017).

#### 4.2.1.2.1 Fotocatálise heterogênea com catalisador imobilizado

O processo de fotocatalise heterogênea é amplamente estudado com o catalisador em suspensão, uma das razões é o aumento da área superficial e a diminuição da resistência de transferência de massa. Porém, quando se utiliza o catalisador em suspensão uma etapa de filtragem pós-tratamento deverá ser acoplada no processo, o que acarreta custos elevados para a recuperação do fotocatalisador em águas residuárias. E ainda, se as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (ou outro catalisador em nanométrico) presentes na água tratada após a degradação fotocatalítica não forem removidas, podem exibir sérias genotoxicidade e citotoxicidade para a vida aquática e humana (KIM; BAEK; CHOI, 2010; PREMANATHAN *et al.*, 2011; SONG *et al.*, 2010).

A fim de evitar essas e outras desvantagens apresentadas no Quadro 3, o fotocatalisador pode ser imobilizado na forma de partículas ligadas ou filmes finos em suportes sólidos inertes. Esse procedimento pode aumentar a durabilidade do catalisador, a eficiência quântica e o tempo de contato do fotocatalisador com os poluentes a serem degradados (HAN; BAI, 2010).

Quadro 3 - Vantagens e desvantagens de fotorreatores que utilizam catalisador em suspensão ou imobilizado.

Catalisador em suspensão	Catalisador imobilizado
<b>Vantagens</b>	
Distribuição uniforme.	Pode fornecer operação contínua do reator.
Maior proporção entre a área de superfície iluminada em relação ao volume do reator.	A separação do catalisador no efluente final se torna mais simples.
Catalisador é continuamente adicionado e removido, minimizam-se os efeitos de incrustação.	
Melhor mistura de partículas na forma de suspensão.	
Diminuição da queda de pressão no reator.	
Pouca limitação de transferência de massa.	

Continua

Quadro 3 - Vantagens e desvantagens de fotorreatores que utilizam catalisador em suspensão ou imobilizado.

Catalisador em suspensão	Catalisador imobilizado
<b>Desvantagens</b>	
<p>Requer processos de filtração pós-tratamento para a recuperação do fotocatalisador nas águas residuárias tratadas.</p> <p>Em uma carga de catalisador mais alta, os catalisadores suspensos tendem a causar dispersão de luz, reduzindo assim a taxa de reações fotocatalíticas.</p> <p>Agregação de partículas catalíticas, especialmente em concentrações mais altas.</p>	<p>Possível desativação do catalisador e lixiviação do catalisador.</p> <p>Menor acessibilidade do catalisador aos fótons.</p> <p>Limitações significativas na transferência de massa externa a baixas vazões do poluente a ser tratado.</p> <p>Com um aumento na espessura do filme catalisador, a transferência de massa interna pode desempenhar um papel dominante limitando a utilização do fotocatalisador suportado.</p>

Fonte: Adaptado de Srikanth *et al.* (2017).

Vários materiais vêm sendo testados como suporte para os catalisadores como por exemplo, os baseados em sílica, quartzo, celulose, cerâmica, argilas, aço inoxidável ou polímeros orgânicos (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010; SRIKANTH *et al.*, 2017) e várias formas de suporte foram adotadas, como placas (HUNG; YUAN; LI, 2017), esferas (MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2011), anéis (SAMPAIO *et al.*, 2013), nanotubos (DOONG; LIAO, 2017) e estruturas monolíticas (MARINHO *et al.*, 2017b).

Além da diversidade de materiais e formas de suporte, muitas técnicas de deposição vêm sendo empregadas com a finalidade de imobilizar os catalisadores, como os métodos químicos e físicos de deposição de vapor, pulverização, sol-gel, *dip-coating* (MONTEIRO *et al.*, 2015; VAIANO *et al.*, 2015) e deposição eletroforética (CAO *et al.*, 2014). Contudo, muitas destas técnicas não são amplamente utilizadas, pois requerem calcinação a alta temperatura, o que pode causar a decomposição do substrato.

Portanto, para uma boa eficiência da reação fotocatalítica nestas condições o material deve estar fortemente imobilizado na superfície da estrutura utilizada como suporte, o catalisador não deve mostrar diminuição de sua atividade na imobilização, o material de suporte deve ter estabilidade contra a degradação pelos radicais fortes que são gerados durante o processo fotocatalítico (FABIYI; SKELTON, 2000; LI PUMA *et al.*, 2008).

O Quadro 4 apresenta alguns estudos para a redução de Cr(VI) utilizando catalisadores imobilizados, bem como o método de revestimento e suporte utilizado.

Quadro 4 - Estudos utilizando catalisador imobilizado para a redução de Cr(VI).

<b>Catalisador</b>	<b>Suporte</b>	<b>Método</b>	<b>Referência</b>
Filme de TiO <sub>2</sub> -P25	Acetato de celulose	<i>Dip-coating</i>	Marinho <i>et al.</i> (2017b).
Funcionalização com grupos orgânicos contendo oxigênio e nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Nanotubos de Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (material argiloso)	Sol-gel	Tian <i>et al.</i> (2016).
Filme mesoporoso de γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nanopartículas de Paládio	Sol-gel	Dandapat; Jana; De (2011).
FeCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> e TiO <sub>2</sub> -P25	Algas marrons ( <i>Laminaria hyperborea</i> )	<i>Dip-coating</i>	De Bittencourt <i>et al.</i> (2020).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por apresentarem características inertes e resistência térmica à calcinação, os anéis Raschig de vidro foram utilizados como suporte para o catalisador à base de ferro, proveniente de resíduo sólido industrial (carepa). Desta forma, o tópico seguinte apresentará uma descrição sobre este tipo de suporte e a técnica de imobilização do catalisador.

#### 4.2.1.2.2 Imobilização do catalisador à base de óxidos de ferro em anéis Raschig

Apesar de muitas evoluções recentes no âmbito da fotocatalise, o vidro continua sendo um material interessante para a maioria das aplicações fotocatalíticas, uma vez que apresenta característica inerte associada à sua capacidade de suportar altas temperaturas de calcinação, propriedades ópticas (ENDRES *et al.*, 1999) e custo relativamente baixo

O método empregado para imobilizar o material no suporte desempenha um papel significativo na determinação da atividade fotocatalítica do catalisador. Também é importante considerar a utilização de aditivos. A utilização desses aditivos pode permitir a formação de ligações químicas mais fortes entre o suporte e o catalisador (BANDARA; KLEHM; KIWI, 2007), ou então auxiliar na dispersão das partículas do meio, evitando que sejam formados aglomerados, e tornando o filme mais homogêneo.

Vários suportes já foram investigados para o dióxido de titânio, como anéis de vidro (SAMPAIO *et al.*, 2013), esferas de vidro (XING *et al.*, 2018), quartzo (VAIANO *et al.*, 2016),

aço inoxidável (SOUZANCHI *et al.*, 2013) e filmes poliméricos como por exemplo, de PMMA (polimetilmetacrilato) (OUNAS *et al.*, 2020). Já os materiais à base de óxidos de ferro não vêm sendo tão explorados. Diante disto, o resíduo sólido da indústria siderúrgica (carepa) foi imobilizado em anéis de vidro (Raschig) através da fixação estável dos óxidos de ferro juntamente com um copolímero, o qual atua como uma possível ponte de ligação entre o suporte e o catalisador.

Bandara, Klehm e Kiwi (2007) estudaram o óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em anéis Raschig para a degradação de 4-clorofenol e corante alaranjado II por fotocatalise. O óxido de Fe(III) carregado positivamente interage com o filme do copolímero polietileno enxertado com anidrido maléico (PEGMA) carregado negativamente. Os anéis Raschig com considerável rugosidade fixam as partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  minimizando a lixiviação do catalisador para a solução aquosa.

### 4.3 CATALISADORES

Neste tópico serão apresentados os catalisadores utilizados neste trabalho. Estes materiais apresentam características distintas e por este motivo serão divididos em categorias. A primeira seção apresenta um dos catalisadores comerciais mais utilizados na fotocatalise, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ -P25). O segundo grupo é composto por materiais híbridos sintetizados, proveniente da combinação de materiais abundantes e de baixo custo com as argilas. O primeiro material sintético utilizado foi resultado da hibridização do isopropóxido de titânio(IV) com pozzolana natural. O outro material sintetizado foi à base de caulim com diferentes polissiloxanos, conferindo-lhes propriedades específicas e alto poder fotocatalítico. E a terceira categoria apresenta um resíduo sólido proveniente da etapa de laminação a quente do aço de uma indústria siderúrgica, composto principalmente por óxidos de ferro, conhecido como carepa.

#### 4.3.1 Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )

O dióxido de titânio é o semicondutor mais investigado devido à sua alta estabilidade, eficiência fotocatalítica, propriedades químicas favoráveis e baixo custo (KANEKO e OKURA, 2002). Este material pode ser encontrado em três formas: rutilo, anatase e brookita, sendo esta última menos utilizada. A forma anatase é a mais fotoativa e a mais comum para aplicação

ambiental (HOFFMANN *et al.*, 1995). A forma anatase possui uma maior atividade fotocatalítica do que a forma rutilo, devido à menor recombinação elétron-lacuna, uma vez que a energia do *band gap* da forma anatase (3,2 eV) é ligeiramente maior do que da forma rutilo (3,0 eV) (LITTER, 1999).

Dentre todos os tipos de TiO<sub>2</sub>, o da empresa alemã Degussa (P25) é o fotocatalisador mais estudado. É composto por uma mistura de fases com uma composição aproximadamente de 75% anatase e 25% rutilo, com área superficial S<sub>BET</sub> de cerca de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (BLAKE *et al.*, 1999) e energia de *band gap* de 3,10 eV (GUAYAQUIL-SOSA *et al.*, 2017). O Quadro 5 apresenta alguns estudos sobre a redução de Cr(VI) utilizando TiO<sub>2</sub>-P25 como catalisador.

Quadro 5 - Estudos sobre a redução de Cr(VI) por fotocatalise heterogênea TiO<sub>2</sub>-P25 como catalisador.

Poluente	Condições ótimas de operação	Eficiência	Referência
Cr(VI) 0,2 mM	TiO <sub>2</sub> – P25 = 1 g L <sup>-1</sup> (suspensão) Radiação UVA – lâmpada de 15 W (365 nm) Intensidade luminosa = 13,85 W m <sup>-2</sup> pH = 3,0 Agente sacrificante = etanol (0,5% vol)	$k = 0,011 \text{ min}^{-1}$  Redução quase completa em 5 h	Ku e Jung (2001)
Cr(VI) 0,8 mM	TiO <sub>2</sub> – P25 = 1 g L <sup>-1</sup> (suspensão) Radiação UVA – lâmpada de mercúrio de média pressão 125 W (366 nm) Fluxo fotônico = $3,3 \times 10^{-5}$ einstein s <sup>-1</sup> pH = 2,0 Agente sacrificante = ácido cítrico – razão molar ácido cítrico:Cr(VI) = 1,25 Volume total = 1000 mL	$k = 0,1884 \text{ min}^{-1}$  Redução de ~99 % de Cr(VI) em 15 min	Meichtry <i>et al.</i> (2007)

Continua

Quadro 5 - Estudos sobre a redução de Cr(VI) por fotocatalise heterogênea TiO<sub>2</sub>-P25 como catalisador.

Poluente	Condições ótimas de operação	Eficiência	Referência
Cr(VI) 0,8 mM	TiO <sub>2</sub> – P25 = 1 g L <sup>-1</sup> (suspensão) Radiação UVA – lâmpada de 8 W (365 nm) Fluxo fotônico = 95 μeinstein s <sup>-1</sup> pH = 2,0 Agente sacrificante = EDTA (2 mM) Volume total = 200 mL	$k = 0,96 \text{ min}^{-1}$  Redução total em 175 s	Meichtry <i>et al.</i> (2014)
Cr(VI) 0,02 mM	TiO <sub>2</sub> – P25 = 1,36 g L <sup>-1</sup> (suportado em folhas de acetato de celulose) Radiação solar simulada Fluxo fotônico = 0,18 J s <sup>-1</sup> pH = 3,0 Agente sacrificante = ácido tartárico – razão molar Cr(VI):ácido tartárico = 1,90 Volume total = 1500 mL	$k = 0,038 \text{ min}^{-1}$  Redução total em 60 min	Marinho <i>et al.</i> (2017a)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar da ampla aplicação deste material, uma das desvantagens é a recombinação das cargas fotogeradas (elétron-lacuna) que diminui a eficiência do processo fotocatalítico (GE *et al.*, 2016). Uma forma de conseguir diminuir este efeito é dopando TiO<sub>2</sub> com metais nobres, pois pelo fato dos níveis de Fermi dos metais nobres serem mais baixos do que o do TiO<sub>2</sub>, os elétrons fotoexcitados podem ser transferidos da BC do semiconductor para o metal, reduzindo assim a recombinação elétron-lacuna (GE *et al.*, 2016).

Outra forma de modificação do TiO<sub>2</sub> é realizada com dopantes não-metálicos, tais como carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), os quais têm-se mostrado eficientes para promover a excitação do TiO<sub>2</sub> sob luz visível. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura do TiO<sub>2</sub>, ocasionam maior atividade fotocatalítica devido ao número maior de cargas fotogeradas (MOURÃO *et al.*, 2009). Desta forma, muitos estudos têm sido desenvolvidos para conseguir sensibilizar o semiconductor a absorver luz visível (KANEKO e OKURA, 2002).

Além da modificação com metais e não-metals, as nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>, particularmente na fase anatase, têm recebido bastante atenção em decorrência das suas

propriedades físicas e químicas. A grande área superficial desses materiais aumenta a absorção de luz pelo semicondutor e, conseqüentemente, eleva a sua fotoatividade (LAN; LU; REN, 2013). As nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> podem ser utilizadas em diversas aplicações, tendo um papel importante na fotocatalise heterogênea, pois com estas estruturas consegue-se diminuir as desvantagens de utilizar somente as partículas de TiO<sub>2</sub>. O Quadro 6 apresenta a utilização do TiO<sub>2</sub> modificado para a degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos por fotocatalise heterogênea.

Quadro 6 - Estudos sobre a degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> modificado.

Poluente	Condições ótimas de operação	Eficiência	Referência
Corante ácido laranja 7 (0,06 mM)	TiO <sub>2</sub> dopado com nitrogênio = 10 mg L <sup>-1</sup> Radiação UV – lâmpada de 150 W (250 <math>< \lambda < 450 \text{ nm}</math>) Intensidade luminosa = 800 W m <sup>-2</sup> Volume total = 15 mL	$k = 3,22 \text{ h}^{-1}$ Degradação de 95% em 1 h	Liu <i>et al.</i> (2005)
Fenol (50 mg L <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub> anatase dopada com nanopartículas de ferro = 0,5 g L <sup>-1</sup> Radiação UVA – lâmpada de 500 W (365 nm) pH = 3,0 Volume total = 1 L	Degradação de 55% em 300 min	Adán <i>et al.</i> (2007)
Corante reativo vermelho 2 (25 mg L <sup>-1</sup> )	Esferas ocas de titânio dopadas com cério Radiação UV – lâmpada de 250 W ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) Volume total = 200 mL	$k = 0,029 \text{ min}^{-1}$ Degradação de 92,3% em 80 min	Wang <i>et al.</i> (2010)
Corante Alaranjado de metila (20 mg L <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub> suportado em caulim = 2 g L <sup>-1</sup> Radiação visível – lâmpada 500 W Intensidade luminosa = 180 mW cm <sup>-2</sup> Volume total = 500 mL	Degradação de 80% em 3 h	Zhang <i>et al.</i> (2013)

Continua

Quadro 6 - Estudos sobre a degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> modificado.

Poluente	Condições ótimas de operação	Eficiência	Referência
As(V) e As(III) (0,2 mM)	Nanotubos de titânio dopado com ferro = 0.6 g L <sup>-1</sup> Radiação UVA – lâmpada de mercúrio de 150 W (365 nm) Intensidade luminosa = 2,5 mW cm <sup>-2</sup> pH = 3,0 Volume total = 300 mL	$k = 0,1512 \text{ min}^{-1}$ Oxidação completa em 25 min	Liu, Ni e Yin (2014)
Corante vermelho congo (50 mg L <sup>-1</sup> )	Nanofolhas de TiO <sub>2</sub> dopadas com prata Suportada em membrana (136,98 g m <sup>-2</sup> ) Radiação solar Volume total = 500 mL	Remoção total em 120 min	Nair; Jagadeeshbabu, (2017)
Cr(VI) (0,2 mM)	TiO <sub>2</sub> dopado com cobre = 1 g L <sup>-1</sup> Radiação UVA – lâmpada de 6 W (365 nm) pH = 5,0 Volume total = 50 mL	$k = 0,020 \text{ s}^{-1}$ Redução de ~ 80 % em 90 min	Yin <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre as várias possibilidades de modificação se encontra a síntese de nanomateriais com características diferenciadas e com várias aplicações como por exemplo, as nanofolhas de titânio que podem ser utilizadas de forma inalteradas ou modificadas, como o caso das nanofolhas de titânio com pozzolana.

#### 4.3.2 Nanofolhas de titânio com pozzolana (TNS-PZ)

Pozzolana é um recurso natural, abundante e de baixo custo. Este material é encontrado e processado por vários países, como Itália (3000 kt/ano), Chile (915 kt/ano), Grécia (900 kt/ano) e Camarões (600 kt/ano) (WAMBA *et al.*, 2017). A pozzolana natural é usada nas fábricas de cimento como matéria-prima e no tratamento da água como adsorvente (WAMBA *et al.*, 2017).

No entanto, é esperado que a pozzolana natural apresenta uma baixa atividade fotocatalítica no tratamento de águas residuárias contendo Cr(VI). Entretanto, como o TiO<sub>2</sub> tem suas propriedades fotocatalíticas melhoradas quando dopado com outros materiais, a dopagem com pozzolana pode ser uma alternativa interessante, devido à composição do material apresentar vários óxidos metálicos (Tabela 5).

Tabela 5 - Composição química da pozzolana natural.

Óxido	Massa (%)
SiO <sub>2</sub>	46,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2
CaO	8,8
MgO	8,7
Na <sub>2</sub> O	3,4
TiO <sub>2</sub>	2,3
K <sub>2</sub> O	1,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6
MnO	0,2

Fonte: Moon *et al.* (2014).

Desta forma, a estrutura eletrônica do TiO<sub>2</sub> é melhorada para ampliar seu alcance efetivo desde a faixa ultravioleta até a luz visível (JAISWAL *et al.*, 2012). Embora as técnicas de *dopping* sejam suscetíveis à instabilidade térmica, elas indicam excelentes propriedades físico-químicas, como pequeno tamanho de cristalito, elevada área superficial e alta cristalinidade (PONGWAN *et al.*, 2016).

Muitas estratégias foram propostas para melhorar a absorção do TiO<sub>2</sub> na luz visível combinando-o com outros materiais (CHOI *et al.*, 2001; ESKANDARLOO *et al.*, 2015; MARINHO *et al.*, 2017b; YANG; LEE, 2006), mas a busca pela síntese de novos fotocatalisadores através da utilização de matérias-primas naturais, abundantes e principalmente de baixo custo tornou-se atraente na área de fotocatalise, como o caso das argilas, materiais constituídos basicamente pela combinação da sílica e da alumina.

O Quadro 7 mostra alguns estudos do TiO<sub>2</sub> combinado com material argiloso como catalisador para a remediação de compostos orgânicos por fotocatalise. Já as pesquisas com a combinação de dióxido de titânio e argila para degradação de compostos inorgânicos é bastante escassa na literatura, por este motivo propõe-se neste trabalho a redução da espécie de Cr(VI)

a Cr(III) através do processo fotocatalítico utilizando um material híbrido à base de sílica e alumina com isopropóxido de titânio(IV).

Quadro 7 - Estudos de TiO<sub>2</sub> combinado com material argiloso como catalisador para a remediação de compostos orgânicos por fotocatalise

Poluente	Condições ótimas de operação	Eficiência	Referência
Corante azul de metileno (10 mg L <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub> /bentonita = 0,25 mg ml <sup>-1</sup> Lâmpada de Hg (250 W, λ = 365 nm)	Remoção de 99% em 60 min	Zhou; Yu; Wang (2013)
Azul de metileno e Alaranjado de metila (II) (25 mg L <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub> /caulinita = 10 mg ml <sup>-1</sup> Lâmpada UV (30 W, λ = 365 nm)	Remoção total para ambos corantes em 60 min	Mehta <i>et al.</i> (2016)
Azul de metileno (30 mg L <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub> /montmorilonita = 50 mg Lâmpada de Hg (450 W)	Remoção de 99% em 60 min.	Chen <i>et al.</i> (2013)

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.3.3 Caulim com polissiloxanos

O caulim é um dos minerais de argila mais comuns encontrados na superfície terrestre, que é derivado do mineral caulinita. A estrutura geral do grupo da caulinita é composta de folhas de silicato (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ligadas a camadas de hidróxido de alumínio (Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>) com fórmula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (DILL, 2016).

O caulim apresenta várias características relevantes, tais como: estabilidade química em uma ampla faixa de pH; grande poder de cobertura quando usado como pigmento ou como revestimento de superfície para aplicações de pintura, baixa condutividade térmica e menor custo em comparação com outros minerais (DILL, 2016; OKOYE; DURGAPRASAD; SINGH, 2015).

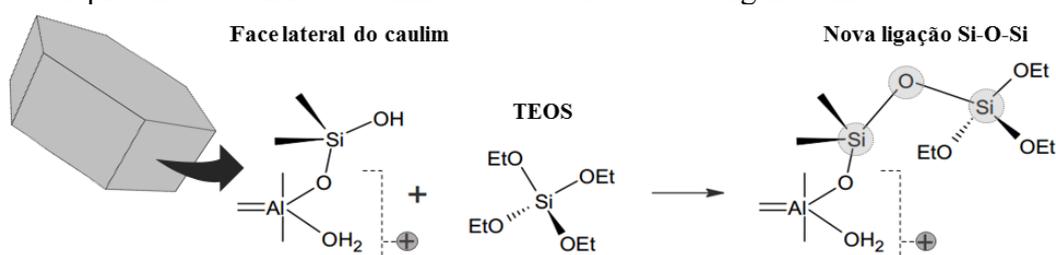
Por apresentar estas vantagens, o caulim é amplamente utilizado como base para cerâmica, plásticos, tintas e materiais resistentes ao fogo (DILL, 2016). Vale ressaltar que as principais aplicações deste material são em indústrias de papel e cerâmica, mas há poucos estudos referente à sua utilização em preparações de novos materiais com aplicações ambientais (EL-MEKKAWI; IBRAHIM; SELIM, 2016; LAWAL; MOODLEY, 2016; LONGHI *et al.*, 2016).

Para investigar novos materiais que possam ser utilizados como fotocatalisadores, uma alternativa é a síntese de materiais híbridos à base de caulim juntamente com um polissiloxano.

Sabe-se que na estrutura da camada superficial do caulim existe um oxigênio em um dos lados e do outro uma superfície com hidroxila, o que possibilita o vínculo entre sua superfície com diferentes materiais, como por exemplo, os polissiloxanos (PRENZEL *et al.*, 2014a, 2014b; SCHLÜTER *et al.*, 2016).

Os materiais à base de polissiloxanos com diferentes grupos orgânicos funcionais são versáteis e podem ser facilmente utilizados como materiais para a modificação da superfície do caulim, como por exemplo, metil-polissiloxano (MK), metil-fenil-polissiloxano (H44), tetraetil-orto-silicato (TEOS) e 3-amino-propil-trietoxissilano (APTES) que foram utilizados neste trabalho para a funcionalização da superfície do caulim, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Esquema da ligação química entre o caulim e TEOS como uma interação representativa entre o caulim e todos derivados de organossilica.



Fonte: Adaptado de Dos Reis *et al.* (2018).

Desta forma, a síntese e a funcionalização superficial do caulim com os polissiloxanos pode ser obtida pelo processo sol-gel (FARIA *et al.*, 2009; YUAN *et al.*, 2013). Neste processo, o primeiro passo envolve a hidrólise e posterior policondensação do polissiloxanos e do caulim produzindo um material híbrido (PRENZEL *et al.*, 2014b) que possui uma atividade fotocatalítica bastante significativa.

O Quadro 8 mostra alguns estudos de degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea com materiais à base de caulim.

Quadro 8 - Estudos sobre a degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea com diferentes catalisadores à base de caulim.

Poluente	Condições ótimas de operação	Eficiência	Referência
Alaranjado de metila (20 mg L <sup>-1</sup> )	Nanocompósitos de MoS <sub>2</sub> /caulim = 0,2 g Radiação UV-Vis – lâmpada solar simulada de 30 W pH = 2,0 Volume total = 150 mL	Descoloração de ~100% em 100 min	Hu <i>et al.</i> (2010)
Cr(VI) (10 a 50 mg L <sup>-1</sup> )	Nanohastes de ZnO imobilizadas em caulim = 1 g L <sup>-1</sup> Radiação UVC – lâmpada 125 W (247,3 nm) Intensidade luminosa = 1020 μW cm <sup>-2</sup> pH = 4,0 Agente sacrificante = ácido cítrico Volume total = 1 L	Redução de 98,5% em 120 min	Shirzad-Siboni <i>et al.</i> (2014)
Corante ácido alaranjado 7 (4,47 × 10 <sup>-2</sup> mM)	ZnO suportado em nanocompósitos de caulinita = 0,77 g L <sup>-1</sup> Radiação UVA Volume total = 65 mL	Degradação de 95% em 120 min	Mamulová Kutláková, Tokarský e Peikertová (2015)
Cr(VI) (0,10 mM)	Caulim/polissiloxanos = 10 mg L <sup>-1</sup> Radiação UVA – lâmpada de 6 W Fluxo fotônico = 0,56 J s <sup>-1</sup> pH = 3,0	Redução completa em 60 min	Dos Reis <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.3.4 Resíduo sólido proveniente da etapa da laminação a quente do aço

Normalmente nas usinas siderúrgicas o aço é solidificado através do processo de lingotamento contínuo e conformado por meio de laminadores constituídos de cilindros rolantes. Nas condições de alta temperatura e atmosfera oxidante em que ocorrem estas operações, se tem a formação de uma camada de óxidos na superfície do metal, denominada carepa (CHEN; YEUN, 2003; KRZYZANOWSKI *et al.*, 2010). Esta camada deve ser removida da placa para evitar que ocorram inclusões que possam diminuir a qualidade do aço, por isso,

processos mecânicos (descascamento) ou químicos (decapagem) são utilizados para sua remoção (PEREIRA; VERNEY; LENZ, 2011).

Basicamente as carepas são compostas de óxidos de ferro tais como wustita (FeO), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), além de ferro metálico (Fe<sup>0</sup>). Porém, a constituição química, morfológica e a espessura da carepa para os aços são bastante variáveis e resultam essencialmente da combinação de alguns fatores como por exemplo, a composição do aço, temperatura inicial de resfriamento, taxa de resfriamento, tempo de oxidação e concentração de oxigênio da atmosfera (CHEN; YEUN, 2003).

Estes resíduos podem ser chamados de subprodutos uma vez que têm potencial para serem reutilizados no forno como carga metálica na fabricação de aço ou como matéria-prima para produção de peças de metalurgia (GADE *et al.*, 2015). Por outro lado, este resíduo é um dos mais ricos em ferro e aproximadamente 4% não é reaproveitado no processo, no ano de 2019 cerca de 32,6 milhões de toneladas de aço bruto foram produzidos no Brasil, ou seja, aproximadamente 1,6 milhões de toneladas não foram recicladas (Instituto Aço Brasil, 2020).

Além disso, este subproduto pode ser classificado, de acordo com a NBR 10 004, como um resíduo perigoso classe I, ou seja, apresenta riscos ao meio ambiente e a saúde pública quando gerenciado de forma inadequada em função de suas propriedades químicas, seja pela presença de óleo ou ácido da decapagem ou, até mesmo, pela presença de metal pesado em sua composição. Tais limitações têm incentivado o descobrimento de outras rotas viáveis para a reciclagem e aproveitamento da carepa (MOL *et al.*, 2006; UMADEVI *et al.*, 2009), como mostra o Quadro 9.

Quadro 9 - Estudos de reaproveitamento da carepa para remediações ambiental.

Poluente	Condições ótimas de operação	Eficiência	Referência
Azul de metileno	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Carepa = 500 mg L <sup>-1</sup> 2 lâmpadas de luz negra (8 W, $\lambda = 365$ nm) Volume total = 100 mL	Decomposição > 90% em 60 min	Urmi; Kurny; Gulshan (2015)
Azul de metileno	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> suportadas em zeólita magnética obtida da carepa Razão catalisador / corante = 0,5 g L <sup>-1</sup> Lâmpada de radiação solar simulada (300 W, 280 < $\lambda$ <1100 nm) Volume total = 25 mL pH = 6,0	Degradação de ~85% em 80 min	Alberti <i>et al.</i> (2019)
Cr(VI) (1,2 mg L <sup>-1</sup> )	Carepa = 20 g L <sup>-1</sup> Razão de Cr(VI):ácido cítrico = 1:4 pH = 3,0 Volume total = 250 mL	Redução de 100% em 30 min	Costa <i>et al.</i> (2019)
Corante vermelho reativo 120 (35 mg L <sup>-1</sup> )	Carepa = 15 g L <sup>-1</sup> 0,5 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH = 3 Volume total = 250 mL	Degradação de ~90% em 120 min	Costa <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5 EFEITOS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

A eficiência fotocatalítica para a redução de Cr(VI) é fortemente dependente de alguns fatores que influenciam a reação, tais como a concentração do catalisador, o pH, a temperatura, o potencial redox do metal e a concentração inicial do poluente (MARINHO *et al.*, 2017a, 2017b; YANG; LEE, 2006).

### 5.1 EFEITO DA CARGA DE CATALISADOR

Até certo limite, a velocidade da reação é diretamente proporcional à massa do catalisador. Entretanto, acima de uma determinada dosagem de catalisador, a velocidade de reação torna-se independente. Este limite depende da geometria e das condições de iluminação

do fotorreator. Altas quantidades de catalisador podem causar um bloqueio, impedindo que a radiação chegue até a superfície do material por tornar a solução mais turva, desta forma diminui eficiência de absorção de fótons (GAYA; ABDULLAH, 2008; NAM; KIM; HAN, 2002; ZANGENEH *et al.*, 2015). Portanto, a dosagem ótima de catalisador deve ser determinada para evitar que este fenômeno ocorra e assegurar a total absorção de fótons pelo catalisador (HERRMANN, 1999).

## 5.2 EFEITO DO pH

A redução fotocatalítica de Cr(VI) é mais favorável em valores de pH baixos devido à reação em fase aquosa consumir prótons. Em função dos valores de pH e da concentração de Cr(VI), diferentes espécies de cromo hexavalente podem ser encontradas em solução, sendo a espécie  $\text{HCrO}_4^-$  dominante em valores de pH entre 3,0 e 5,0 (RAI; EARY; ZACHARA, 1989).

Para valores de pH maiores que 5,0 a espécie predominante é  $\text{CrO}_4^{2-}$ , que requer mais prótons para alcançar a redução total de Cr(VI) para Cr(III), como mostram as Eqs. (12) e (13).



O pH da solução também influencia a carga superficial do semicondutor. Sabe-se que o ponto de carga zero do  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) fica em torno de 6,25 (SINGH; MUNEEER; BAHNEMANN, 2004).

Segundo Ku e Jung (2001), o  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  exibe uma menor afinidade pela superfície carregada positivamente de  $\text{TiO}_2$  em comparação com a carga negativa das outras espécies de Cr(VI). Para soluções com pH maior que 6,0 a superfície catalítica é carregada negativamente; desta forma, a adsorção de ânions, tais como cromato, torna-se mais difícil devido à repulsão eletrostática. Além disso, em condições básicas, as espécies catiônicas de Cr(III) podem ser adsorvidas mais facilmente sobre a superfície do titânio, diminuindo a superfície ativa do catalisador.

Por outro lado, o uso de condições neutras ou alcalinas pode ser mais conveniente pois a espécie Cr(III) pode ser precipitada como hidróxido e/ou imobilizada, evitando etapas de separação após o processo fotocatalítico. Neste caso, um tratamento com uma base forte ou um

ácido adequado pode separar o Cr(III) do catalisador (LIN; WEI; RAJESHWAR, 1993; LITTER, 1999).

Outro parâmetro que afeta a eficiência do processo de fotorredução catalítica é o potencial redox padrão do metal envolvido, pois somente espécies com potencial de redução mais positivo que a BC podem ser fotorreduzidas (LITTER, 1999).

Para reduzir uma espécie química, a banda de condução do fotocatalisador deve ser mais negativa do que o potencial de redução da espécie química. Por outro lado, somente quando o potencial da banda de valência é mais positivo do que o potencial de oxidação da espécie química, a foto-oxidação pode ocorrer (CHEN; RAY, 2001; LITTER, 1999).

Deve-se levar em consideração que os potenciais da BC e da BV são dependentes do pH, ou seja, um aumento do pH na solução produz uma mudança dos potenciais. No caso do par Cr(VI)/Cr(III), o potencial de redução se torna mais negativo a medida que o pH aumenta, o que indica que a fotorredução deste metal é favorecida a pH mais baixos (CHEN; RAY, 2001), como mostrado nas Eqs. (14) e (15).

$$E_{BC} \text{ (V)} = -0,05 - 0,059\text{pH (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)} \quad (14)$$

$$E_{BV} \text{ (V)} = 3,15 - 0,059\text{pH (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)} \quad (15)$$

### 5.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO POLUENTE

Em geral os POAs são utilizados para tratar concentrações baixas de poluentes; portanto, o efeito prejudicial de altas concentrações de íons metálicos na velocidade da reação podem ser explicado por diferentes fatores. Segundo Litter (1999), um dos principais fatores são as altas quantidades de espécies metálicas que geralmente competem com oxigênio pelos elétrons da BC, reduzindo a geração dos radicais hidroxila através do caminho catódico.

Além disso, o aumento da concentração inicial do poluente pode resultar na saturação da superfície do catalisador ou até mesmo num efeito *screen* que impede que a luz atinja a superfície do catalisador, resultando na diminuição da eficiência na reação fotocatalítica (MARINHO *et al.*, 2017b). De maneira geral, a fotocatalise é favorecida em concentrações de poluentes próximas da saturação da superfície do sólido, quando a taxa de reação se torna constante (FOTIOU *et al.*, 2015; ZANGENEH *et al.*, 2015).

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico tem por objetivo apresentar os procedimentos, bem como os materiais e equipamentos utilizados para a obtenção dos dados relevantes à compreensão do processo de redução de cromo hexavalente através da fotocatalise heterogênea em solução aquosa (efluente sintético e efluente real de uma indústria de galvanoplastia), além da posterior remoção do cromo trivalente por precipitação química.

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa (LABSIN/LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) com a colaboração de pesquisadores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### 6.1 REAGENTES QUÍMICOS

A solução aquosa de Cr(VI) foi preparada a partir do sal dicromato de potássio (Merck, pureza 99,9%). A concentração de Cr(VI) foi determinada por colorimetria usando 1,5-difenilcarbazida (Merck, pureza de 98%).

Os reagentes 1,10-fenantrolina monohidratada (Nuclar, PA-ACS), ácido acético glacial (Química Moderna, PA-ACS, pureza 99,7%), acetato de amônio (Nuclear, PA-ACS) e ácido ascórbico (Merck, 99% de pureza) foram utilizados para a determinação da concentração de ferro dissolvido.

Nos experimentos de actinometria foram utilizados cloreto férrico hexahidratado (Dinâmica, 97% de pureza) e ácido oxálico (Synth, PA-ACS, pureza 98%) como actinômetros.

Ácido cítrico anidro (Nuclear, PA-ACS pureza 99,5%) e ácido tartárico (Neon, PA, pureza 99,5%) foram utilizados nas experiências fotocatalíticas como agente sacrificante para a redução de Cr(VI).

Foi utilizado ácido sulfúrico (Lafan Química, 98%) e hidróxido de sódio (Lafan Química 97%) para ajuste do pH e ácido nítrico a 20% (HNO<sub>3</sub> - Neon, pureza de 65%) para a lavagem do material.

TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (Evonik®) foi utilizado como catalisador. Pozzolana natural, álcool etílico, isopropóxido de titânio(IV) e ácido nítrico foram utilizados para o preparo das

nanofolhas de titânio com pozzolana. Já para os materiais contendo caulim, utilizou-se caulim obtido de uma indústria de mineração do Pará. Metil-polissiloxano (MK), metil-fenil-polissiloxano (H44), tetraetil-orto-silicato (TEOS) e 3-amino-propil-trietoxissilano (APTES) foram comprados por Silres<sup>®</sup> Wacker Chemie AG e Sigma Aldrich. Além disso, ácido nítrico e álcool etílico 99% foram utilizados para a síntese destes materiais.

Os anéis Raschig de vidro soda-cal-sílica (5 x 5 mm, Lenz) foram utilizados como suporte para o catalisador à base de ferro (carepa), que foi fornecido por uma empresa siderúrgica de Minas Gerais.

Como forma de limpeza e preparação dos anéis foram utilizados detergente alcalino (Dinamicatec D-27) e solução aquosa de ácido fluorídrico (Biotec) a 2% para a lavagem. O copolímero polietileno enxertado com anidrido maléico (PEGMA 500 cP, Sigma Aldrich) e tolueno (ACS, 99,5%, Sigma Aldrich) foram empregados como revestimento interfacial.

Para o processo de precipitação química do Cr(III) residual, sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Synth PA, ACS) foi utilizado para reduzir de forma rápida as espécies de Cr(VI) remanescentes no efluente. O aumento do pH ( $> 5,0$ ) para que ocorresse a precipitação das espécies metálicas foi realizado com soda cáustica (NaOH) comercial. O sulfato de alumínio comercial ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) foi empregado como coagulante e solução de clorohidróxido de alumínio também comercial ( $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como floculante.

## 6.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os materiais à base de titânio e caulim testados para a fotorredução de Cr(VI) foram cedidos por um grupo de pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Tanto a preparação quanto a caracterização foram realizadas por pesquisadores da UFRGS, já a carepa foi cedida por uma siderúrgica de Minas Gerais.

### 6.2.1 Preparação de nanofolhas híbridas $\text{TiO}_2$ com pozzolana (TNS-PZ)

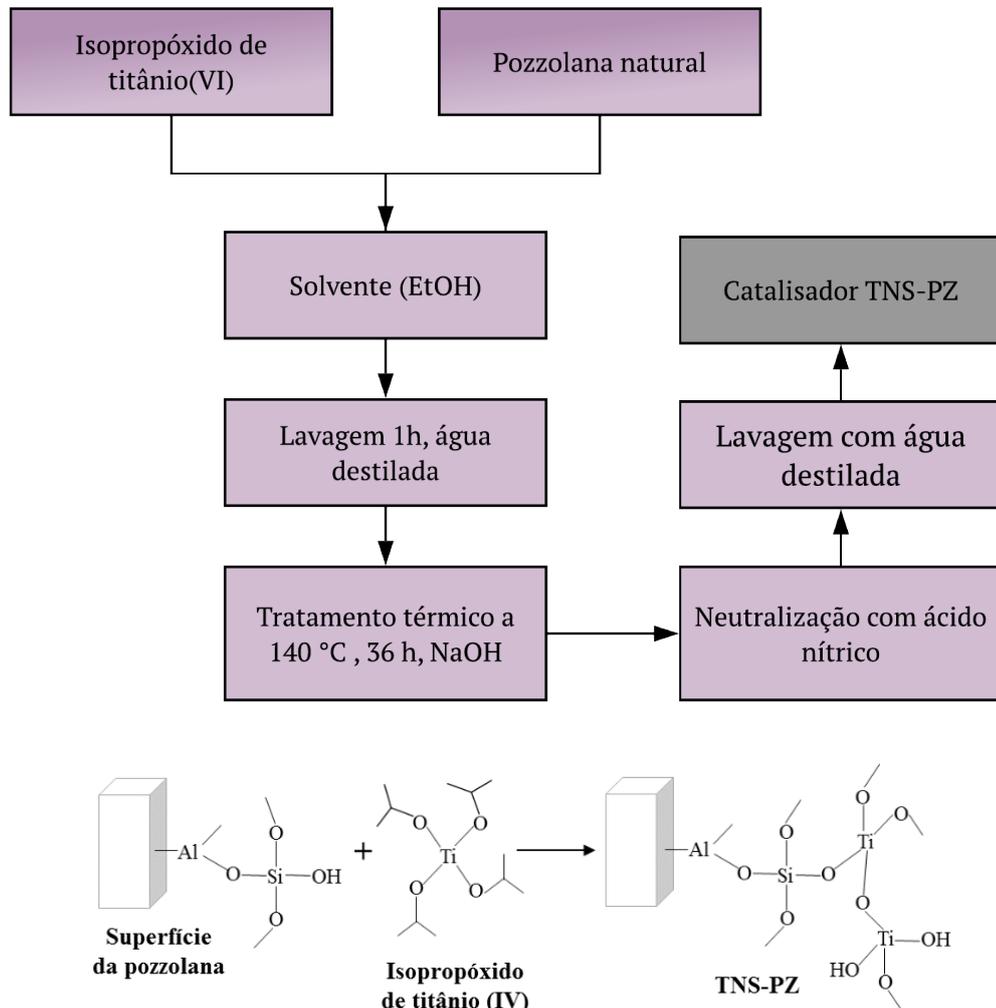
A pozzolana natural foi coletada na região de Adamawa (Vogla) em Camarões. Após ser recolhida, o material foi triturado, peneirado, lavado e seco a 105 °C durante 24 h. A pozzolana seca foi pulverizada em uma argamassa de ágata e o pó obtido foi peneirado para ter a fração inferior a 53  $\mu\text{m}$ .

As TNS-PZ foram preparadas misturando pozzolana natural numa solução de etanol (125 mL) e solução de isopropóxido de titânio(IV) a uma concentração de 1,25 mmol de Ti(IV) por massa de material.

A dispersão foi agitada à temperatura ambiente durante 1 h; adicionou-se gota a gota 1,3 mL de água em 50 mL de etanol. Em seguida, a mistura foi agitada durante 1 h. A dispersão foi centrifugada a 3500 rpm (5 min) e seca a 80 °C durante 4 h.

O material obtido foi tratado hidrotermicamente em reator de teflon com solução de hidróxido de sódio (10 M) a 140 °C durante 36 h. Logo após foi neutralizado com ácido nítrico (3 M) e lavado com água destilada até que o pH final da água residual fosse próximo do valor de pH da água destilada (6,6). Então, o material foi seco a 100 °C durante 24 h e mantido em tubos de plástico para caracterização e aplicações adicionais. Uma visão geral da preparação do fotocatalisador TNS-PZ é mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Esquema da preparação do fotocatalisador TNS-PZ

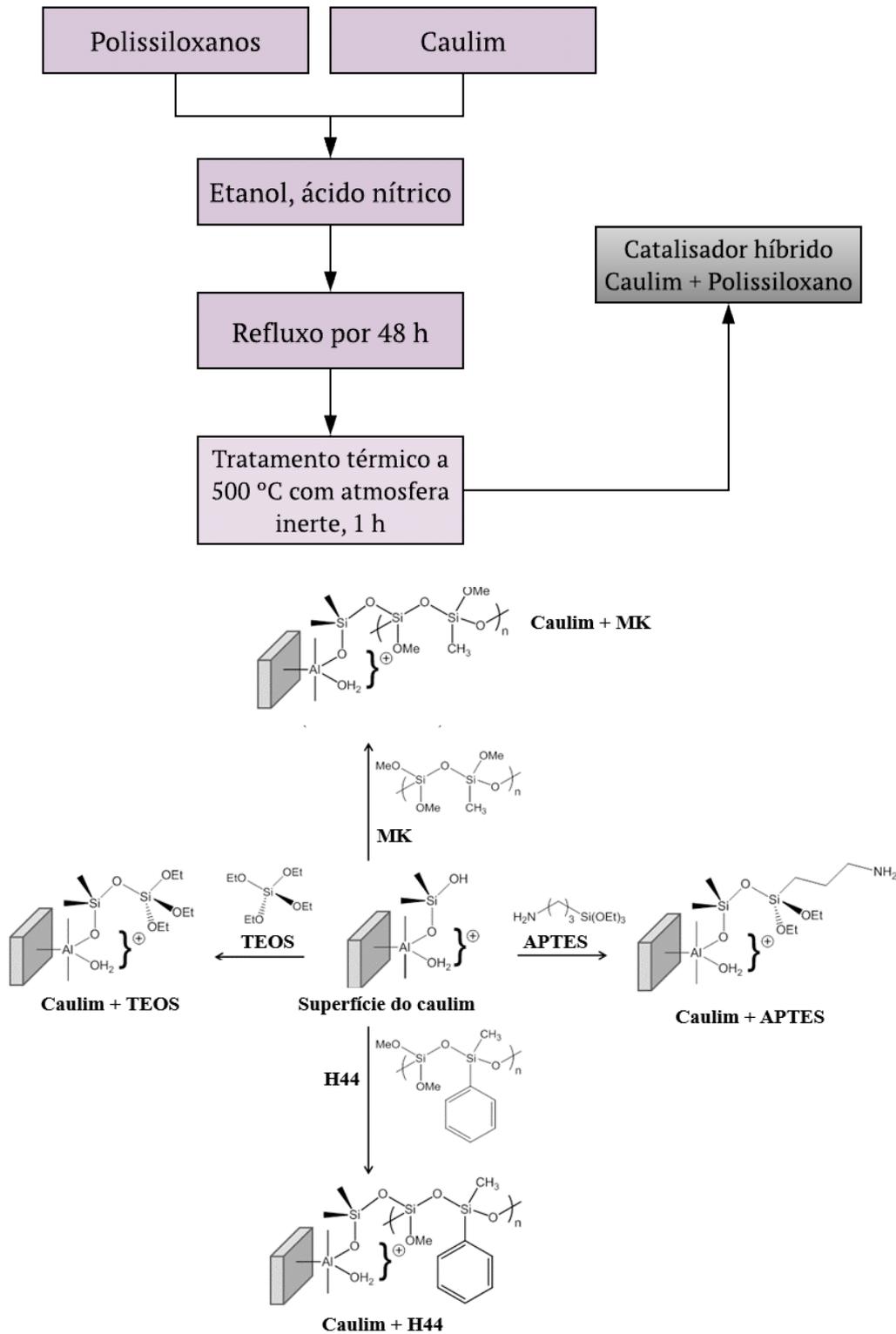


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 6.2.2 Preparação de catalisadores a base de caulim (caulim+polissiloxanos)

Os materiais híbridos foram preparados a partir de misturas binárias dos precursores em etanol sob refluxo (PRENZEL *et al.*, 2014b; PRENZEL; WILHELM; REZWAN, 2013; SIMÕES DOS REIS *et al.*, 2016), como mostra o esquema ilustrado pela Figura 6.

Figura 6 - Esquema da preparação de fotocatalisadores a base de caulim e polissiloxanos (MK, APTES, H44 e TEOS).



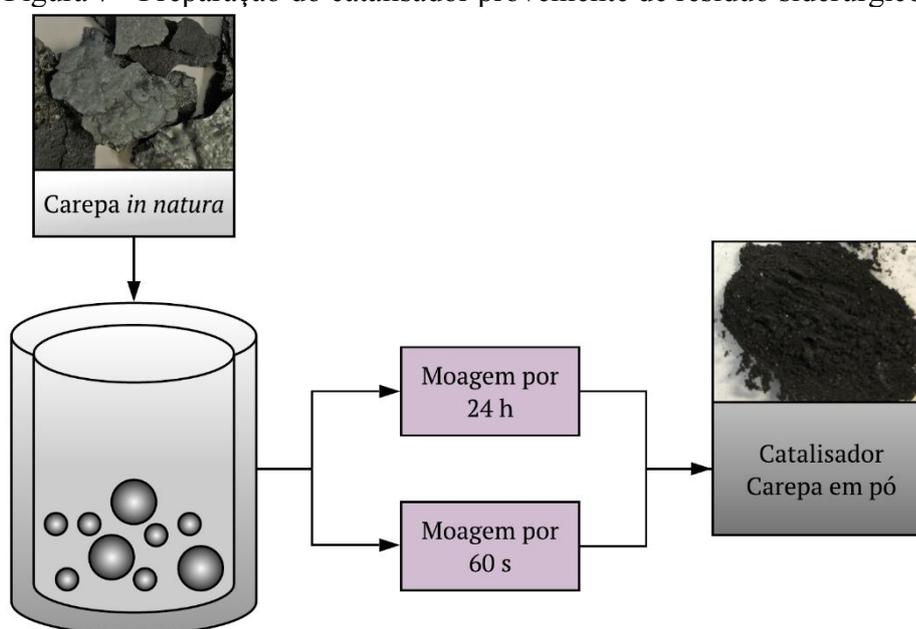
Fonte: Adaptado de Dos Reis *et al.* (2018).

O caulim (5 g) foi disperso com cada polissiloxano (5 g) com uma proporção 1:1 (m/m). Foram utilizados 10 mL de etanol por grama de precursor e a solução foi mantida em refluxo durante 48 h. A hidrólise e a policondensação das reações foram catalisadas sob condições ácidas adicionando 0,2 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) por 100 mL de solução. Em seguida, o etanol foi removido e as amostras foram pirolisadas a 500 °C sob atmosfera inerte durante 1 h. Por fim, as amostras foram moídas e peneiradas com peneiras de abertura inferior a 250  $\mu\text{m}$ .

### 6.2.3 Preparação de catalisadores a base de ferro (carepa)

A carepa foi cedida por uma empresa siderúrgica de Minas Gerais da forma *in natura*. As amostras de carepa foram moídas em moinho de bolas de alta energia (MODELO Spex 8000D) com fator BPR de 10:1 (3 bolas de 12,7 mm e 6 de 6,35 mm de diâmetro, respectivamente, ambas de aço inox, pote também de aço inox) em intervalo de 60 s e 24 h, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Preparação do catalisador proveniente de resíduo siderúrgico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

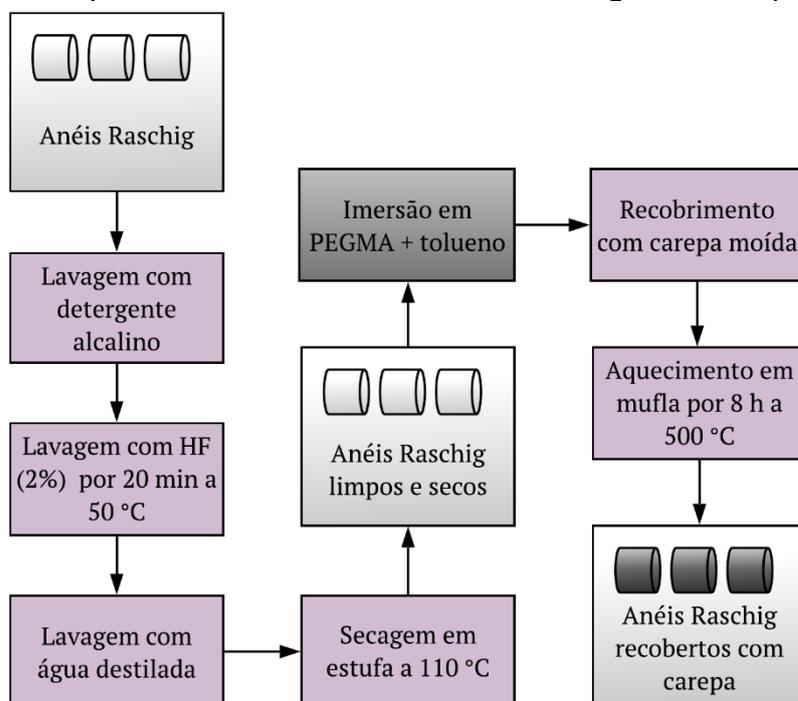
### 6.2.3.1 Imobilização da carepa em anéis Raschig

A impregnação da carepa nos anéis foi feita com base nos estudos de Bandara; Klehm; Kiwi (2007), os quais estudaram a utilização do óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em anéis Raschig para a degradação de compostos orgânicos (4-clorofenol e corante Alaranjado II) através da fotocatalise heterogênea.

Primeiramente foi realizada a limpeza dos anéis Raschig. Os anéis Raschig foram lavados com detergente alcalino, a seguir foram mergulhados em ácido fluorídrico 2% durante 20 min a 50 °C. Após lavagem abundante com água destilada foram secos em estufa a 110 °C.

Após a limpeza e secagem, os anéis foram mergulhados em uma mistura de PEGMA e tolueno para que fosse formada uma espécie de película na superfície do anel, para receber o pó do catalisador. Posteriormente, os anéis foram aquecidos em forno mufla a 500 °C por 8 h para eliminar o tolueno e o PEGMA usados como agente de revestimento interfacial, como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Esquema do recobrimento dos anéis Raschig com a carepa moída.

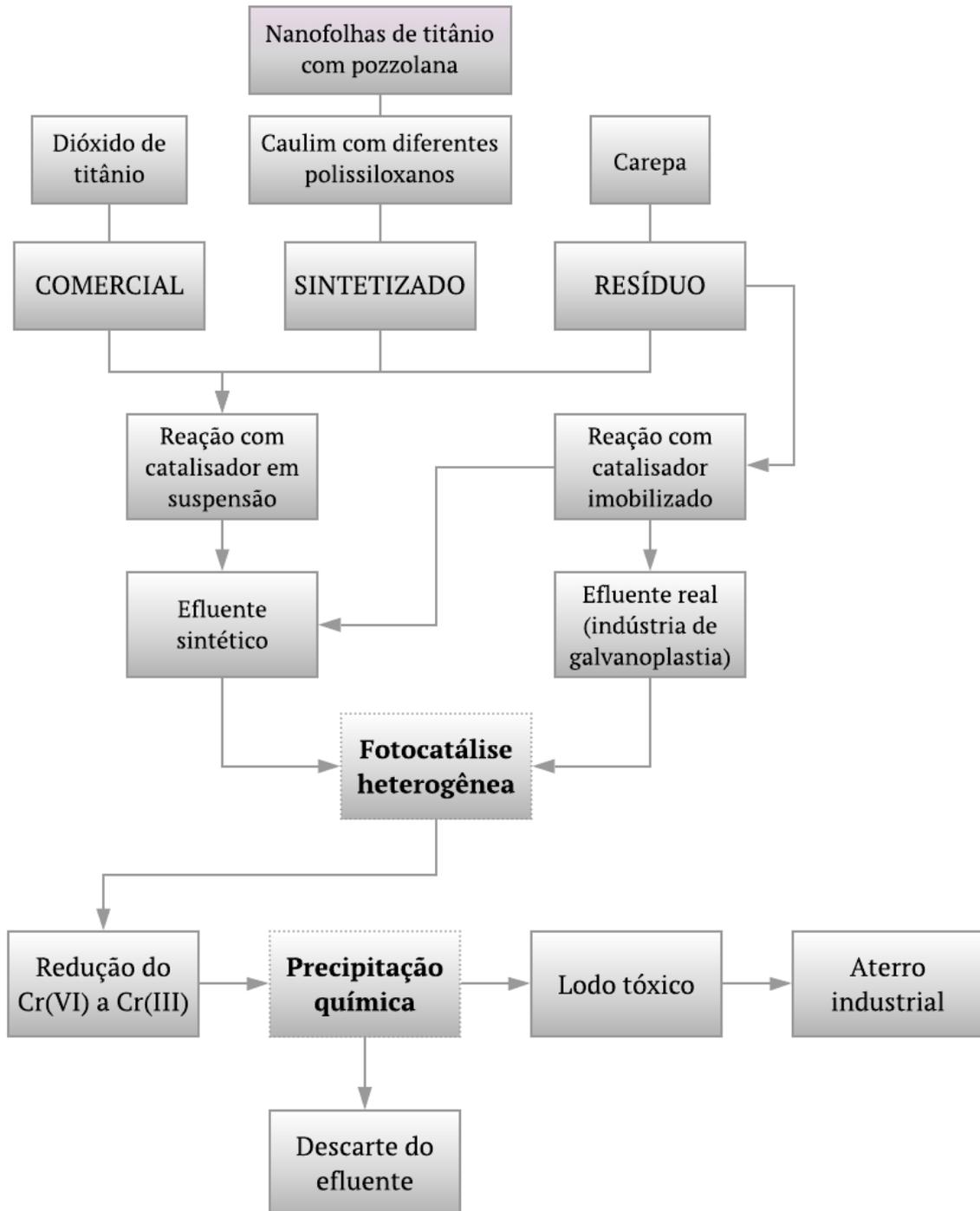


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 6.3 FLUXOGRAMA GERAL DO TRABALHO

Para melhor compreensão das etapas deste trabalho a Figura 9 apresenta um esquema geral em quais condições cada material foi utilizado na reação de redução de Cr(VI).

Figura 9 - Esquema geral da redução de Cr(VI) por fotocatalise heterogênea.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 6.4.1 Área superficial BET ( $S_{BET}$ )

A técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (1938) tem por objetivo quantificar a área superficial de um material utilizando uma aparelhagem volumétrica apropriada para nitrogênio líquido a 77 K e classifica conforme o diâmetro médio em microporos, mesoporos ou macroporos. As análises foram realizadas em um equipamento Quantachrome Instruments – Autosorb-1, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

### 6.4.2 Densidade

A densidade real da carepa foi determinada pelo uso da técnica de picnometria a gás (AccuPyc II 1340 V1.05, Micromeritis), sendo adotado o gás hélio como meio de deslocamento. Essa técnica baseia-se na Lei de Boyle, sendo considerada um dos métodos mais confiáveis para a obtenção da densidade real de sólidos, devido a sua reprodutibilidade e exatidão. A análise foi realizada no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica – LATESC, no Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

### 6.4.3 Difração de raios-X (XRD)

As fases cristalinas dos fotocatalisadores à base de titânio e à base de caulim foram analisadas no instrumento de difração de raios X (Siemens). Os padrões XRD foram obtidos com um difractômetro Diffrac 5000 BRUKER (EUA) operando a 45 kV e 40 mA usando radiação monocromática Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), intervalo angular  $2\theta$  de 10 a 80° com tempo de contagem de 5 s por passo, tamanho de passo de 0,05° em  $2\theta$ , e larguras de fendas de 200  $\mu\text{m}$ .

Já a análise de fases de cristalinas da carepa foi utilizado um difratômetro de raio-X MiniFlex600 DRX Rigaku operando a 45 kV e 40 mA usando radiação monocromática Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), intervalo angular  $2\theta$  de 30 a 80° com tempo de contagem de 20 s por passo, tamanho de passo de 0,33° em  $2\theta$ , e larguras de fendas de 200  $\mu\text{m}$ , realizada no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

#### 6.4.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos materiais sintéticos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro modelo ALPHA da Bruker, com uma faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  a partir de amostras em pastilhas de 0,1% em KBr.

Para a amostra de carepa, a análise foi realizada em um espectrofotômetro Agilent Technologies – Cary 660 FTIR, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

#### 6.4.5 Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis

Foi utilizado espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 com esfera de integração ISR-2200 em uma faixa do espectro de 200-900 nm. Nestas análises, as amostras foram tratadas como pó. Misturas físicas de quantidades iguais de precursor e do respectivo derivado de sílica (m/m) também foram preparadas para comparação. A linha de base foi obtida usando  $\text{BaSO}_4$ . Todas as medições foram feitas à temperatura ambiente.

#### 6.4.6 Estimativa do *band gap*

O valor do *band gap* dos materiais sintéticos na fotorredução de Cr(VI) foi estimado a partir dos dados das análises de espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis. O método consiste na determinação indireta do valor do *band gap* do material. A relação entre o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e a energia incidente do fóton ( $h\nu$ ) pode ser descrita pela Eq. (16) (LEI; XUE; YANG, 2014), na qual  $B_i$  é a constante de absorção para transições indiretas.

$$\alpha = \frac{B_i \times (h\nu - E_g)^2}{\lambda} \quad (16)$$

Plotando  $(\text{absorbância} \times h\nu)^{0,5}$  pela  $h\nu$ , e extrapolando a parte linear da curva até o eixo das abscissas, resulta na faixa do *band gap* do material.

#### **6.4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

A TEM foi usada para verificar a forma, tamanho e distribuição dos materiais sintetizados. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um JEOL JEM-1200 Microscópio eletrônico Exll.

#### **6.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva por raio-X (EDS)**

As morfologias de superfície dos catalisadores à base de titânio e à base de caulim e os elementos básicos foram observados com um microscópio eletrônico de varredura (SEM) equipado com um espectroscópio de energia de raios-X (EDS) (TESCAN 3, Suécia).

Já a análise de microscopia eletrônica de varredura para a carepa foi realizada em um equipamento MEV HITACHI TM3030 no CERMAT - Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos, Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

#### **6.4.9 Tamanho de partícula**

O tamanho de partícula foi avaliado através da suspensão de cada um dos materiais pelo equipamento MALVERN Zetasizer Nanosizer no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

### **6.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES AQUOSAS CONTENDO Cr(VI)**

#### **6.5.1 Carbono orgânico dissolvido (COD)**

As medidas de COD foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPH, baseado na oxidação catalítica a altas temperaturas e determinação de CO<sub>2</sub> por espectroscopia de infravermelho. As amostras filtradas e homogeneizadas foram injetadas em uma câmara de alta temperatura (a aproximadamente 680 °C) contendo platina adsorvida sobre alumina para determinar o carbono total (CT).

Outra alíquota das amostras foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Ambas as análises são detectadas em um analisador infravermelho não dispersivo e a diferença entre CT e CI resulta no COD.

### 6.5.2 Concentração de cromo hexavalente

Para a análise da concentração de Cr(VI) adotou-se o método colorimétrico pela reação, em meio ácido, com 1,5-difenilcarbazida descrito no *Standard Methods* 3500 – Cr (APHA, 2012). O cromo hexavalente reage com 1,5-difenilcarbazida resultando em um complexo de cor vermelho-violeta, com absorvância máxima em 540 nm. As análises foram realizadas utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Femto Cirrus 80).

Construíram-se duas curvas de calibração em função da intensidade do complexo para determinar a concentração de cromo hexavalente: uma de gama baixa (0,005 - 0,20 mg L<sup>-1</sup>) com limite de detecção e quantificação de 0,010 mg L<sup>-1</sup> e 0,035 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. E outra de gama alta (0,40 – 1,0 mg L<sup>-1</sup>) com limite de detecção e quantificação de 0,14 mg L<sup>-1</sup> e 0,47 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 6.5.3 Concentração de ferro em solução

Para a análise da concentração dos íons de ferro adotou-se o método colorimétrico pela reação descrita pela ISO 6332 (ISO 6332:1988, 1988). Os cátions Fe(II) e Fe(III) não absorvem radiação na faixa do UV-Vis, portanto, é necessária uma etapa de conversão em espécie absorvente para que o elemento absorva radiação nesta faixa espectral. O Fe<sup>2+</sup> ao reagir com a 1,10-fenantrolina forma um complexo colorido com máxima absorção em 510 nm. Quando adicionado ácido ascórbico nas amostras, a solubilidade dos íons de ferro em solução aumenta, convertendo todo ferro dissolvido em solução em íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>), desta forma foi possível analisar a quantidade de ferro total dissolvido. As análises foram realizadas utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Femto Cirrus 80).

A curva de calibração em função da intensidade do complexo para determinar a concentração de ferro dissolvido (1,0 – 7,0 mg L<sup>-1</sup>) com limite de detecção e quantificação de 0,004 mg L<sup>-1</sup> e 0,148 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### **6.5.4 Concentração de cobre total**

A concentração total de cobre foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AAS, Shimadzu AA 6300) com uma chama de ar-acetileno, uma largura de fenda espectral de 0,7 nm, uma corrente 6,0 mA e comprimento de onda de 324,8 nm, com limite de detecção de 9,6 mM (0,61 mg L<sup>-1</sup>).

#### **6.5.5 Concentração de cromo total**

A concentração total de cromo foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AAS, Shimadzu AA 6300) com uma chama de ar-acetileno, uma largura de fenda espectral de 0,2 nm, uma corrente 6,0 mA e comprimento de onda de 357,9 nm, com limite de detecção de  $1,7 \times 10^{-3}$  mM (0,09 mg L<sup>-1</sup>).

#### **6.5.6 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)**

A análise de demanda bioquímica de oxigênio foi realizada de acordo com o Standard Methods for Examination of Water & Wastewater 5220 D (APHA, 2018a)

#### **6.5.7 Demanda química de oxigênio (DQO<sub>5</sub>)**

A análise de DQO foi realizada pelo método colorimétrico do refluxo fechado de acordo com o Standard Methods for Examination of Water & Wastewater, pela metodologia 5220 D (APHA, 2018b).

#### **6.5.8 Determinação de íons**

Os íons foram determinados seguindo as metodologias propostas pelo Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater como indicado na Tabela 6.

Tabela 6 - Metodologia para a determinação de íons.

<b>Parâmetro</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Referência</b>
Cloreto	4500 – Cl <sup>-</sup>	APHA (2018c)
Fósforo total	4500 – P	APHA (2018d)
Nitrogênio total	4500 – N	APHA (2018e)
Sódio	3120 B – ICP	APHA (2018f)
Sulfato	4500 – SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	APHA (2018g)

### 6.5.9 Determinação do pH e condutividade

As medidas de pH e condutividade foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando aparelho digital portátil marca AZ<sup>®</sup>, modelo 86505. Para calibração do pH no aparelho e verificação das leituras obtidas foram utilizadas soluções tampão de 4 e 7 unidades. Padrões de 1413  $\mu\text{S cm}^{-1}$  e 12880  $\mu\text{S cm}^{-1}$  foram utilizados para calibrar o aparelho para que as análises fossem realizadas.

### 6.5.10 Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis

Os sólidos suspensos totais e os sólidos suspensos voláteis foram determinados de acordo com o Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2018h).

### 6.5.11 Turbidez

Foi determinada pelo método nefelométrico em turbidímetro (MS TecnoPON), método 2130 B de acordo com Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (APHA, 2018i).

## 6.6 MATRIZES

### 6.6.1 Solução de cromo

A solução estoque contendo  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo foi preparada pela dissolução do dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Merk pureza 99,9%) em água destilada. A partir desta solução foram preparadas as soluções nas concentrações determinadas para cada experiência.

### 6.6.2 Efluente industrial de cromagem

O efluente real de indústria de cromagem de peças plásticas (ABS) foi cedido por uma empresa localizada no estado do Paraná, a amostra de efluente foi coletada diretamente da última etapa de enxague das peças plásticas já cromadas.

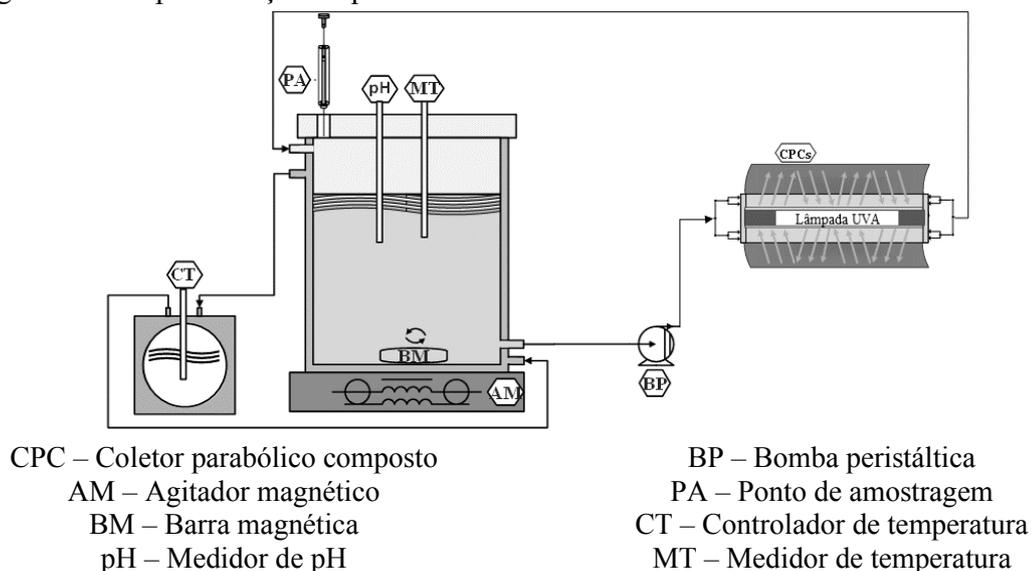
## 6.7 REATOR FOTOQUÍMICO

As experiências de fotorredução de  $\text{Cr(VI)}$  foram realizadas em um protótipo em escala laboratorial. A instalação compreende um fotorreator contendo um tubo de borossilicato que está associado a um tubo de quartzo concêntrico interno com um espaço para a lâmpada, como mostrado na Figura 10.

Foram utilizadas lâmpadas UVA (*Philips Actinic BL TL TL/10 1FM/10X25CC*) e UVA-Vis (*OSRAM L 6W/640*,  $\lambda_{\text{max}} \sim 600 \text{ nm}$ ), ambas com potência nominal de 6 W. O tubo de borossilicato estava alocado no foco dos dois refletores de aço inoxidável, formando uma estrutura de coletores parabólicos, chamada de duplo CPC (Figura 10).

A solução de cromo a ser tratada foi colocada dentro do recipiente de vidro, o qual possui uma camisa de resfriamento acoplado a um banho termostático refrigerado (Julabo modelo F12-ED). O vaso encamisado foi acoplado a uma bomba peristáltica (Ismatec modelo BVP-Z), permitindo a recirculação da água entre o CPC e o recipiente de vidro. A solução foi mantida sob agitação magnética (CAT modelo M5) durante os experimentos. O controle de pH foi realizado com pHmetro AZ<sup>®</sup>, modelo 86505.

Figura 10 - Representação esquemática do sistema fotocatalítico de escala laboratorial.



Fonte: Adaptado de Salim *et al.* (2016).

### 6.7.1 Actinometria

As medidas de actinometria foram utilizadas para determinar o fluxo de fótons que atinge o fotorreator quando colocado em contato com duas fontes de radiação: lâmpada UVA e UVA-Vis, ambas com potência nominal de 6 W. As fichas técnicas das lâmpadas podem ser encontradas nas Figuras A-1 e A-2 do ANEXO A.

Foi utilizado o método de ferrioxalato, o qual se enquadra na faixa de comprimento de onda de 250-500 nm e rendimento quântico ( $\phi$ ) entre 1,25 e 0,9 (KUHN; BRASLAVSKY; SCHMIDT, 2005) fornecido pelas lâmpadas.

Para realizar a actinometria de ferrioxalato um volume de 1,5 L de água foi adicionado ao sistema e recirculado ( $1,6 \text{ L min}^{-1}$ ) durante 15 minutos no escuro. Depois, adicionou-se ácido oxálico (30 mM) e cloreto férrico (6 mM). Após 15 min, outra amostra foi retirada para controle de concentração de ferro. Então, a lâmpada foi ligada e as amostras foram coletadas a cada 2 minutos durante um período total de 60 minutos para acompanhar a concentração de ferro.

Neste método, a concentração ao longo do tempo ( $C_t$ ) foi ajustada para cinética de ordem zero e com a Eq. (17) pode-se calcular o fluxo de fótons,  $F_0$  ( $\text{einstein s}^{-1}$ ):

$$F_0 = -\frac{d[C_t]}{dt} \times \frac{1}{\phi} \times V \quad (17)$$

Para a lâmpada UVA o rendimento quântico ( $\phi$ ) foi de 1,25 no comprimento de onda predominante da lâmpada ( $\lambda = 360$  nm). Já para a lâmpada UVA-Vis foram feitos em comprimentos de onda e rendimentos quânticos diferentes ( $\lambda = 514$ ,  $\phi = 0,93$ ;  $\lambda = 458$ ,  $\phi = 1,12$  e  $\lambda = 405$ ,  $\phi = 1,14$ ) (VERIJKE, 2016) pois o espectro da lâmpada UVA-Vis apresenta uma faixa larga (ANEXO A).

Na Eq. (17)  $d[\text{Ct}]/dt$  corresponde a constante cinética de ordem zero ( $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) e  $V$  o volume da solução (L). O fluxo de fótons foi convertido em potência radiante (P) dada em W ou  $\text{J s}^{-1}$  através da Eq. (18).

$$P = F_0 \times E \times N_A \quad (18)$$

na qual  $E$  é a energia (J) calculada a partir da equação de Plank com  $\lambda = 360$  nm para a lâmpada UVA e  $\lambda = 514$ , 458 e 405 nm para a lâmpada UVA-Vis,  $N_A$  é o número da Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). A energia acumulada ( $Q_{UV,n}$ ,  $\text{kJ L}^{-1}$ ) recebida em qualquer superfície na mesma posição, por unidade de volume de líquido dentro do reator, no intervalo de tempo  $\Delta t_n$ , é calculada pela Eq. (19):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + P \frac{\Delta t_n}{1000 \times V_t} ; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (19)$$

onde  $t_n$  representa o tempo que corresponde à amostra  $n$ , em segundos,  $V_t$  equivale ao volume de solução em litros.

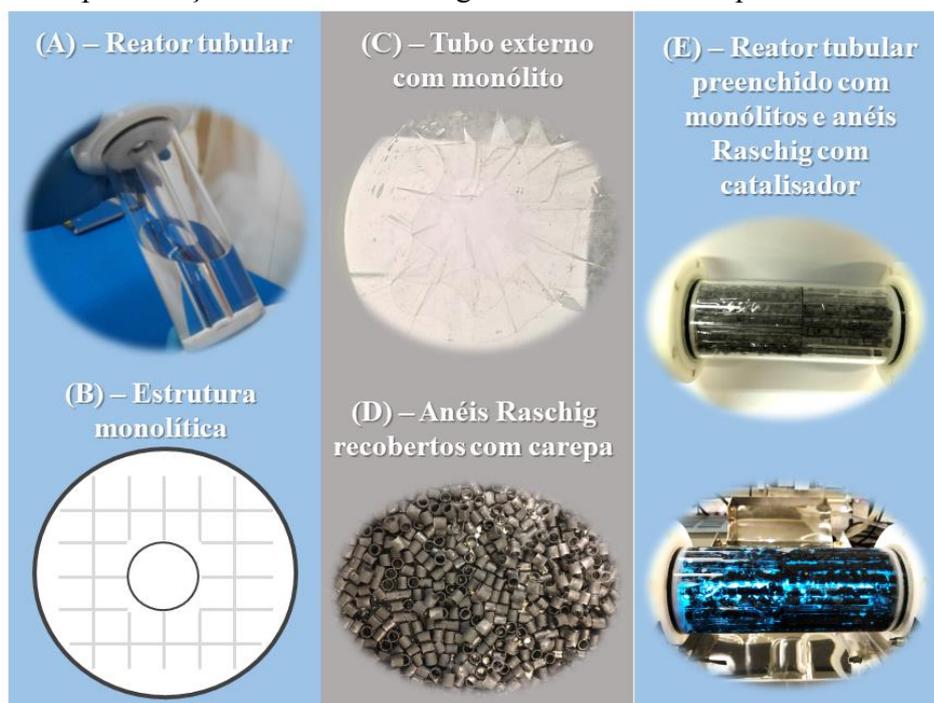
### 6.7.2 Disposição dos anéis Raschig no reator para a reação de fotocatalise heterogênea com catalisador suportado

Os anéis Raschig foram dispostos entre estruturas monolíticas de acetato de celulose para que as reações de fotocatalise heterogênea com catalisador imobilizado ocorressem com uma maior superfície de contato entre a solução contendo o poluente. A Figura 11 apresenta a disposição dos anéis revestidos com carepa dentro do reator tubular para a redução fotocatalítica de Cr(VI) em solução aquosa, tanto para o efluente sintético quanto para o real.

A Figura 11 A mostra o reator tubular preenchido com água sem as estruturas monolíticas, a Figura 11 B apresenta a estrutura monolítica, enquanto a Figura 11 C mostra a

estrutura monolítica dentro do reator tubular. A Figura 11 D exhibe os anéis Raschig recobertos com carepa, já a Figura 11 E mostra o reator fechado, pronto para a reação, sem fonte radiação e com fonte de radiação UVA.

Figura 11 - Apresentação dos anéis Raschig revestidos com carepa dentro do fotorreator.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma das principais vantagens de utilizar o catalisador suportado em uma reação fotocatalítica é a reutilização do catalisador, pois caracteriza uma forma de reduzir o custo de operação do sistema e também de diminuir a geração de resíduos sólidos. Por isso, avaliou-se a estabilidade do catalisador no suporte, a quantidade de ciclos que ele pôde ser reutilizado e a lixiviação do catalisador.

Além disso, entre um ciclo e outro era feita a limpeza de todo sistema do reator com água destilada e radiação UVA para evitar matéria orgânica na superfície do catalisador e consequentemente diminuição da eficiência da reação de redução do Cr(VI). A partir do ciclo 6 foi utilizada outra forma de eliminar as impurezas da superfície do catalisador, levando os anéis Raschig recobertos com carepa para serem aquecidos em mufla a 250 °C por 5 h. Os testes de reuso se baseiam na repetição da reação utilizando o mesmo suporte impregnado da reação anterior até que haja a saturação do catalisador, ocasionando a redução da eficiência da reação.

### 6.7.3 Procedimento experimental

O recipiente de vidro de recirculação do reator foi preenchido com 1,5 L de solução de Cr(VI), que foi bombeada para o fotorreator e homogeneizada por recirculação no sistema fechado durante 15 min no escuro. Posteriormente, o agente sacrificante foi adicionado, o pH foi ajustado na faixa de 3,0 a 6,0 e controlado com ácido sulfúrico/hidróxido de sódio.

As amostras foram retiradas após cada adição de reagente antes de ligar a lâmpada. O banho termostático foi ajustado para manter a solução na temperatura pretendida (25 °C) durante toda reação. Então, ligou-se a lâmpada UVA (fluxo fotônico =  $1,67 \times 10^{-6}$  einstein  $s^{-1}$  e potência radiante =  $0,56 \text{ J s}^{-1}$ ) e UVA-Vis (fluxo fotônico =  $3,8 \times 10^{-7}$  einstein  $s^{-1}$  e potência radiante =  $0,11 \text{ J s}^{-1}$ ) e as amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e filtradas em filtro de acetato de celulose 45  $\mu\text{m}$  para as posteriores análises. Para verificar a influência de cada componente, os experimentos também foram realizados nas seguintes condições:

- ◆ Somente radiação;
- ◆ Somente catalisador;
- ◆ Somente agente sacrificante;
- ◆ Agente sacrificante com radiação;
- ◆ Catalisador com agente sacrificante na ausência de radiação;
- ◆ Catalisador sem agente sacrificante com presença de radiação;
- ◆ Catalisador com agente sacrificante na presença de radiação.

## 6.8 REMOÇÃO DOS ÍONS DE Cr(III) REMANESCENTES EM SOLUÇÃO APÓS A REAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA ATRAVÉS DO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

A precipitação química é um dos processos mais utilizados para remoção de metais presentes em efluentes líquidos. Este processo basicamente se dá pelo princípio de que alguns produtos químicos reagem com os metais formando precipitados insolúveis que podem ser facilmente separados da água por filtração ou sedimentação (FU; WANG, 2011). A remoção por precipitação sob a forma de hidróxidos de metais é uma técnica largamente utilizada devido a simplicidade, baixos custos e por apresentar facilidade no controle do pH (HUISMAN; SCHOUTEN; SCHULTZ, 2006).

A cada experiência de fotocatalise realizada o efluente gerado era armazenado em bombonas para posterior tratamento. Ao atingir um volume de água residual determinada, cerca de 200 L, era adicionado sulfato ferroso na proporção molar de 1:3 em relação a concentração de cromo, para que todo Cr(VI) que não foi reduzido nas reações fotocatalíticas fosse totalmente reduzido a Cr(III). Após esta etapa, foi feita a correção do pH para valores entre 8,0 – 11,0 para que ocorresse a precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos (KURNIAWAN *et al.*, 2006; MELLA; GLANERT; GUTTERRES, 2015).

Para cada 0,5 L de efluente adicionavam-se 2,0 mL de coagulante, em seguida a solução foi agitada com agitador mecânico rapidamente (120 rpm por 3 min) e durante 15 min com agitação mecânica mais lenta (20 rpm). Por fim, adicionava-se 1 mL de floculante para cada 0,5 L de efluente mantendo a agitação mecânica em cerca de 20 rpm.

Após a decantação dos flocos, o sobrenadante era retirado cuidadosamente para não agitar o precipitado. A lama gerada contendo os metais precipitados era armazenada e posteriormente enviada para o serviço de recolha de resíduos.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 ESTUDO COM TiO<sub>2</sub>-P25, NANOFOLHAS DE TITÂNIO (TNS) E NANOFOLHAS DE TITÂNIO COM POZZOLANA (TNS-PZ)

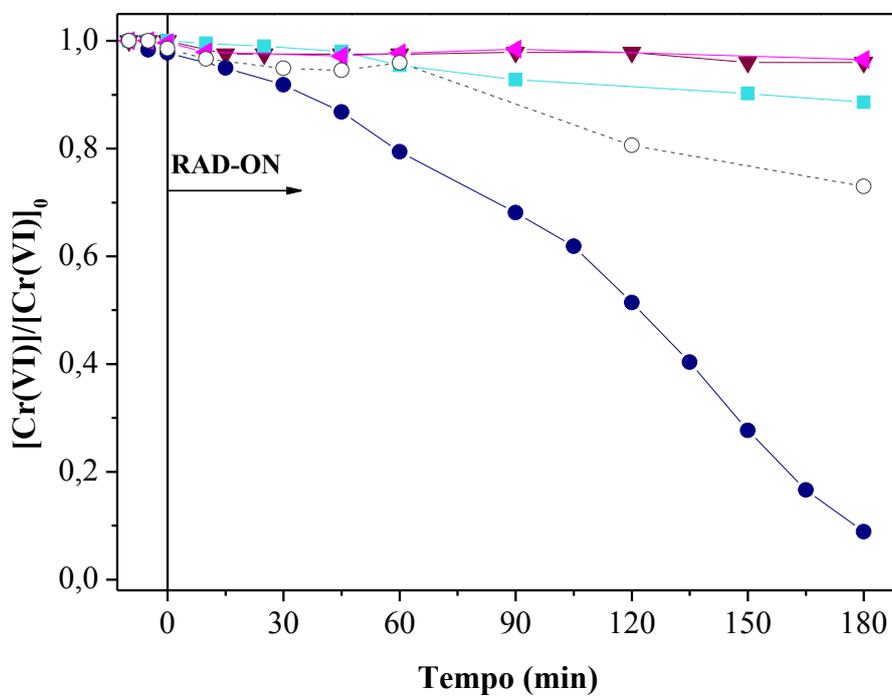
Este tópico tem como objetivo estudar a redução do Cr(VI) através da fotocatalise heterogênea sob radiação UVA, com catalisador em suspensão, utilizando materiais sintéticos (TNS e TNS-PZ) comparado com o catalisador comercial TiO<sub>2</sub>-P25 em diferentes condições operacionais de reação como a influência do tipo de catalisador, do sistema catalisador/agente sacrificante/radiação, do pH, da concentração inicial de Cr(VI), do tipo de agente sacrificante, da carga de catalisador a ser utilizada no sistema. Os tópicos 7.1.1 até 7.1.5 foram baseados no artigo científico: “Novack, A. M., dos Reis, G. S., Hackbarth, F. V. *et al.* Facile fabrication of hybrid titanium(IV) isopropoxide/pozzolan nanosheets (TnS-Pz) of high photocatalytic activity: characterization and application for Cr(VI) reduction in an aqueous solution. Environ Sci Pollut Res, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09178-1>”.

#### 7.1.1 Efeito de cada componente do sistema reacional

Para avaliar a influência de cada componente do sistema foram realizados os seguintes testes (Figura 12): i) em presença de apenas radiação UVA; ii) em presença de apenas agente sacrificante (ácido cítrico); iii) em presença de agente sacrificante e radiação UVA; iv) em presença de catalisador/UVA e, por fim, o sistema catalisador/agente sacrificante e radiação UVA.

As experiências de fotorredução de Cr(VI) (0,2 mM) foram realizadas sob radiação UVA, carga de catalisador de 15 mg L<sup>-1</sup>, ácido cítrico como agente sacrificante na razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido cítrico]<sub>0</sub> de 1:3, pH igual a 3,0 e T = 25 °C.

Figura 12 - Redução de Cr(VI) em diferentes sistemas  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:3$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sistemas: ( $\blacktriangledown$ ) somente radiação UVA, ( $\blacktriangleleft$ ) somente ácido cítrico, ( $\blacksquare$ ) TNS-PZ/UVA, ( $\circ$ ) ácido cítrico/UVA, ( $\bullet$ ) TNS-PZ/ácido cítrico/UVA.



Como é possível observar na Figura 12, houve uma redução insignificante de Cr(VI) nos sistemas somente UVA e somente ácido cítrico. Entretanto, foi observada uma redução de aproximadamente 30% de Cr(VI) após 180 min no sistema ácido cítrico/UVA, devido à natureza do ácido cítrico, o qual pode ser degradado pela radiação UV (MEICHTRY *et al.*, 2011b) e, ainda durante a reação, possivelmente pode ter sido gerado algum radical ( $\text{R-COO}^{\bullet}$ ) o qual teria a capacidade de auxiliar na redução do Cr(VI).

A redução de Cr(VI) frente ao sistema TNS-PZ/UVA foi de apenas 10% após 180 min. Essa baixa eficiência pode ser explicada principalmente devido ao efeito de curto-circuito, o qual ocorre através da reoxidação das espécies de cromo pelas lacunas ou pelos radicais hidroxilas formados (LITTER, 2015). No entanto, quando adicionado o agente sacrificante, a redução de Cr(VI) foi praticamente completa após 180 min de reação (Figura 12).

Além de suprimir o efeito de curto-circuito, a presença do ácido cítrico como agente sacrificante também leva à formação do radical fortemente redutor  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , como mostra a reação dada pela Eq. (20) (MEICHTRY *et al.*, 2007).

Este radical é capaz de reduzir o Cr(VI), uma vez que o par  $\text{CO}_2^{\bullet-}/\text{CO}_2$  (-2,20 eV) (FOROUZAN; RICHARDS; BARD, 1996) possui o potencial mais negativo do que o par Cr(VI)/Cr(III) (+1,33 eV) (DITTERT *et al.*, 2014).

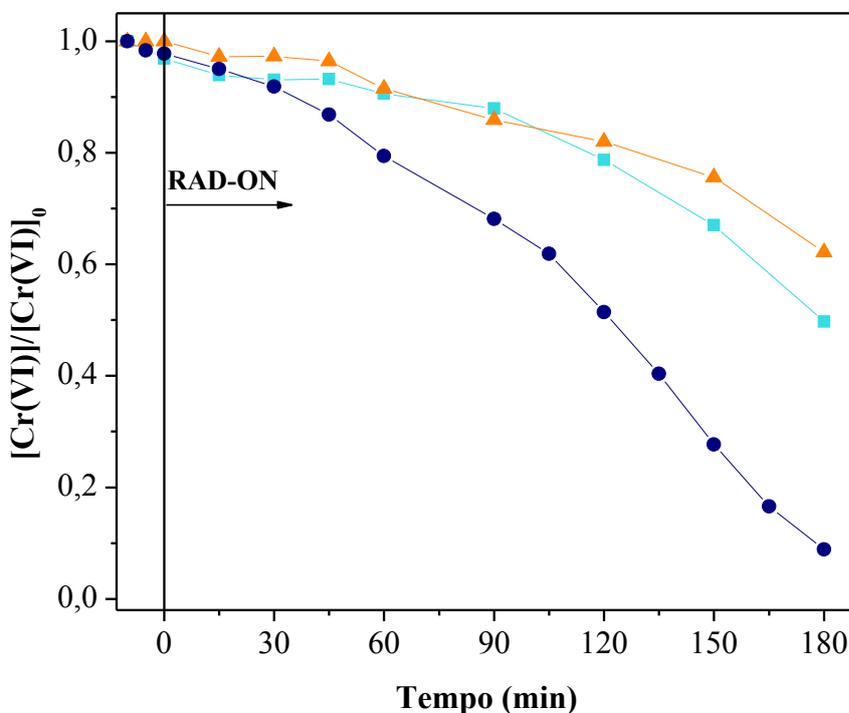


### 7.1.2 Efeito do tipo de catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema ácido cítrico/UVA

Para avaliar o efeito do tipo do catalisador na redução de Cr(VI) e sabendo que o sistema catalisador/agente sacrificante/UVA foi mais eficiente, foram testados três tipos de catalisadores:  $\text{TiO}_2$ -P25, nanofolhas de titânio (TNS) e nanofolhas de titânio com pozzolana (TNS-PZ).

A Figura 13 apresenta a redução de Cr(VI) utilizando estes diferentes materiais; as reações foram realizadas com a concentração inicial de 0,2 mM de Cr(VI), carga de catalisador de 15 mg L<sup>-1</sup>, ácido cítrico como agente sacrificante na razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0$  de 1:3, pH = 3,0 e T = 25 °C.

Figura 13 - Redução de Cr(VI) utilizando diferentes fotocatalisadores.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:3$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ C}$ ; radiação UVA. Catalisadores: ( $\blacktriangle$ )  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , ( $\blacksquare$ ) TNS e ( $\bullet$ ) TNS-PZ.



De acordo com a Figura 13 observou-se que as experiências utilizando TNS e  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  como catalisadores reduziram somente cerca de 30 e 20%, respectivamente o Cr(VI) presente na solução em 150 min de reação, enquanto que, com a utilização da TNS-PZ, houve redução quase completa da concentração inicial de Cr(VI) a partir deste tempo de reação.

As reações com os diferentes tipos de catalisadores foram ajustadas como reações de pseudo-primeira ordem. Com isso, pôde-se verificar que houve um aumento de aproximadamente dez vezes da constante cinética da reação de redução fotocatalítica comparando os materiais TNS-PZ ( $k = 11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) e  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  ( $k = 1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), como mostra a Tabela 9.

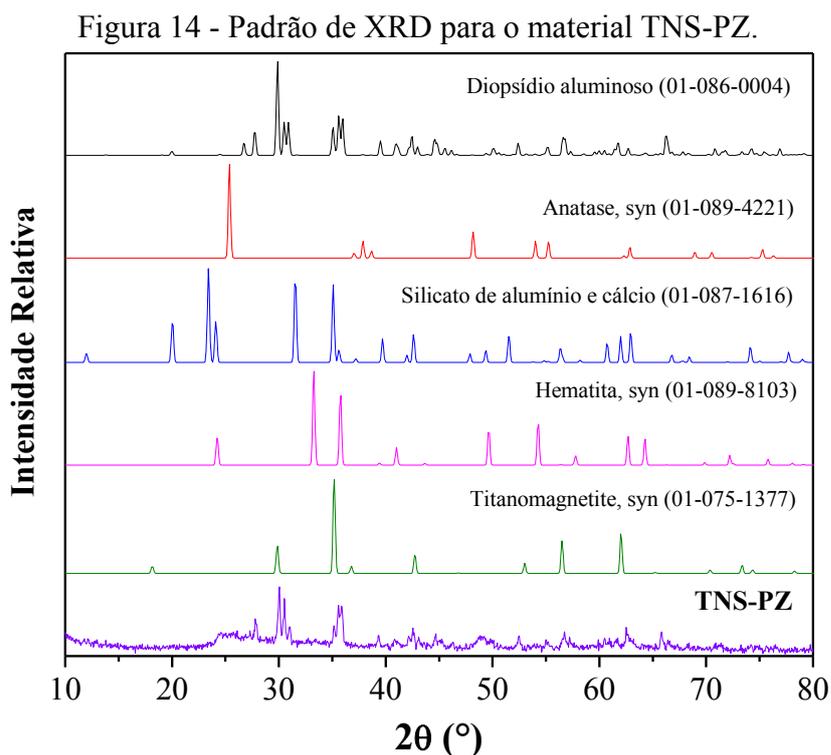
Outro parâmetro importante na fotocatalise é a eficiência fotônica ( $\xi$ ), definida como o número de moléculas de reagente transformado, dividido pelo número de fótons incidentes no reator ( $6,68 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), podendo ser calculada pela a Eq. (21) (MILLS; LE HUNTE, 1997).

$$\xi = \frac{\text{Velocidade de reação}}{\text{Intensidade luminosa incidente}} \quad (21)$$

Conforme a Eq. (21), a eficiência fotônica do sistema TNS-PZ/ácido cítrico/UVA ( $\xi = 3,1\%$ ) foi aproximadamente dez vezes maior quando comparada ao sistema TNS/ácido cítrico/UVA ( $\xi = 0,3\%$ ).

Este aumento na atividade fotocatalítica pode ser atribuído principalmente à presença de óxidos metálicos na estrutura da pozzolana, principalmente óxidos de silício, de alumínio e de ferro, pois a presença destes materiais pode diminuir a recombinação dos pares elétron-lacuna (LIU *et al.*, 2015).

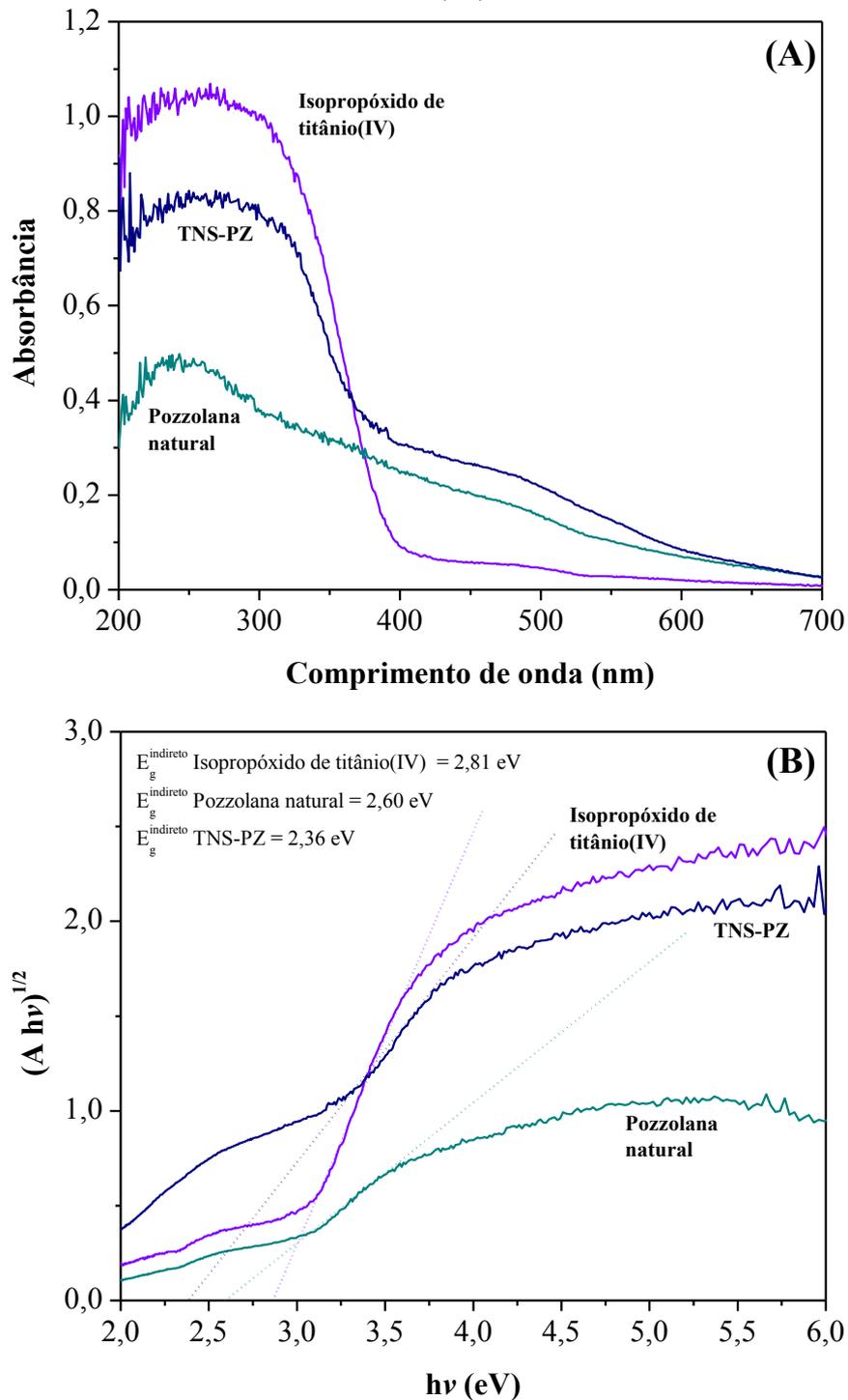
De fato, a análise de XRD (Figura 14) para a TNS-PZ apresentou maior contribuição da fase do dióxido/dióxido de alumínio, cerca de 88,7%. A menor contribuição nos perfis XRD do TNS-PZ corresponde ao  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , composto de uma estrutura hexagonal de óxidos de titânio (anatase, rutilo) e óxidos titânio e ferro (hematita e titanomagnetita) (NOVACK *et al.*, 2020).



As fases cristalinas que correspondem à anatase, forma natural de  $\text{TiO}_2$ , também foi observada na TNS-PZ, assim como o titanomagnetita e o silicato de alumínio e cálcio. Desta forma, a grande quantidade de óxidos metálicos presentes na estrutura da amostra pode ser um indicador da melhoria na atividade fotocatalítica do material.

A melhor eficiência da TNS-PZ, frente aos outros catalisadores testados, pode estar também relacionada com o melhor aproveitamento da radiação. Para avaliar este parâmetro foram realizadas análises de espectroscopia de refletância difusa dos diferentes materiais: o isopropóxido de titânio(IV), a pozzolana, e a TNS-PZ, bem como a estimativa do *band gap* indireto de cada um deles, como mostra a Figura 15.

Figura 15 - (A) Reflexão difusa dos espectros de absorção de UV-Vis (DRUV) de pozzolana natural (—), TNS-PZ (—) e isopropóxido de titânio(IV) (—). (B) Determinação indireta do *band gap* (—) pozzolana natural, (—) TNS-PZ, (—) isopropóxido de titânio(IV).



De acordo com a Figura 15, pode-se observar que o espectro para o material TNS-PZ apresenta maior absorção na região do visível, em torno de 400 nm, em comparação com o isopropóxido de titânio(IV) e com a pozzolana natural, uma vez que e a fonte de radiação do

sistema emite até 440 nm (Figura A-1 do ANEXO A). Desta forma, a estrutura eletrônica das nanofolhas de titânio foi melhorada, ampliando seu alcance efetivo desde a faixa ultravioleta até a luz visível. A melhor eficiência das TNS-PZ podem ser atribuídas ao valor indireto de *band gap* através da Figura 15 B ( $E_g^{\text{indireto}}_{\text{TNS-PZ}} = 2,36 \text{ eV}$ ), já  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  não demonstrou resultados satisfatórios sob a radiação utilizada no sistema, apresentando um valor indireto de *gap band* indireto de 3,10 eV (GUAYAQUIL-SOSA *et al.*, 2017), o qual é superior ao do material híbrido sintetizado. É importante notar que a concentração de  $\text{Cr}_{\text{total}}$  permaneceu constante (dados não mostrados) em todas as experiências, indicando que não há adsorção de Cr(III) na superfície do catalisador.

Através da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi possível observar diferenças entre o material híbrido e seu precursor, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Principais bandas vibratórias (FTIR) para a pozzolona natural e TNS-PZ.

Banda (FTIR) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
<b>Pozzolana natural</b>	
3433	Estiramento e flexão do grupo funcional OH
2923, 2977	Vibração de $-\text{CH}_2$
1634	Grupos hidroxil assimétricos
1381	Faixa de flexão H-O-H
1033	Vibração de estiramento de Si-O-Si
453	Estiramento de grupos funcionais de Si-O-Al
<b>TNS-PZ</b>	
3331	Alongamento O-H
2315, 2322	Estiramento assimétrico C-H
1638	Estiramento assimétrico de carboxilato
1058	Vibração de estiramento de Si-O-Si
958	Vibração de Si-O-Ti
555	Estiramento de grupos funcionais Si-O-Al

Fonte: Huang *et al.* (2017); Wamba *et al.* (2017); Zeidler e Brown (1957).

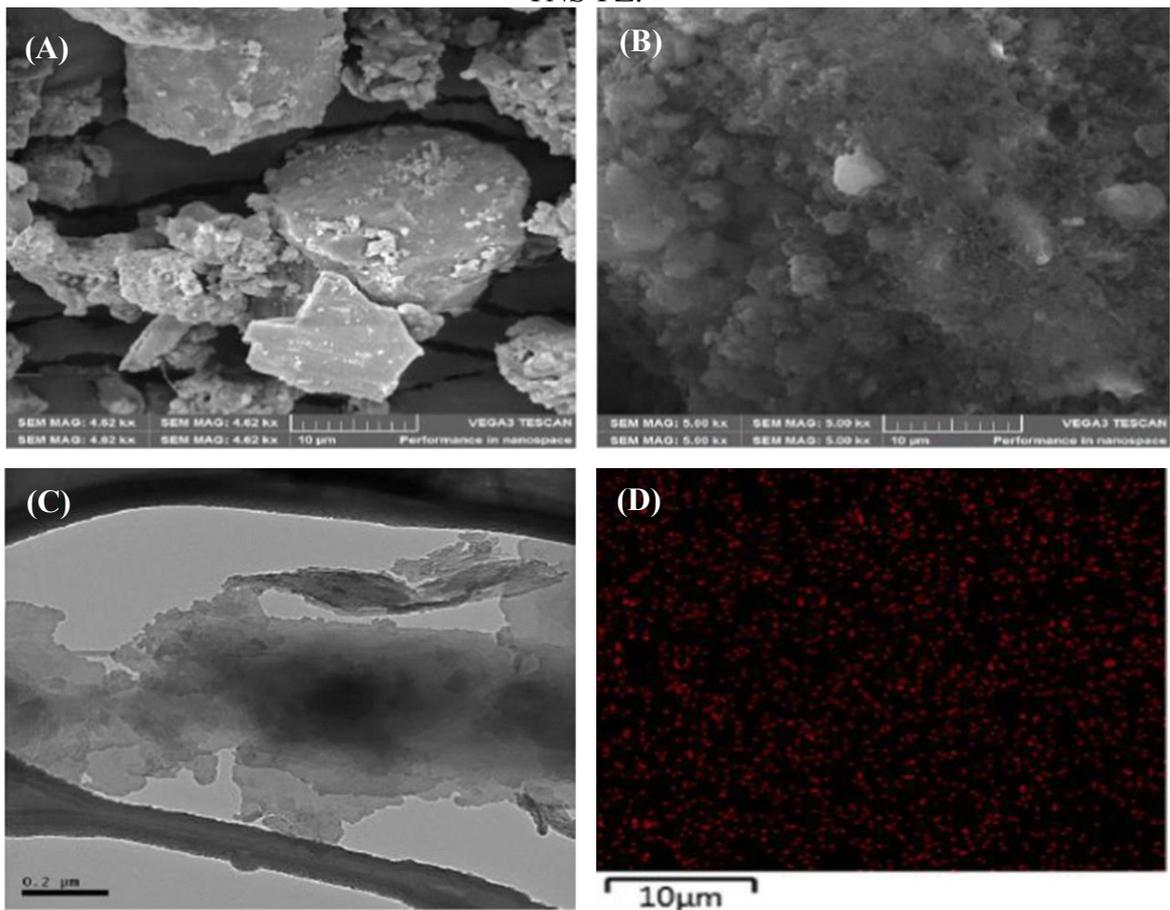
O material TNS-PZ apresentou mais bandas vibratórias do que a pozzolana natural principalmente na região entre 1826-2531  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, foi observada na TNS-PZ uma nova banda em 958  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída pela vibração Si-O-Ti (HUANG *et al.*, 2017; ZEITLER; BROWN, 1957).

As bandas intensas localizadas em 3433 e 3331  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao alongamento do grupo OH e à vibração da hidroxila na superfície externa da pozzolana e da TNS-PZ (HUANG *et al.*, 2017; WAMBA *et al.*, 2017; ZEITER; BROWN, 1957).

Comparando ambos espectros, pode-se verificar que as bandas 2923 e 2977  $\text{cm}^{-1}$  são observadas apenas no material precursor, o que corresponde à vibração de difusão de  $-\text{CH}_2$  (WAMBA *et al.*, 2017). As bandas amplas localizadas em torno de 1013 e 1058  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações de estiramento Si-O-Si na pozzolana e na TNS-PZ, respectivamente.

As morfologias da pozzolana natural e da TNS-PZ foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) como mostrado na Figura 16.

Figura 16 - (A) Imagem da análise de SEM da pozzolana natural. (B) Microscopia SEM da TNS-PZ. (C) Imagem da análise de TEM da TNS-PZ. (D) Imagem da análise de EDS da TNS-PZ.



Fonte: Novack *et al.* (2020).

Ao comparar as imagens de SEM na Figura 16 A e B, pode-se observar que houve uma diferença entre a morfologia da superfície da pozzolana natural (Figura 16 A) e da TNS-

PZ (Figura 16 B). A estrutura da pozzolana natural é composta por tamanhos de partículas irregulares, superfície regular, lisa e sem porosidade, o que implica em uma área superficial baixa  $13,24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabela 8).

As imagens de SEM do material modificado (TNS-PZ) consistem em um grande número de formas irregulares que podem levar a um aumento significativo da porosidade. Esta alteração pode estar relacionada com a reação entre a pozzolana natural e o isopropóxido de titânio(IV) (Si-O-Ti e Al-O-Ti) durante o processo de hibridação e também pelo acúmulo de nanopartículas de titânio sobre a superfície da TNS-PZ. De acordo com a análise de TEM (Figura 16 C), a morfologia da TNS-PZ apresentou estruturas aglomeradas, como nanoplaquetas e nanofolhas.

A análise de dispersão de raio-X (EDS) também foi usada para auxiliar na análise da composição da TNS-PZ, confirmando que a pozzolana natural estava coberta por partículas de titânio. Já a Figura 16 D mostra a presença do titânio bem distribuído na superfície da pozzolana, ficando de acordo com a estrutura e a composição da TNS-PZ mostrado pela Figura 16 B.

Além disso, a amostra de TNS-PZ exibiu uma área superficial elevada de  $271,70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  enquanto que seu precursor, a pozzolana natural, apresenta uma área superficial muito baixa, sendo menor ainda do que a do  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 - Características dos fotocatalisadores  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , pozzolana natural e TNS-PZ.

Catalisador	Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Área superficial BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Referência
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	25,00	50,00	Singh, Muneer e Bahnemann (2004)
Pozzolana natural	13,80	13,24	Celik <i>et al.</i> (2014)
TNS-PZ	< 53,00	271,70	

O aumento da área superficial também contribui para o aumento da eficiência do fotocatalisador na redução de Cr(VI) para Cr(III). Além disso, a estrutura de mesoporos aumenta o contato do sólido com o líquido, facilitando a difusão dos íons de Cr(VI) na superfície do catalisador (LI *et al.*, 2012).

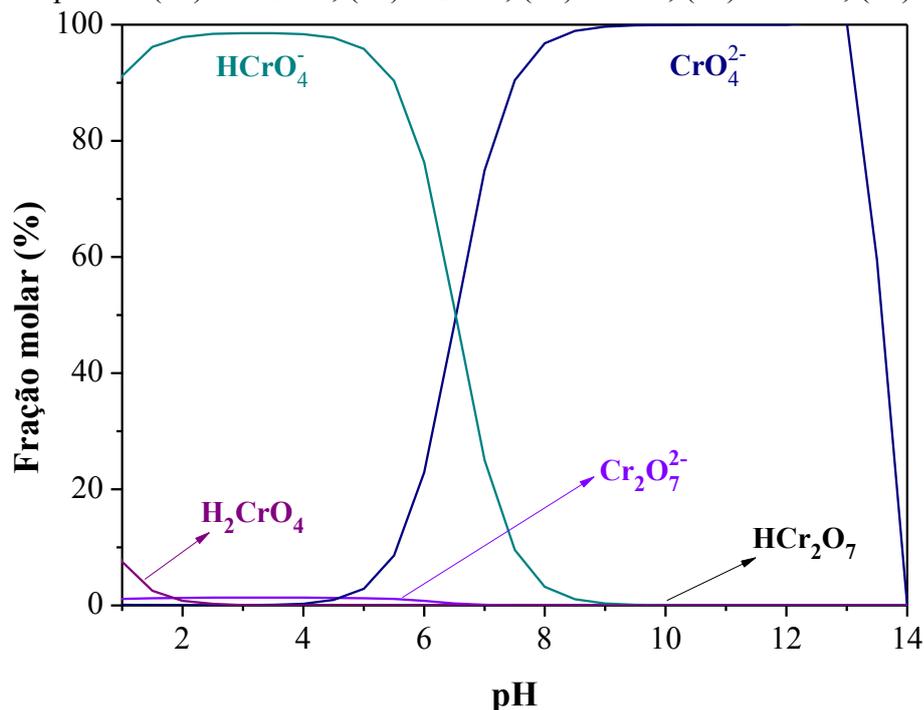
Os resultados obtidos nestes ensaios indicaram a TNS-PZ como o melhor fotocatalisador testado para a redução de Cr(VI); sendo assim, este material foi selecionado para ser investigado na redução do Cr(VI).

### 7.1.3 Efeito do pH na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema TNS-PZ/ácido cítrico/UVA

De acordo com a concentração de Cr(VI) e a faixa de pH utilizada, o cromo hexavalente pode existir em várias formas iônicas ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ), que requerem um número diferente de elétrons e prótons para alcançar a redução completa para a forma trivalente.

A Figura 17 apresenta a distribuição de espécies de Cr(VI) em função do pH da solução, para concentração inicial de 0,2 mM, sendo possível observar que a espécie predominante para valores de pH entre 3,0 e 6,0 é  $\text{HCrO}_4^-$ .

Figura 17 - Diagrama de especiação de cromo hexavalente para a concentração inicial de 0,2 mM. Espécies: (—)  $\text{HCr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (—)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (—)  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; (—)  $\text{HCrO}_4^-$ ; (—)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

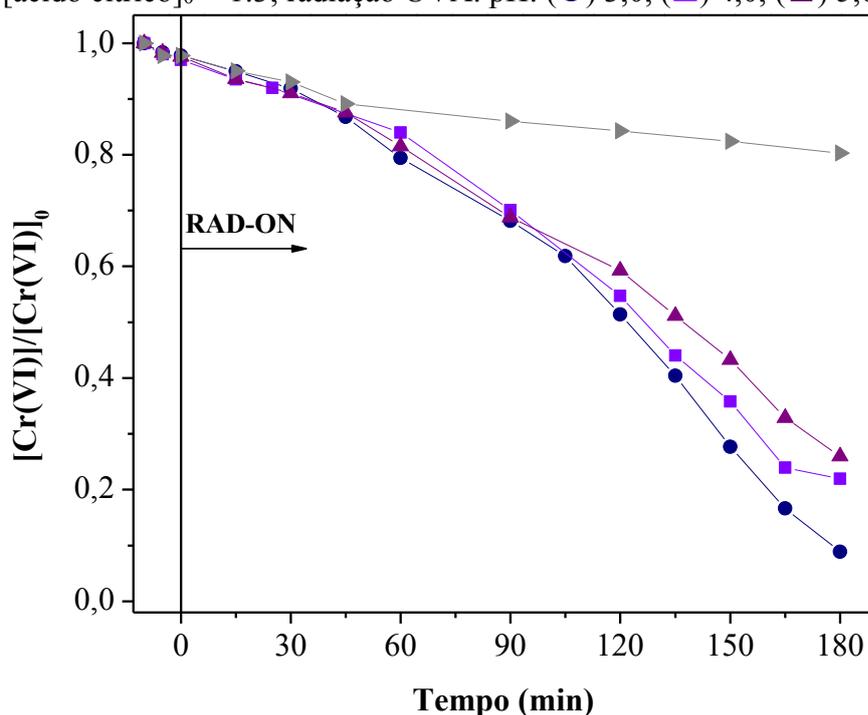


Na reação indicada pela Eq. (22), esta espécie requer três mols de elétrons e sete mols de prótons para se reduzir a um mol de cromo trivalente.



O efeito do pH na reação de redução fotocatalítica foi avaliado na faixa de 3,0 a 6,0, concentração inicial de Cr(VI) de 0,2 mM, ácido cítrico como agente sacrificante na razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0$  de 1:3, carga de TNS-PZ de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18 - Influência do pH na redução fotocatalítica do Cr(VI).  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$  no sistema TNS-PZ/UVA/ácido cítrico e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Carga de catalisador =  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:3$ ; radiação UVA. pH: (●) 3,0, (■) 4,0, (▲) 5,0 e (►) 6,0.



Como é possível observar na Figura 18, utilizando pH igual a 3,0, a redução total de Cr(VI) foi obtida em 180 min, enquanto a pH 6,0 a redução de Cr(VI) não foi totalmente alcançada durante o tempo de reação estudado. Da mesma forma, um aumento de aproximadamente dez vezes na eficiência fotônica também foi obtido para valores de pH mais baixos ( $\xi = 3,1\%$  em pH = 3,0) quando comparados com os observados para valores maiores de pH ( $\xi = 0,3\%$  em pH = 6,0).

A constante cinética da reação em pH mais baixo ( $k = 11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  em pH = 3,0) se mostrou cerca de oito vezes maior quando comparada a reação em pH mais alto ( $k = 1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  em pH = 6,0), como mostra a Tabela 9. Além disso, no sistema de pH 3,0 a redução completa foi alcançada em 180 min. Enquanto as reações em pH 4,0 e 5,0 o Cr(VI) reduziram cerca de 75% ao longo do mesmo tempo e a reação em pH 6,0 menos de 20% do Cr(VI) foi reduzido.

Deve-se levar em consideração que os potenciais da BC e da BV são dependentes do pH, ou seja, um aumento do pH na solução produz uma mudança dos potenciais. No caso do par Cr(VI)/Cr(III), o potencial de redução se torna mais negativo a medida que o pH aumenta, o que indica que a fotorredução deste metal é favorecida a pH mais baixos (CHEN; RAY, 2001).

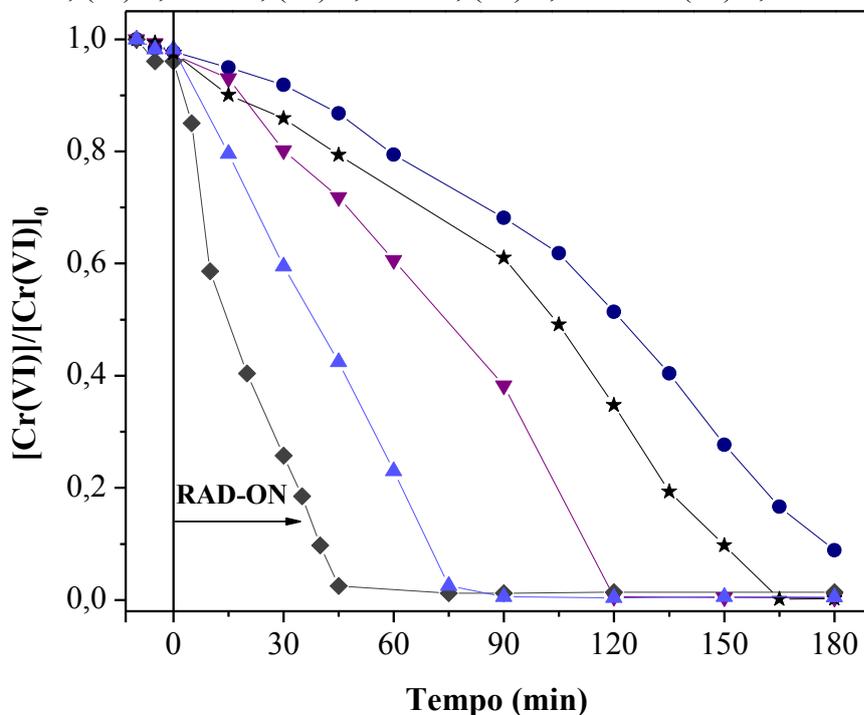
Comportamento similar foi reportado por outros autores como, por exemplo, Ku e Jung (2001) e Marinho *et al.* (2017a) que obtiveram fotorredução máxima em pH = 3,0 enquanto Meichtry *et al.* (2011) atingiram a melhor eficiência em pH = 2,0.

Além disso, com valores de pH ácidos, a superfície do catalisador torna-se protonada (ABDEL MONIEM *et al.*, 2015), desta forma, as espécies aniônicas de  $\text{HCrO}_4^-$  são atraídas mais facilmente para a superfície do catalisador, melhorando a difusão das espécies e, conseqüentemente, a eficiência da reação.

#### **7.1.4 Efeito da concentração inicial de Cr(VI) na redução fotocatalítica pelo sistema TNS-PZ/ácido cítrico/UVA**

O efeito da concentração inicial de Cr(VI) na reação de redução fotocatalítica foi avaliado na faixa de 0,02 a 0,20 mM, a pH 3,0 e  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando razão molar de 1:3 de  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Influência da concentração inicial de Cr(VI) na redução fotocatalítica no sistema TNS-PZ/UVA/ácido cítrico em pH 3,0 e T = 25 °C. Carga de catalisador = 15 mg L<sup>-1</sup>; razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido cítrico]<sub>0</sub> = 1:3; radiação UVA. [Cr(VI)]<sub>0</sub>: (●) 0,20 mM, (★) 0,15 mM, (▼) 0,10 mM, (▲) 0,04 mM e (◆) 0,02 mM.



O efeito da concentração inicial de Cr(VI) na fotorredução foi avaliado variando a concentração correspondente de 0,02 a 0,20 mM a pH 3,0 e 25 °C, e a razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido cítrico]<sub>0</sub> igual a 1:3. Como representado na Figura 19, a eficiência da redução de Cr(VI) diminui gradualmente enquanto corresponde ao aumento da respectiva concentração inicial. Para as concentrações mais baixas estudadas (0,02 mM), foi alcançada uma redução total de Cr(VI) após um tempo de reação de 45 min. No entanto, para a concentração inicial de Cr(VI) igual a 0,20 mM, aproximadamente 95% de redução foi alcançada em 180 min.

Quando houve aumento de dez vezes da concentração inicial de Cr(VI) de 0,02 a 0,20 mM, a Tabela 9 mostra que a taxa de reação diminuiu aproximadamente cinco vezes ( $k = 52 \times 10^{-3}$  e  $k = 11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), respectivamente.

Esse comportamento foi registrado em outros estudos sobre o TiO<sub>2</sub>-P25 em suspensão Ku e Jung (2001) e verificado por Marinho *et al.* (2017b) que ao triplicar concentração inicial de Cr(VI) a taxa de reação diminuiu cerca de treze vezes. O efeito negativo de concentrações mais altas de Cr(VI) pode ser atribuído à saturação da superfície do catalisador pelas espécies de Cr(VI), impedindo assim a ligação das espécies de ácido cítrico, já que efeitos semelhantes foram relatados anteriormente por Chakrabarti *et al.* (2009) e Valari *et al.* (2015).

Além disso, a competição entre as espécies de Cr(VI) e de ácido cítrico pode ocorrer pelos locais de ligação na superfície do catalisador, gerando um efeito de bloqueio, no qual o Cr(VI) é capaz de impedir a entrada de luz na superfície do catalisador, desta forma a reação fotocatalítica perde eficiência na redução do Cr(VI).

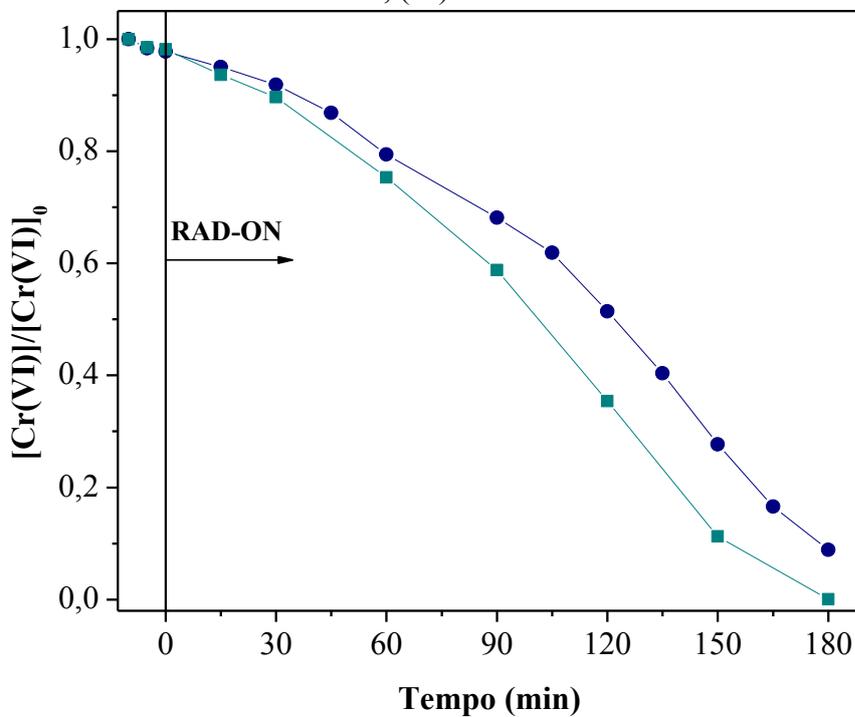
#### **7.1.5 Efeito do tipo de agente sacrificante na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema TNS-PZ/UVA**

Durante a reação de redução de Cr(VI), ocorre a formação de radicais ( $\text{HCOO}^{\bullet}$ ) a partir dos ácidos orgânicos. Estes radicais têm capacidade de reduzir indiretamente a espécie metálica na superfície do catalisador, formando um complexo e intensificando a fotocatalise heterogênea. Porém, não são apenas as formações destes complexos na superfície do catalisador que influenciam a redução Cr(VI), pois para que ocorra a redução do metal deve ocorrer uma transferência de carga do complexo para a superfície (MARINHO *et al.*, 2017a).

Portanto, outras propriedades associadas à transferência de elétrons intramoleculares, como por exemplo, o orbital ocupado de mais alta energia ( $E_{\text{HOMO}}$ ) e potencial de ionização adiabática, são utilizados para estudar a dependência da redução Cr(VI) sobre a estrutura química dos ácidos orgânicos.

Para avaliar o efeito do tipo de agente sacrificante na redução fotocatalítica de Cr(VI) (0,2 mM), os ácidos cítrico e tartárico ambos na razão molar de  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{agente sacrificante}]_0 = 1:3$ , foram comparados nas condições de  $\text{pH} = 3,0$  e  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 20).

Figura 20 - Influência do tipo agente sacrificante na redução fotocatalítica no sistema TNS-PZ/UVA/ácido cítrico em pH 3,0 e  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Carga de catalisador =  $15\text{ mg L}^{-1}$ ; razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{agente sacrificante}]_0 = 1:3$ ; radiação UVA. Agentes sacrificantes: (●) ácido cítrico, (■) ácido tartárico.



De acordo com a Figura 20, o sistema utilizando TNS-PZ/ácido tartárico/UVA mostrou melhor desempenho na redução fotocatalítica de Cr(VI), apesar das constantes cinéticas possuírem valores similares ( $k = 11 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ ), como mostra a Tabela 9.

O fato do ácido tartárico apresentar melhor desempenho pode estar associado a maior energia de  $E_{\text{HOMO}}$  ou o menor potencial de ionização do ácido orgânico, fatores que são favoráveis à transferência de elétrons no complexo ácido orgânico- $\text{TiO}_2$  (WANG *et al.*, 2010b).

O ácido tartárico possui o maior valor de  $E_{\text{HOMO}}$  frente ao ácido cítrico (-0,2368, -0,2441 a.u., respectivamente); isto faz com que a força motriz da transferência de elétrons seja aumentada devido à maior diferença de energia entre o complexo e a superfície do catalisador (WANG *et al.*, 2010b).

Além disso, o ácido tartárico apresenta o menor valor de potencial de ionização (0,324 a.u.) quando comparado ao ácido cítrico (0,3318 a.u.) (WANG *et al.*, 2010b), ou seja, o elétron mais externo consegue ser removido mais facilmente, facilitando a transferência de carga do complexo para a superfície.

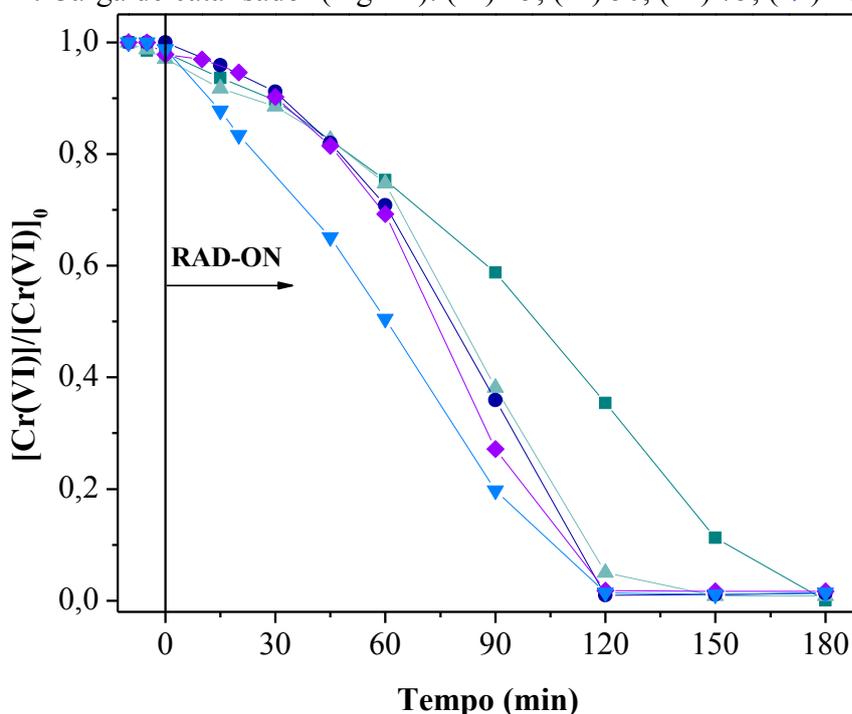
Tabela 9 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para redução de Cr(VI) juntamente com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S_r^2$ ).

Experimento	[Cr(VI)] <sub>0</sub> (mM)	Carga de catalisador (mg L <sup>-1</sup> )	Razão molar [Cr(VI)] <sub>0</sub> /[agente sacrificante] <sub>0</sub>	pH	$k \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$S_r^2 \times 10^3$ (mmol) <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub> -P25	0,20	15	1:3	3,0	1,1 ± 0,1	0,987	0,01
TNS	0,20	15	1:3	3,0	2,0 ± 0,2	0,983	0,17
TNS-PZ	0,20	15	1:3	3,0	11 ± 2	0,921	0,05
Efeito do pH							
pH 3,0	0,20	15	1:3	3,0	11 ± 2	0,921	0,05
pH 4,0	0,20	15	1:3	4,0	4,9 ± 0,9	0,933	5,54
pH 5,0	0,20	15	1:3	5,0	4,5 ± 0,4	0,981	1,21
pH 6,0	0,20	15	1:3	6,0	1,13 ± 0,07	0,991	0,05
Efeito da concentração inicial de Cr(VI)							
0,02 mM	0,02	15	1:3	3,0	52 ± 8	0,924	0,0001
0,04 mM	0,04	15	1:3	3,0	22 ± 2	0,931	0,003
0,10 mM	0,10	15	1:3	3,0	14 ± 3	0,897	0,01
0,15 mM	0,15	15	1:3	3,0	12 ± 3	0,890	0,02
0,20 mM	0,20	15	1:3	3,0	11 ± 2	0,921	0,005
Efeito do tipo de agente sacrificante							
Ácido cítrico	0,20	15	1:3	3,0	11 ± 2	0,921	0,05
Ácido tartárico	0,20	15	1:3	3,0	11 ± 1	0,991	0,05

### 7.1.6 Efeito da variação da carga de catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema TNS-PZ/ácido tartárico/UVA

A fim de determinar a massa de TNS-PZ ótima para o sistema, avaliou-se o efeito da carga de catalisador (15 a 200 mg L<sup>-1</sup>) na reação de redução fotocatalítica de Cr(VI), razão molar de  $[(\text{Cr(VI)})_0]/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:3$ , pH 3,0 e T = 25 °C.

Figura 21 - Influência da carga de catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema TNS-PZ/ácido tartárico/UVA,  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:3$ ; pH 3,0; T = 25 °C; radiação UVA. Carga de catalisador (mg L<sup>-1</sup>): (■) 15, (●) 50, (▲) 75, (◆) 100 e (▼) 200.



O teste realizado com a menor carga de TNS-PZ (15 mg L<sup>-1</sup>) alcançou a redução total de Cr(VI) após 180 min de reação, enquanto que as demais experiências com quantidades maiores de TNS-PZ (50 a 200 mg L<sup>-1</sup>) atingiram completa redução em aproximadamente 120 min.

De acordo com os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 10, a reação de 200 mg L<sup>-1</sup> de TNS-PZ foi aproximadamente 2,6 vezes mais rápida do que a de 15 mg L<sup>-1</sup>, a eficiência fotônica ( $\xi$ ) também aumentou mais de duas vezes quando comparado ambas as cargas de catalisador, ( $k = 29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ;  $\xi = 8,0\%$  e  $k = 11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ;  $\xi = 2,9\%$ , respectivamente), conforme a mostra a Tabela 10.

Tabela 10 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para redução de 0,2 mM de Cr(VI), com diferentes cargas de TNS-PZ razão molar de  $[(\text{Cr(VI)})_0]/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:3$ , pH 3,0 e  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , juntamente com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ).

TNS-PZ (mg L <sup>-1</sup> )	Parâmetros cinéticos				
	$k \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$r_0 \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	$\xi$ (%)	$S^2_r$ (mmol) <sup>2</sup>
15	11 ± 1	0,991	1,9 ± 0,5	2,9	0,05
50	24 ± 5	0,888	4,3 ± 1	7,6	0,42
75	24 ± 6	0,858	4,8 ± 1	7,6	0,42
100	25 ± 5	0,902	5,0 ± 0,9	7,8	0,35
200	29 ± 6	0,911	5,7 ± 0,7	8,0	0,20

Além disso, a reatividade fotocatalítica, parâmetro que correlaciona o desempenho do catalisador em combinação com o *design* do reator, também foi aproximadamente 2,6 vezes maior ao comparar essas duas massas de TNS-PZ, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11 - Comparação da reatividade fotocatalítica para diferentes cargas de TNS-PZ.

TNS-PZ (mg L <sup>-1</sup> )	Reatividade fotocatalítica (mmol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
15	0,09
100	0,20
200	0,24

A quantidade de massa ideal de catalisador deve ser determinada para que se evite o uso excessivo de material e garantir a eficiência total da absorção de fótons. Portanto, verifica-se que com o aumento da quantidade de catalisador a eficiência da reação também aumenta, até que ocorra o equilíbrio, no qual a adição de catalisador não afetaria mais a reação de redução de Cr(VI).

Resultado semelhante obtiveram Fotiou *et al.* (2015) que estudaram a degradação e mineralização de toxinas cianobacterianas e compostos desodorizantes da água na presença de P25-TiO<sub>2</sub> sob irradiação com UVA, em concentrações diferentes (50, 100, 200, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup>). Houve um aumento na carga inicial de catalisador de 50 para 200 resulta em um aumento na taxa de degradação dos poluentes, enquanto aumentando de 500 para 1000 mg L<sup>-1</sup> apenas uma leve influência na degradação foi relatada. No geral, uma dependência linear se mantém até o catalisador de 200 mg L<sup>-1</sup> quando a taxa de reação começa a diminuir e se torna independente da concentração do catalisador.

Portanto, a carga de catalisador ideal foi determinada em  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , desta forma, verifica-se que com o aumento da quantidade de catalisador a eficiência da reação também aumenta, até que ocorra o equilíbrio, no qual a adição de catalisador não afetaria mais a reação de redução de Cr(VI). Um aumento futuro poderia até diminuir a eficiência do processo, por dificultar a penetração da luz.

## 7.2 ESTUDO COM MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE CAULIM E POLISSILOXANOS

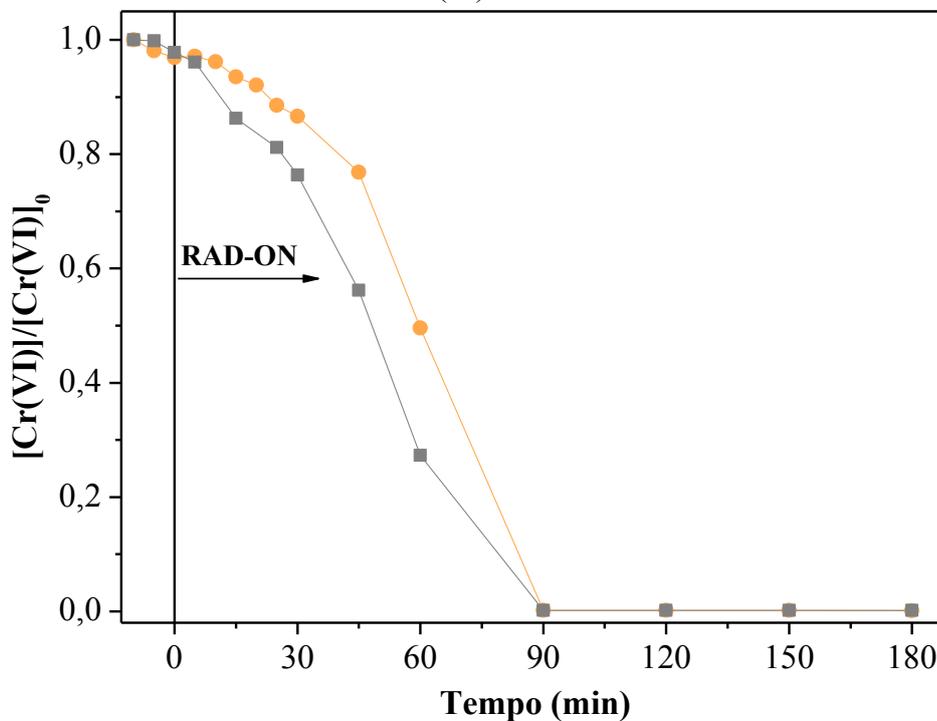
Neste tópico os materiais híbridos à base de caulim com diferentes polissiloxanos foram testados como catalisadores para as reações de fotorredução de Cr(VI) ( $0,2 \text{ mM}$ ) sob radiação UVA e UVA-Vis, utilizando carga de catalisador de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , ácido tartárico como agente sacrificante, pH igual a 3,0 e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 7.2.1 Efeito da concentração de ácido tartárico na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema caulim+APTES/ácido tartárico/UVA

O efeito da concentração de ácido tartárico na fotorredução de Cr(VI) foi avaliado utilizando  $0,2 \text{ mM}$  de Cr(VI), caulim+APTES como catalisador ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH = 3,0 e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foram testadas as razões molares de  $[(\text{Cr(VI)})_0]/[\text{ácido tartárico}]_0$  de 1:3 e 1:6. O aumento da concentração do agente sacrificante, em relação aos testes anteriores, deve-se ao fato da concentração de catalisador ser bem maior, cerca de treze vezes, necessitando assim, de testes com concentrações de agente sacrificante mais elevada.

De acordo com a Figura 22, o aumento da concentração do agente sacrificante provou melhorar a reação. O ácido tartárico atua como sequestrador de radicais hidroxila que são formados durante as reações entre as lacunas e a água. Além disso, esse ácido orgânico também pode ter a função de eliminar as lacunas, diminuindo a recombinação dos pares elétron-lacuna. Adicionalmente, a oxidação do ácido tartárico pode levar à formação do radical  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  que potencializa a taxa de redução de Cr(VI). Desta forma, a reoxidação do Cr(III) pode ser evitada e a fotorredução de Cr(VI) é melhorada.

Figura 22 - Influência da razão molar de ácido tartárico na redução de Cr(VI) no sistema caulim+APTES/ácido tartárico/UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; radiação UVA. Razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = (\bullet)$  1:3 e  $(\blacksquare)$  1:6.



Nestas experiências realizadas com material à base de caulim, observou-se que as reações seguiam um comportamento de pseudo-zero ordem (Tabela 12). A constante cinética e a eficiência fotônica aumentaram quando a razão molar entre a concentração inicial de Cr(VI) e concentração de ácido tartárico aumentou de 1:3 ( $k = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 2,11\%$ ) para 1:6 ( $k = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ,  $\xi = 3,2\%$ ).

Tabela 12 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem para redução de 0,2 mM de Cr(VI) no sistema caulim+APTES (200 mg L<sup>-1</sup>), ácido tartárico, pH = 3,0 e T = 25 °C, juntamente com os respectivos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) e variância residual (S<sup>2</sup><sub>r</sub>) em sistema fotocatalítico com fluxo fotônico de 1,67 × 10<sup>-6</sup> einstein s<sup>-1</sup>.

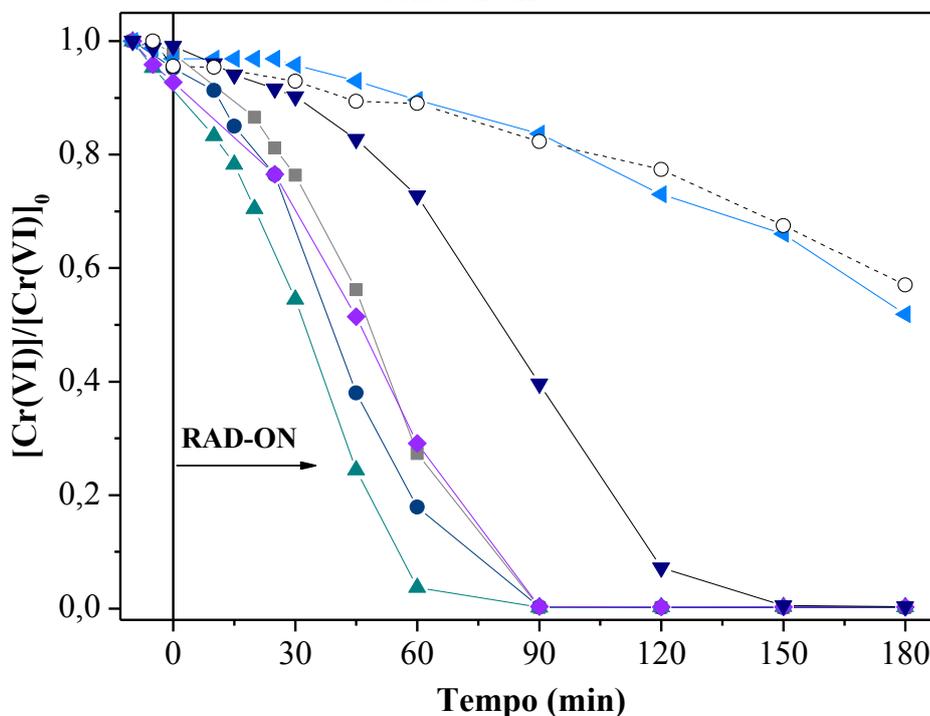
Razão molar [Cr(VI)] <sub>0</sub> /[ácido tartárico] <sub>0</sub>	Parâmetros cinéticos			
	$k \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	ξ (%)	S <sup>2</sup> <sub>r</sub> × 10 <sup>3</sup> (mM) <sup>2</sup>
1:3	1,41 ± 0,04	0,909	2,11	0,17
1:6	2,1 ± 0,2	0,975	3,26	0,11

Esse comportamento foi observado em outros sistemas e até mesmo maiores concentrações de agente sacrificante foram relatadas. Marinho *et al.* (2017b) utilizaram a dosagem ideal de agente sacrificante de 6,9 mM de ácido cítrico para a redução fotocatalítica de 0,02 mM de Cr(VI).

### 7.2.2 Efeito do tipo catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema caulim+polissiloxanos/ácido tartárico/UVA

Para avaliar o efeito do tipo de catalisador na redução do Cr(VI), foram testados materiais híbridos à base de caulim com diferentes organossilicas: metil-polissiloxano (MK), metil-fenil-polissiloxano (H44), tetraetil-orto-silicato (TEOS) e 3-amino-propil-trietoxissilano (APTES) e também o material precursor, caulim puro, como mostra o estudo de Novack *et al.* (2018). A Figura 23 apresenta a redução de 0,2 mM Cr(VI) utilizando estes diferentes materiais (200 mg L<sup>-1</sup>), razão molar [(Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> de 1:6, pH = 3,0 e T = 25 °C, além de comparar o comportamento da TNS-PZ nas mesmas condições.

Figura 23 - Influência de diferentes fotocatalisadores na redução de Cr(VI).  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , radiação UVA. Sistemas: ( $\blacktriangledown$ )TNS-PZ, ( $\blacktriangleleft$ ) caulim puro, ( $\blacksquare$ ) caulim+APTES, ( $\bullet$ ) caulim+TEOS, ( $\blacktriangle$ ) caulim+MK, ( $\blacklozenge$ ) caulim+H44 e ( $\circ$ ) somente ácido tartárico.



Pode-se observar que utilizando o material precursor (caulim puro), o Cr(VI) foi reduzido aproximadamente 50% em 180 min. A presença apenas do ácido tartárico reduziu cerca de 40% do Cr(VI) presente na solução. Já na reação com o catalisador TNS-PZ foi alcançada a redução completa de Cr(VI) em 150 min. Além disso, para os outros catalisadores à base de caulim e organossilicas, a redução foi mais rápida.

Os catalisadores formados por caulim+APTES, caulim+H44 e caulim+TEOS mostraram comportamento semelhante, como mostra a Figura 23 e também as constantes cinéticas de pseudo-zero ordem ( $k = 2,1, 1,9$  e  $2,4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ , respectivamente), apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem para redução de 0,2 mM de Cr(VI), com diferentes catalisadores à base de caulim (200 mg L<sup>-1</sup>), razão molar de [(Cr(VI))<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> de 1:6, pH = 3,0 e T = 25 °C, juntamente com os respectivos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) e variância residual (S<sup>2</sup><sub>r</sub>) em sistema fotocatalítico com fluxo fotônico de 1,67 × 10<sup>-6</sup> einstein s<sup>-1</sup>.

Catalisador	Parâmetros cinéticos				
	$k \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	$k \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$r_0 \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	$S^2_r \times 10^3$ (mM) <sup>2</sup>
Caulim puro	0,43 ± 0,04	-	0,960	-	0,02
Caulim+APTES	2,1 ± 0,2	-	0,975	-	0,11
Caulim+TEOS	2,4 ± 0,3	-	0,962	-	0,19
Caulim+H44	1,9 ± 0,2	-	0,974	-	0,08
Caulim+MK	2,9 ± 0,2	-	0,991	-	0,03
TNS-PZ*	-	27 ± 5	0,901	4,8 ± 0,9	0,17

\*Reação de pseudo-primeira ordem. S<sup>2</sup><sub>r</sub> (mmol)<sup>2</sup>

Já o material caulim+MK apresentou maior constante cinética e maior eficiência fotônica ( $k = 2,9 \times 10^{-3}$  mM min<sup>-1</sup>;  $\xi = 4,37\%$ ), além de reduzir praticamente todo o Cr(VI) em aproximadamente 60 min. O material híbrido caulim+MK teve sua reatividade fotocatalítica aumentada em 6 vezes quando comparado ao caulim puro, conforme a Tabela 14.

Tabela 14 - Reatividade fotocatalítica (mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) e eficiência fotônica ( $\xi$ ) para os diferentes materiais à base de caulim.

Catalisador	Reatividade fotocatalítica (mmol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\xi$ (%)
Caulim puro	0,02	0,64
Caulim+APTES	0,09	3,26
Caulim+TEOS	0,10	3,36
Caulim+H44	0,08	2,89
Caulim+MK	0,12	4,37

Verificou-se também que as reatividades fotocatalíticas para os materiais caulim+APTES, caulim+TEOS e caulim+H44 foram semelhantes. Outro parâmetro que pode influenciar a atividade fotocatalítica destes materiais é a atração eletrostática da superfície do catalisador com o Cr(VI). De acordo com Dos Reis *et al.* (2018), as superfícies dos materiais encontram-se carregadas positivamente facilitando a atração eletrostática com a espécie do poluente em solução (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>), a qual possui carga negativa na faixa de pH testada (pH = 3) (KU e JUNG, 2001).

A espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis foi realizada em um trabalho prévio (DOS REIS *et al.*, 2018), para verificar o alcance da absorção de radiação UVA e UV-Vis dos materiais híbridos em comparação com o precursor e respectivos derivados de sílica (MK, H44,

APTES e TEOS). Verificou-se que estas materias sintetizados podem ser utilizados para a fotocatalise sob radiação UVA e até mesmo UV-Vis.

As áreas superficiais ( $S_{BET}$ ) do precursor e dos materiais híbridos são apresentadas na Tabela 15. Pode-se observar que o caulim puro exibiu a área superficial mais baixa ( $S_{BET} = 21,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e conseqüentemente menor eficiência na redução do Cr(VI) (Figura 23). Os materiais híbridos apresentaram valores de  $S_{BET}$  muito maior quando comparado ao precursor.

Tabela 15 - Área superficial BET dos catalisadores a base de caulim.

Catalisador	Área superficial ( $S_{BET}$ ) ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
Caulim puro	21,8
Caulim+APTES	250,0
Caulim+TEOS	100,0
Caulim+H44	320,0
Caulim+MK	240,0

Fonte: Dos Reis *et al.* (2018).

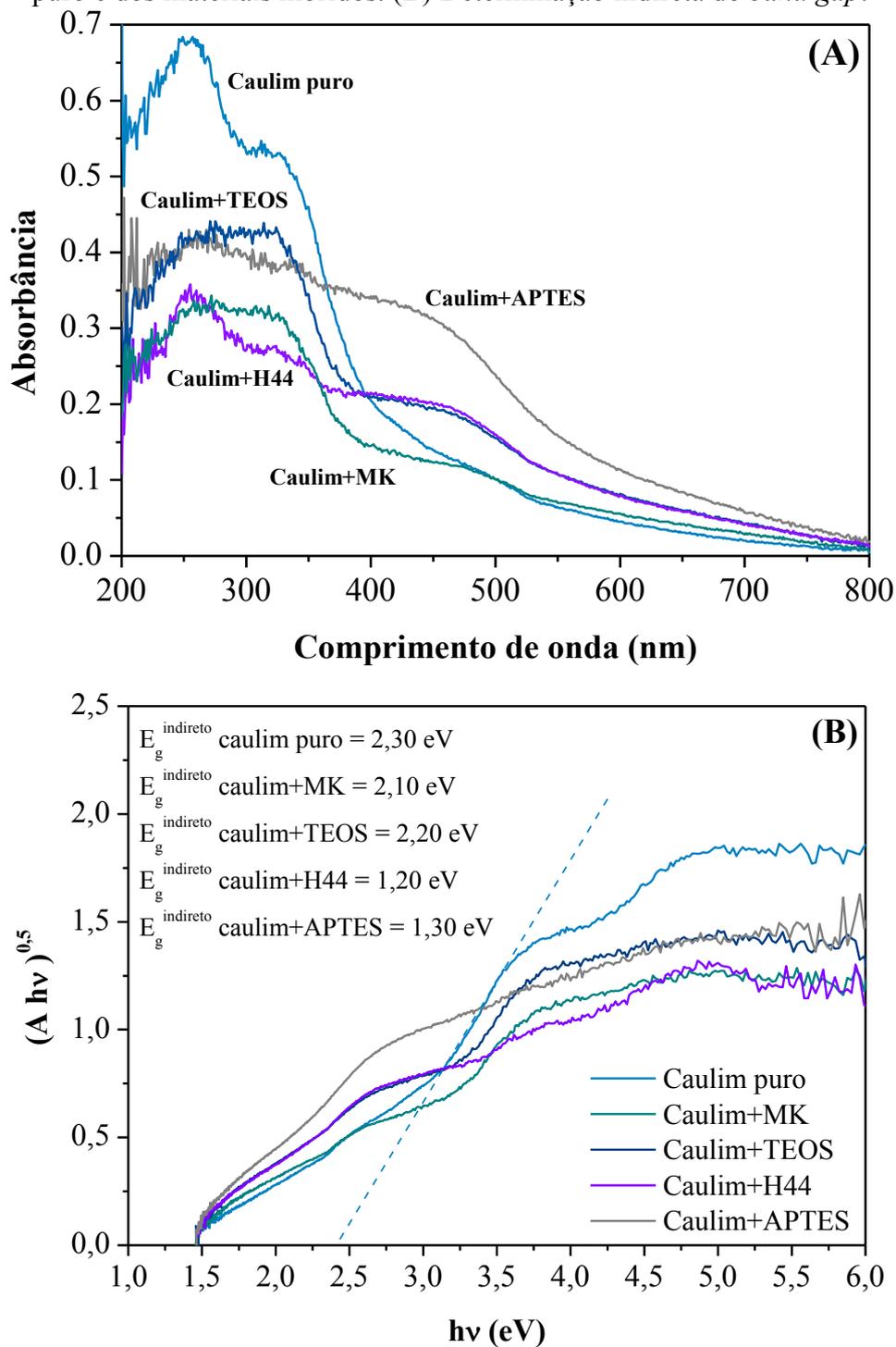
Para as amostras de caulim+MK ( $S_{BET} = 240,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), a área superficial aumentou mais de 10 vezes em comparação com o caulim puro. Como pode ser observado na Figura 23, o aumento da área superficial dos materiais conferiu maior eficiência na reação de redução do Cr(VI). Apesar do caulim+H44 apresentar maior área superficial ( $S_{BET} = 320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), não apresentou melhor constante cinética de reação, indicando que não é apenas este fator, mas sim um conjunto de outros fatores que podem influenciar diretamente na reação de redução fotocatalítica do Cr(VI).

### 7.2.3 Efeito do tipo catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) nos sistemas caulim+polissiloxanos/ácido tartárico/UVA-Vis e TiO<sub>2</sub>-P25/ácido tartárico/UVA-Vis

A espectroscopia de refletância difusa UV-Vis (DRUV) foi utilizada para verificar a faixa de absorção de radiação UV-Vis dos materiais híbridos de caulim com os respectivos derivados de sílica (MK, H44, APTES e TEOS) em comparação com o precursor. De acordo com as análises de DRUV apresentadas por Dos Reis *et al.* (2018), os materiais híbridos apresentaram possível alcance da absorção de radiação na faixa do UV-Vis (Figura 24 A). Desta forma, estes materiais foram testados na redução fotocatalítica de 0,2 mM Cr(VI), na presença de ácido tartárico como agente sacrificante, em soluções aquosas sob luz UVA-Vis.

Também foi determinado de forma indireta a energia de *band gap* extrapolando a parte linear da curva  $(A h\nu)^{0,5}$  por  $h\nu$  (função Kubelka-Munk), conforme apresentado na Figura 24 B. A melhoria das propriedades ópticas observadas nos materiais híbridos é provavelmente devida à formação de ligações Si-O-Si na superfície do catalisador (DOS REIS *et al.*, 2018). A principal mudança que pôde ser observada na Figura 24 A é a banda de absorção adicional localizada em comprimentos de onda mais longos (~ 500 nm) para os materiais híbridos. Essas novas bandas apresentadas por esses materiais nessa região indicam uma interação relevante entre o caulim e seu derivado de sílica (DOS REIS *et al.*, 2018).

Figura 24 - (A) Reflexão difusa dos espectros de absorção de UV-Vis (DRUV) do caulim puro e dos materiais híbridos. (B) Determinação indireta do *band gap*.

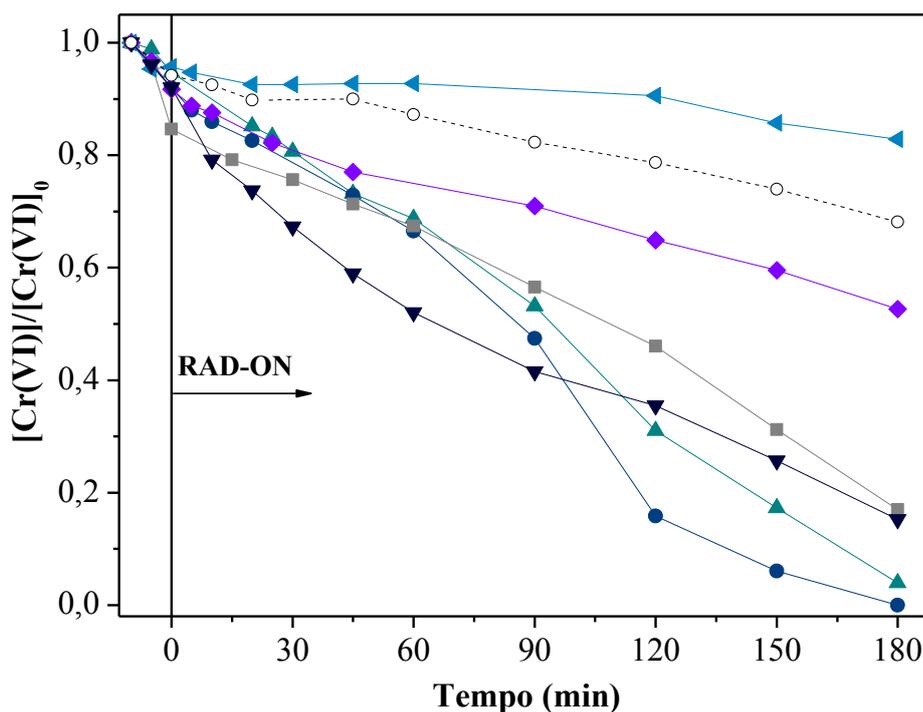


Fonte: Adaptado de Dos Reis *et al.* (2018).

O catalisador de caulim puro apresentou a menor eficiência de redução de Cr(VI). Nesta condição, menos de 20% da concentração inicial total de Cr(VI) foi reduzida a Cr(III)

após 180 min. A presença apenas do ácido tartárico reduziu cerca de 30% do Cr(VI) presente na solução ao final do tempo de reação (Figura 25).

Figura 25 - Influência de diferentes fotocatalisadores na redução de Cr(VI).  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2$  mM; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ; pH = 3,0; T = 25 °C, radiação UVA-Vis. Sistemas: (▼)TiO<sub>2</sub>-P25, (◄) caulim puro, (■) caulim+APTES, (●) caulim+TEOS, (▲) caulim+MK, (◆) caulim+H44 e (○) somente ácido tartárico.



O catalisador TiO<sub>2</sub>-P25 foi mais eficiente na redução de Cr(VI) quando comparado aos materiais híbridos de caulim+H44 e caulim+APTES, possivelmente o pico de intensidade no comprimento de onda próximo ao 425 nm emitido pela lâmpada UVA-Vis (Figura A-2) tenha favorecido a reação com o catalisador comercial. A Tabela 16 mostra as constantes cinéticas da reação para TiO<sub>2</sub>-P25 (pseudo-primeira ordem) e materiais à base de caulim (pseudo-ordem zero). O catalisador de caulim+TEOS alcançou uma redução total de Cr(VI) em 180 min de reação ( $k = 0,96 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ;  $\xi = 8,40 \%$ ), mostrando a melhor combinação entre materiais híbridos testados sob radiação UVA-Vis. Este material híbrido pode diminuir o efeito da recombinação de elétrons/lacuna.

Tabela 16 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e pseudo-primeira ordem com o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para influência do tipo de catalisador no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA-Vis. em sistema fotocatalítico com fluxo fotônico de  $3,8 \times 10^{-7}$  einstein  $s^{-1}$ .

Catalisador	Parâmetros cinéticos				
	$k \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	$k \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$r_0 \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	$S^2_r \times 10^3$ (mM) <sup>2</sup>
Caulim puro	0,10 ± 0,02	-	0,856	-	0,0007
Caulim+MK	0,85 ± 0,04	-	0,991	-	0,02
Caulim+H44	0,38 ± 0,02	-	0,987	-	0,008
Caulim+TEOS	0,96 ± 0,07	-	0,978	-	0,08
Caulim+APTES	0,60 ± 0,05	-	0,978	-	0,03
TiO <sub>2</sub> -P25*	-	8,9 ± 0,8	0,979	1,6 ± 0,1	7,57*

\* Constante cinética de pseudo-primeira ordem:  $S^2_r$  (mmol)<sup>2</sup>

Tabela 17 - Reatividade fotocatalítica (mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) e eficiência fotônica ( $\xi$ ) para os diferentes materiais à base de caulim.

Catalisador	Reatividade fotocatalítica (mmol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\xi$ (%)
Caulim puro	0,004	0,91
Caulim +APTES	0,025	5,27
Caulim +TEOS	0,041	8,40
Caulim +H44	0,016	3,32
Caulim +MK	0,036	7,48

De acordo com os resultados obtidos na fotorredução de Cr(VI), apresentado na Figura 25, o caulim puro não apresentou resultados satisfatórios sob luz visível, pois absorveu mais na faixa de 250-350 nm (Figura 24 B) do que na região visível (> 400 nm). O precursor obteve a menor eficiência fotônica ( $\xi = 0,91$  %) e menor reatividade fotocatalítica (0,004 mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>), cerca de dez vezes menor que o material híbrido com TEOS (0,041 mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>). Apresentou também um valor indireto de *band gap* de 2,30 eV superior ao dos materiais híbridos sintetizados (Figura 24 B).

Embora o espectro de absorbância e o menor valor de *band gap* (Figura 24 B) indiquem melhor desempenho na região do visível para o caulim+H44 ( $E_g^{\text{indireto}} = 1,20$  eV) e caulim+APTES ( $E_g^{\text{indireto}} = 1,30$  eV), isso não foi refletido positivamente nas experiências de fotorredução de Cr(VI), como mostram os parâmetros das Tabelas 16 e 17. Esse fato pode ser atribuído ao tamanho das moléculas de silano e à hidrofobicidade desses materiais. No entanto, o caulim+TEOS possui menor hidrofobicidade (DOS REIS *et al.*, 2018) e, portanto, pode ter melhorado a eficiência da reação em solução aquosa.

### 7.3 ESTUDO COM RESÍDUO SÓLIDO PROVENIENTE DA ETAPA DE LAMINAÇÃO A QUENTE DO AÇO DE UMA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

Este tópico tem como objetivo estudar a redução do Cr(VI) através da reação de oxirredução na presença de um resíduo à base de óxidos de ferro sob radiação UVA e UVA-Vis. A carepa foi utilizada em reações em suspensão e imobilizada em anéis Raschig em solução aquosa em diferentes condições operacionais, como o efeito do tempo de moagem, efeito da radiação, efeito do pH, efeito do tipo e concentração do agente complexante e efeito da concentração inicial de Cr(VI), além de comparar o desempenho da carepa com o catalisador comercial TiO<sub>2</sub>-P25. Nas condições ótimas a carepa foi testada em efluente real de uma indústria de galvanoplastia contendo Cr(VI). Foi avaliada a capacidade de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig com ácido tartárico como agente complexante de ferro.

#### 7.3.1 Estudo da utilização da carepa em suspensão na redução do Cr(VI) em solução aquosa sintética

Os resíduos siderúrgicos em forma de lâminas são formados durante a oxidação superficial do aço quando expostas a altas temperaturas e longos períodos de tempo (BASABE; SZPUNAR, 2004). Apesar da carepa ser reconhecida como rejeito, possui um alto teor de ferro em sua constituição. A Tabela 18 apresenta algumas características físico-químicas da carepa moída em moinho de bolas de alta energia.

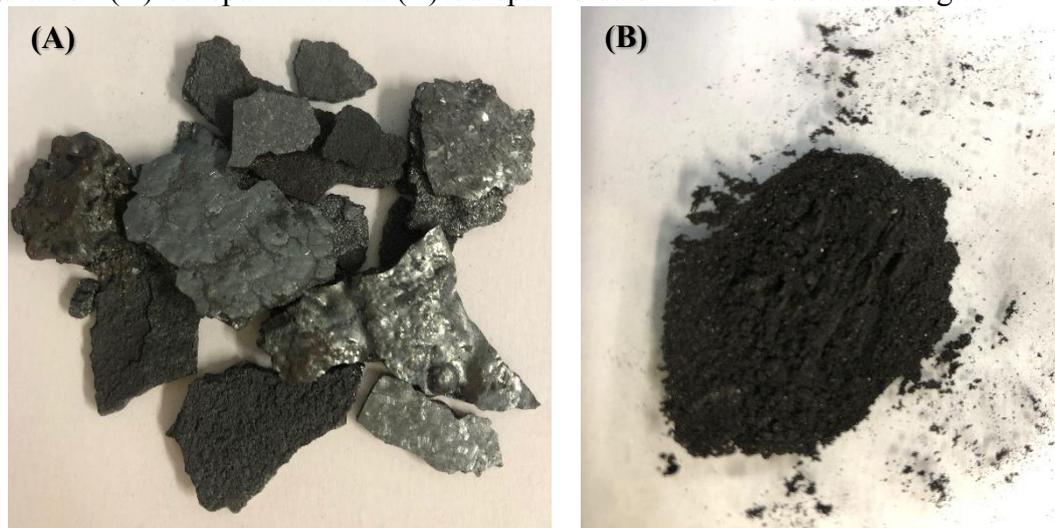
Tabela 18 - Características físico-químicas da carepa.

<b>Característica físico-química</b>	<b>Valor</b>
Tamanho de partícula (µm)	1,11
Densidade (kg m <sup>-3</sup> )	5,545 ± 0,007
Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	6,7 x 10 <sup>-1</sup>
Volume total de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	1,6 x 10 <sup>-3</sup>
pH <sub>pcz</sub>	6,12*

\*Fonte: Costa *et al.*(2019).

A carepa *in natura* pode apresentar diferentes tamanhos e formas, conforme Figura 26 A, enquanto a Figura 26 B mostra a carepa moída utilizada nas experiências.

Figura 26 - (A) Carepa *in natura*. (B) Carepa moída em moinho de alta energia.



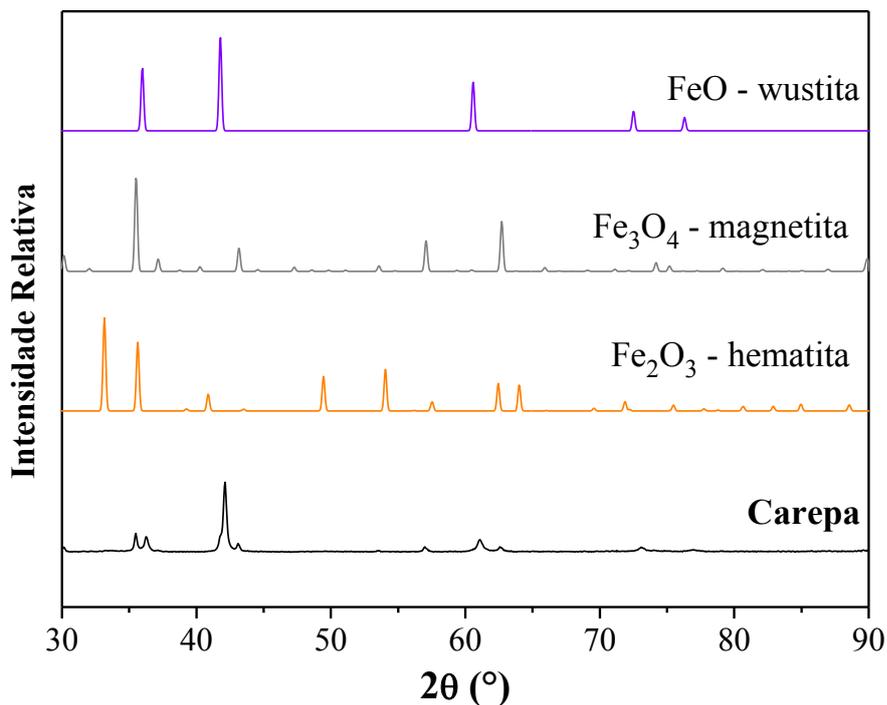
Fonte: Acervo do autor.

Neste trabalho as amostras de carepa foram moídas em moinho de alta energia em diferentes tempos (24 h e 60 s). Através da análise de densidade real, a carepa obteve um valor de  $5,545 \text{ kg m}^{-3}$ . As amostras de carepa moídas apresentaram tamanhos de partículas na faixa de  $1,11 \mu\text{m}$ . A análise de área superficial BET apontou que o resíduo siderúrgico possui uma área superficial BET baixa ( $S_{\text{BET}} = 6,7 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) quando comparado aos outros materiais utilizados nesta pesquisa, por exemplo, o  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  possui uma  $S_{\text{BET}}$  de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e as nanofolhas de titânio com pozzolana de  $271,70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Costa *et al.* (2019) utilizaram a carepa de tamanho de partícula entre 1,0 e 1,4 mm, o resíduo apresentou uma  $S_{\text{BET}} = 3,24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . O volume total de poro também foi menor quando comparado ao estudo de Costa *et al.* (2019), cerca de cinco vezes menor.

Os estudos com a carepa foram conduzidos em  $\text{pH} = 3,0$ . Nesta faixa de  $\text{pH}$ , segundo o diagrama de especiação de  $\text{Cr(VI)}$  (Figura 17) o ânion  $\text{HCrO}_4^-$  apresenta maior fração molar. De acordo com Costa *et al.* (2019), o valor obtido para o ponto de carga zero do material foi de 6,12. Ou seja, em  $\text{pH}$  menores que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  as interações entre as espécies  $\text{HCrO}_4^-$  são favorecidas pois a superfície do material encontra-se carregada positivamente.

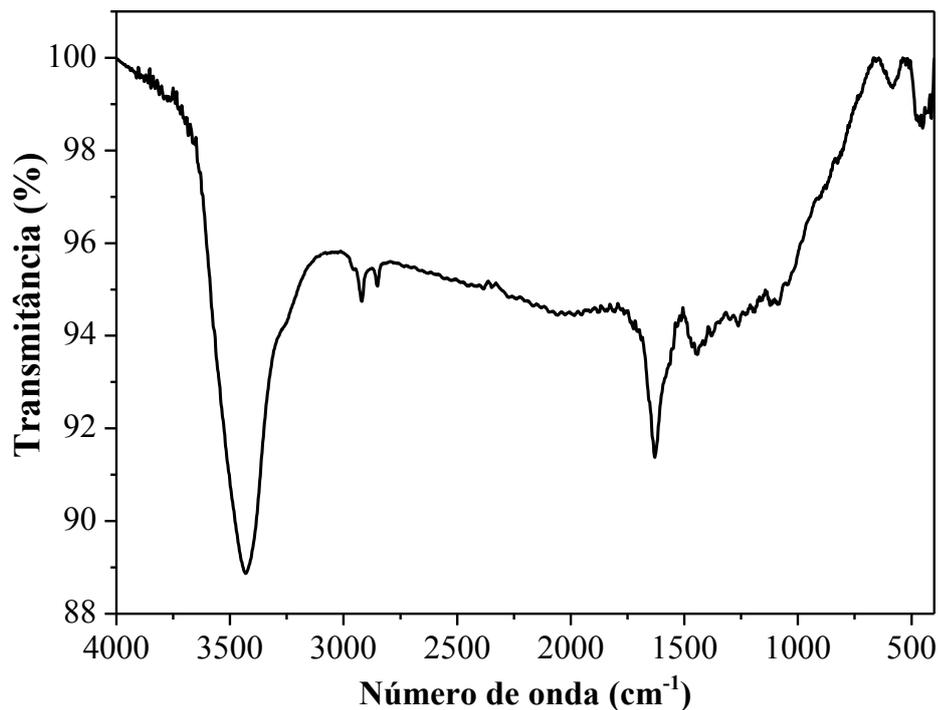
A análise de difração de raio-X foi realizada a fim de identificar as estruturas cristalinas presente nas amostras da carepa. O difratograma do material (Figura 27) apresentou picos de intensidade que correspondem aos três tipos de óxidos de ferro presentes na amostra: hematita -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetita -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e wustita -  $\text{FeO}$ . Buzin *et al.* (2017) e Costa *et al.* (2019) também realizaram esta análise e obtiveram resultados semelhantes.

Figura 27 - Padrão de XRD da carepa.



A Figura 28 mostra o espectro na região do infravermelho da carepa. Foi possível observar a existência de uma banda larga entre  $3160$  e  $3590\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento e flexão do grupo funcional OH. Em torno de  $2700$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  observou-se uma banda pouco acentuada que corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H de grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  de alcanos. Este fato pode ser atribuído à presença de matéria orgânica neste resíduo (MARTINS, 2006).

Figura 28 - Espectro FTIR da carepa.



As bandas de vibração observadas na faixa de 424 a 495  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a vibração de estiramento de Fe-O-Fe (SINGH; JALANDHARA; YADAV, 2016). Em torno de 1481  $\text{cm}^{-1}$  a vibração de estiramento de O=C=O, estiramento e flexão do grupo funcional OH em 3354  $\text{cm}^{-1}$  e vibração de estiramento OH em 1680  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de absorção em 1481, 1680 e 3354  $\text{cm}^{-1}$  vêm normalmente de dióxido de carbono e água, que geralmente são absorvidos do ambiente devido à sua estrutura (RAHMAN, 2011). As bandas entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às diversas formas de óxidos presentes na carepa, como por exemplo, a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sintética que apresenta três principais bandas de absorção, 562, 480 e 352  $\text{cm}^{-1}$  (FRAGA, 2010). A Tabela 19 mostra as principais bandas e suas respectivas atribuições.

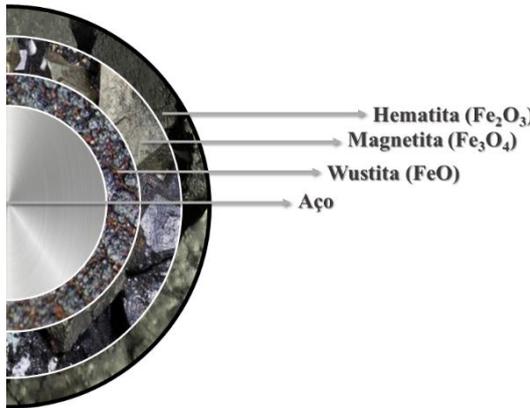
Tabela 19 - Principais bandas vibratórias (FTIR) para a carepa.

Banda (FTIR) (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3430	Estiramento e flexão do grupo funcional OH
2920	Estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H
2850	Estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H
1481	Vibração de estiramento O=C=O
1630	Vibração de estiramento de OH
477, 450, 413	Vibração de estiramento Fe-O-Fe

Fonte: Barbosa (2007); Martins *et al.* (2007); Rahman (2011).

Por se tratar de um resíduo siderúrgico, a carepa é formada por uma mistura de óxidos (principalmente de ferro) e outros componentes. Desta forma, a Tabela 20 ilustra como a carepa está estruturada esquematicamente pelos óxidos de ferro e seus respectivos valores de *band gap* encontrados na literatura.

Tabela 20 - Estrutura esquemática da carepa após laminação a quente e valor de *band gap* de seus componentes.

	Óxido de ferro	<i>Band gap</i> (eV)	Referência
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,20	Gilbert <i>et al.</i> (2009); Matsumoto (1996).
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,80* 2,16**	*Lima <i>et al.</i> (2020); **Zhao <i>et al.</i> (2017). Cornell; Schwertmann (2006); Xu; Schoonen (2000a).
	FeO	2,40	

Fonte: Adaptado de Costa (2017).

### 7.3.1.1 Efeito do tempo de moagem do catalisador no sistema carepa/ácido tartárico/UVA

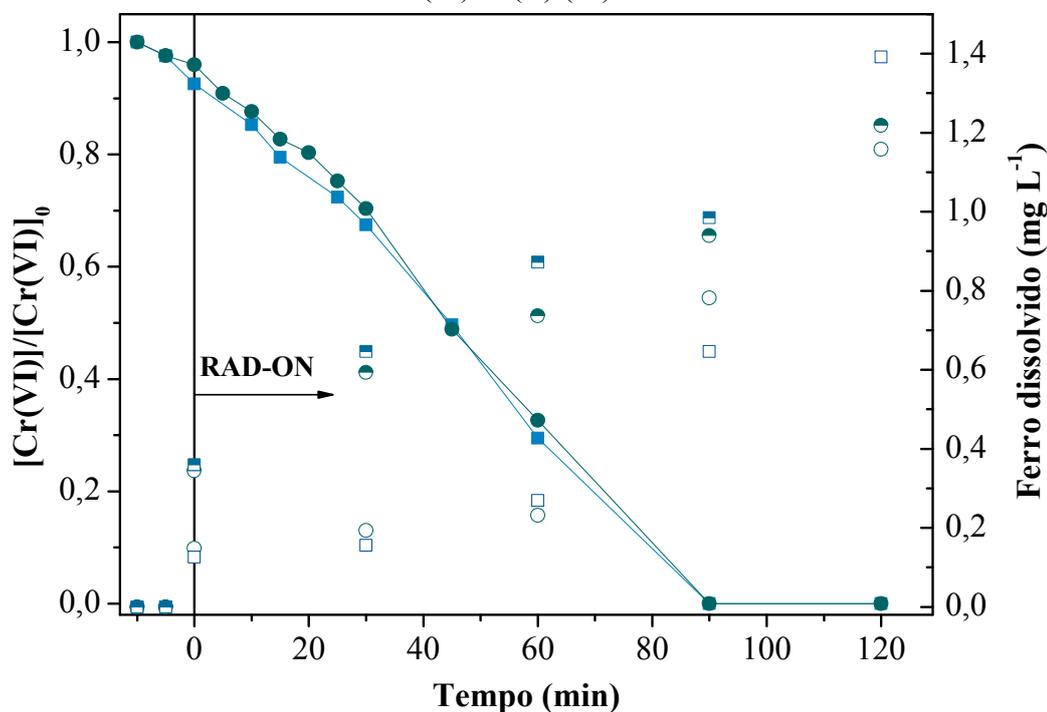
A carepa *in natura* mostrada na Figura 26 A foi moída em moinho de bolas de alta energia (MODELO Spex 8000D) com fator BPR de 10:1 em intervalos predeterminados de 60 s e 24 h, até ficar com aspecto de pó (Figura 26 B). Este material passou pelo processo de

moagem com o propósito de ser usado na forma suspensa em solução aquosa no reator fotoquímico, mostrado na Figura 10 do item 6.6.

Com o intuito de avaliar a influência do tempo de moagem da carepa na redução do Cr(VI), ambas as amostras foram testadas nas mesmas condições experimentais de 0,2 mM concentração de Cr(VI)<sub>0</sub>, 200 mg L<sup>-1</sup> de carga de carepa, razão molar de [Cr(VI)]<sub>0</sub> e agente complexante (ácido tartárico) igual a 1:6, pH da solução em 3,0, temperatura de 25 °C, sob radiação UVA. Além de verificar o comportamento da redução de Cr(VI) ao longo da reação, a concentração dos íons de Fe(II) e Fe<sub>total</sub> dissolvidos foram monitorados, para acompanhar a lixiviação destas espécies na solução.

Em concordância com a Figura 29, o tempo de moagem não foi um parâmetro significativo para a redução do Cr(VI).

Figura 29 - Influência do tempo de moagem da carepa em moinho de alta energia para redução de Cr(VI). [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 0,2 mM; carga de catalisador = 200 mg L<sup>-1</sup>; razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6; pH = 3,0; T = 25 °C, radiação UVA. Tempo de moagem: (■) 24 h, (●) 60 s. Concentração de ferro dissolvido (mg L<sup>-1</sup>): 24 h (□) Fe(II) (▣) Fe<sub>total</sub>; 60 s (○) Fe(II) (●) Fe<sub>total</sub>.



Pôde-se perceber que as duas amostras moídas, mesmo com durações de moagem bem distintas, apresentaram comportamentos semelhantes e reduziram 100% do Cr(VI) em solução em cerca de 90 min.

Alguns pesquisadores relatam que a redução de Cr(VI) por espécies de ferro utilizando ácidos orgânicos como agentes complexantes segue o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (CHEN *et al.*, 2011; SERAGHNI *et al.*, 2012). Porém, nesta pesquisa foi notado que a fotorredução de Cr(VI) seguiu a ordem de reação de pseudo-zero, Marinho *et al.* (2016) também obtiveram resultados semelhantes. A Tabela 21 apresenta os parâmetros cinéticos para os experimentos de fotorredução de Cr(VI) para a influência do tempo de moagem da carepa.

Tabela 21 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência do tempo de moagem no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.

Tempo de moagem	Parâmetros cinéticos			
	$k \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\xi$ (%)	$S^2_r \times 10^3$ (mM) <sup>2</sup>
60 s	1,9 ± 0,1	0,993	16,71	0,02
24 h	1,9 ± 0,1	0,992	16,47	0,02

As constantes cinéticas de velocidade de reação foram similares, tanto para a carepa moída por 60 s quanto para a moída durante 24 h, o valor foi de 0,0019 mM min<sup>-1</sup>. Por outro lado, o material moído por menos tempo apresentou eficiência fotônica ( $\xi$ ) ligeiramente maior quando comparado a moída durante um dia,  $\xi = 16,71$  e  $\xi = 16,47$ , respectivamente.

A concentração de ferro dissolvido foi um parâmetro importante a ser monitorado durante os testes, pois o CONAMA através da Resolução n.º 430 de 2011 regulamenta que a concentração de ferro dissolvido para descarga de efluentes é de no máximo 15 mg L<sup>-1</sup>. Na experiência com a carepa moída por 60 s a concentração das espécies de Fe(II) e Fe<sub>total</sub> foram de 1,15 e 1,2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Já para o teste com a carepa moída em 24 h a concentração das espécies de Fe(II) e Fe<sub>total</sub> foram de 1,4 e 1,5 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Com base nesses estudos, o resíduo siderúrgico moído por 1 min foi utilizado nas próximas experiências.

### 7.3.1.2 Efeito de cada componente do sistema reacional na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido tartárico/UVA

Para avaliar a influência de cada componente do sistema foram realizados diferentes testes. A fotorredução de Cr(VI) foi analisada nas seguintes condições: i) presença somente da radiação UVA; ii) somente carepa; iii) carepa e radiação UVA; iv) carepa e ácido tartárico; v)

somente ácido tartárico e radiação UVA e vi) o sistema carepa, ácido tartárico como agente complexante e radiação UVA, conforme Figura 30 A.

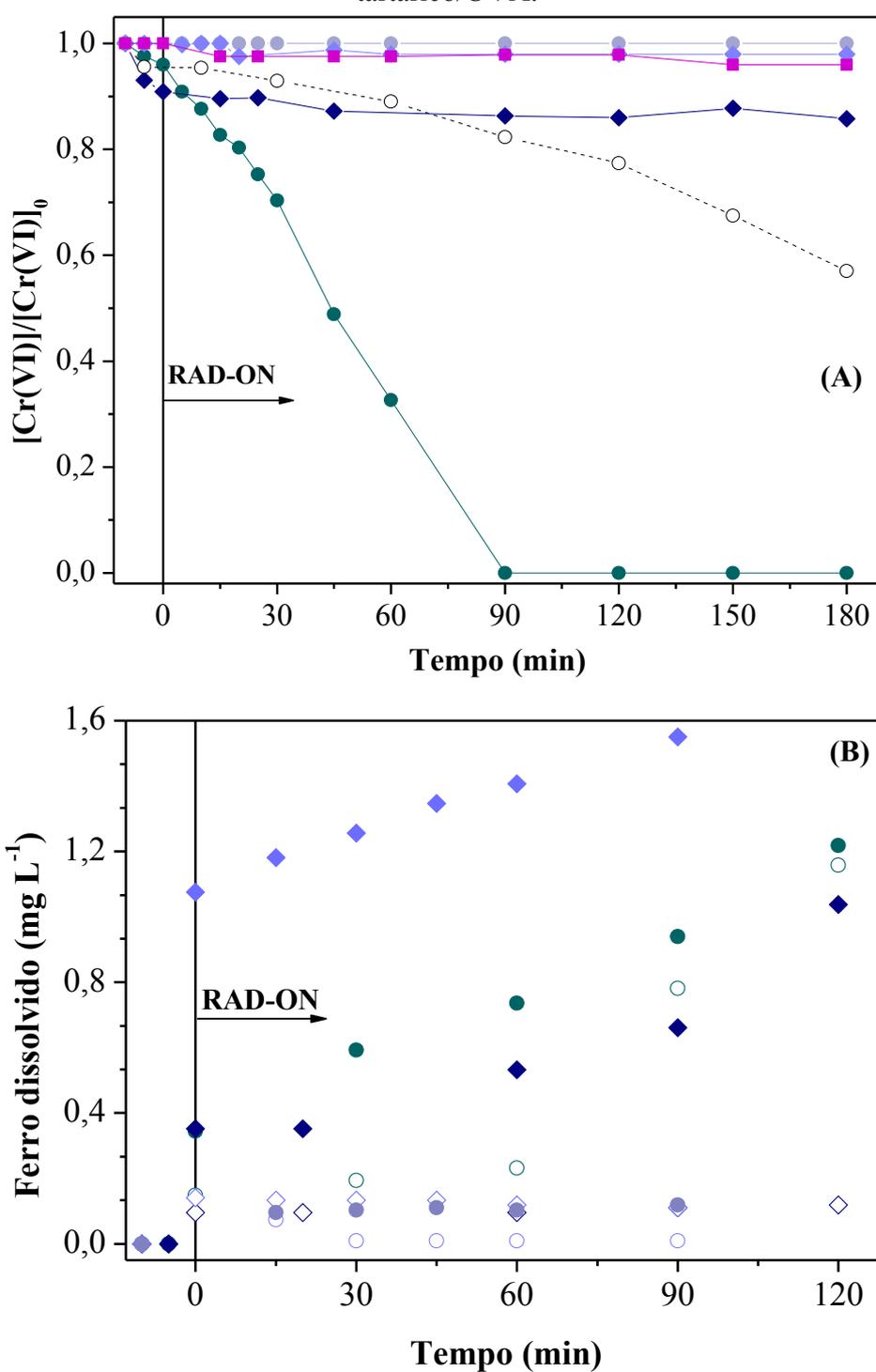
As experiências foram realizadas sob radiação UVA, concentração inicial de Cr(VI) de 0,2 mM, carga de catalisador de 200 mg L<sup>-1</sup>, razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6, pH = 3,0 e T = 25 °C. A Figura 30 B mostra as concentrações de ferro dissolvido ao longo do tempo da reação.

Os sistemas utilizando somente carepa, carepa e radiação UVA e apenas radiação UVA praticamente não reduziram o Cr(VI) presente na solução aquosa. Por outro lado, a experiência em que a carepa foi testada sem radiação e sem agente complexante obteve a maior concentração de Fe<sub>total</sub> dissolvido, cerca de 1,6 mg L<sup>-1</sup>.

Esta alta concentração das espécies de Fe(III) dissolvidas em solução sem a presença do agente complexante de íons férricos e da radiação UVA possivelmente não deram origem a formação de complexos fotoativos que poderiam ser então fotorregenerados a Fe(II), mantendo a eficiência da reação de oxirredução de Cr(VI).

No sistema carepa/UVA percebe-se que praticamente a concentração de Fe<sub>total</sub> dissolvido ficou próxima da concentração de Fe(II) dissolvido, ou seja a concentração de Fe(III) dissolvido foi muito baixa, apesar de nestas condições a fração molar do complexo hidróxi-Fe(III) mais fotoativo FeOH<sup>2+</sup> (CLARIZIA *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2015) estar em torno de 77%. Para obtenção deste valor foram utilizadas as reações de equilíbrio e respectivas constantes de equilíbrio (log K) e entalpias (ΔH) do sistema para a modelagem de equilíbrio químico com o software Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2018) para o cálculo de diagramas de especiação (T = 25 °C e força iônica = 0 M\*), conforme dados da Tabela A-1 e Figura A-1 ambos descritos no APÊNDICE A.

Figura 30 - (A) Redução de Cr(VI) em diferentes sistemas  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sistemas: (■) somente radiação UVA, (◆) somente carepa, (●) carepa/UVA, (◆) carepa/ácido tartárico, (○) ácido tartárico/UVA, (●) carepa/ácido tartárico/UVA. (B) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ : (◇, ◆) somente carepa, (○, ●) carepa/UVA, (◇, ◆) carepa/ácido tartárico e (○, ●) carepa/ácido tartárico/UVA.

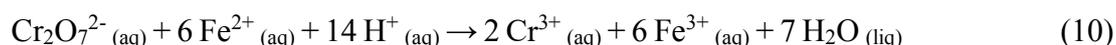


Portanto, na ausência do ácido orgânico, acabam-se formando espécies que são menos fotoativas do que os complexos de Fe(III)-tartarato (CLARIZIA *et al.*, 2017; MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2014; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Além do ácido tartárico fazer o papel de agente complexante ele também atua como agente sacrificante de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), ou seja, quando a reação ocorre sem a presença deste ácido orgânico a reação de oxirredução pode entrar em processo curto-circuito, no qual as espécies de Cr(III) são reoxidadas a Cr(VI) e conseqüentemente a eficiência da reação pode ser bastante afetada.

No teste em que a carepa e o ácido tartárico foram empregados na ausência de luz obteve-se aproximadamente 10% de Cr(VI) reduzido. Quando utilizado somente o ácido tartárico e a radiação UVA a fotorredução de Cr(VI) aumentou, devido a formação de radicais a partir da oxidação deste ácido carboxílico, que ajudam a reduzir as espécies de Cr(VI), como descrito no item 7.2.1. Neste sistema cerca de 40% do Cr(VI) foi reduzido.

Já o sistema completo, ou seja, catalisador, agente complexante e radiação UVA, alcançou total redução do poluente em solução. De acordo com as Figuras 30 A e B a concentração de Fe(II) ( $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) aumenta quase igualando-se a concentração de  $\text{Fe}_{\text{total}}$  ( $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) a partir de 90 min, neste momento que se atinge 100% da redução de Cr(VI) no sistema carepa/ácido tartárico/UVA. Isto se dá pelo fato de todo Cr(VI) já estar reduzido a Cr(III), e desta forma, não há o consumo dos íons de Fe(II), os quais realizam a redução da espécie de cromo hexavalente, conforme a Eq. (10) apresentada no tópico 4.2.1.2.



Além disso, conforme a Figura A-2 C do APÊNDICE A, durante a reação, em  $\text{pH} = 3,0$ , a fração molar do complexo fotoativo  $[\text{Fe-tartarato}]^+$  manteve-se em 99%, aumentando a eficiência da reação. Com base nestes estudos, pode-se perceber a importância da sinergia entre os componentes do sistema, demonstrando que o sistema completo foi o mais eficiente para a redução fotocatalítica de Cr(VI).

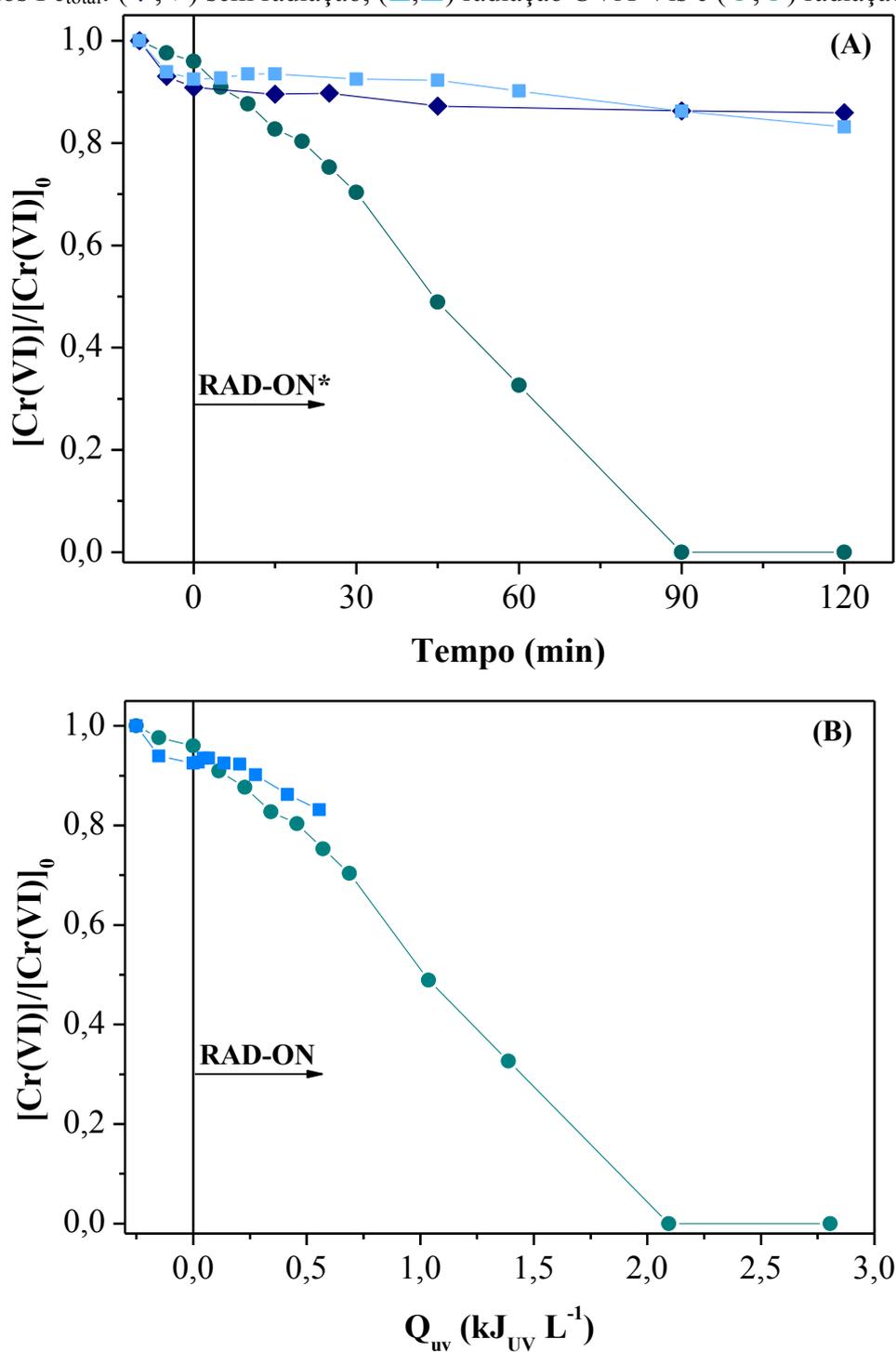
### 7.3.1.3 Efeito do tipo de radiação na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido tartárico

Neste tópico foi avaliado o efeito do tipo de radiação absorvida pela carepa na reação de fotorredução do Cr(VI). As experiências foram conduzidas sob radiação UVA, UVA-Vis e na ausência de luz. A concentração inicial de Cr(VI) foi de 0,2 mM, a carga de catalisador de 200 mg L<sup>-1</sup>, ácido tartárico como agente complexante na razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6, pH = 3,0 e T = 25 °C, como exibida na Figura 31 A. Já a Figura 31 B apresenta a redução de Cr(VI) sob radiação UVA e UVA-Vis em função da energia acumulada (Q<sub>UV</sub>), enquanto a Figura 31 C mostra as concentrações das espécies de ferro dissolvido ao longo do tempo de reação.

De acordo com a Figura 31 A, a carepa não exibiu comportamento satisfatório nem sob presença da radiação UVA-Vis nem com ausência de luz. Nestes dois sistemas cerca de 15% do Cr(VI) foi reduzido a Cr(III). Além disso, pôde-se perceber pela Figura 31 C que as concentrações de Fe(II) dissolvidas em solução encontravam-se baixas (~ 0,10 mg L<sup>-1</sup>) ao longo de ambas as reações. Apesar das concentrações de ferro total dissolvido serem relativamente altas, a redução do Cr(VI) não foi eficiente.

Segundo Costa *et al.* (2019) a análise da superfície da carepa por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X apresentou grande quantidade de Fe(II). Portanto, quando estes íons entram em contato com o Cr(VI) passam a ser oxidados a Fe(III), os quais lixiviam para a solução do meio reacional. Nestas experiências o ácido tartárico funciona como um complexante de Fe(III) formando um complexo férrico.

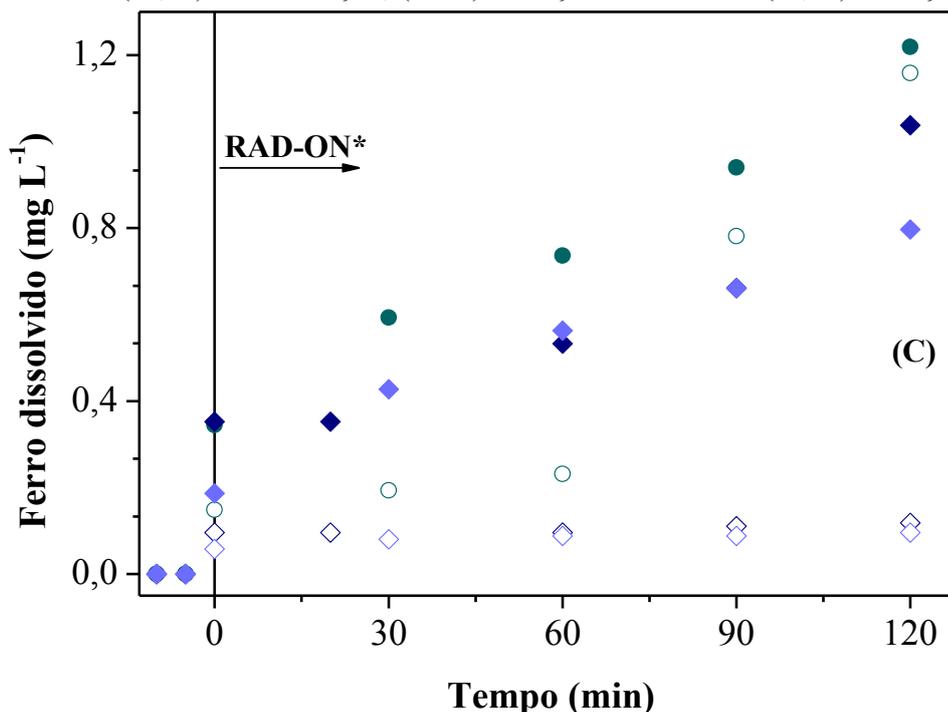
Figura 31 - (A) Redução de Cr(VI) em diferentes tipos de radiação no sistema carepa/ácido tartárico/UVA ou UVA-Vis.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sistemas: ( $\blacklozenge$ ) sem radiação, ( $\blacksquare$ ) radiação UVA-Vis e ( $\bullet$ ) radiação UVA. (B) Redução de Cr(VI) em diferentes tipos de radiação comparadas em energia acumulada ( $Q_{UV}$ ): ( $\blacksquare$ ) radiação UVA-Vis e ( $\bullet$ ) radiação UVA. (C) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos  $\text{Fe(II)}$  e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ : ( $\diamond, \blacklozenge$ ) sem radiação, ( $\square, \blacksquare$ ) radiação UVA-Vis e ( $\circ, \bullet$ ) radiação UVA.



Continua

Continuação

Figura 31 - (A) Redução de Cr(VI) em diferentes tipos de radiação no sistema carepa/ácido tartárico/UVA ou UVA-Vis.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sistemas: (◆) sem radiação, (■) radiação UVA-Vis e (●) radiação UVA. (B) Redução de Cr(VI) em diferentes tipos de radiação comparadas em energia acumulada ( $Q_{UV}$ ): (■) radiação UVA-Vis e (●) radiação UVA (C) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ : (◇, ◆) sem radiação, (□, ■) radiação UVA-Vis e (○, ●) radiação UVA.



RAD-ON\* - Experiência sem radiação.

Provavelmente, estes complexos formados não são capazes de absorver a radiação na faixa do UVA-Vis em  $\text{pH} = 3,0$  (BODE *et al.*, 2016; STEFÁNSSON, 2007), e por consequência, não há a fotorregeneração do Fe(II), espécie que realiza a redução do Cr(VI). Sabe-se que a fotorredução de espécies fotoativas de hidróxi-Fe(III) e Fe(III)-tartarato sofrem alterações de acordo com o comprimento de onda, intensidade da fonte de radiação e pH (MARINHO *et al.*, 2016). A baixa absorvância de complexos de Fe(III)-carboxilato na faixa visível já foi descrita por Abrahamson; Rezvani; Brushmiller (1994); Feng; Nansheng (2000); Marinho *et al.* (2016); Seraghni *et al.* (2012) que observaram maior absorvância perto de comprimentos de onda mais curtos.

A Figura 31 B mostra que os resultados observados neste trabalho estão de acordo com a literatura. Dessa forma, a redução total de Cr(VI) observada com as lâmpadas UVA e UVA-Vis utilizadas seguem a ordem: lâmpada UVA ( $Q_{UV,n} = 2,80 \text{ kJ L}^{-1}$ ) > lâmpada UVA-Vis

( $Q_{UV,n} = 0,55 \text{ kJ L}^{-1}$ ). Conseqüentemente, a reação sem radiação também não se mostrou eficiente para a redução de Cr(VI).

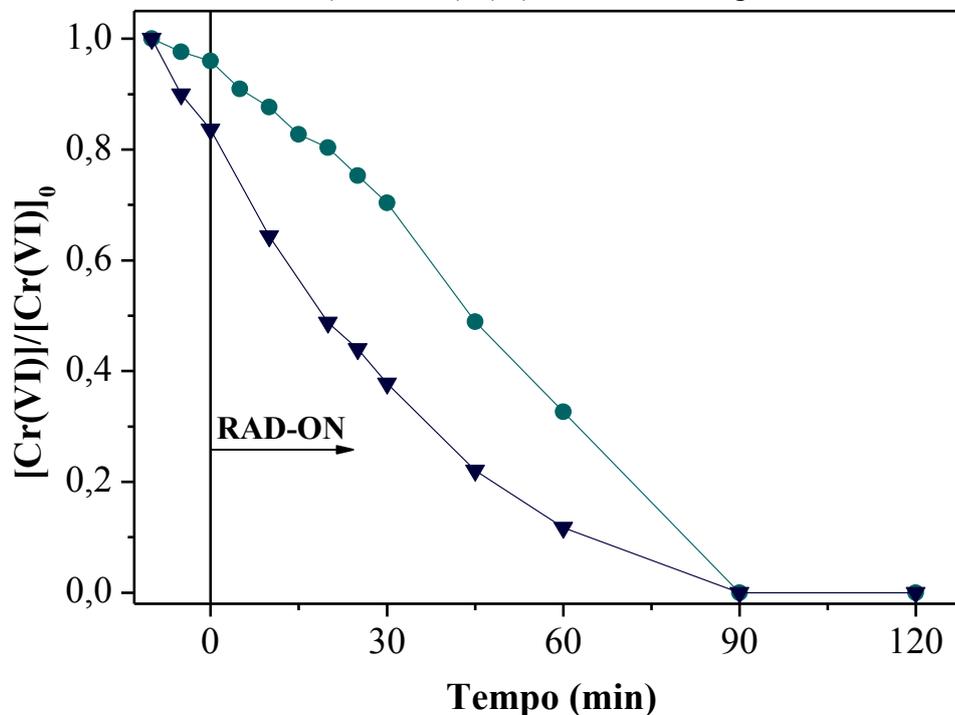
Nisar *et al.* (2012) relataram que a energia de *band gap* deve ser inferior a 3,0 eV para uma eficiente absorção de luz na faixa do UV-Vis, apesar dos valores de *band gap* dos óxidos de ferro (Tabela 19) apresentarem valores inferiores a 2,8 eV, a carepa não foi eficiente na redução do Cr(VI) sob radiação UVA-Vis e na ausência de luz.

Sendo assim, os resultados obtidos mostraram que o sistema carepa/ácido tartárico sob radiação UVA apresenta a melhor eficiência de redução de Cr(VI), quando comparado a radiação UVA-Vis e na ausência de luz.

#### 7.3.1.4 *Efeito do tipo de catalisador na redução fotocatalítica de Cr(VI) no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA: Comparação da carepa com TiO<sub>2</sub>-P25*

De acordo com os estudos dos tópicos anteriores, foi verificado que o sistema carepa/ácido tartárico/UVA foi o mais eficiente para a redução do Cr(VI). Nesta seção foi estudado o efeito fotocatalítico de um dos catalisadores comerciais mais utilizados (TiO<sub>2</sub>-P25) comparado com um resíduo de indústria siderúrgica (carepa). Os ensaios foram conduzidos com concentração inicial de Cr(VI) de 0,2 mM, a carga de catalisador de 200 mg L<sup>-1</sup>, ácido tartárico como agente complexante/sacrificante na razão molar [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:6, pH = 3,0 e T = 25 °C. Os dados obtidos são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Redução de Cr(VI) utilizando como catalisadores resíduo siderúrgico e dióxido de titânio comercial.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. Catalisadores: ( $\blacktriangledown$ ) dióxido de titânio comercial ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ), ( $\bullet$ ) resíduo siderúrgico.



O  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  foi testado no tópico 7.1.2 para efeito de comparação com o sistema nanofolhas de titânio com pozzolana/ácido cítrico/UVA e com os materiais híbridos de caulim com polissiloxanos/ácido tartárico sob radiação UVA-Vis. A fotorredução de Cr(VI) em presença do dióxido de titânio segue a ordem de reação de pseudo-primeira, enquanto que a carepa segue a pseudo-zero ordem. As constantes cinéticas das reações mostradas na Figura 32 estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 - Constantes cinéticas de pseudo-zero e pseudo-primeira ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência do tipo de catalisador no sistema catalisador/ácido tartárico/UVA.

Tipo de catalisador	Parâmetros cinéticos			
	$k \times 10^3$ ( $\text{mM min}^{-1}$ )	$R^2$	$r_0 \times 10^3$ ( $\text{mM min}^{-1}$ )	$S^2_r \times 10^3$ ( $\text{mM})^2$
TiO <sub>2</sub> -P25	$32 \pm 3^*$	0,986	$5,0 \pm 0,4$	6,4
Carepa	$1,9 \pm 0,1$	0,993	-	0,02

\*Constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

De acordo com a Figura 32 o catalisador comercial apresentou uma velocidade de reação de redução de Cr(VI) mais rápida do que a carepa (Tabela 22), por outro lado, ambos catalisadores alcançaram redução total da espécie de cromo hexavalente em 90 min de reação.

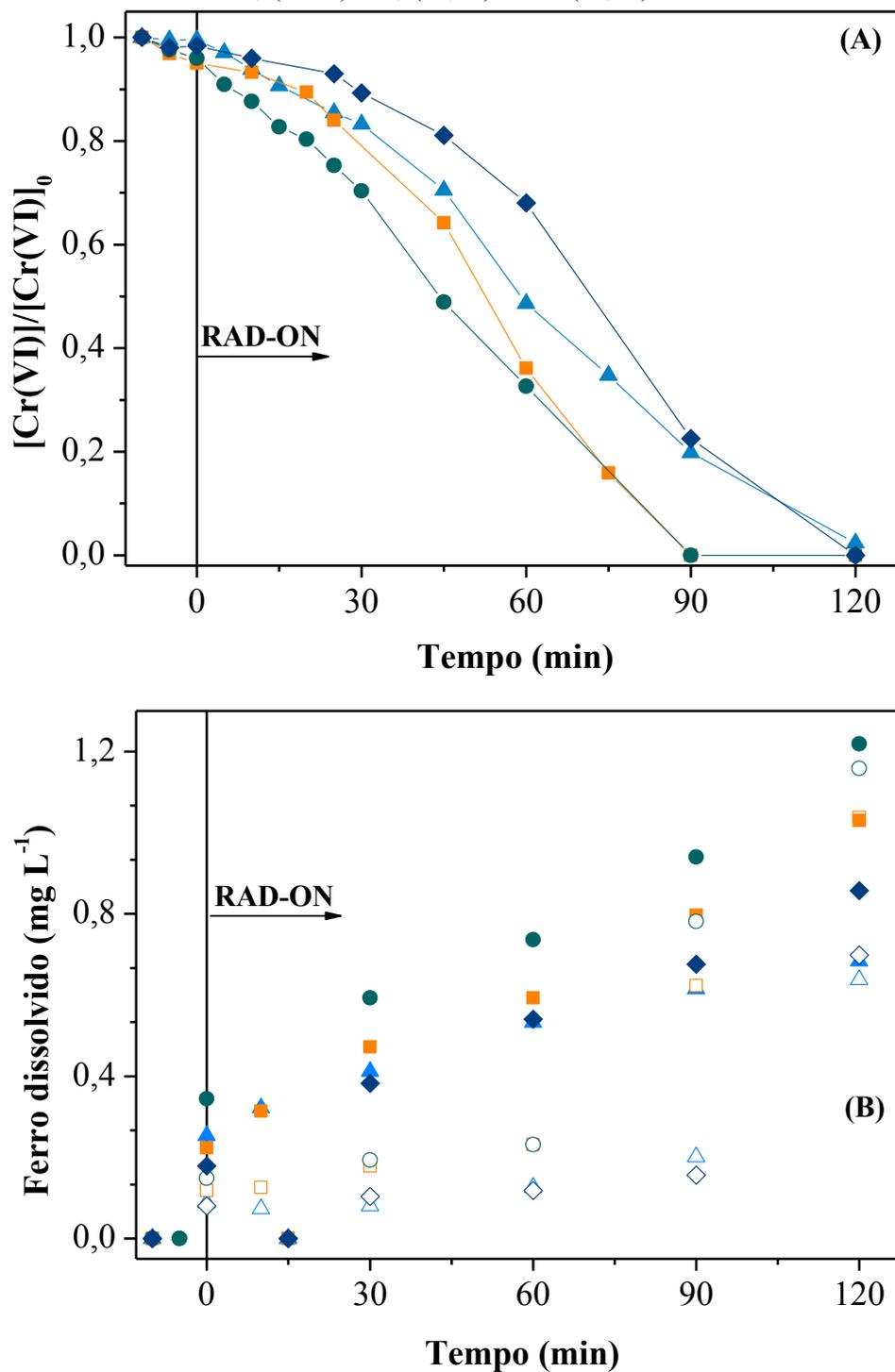
Como este trabalho visa o reaproveitamento de resíduos, a carepa mostrou-se favorável frente ao catalisador comercial que vai desde o custo até a etapa de separação ao final da reação, visto que a carepa pode ser facilmente separada da solução, por um ímã por exemplo, devido a presença da magnetita em sua composição (ALBERTI *et al.*, 2019), enquanto que o TiO<sub>2</sub> necessita de uma etapa mais aprimorada, pois como citado no item 4.2.1.2.1, caso as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> estiverem presentes na água tratada após a degradação fotocatalítica podem exibir séria genotoxicidade e citotoxicidade para a vida aquática e humana.

#### *7.3.1.5 Efeito da concentração de ácido tartárico na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido tartárico/UVA*

O efeito da concentração de ácido tartárico na fotorredução de Cr(VI) foi avaliado utilizando 0,2 mM de Cr(VI), carepa como catalisador (200 mg L<sup>-1</sup>), pH = 3,0 e T = 25 °C sob radiação UVA. Foram testadas as razões molares de [(Cr(VI))<sub>0</sub>]/[ácido tartárico]<sub>0</sub> de 1:1, 1:3, 1:6 e 1:9, conforme Figura 33 A. A Figura 33 B mostra as concentrações de ferro dissolvido ao longo do tempo da reação.

Apesar de muitos autores relatarem que há uma estequiometria ótima de [Fe(III)]/[ácido orgânico]<sub>0</sub> para os complexos Fe(III)-tartarato e Fe(III)-citrato em torno de 1:1 (GLEBOV *et al.*, 2010; MOREIRA *et al.*, 2015; TIMBERLAKE, 1964) neste trabalho foi utilizada uma estequiometria cerca de 100 vezes menor para a [(Cr(VI))<sub>0</sub>]/[ácido tartárico]<sub>0</sub> = 1:1, 500 vezes para as razões molares de 1:3 e 1:6 e aproximadamente 1500 vezes para a razão molar de 1:9, visando minimizar a quantidade de ácido orgânico e manter a eficiência do processo.

Figura 33 - (A) Redução de Cr(VI) em diferentes razões molares entre a concentração inicial de Cr(VI) e o agente complexante no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. Razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0$ : ( $\blacktriangle$ ) 1:1, ( $\blacksquare$ ) 1:3, ( $\bullet$ ) 1:6 e ( $\blacklozenge$ ) 1:9. (B) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ : ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) 1:1, ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) 1:3, ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) 1:6 e ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ) 1:9.



A redução de Cr(VI) foi favorecida na presença de ácido tartárico independente da razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0$ . Para a razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:1$  a redução do Cr(VI) foi alcançada em 120 min de reação, assim como para a razão molar de 1:9. Ambas apresentaram menores concentração de ferro dissolvida em solução. A Tabela 23 mostra que as constantes cinéticas ( $k$ ) destas duas reações também foram próximas, para a razão molar de 1:1 a  $k = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$  e para 1:9 a  $k = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ . A menor razão molar testada apresentou eficiência fotônica ( $\xi$ , Tabela 23) e reatividade fotocatalítica (RF, Tabela 24) mais baixas (10,70% e  $0,051 \text{ mmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Para esta concentração baixa de agente complexante, o ácido tartárico presente parece não ser suficiente, provavelmente o ácido tartárico foi consumido, não formando o complexo de Fe(III)-tartarato.

Tabela 23 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência da razão molar entre a concentração inicial de Cr(VI) e o agente complexante no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.

Razão molar $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0$	Parâmetros cinéticos			
	$k \times 10^3$ ( $\text{mM min}^{-1}$ )	$R^2$	$\xi$ (%)	$S^2_r \times 10^3$ ( $\text{mM})^2$
1:1	$1,2 \pm 0,1$	0,989	10,70	0,01
1:3	$1,8 \pm 0,2$	0,989	15,50	0,02
1:6	$1,9 \pm 0,1$	0,993	16,71	0,02
1:9	$1,4 \pm 0,3$	0,960	12,43	0,07

Tabela 24 - Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) para as diferentes razões molares entre a concentração inicial de Cr(VI) e o agente complexante no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.

Razão molar $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0$	Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )
1:1	0,051
1:3	0,072
1:6	0,081
1:9	0,059

Nas reações utilizando as razões molares de  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0$  1:3 e 1:6 a redução total do Cr(VI) foi atingida em 90 min de reação. Porém, a experiência em que a razão molar de 1:6 foi testada obteve os maiores valores de constante cinética, eficiência fotocatalítica e reatividade fotocatalítica ( $k = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ;  $\xi = 16,17\%$  e  $\text{RF} = 0,081 \text{ mmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) de acordo com as Tabelas 23 e 24.

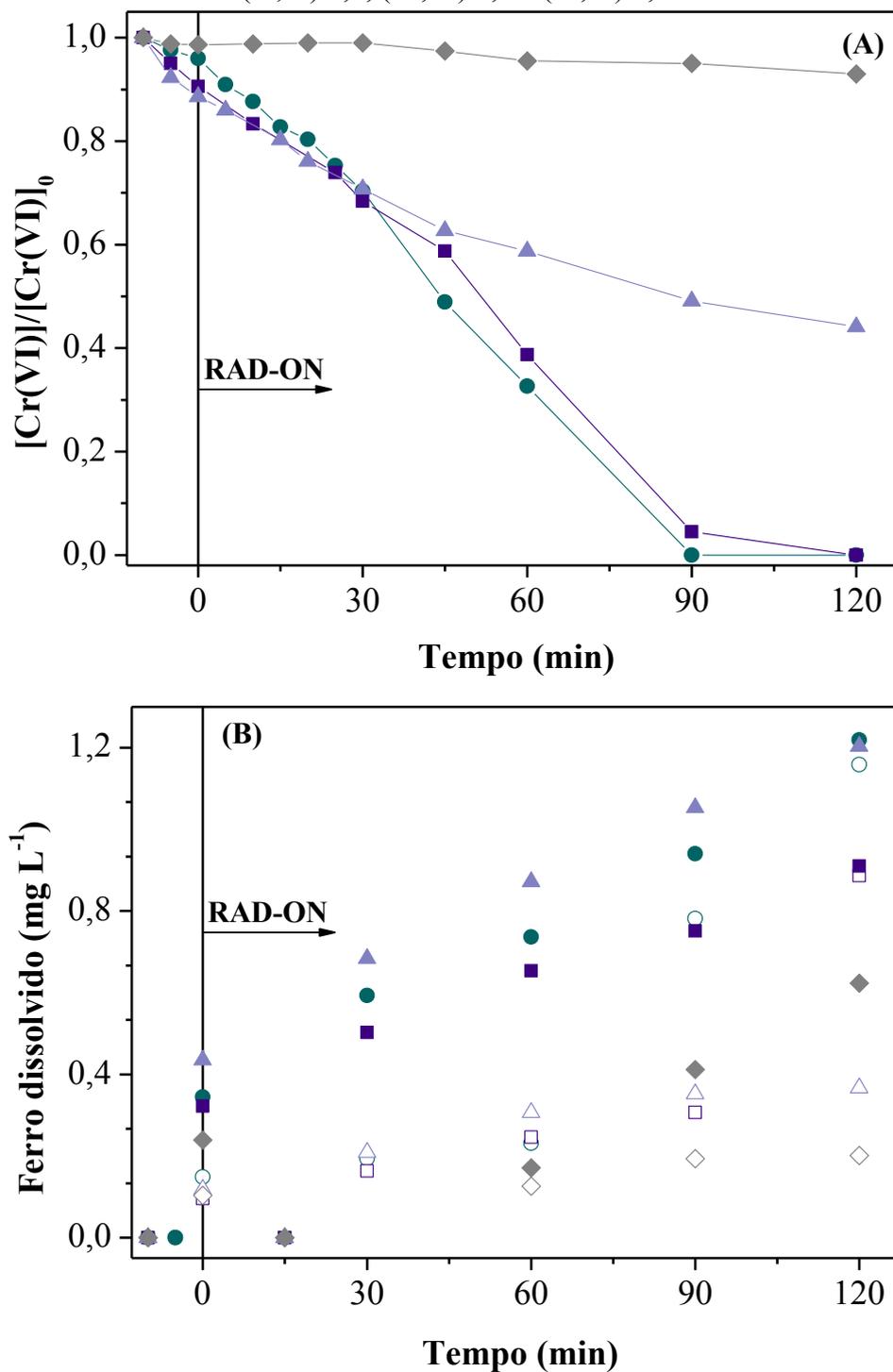
Os diagramas de especiação teóricos de  $\text{Fe}^{3+}$  em função do pH da solução no sistema composto por complexos de Fe(III)-tartarato representados pela Figura A-2 (A, B, C e D) do APÊNDICE A, as quais correspondem às razões molares de 1:1, 1:3 e 1:6 e 1:9 respectivamente, mostram que as frações molares da espécie  $\text{FeOH}^{2+}$  e do complexo  $[\text{Fe-tartarato}]^+$  para a menor razão molar foi próxima de 96% de  $[\text{Fe-tartarato}]^+$  e 2,65% de  $\text{FeOH}^{2+}$ , enquanto que para a razão molar adotada como ótima ( $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ) as frações molares das espécies foram de 99% e 0,40%, respectivamente.

#### *7.3.1.6 Efeito do pH na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido tartárico/UVA*

Em concordância com o tópico 7.1.3, espécies de cromo hexavalente podem existir em diferentes formas iônicas e a concentração destas espécies dependem da faixa de pH utilizada e requerem diferentes quantidades de elétrons e prótons para alcançar a redução completa até a forma trivalente. A Figura 17 (tópico 7.1.3) apresenta a distribuição de espécies de Cr(VI) em função do pH da solução, para concentração inicial  $[\text{Cr(VI)}]_0$  de 0,2 mM, sendo possível observar que a espécie predominante para valores de pH ácidos na faixa de 3,0 é  $\text{HCrO}_4^-$ .

O efeito do pH (3,0 a 6,0) na fotorredução de Cr(VI) foi avaliado utilizando 0,2 mM de Cr(VI), carepa como catalisador ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob radiação UVA. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 34 A. Os perfis de concentração de ferro dissolvido lixiviado da superfície da carepa ao longo da reação estão demonstrados na Figura 34 B.

Figura 34 - (A) Efeito do pH na redução de Cr(VI) no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. pH: (●) 3,0, (■) 4,0, (▲) 5,0 e (◆) 6,0. (B) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados Fe<sub>total</sub>: (○, ●) 3,0, (□, ■) 4,0, (△, ▲) 5,0 e (◇, ◆) 6,0.



De acordo com a Figura 34 A, a reação de fotorredução de Cr(VI) em pH = 6,0 obteve menos de 10% de redução de cromo hexavalente, além de dispor da menor concentração de

ferro dissolvido em solução (Figura 34 B). A experiência em pH = 5,0 alcançou cerca de 60% de redução de Cr(VI) em 120 min de reação. O teste utilizando pH = 4,0 foi bastante eficiente, em 120 min atingiu total redução do Cr(VI) presente na solução, porém o teste em pH = 3,0 conseguiu a redução completa de Cr(VI) em 90 min de reação. Alguns autores (GUO *et al.*, 2020; MARINHO *et al.*, 2016; QIU *et al.*, 2020; SUBRAMANIAN *et al.*, 2018) também obtiveram resultados semelhantes, ou seja, em experiências de fotorredução de Cr(VI) na presença de ferro e compostos orgânicos valores de pH próximos de 3,0 foram favoráveis a reação.

As constantes cinéticas ( $k$ ) e as eficiências fotônicas ( $\xi$ ) apresentaram o mesmo comportamento, diminuindo de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$  e 16,71% para  $0,07 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$  e 0,61% quando o pH foi aumentado de 3,0 para 6,0, respectivamente. De acordo com a Tabela 25 a constante cinética e a eficiência fotônica diminuíram cerca de 27 vezes, comparando estes valores de pH.

Tabela 25 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para o efeito do pH na razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ , no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.

pH	Parâmetros cinéticos			
	$k \times 10^3$ ( $\text{mM min}^{-1}$ )	$R^2$	$\xi$ (%)	$S^2_r \times 10^3$ ( $\text{mM})^2$
3,0	$1,9 \pm 0,1$	0,993	16,71	0,02
4,0	$1,4 \pm 0,2$	0,981	12,14	0,04
5,0	$0,72 \pm 0,09$	0,971	6,24	0,01
6,0	$0,07 \pm 0,01$	0,960	0,61	0,001

Os valores de reatividade fotocatalíticas também apresentam este mesmo perfil. A reatividade fotocatalítica entre o pH mais baixo estudado e o mais alto foi de aproximadamente 30 vezes maior (Tabela 26).

Tabela 26 - Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) para os diferentes pHs na razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$  no sistema carepa/ácido tartárico/UVA.

pH	Reatividade fotocatalítica ( $\text{mmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )
3,0	0,081
4,0	0,059
5,0	0,031
6,0	0,003

Desta forma, observa-se que o pH desempenha um papel significativo na redução de Cr(VI). A Figura A-3 (A, B, C e D) do APÊNDICE A mostra a fração molar teórica de cada espécie sob as condições utilizadas neste estudo nos pHs = 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0, respectivamente. Em pH 3,0 e 4,0 a espécie  $[\text{Fe-tartarato}]^+$  foi predominante, cerca de 99%, o que justifica a possibilidade de realizar a reação em pH = 4, devido a formação destes complexos de Fe(III)-tartarato que são fotoativos. Estes, se desfotocarboxilam e regeneram o Fe(II) novamente para a solução para que ocorra a redução do Cr(VI), ou seja, a presença do tartarato permitiu a estabilização das espécies de ferro por complexação com Fe(III), estendendo, dessa forma, a faixa de pH da reação (MOREIRA *et al.*, 2015).

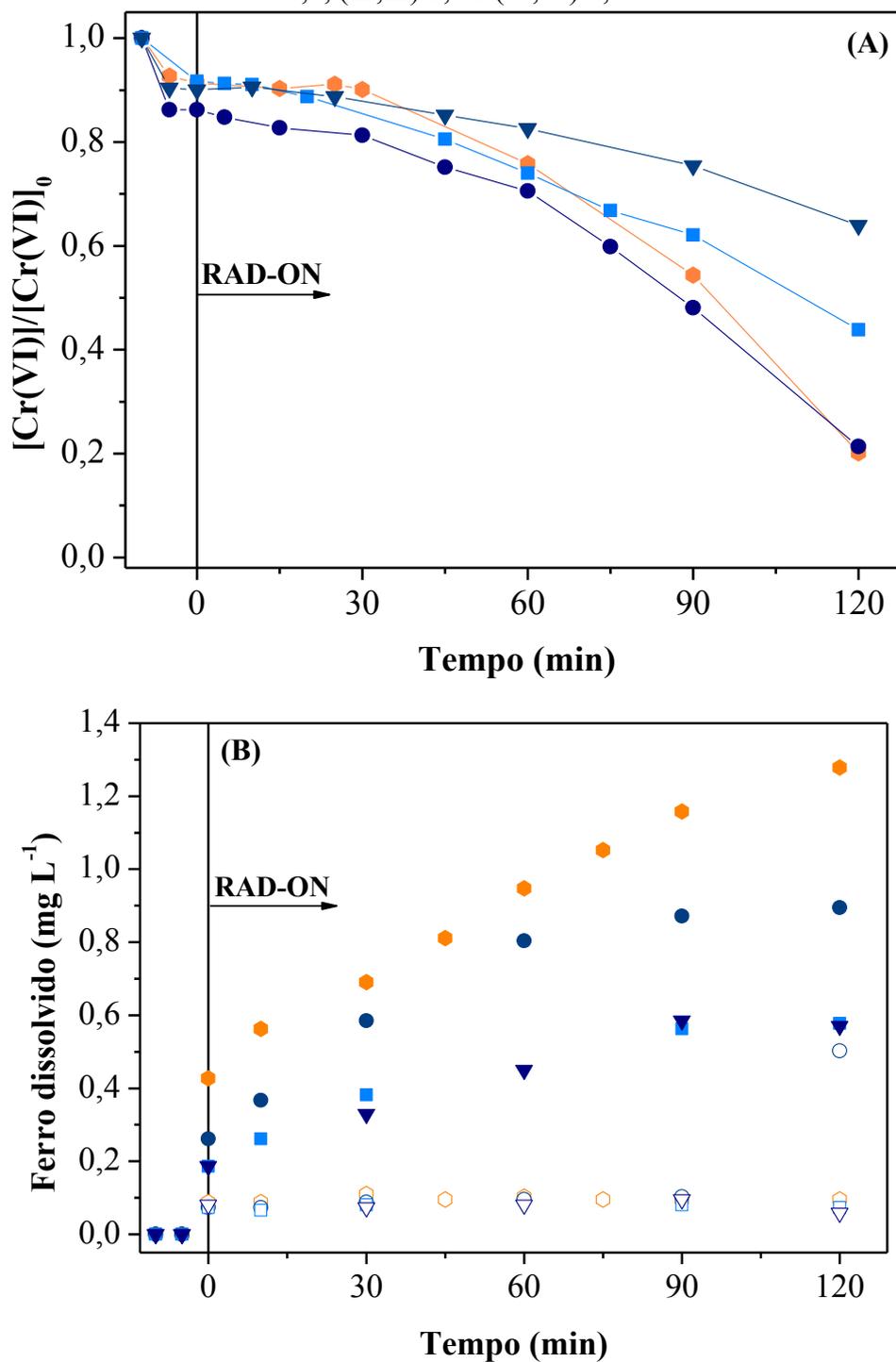
No entanto, em pH 6,0 este complexo fotoativo apresentava apenas 5,4% da fração molar. Além disso, nesta faixa de pH a espécie de cromo predominante ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) requer uma quantidade maior de prótons para reduzir totalmente o Cr(VI), como mostrado anteriormente pelas Eqs. (12) e (13) no tópico 5.2.

Em valores de pH mais altos, o ferro começa a precipitar na forma de hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (s) (Figura A-3, APÊNDICE A), levando a uma menor disponibilidade de ferro e diminuindo conseqüentemente a taxa de redução de Cr(VI). Outro fator que pode ser levado em consideração seria o valor do pH do ponto de carga zero da carepa ( $\text{pH}_{\text{pcz}} = 6,12$ , Tabela 18), o qual, tornam mais prováveis as interações das espécies de  $\text{HCrO}_4^-$  em pH menores que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , ou seja, pH abaixo de 6,12, pois a superfície do material encontra-se carregada positivamente.

#### *7.3.1.7 Efeito do pH na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema carepa/ácido cítrico/UVA*

Este tópico é bastante semelhante ao anterior, porém a redução do Cr(VI) foi avaliada utilizando o ácido cítrico como agente complexante de Fe(III) em diferentes valores de pH. Para estas experiências foram empregadas as condições de 0,2 mM de concentração inicial de Cr(VI), 200 mg L<sup>-1</sup> de carepa, razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:6$ , T = 25 °C, sob radiação UVA conforme Figura 35 A, enquanto que a Figura 35 B exibe os perfis de concentração de ferro dissolvido lixiviado durante a reação.

Figura 35 - (A) Efeito do pH na redução de Cr(VI) no sistema carepa/ácido cítrico/UVA.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ; carga de catalisador =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:6$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. pH: (●) 3,0, (●) 4,0, (■) 5,0 e (▼) 6,0. (B) Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados Fe<sub>total</sub>: (◇, ●) 3,0, (○, ●) 4,0, (□, ■) 5,0 e (▽, ▼) 6,0.



Diferentemente do que aconteceu na utilização de ácido tartárico como agente complexante de Fe(III), na presença do ácido cítrico em nenhum valor de pH a redução total de

Cr(VI) foi alcançada durante os 120 min de reação, somente cerca de 80% do Cr(VI) presente na solução foi reduzido a Cr(III) nas experiências em pH = 3,0 e 4,0.

Como pode ser visto na Figura 35 B, o pH mais baixo testado (pH = 3,0) teve concentrações de Fe(II) dissolvido muito baixas, e são essas espécies que são capazes de realizar a redução do Cr(VI), por outro lado, a concentração de Fe<sub>total</sub> dissolvido se manteve relativamente alta (~1,3 mg L<sup>-1</sup>). Possivelmente, o Fe(III) dissolvido em solução poderia estar complexado com o ácido cítrico nas formas de [Fe-citrato] e [FeH-citrato]<sup>+</sup>, de acordo com os diagramas de especiação de fração molar teórica de cada espécie em função do pH (Figura A-4 A do APÊNDICE A), e supostamente não ter ocorrido a fotorregeneração a Fe(II) para que a reação de redução de Cr(VI) ocorresse de forma completa.

Por outro lado, a experiência em pH = 4,0 apresentou maior constante cinética ( $k = 1,3 \times 10^{-3}$ ) e reatividade fotônica ( $\xi = 12,19\%$ ), cerca de 6 vezes maior quando comparado com estes mesmos parâmetros para o pH mais elevado utilizado (pH = 6,0), conforme a Tabela 27.

Tabela 27 - Constantes de cinética de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variâncial residual ( $S^2_r$ ) para o efeito do pH na razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:6$ , no sistema carepa/ácido cítrico/UVA.

pH	Parâmetros cinéticos			
	$k \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\xi$ (%)	$S^2_r \times 10^3$ (mM) <sup>2</sup>
3,0	1,1 ± 0,3	0,952	8,97	0,124
4,0	1,3 ± 0,1	0,989	12,19	0,025
5,0	0,71 ± 0,08	0,971	6,24	0,013
6,0	0,21 ± 0,02	0,969	1,48	0,0009

A reatividade fotocatalítica (Tabela 28) exhibe essa mesma tendência, o valor da RF para o teste realizado em pH = 4,0 se mostrou aproximadamente sete vezes maior quando comparado com o teste realizado no pH mais elevado.

Tabela 28 - Reatividade fotocatalítica (mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) para os diferentes pHs na razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}]_0 = 1:6$  no sistema carepa/ácido cítrico/UVA.

pH	Reatividade fotocatalítica (mmol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
3,0	0,047
4,0	0,055
5,0	0,030
6,0	0,008

Como mencionado no tópico 7.3.1.6 em valores de pH mais elevados, o ferro precipita na forma de hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$  (Figura A-4, APÊNDICE A), levando a uma menor disponibilidade de ferro, diminuindo, conseqüentemente a taxa de redução de Cr(VI) para as experiências realizadas em  $\text{pH} = 6,0$ .

Portanto, levando em consideração esses dois tipos de agentes complexantes testados, o ácido tartárico se mostrou mais eficiente na redução fotocatalítica de Cr(VI) e por este motivo foi utilizado nos próximos experimentos com a carepa imobilizada em anéis Raschig sob radiação UVA.

### **7.3.2 Estudo da utilização da carepa imobilizada em anéis Raschig na redução do Cr(VI) em solução aquosa sintética e em efluente real**

Nesta seção foi realizada a fotorredução de 0,02 mM Cr(VI) a Cr(III) em um fotorreator tubular preenchido com anéis Raschig recobertos pela carepa, utilizando estrutura monolítica de acetato de celulose como forma de melhorar a disposição e a área de contato dos anéis dentro do reator, como ilustra a Figura 36.

Figura 36 - Reator tubular preenchido com anéis Raschig recobertos com carepa e a estrutura monolítica de acetato de celulose para melhor disposição dos anéis.



Fonte: Acervo do autor.

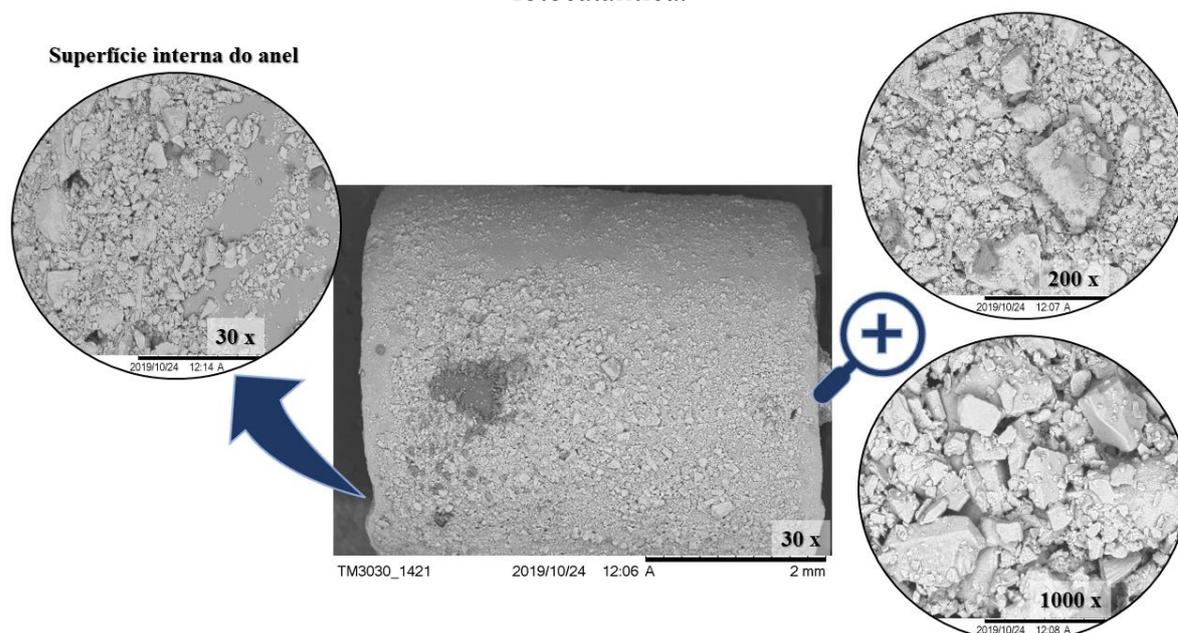
Os testes ocorreram na presença de ácido tartárico como agente complexante de Fe(III), em pH = 3,0, T = 25 °C e radiação UVA. A eficiência da reação de fotorredução foi avaliada de acordo com a reutilização dos anéis com catalisador. Além disso, esta mesma configuração foi testada para reduzir o Cr(VI) (0,115 mM) presente em efluente real de uma indústria de cromagem de peças plásticas.

Os diagramas teóricos de especiação de Cr(VI) em função do pH da solução em ambas concentrações iniciais de Cr(VI), 0,02 e 0,115 mM são apresentados no APÊNDICE B pelas Figuras B-1 e B-2, respectivamente. Para as duas concentrações iniciais do poluente e no pH estudado (3,0) a espécie com a maior fração molar foi  $\text{HCrO}_4^-$ .

Como foi mencionado no tópico 4.2.1.2.1, a recuperação e reutilização de nanopartículas de catalisadores em volumes de efluentes em escala industrial são bastante desafiadoras. Neste contexto, a aplicação de técnicas que facilitam a reutilização do catalisador percorrerá um longo caminho para tornar o processo de fotocatalise eco-amigável. Muitos autores relataram a viabilidade do uso de catalisador imobilizado para a fotodegradação de moléculas de poluentes, conforme apresentado no Quadro 4.

A Figura 37 ilustra a morfologia da superfície do anel Raschig recoberto com carepa (AR-carepa) antes do uso no processo de redução fotocatalítica de Cr(VI). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) revelaram a presença da camada de pó na superfície interna e externa do vidro.

Figura 37 - Micrografia da amostra da carepa imobilizada em anéis Raschig antes da reação fotocatalítica.



### 7.3.2.1 Efeito do reúso de anéis Raschig na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo conjunto AR-carepa/ácido tartárico/UVA em soluções aquosas sintéticas

Um aspecto importante a ser considerado é a capacidade da carepa imobilizada ser reutilizada. A reutilização do catalisador em uma reação fotocatalítica reduziria o custo operacional do sistema, bem como a geração de resíduos sólidos.

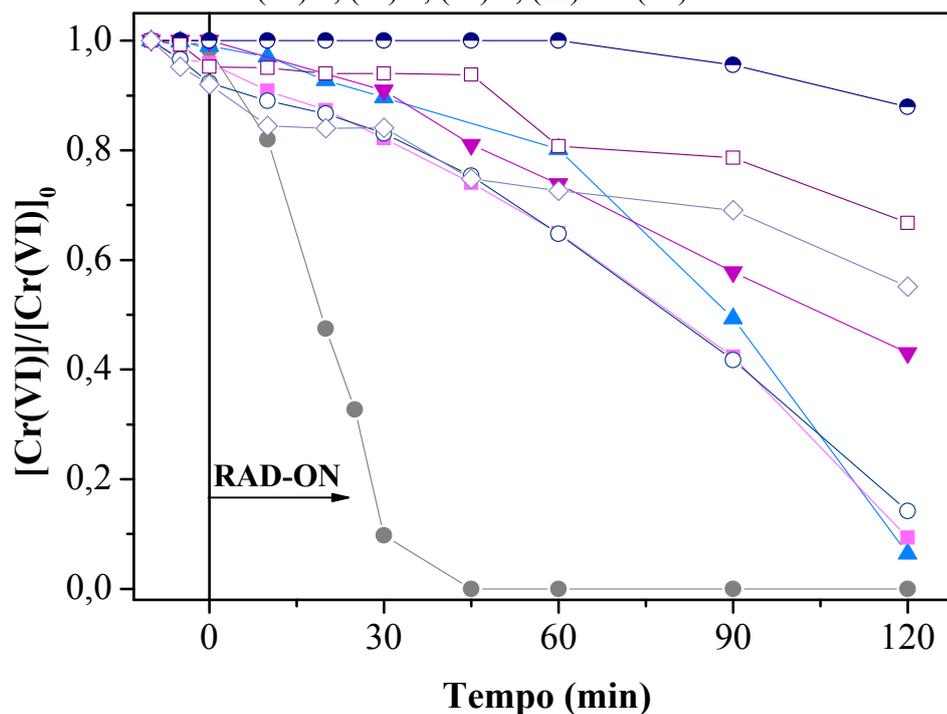
Outro fator que deve ser levado em consideração neste tipo de sistema é a massa de carepa depositada sob os anéis. Nessas experiências foram utilizados 23 g de carepa e 248 g de anéis Raschig limpo, totalizando este conjunto aproximadamente 271 g. A Figura 38 demonstra os anéis Raschig recobertos com a carepa que foram utilizados nas experiências.

Figura 38 - Anéis Raschig recobertos por carepa.



Os anéis Raschig recobertos com camada de carepa moída foram reutilizados por oito ciclos consecutivos de redução fotocatalítica usando soluções de 0,02 mM de Cr(VI), 23 g de carepa moída, razão molar  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ , pH = 3,0 e temperatura de 25 °C. Os dados obtidos são apresentados na Figura 39.

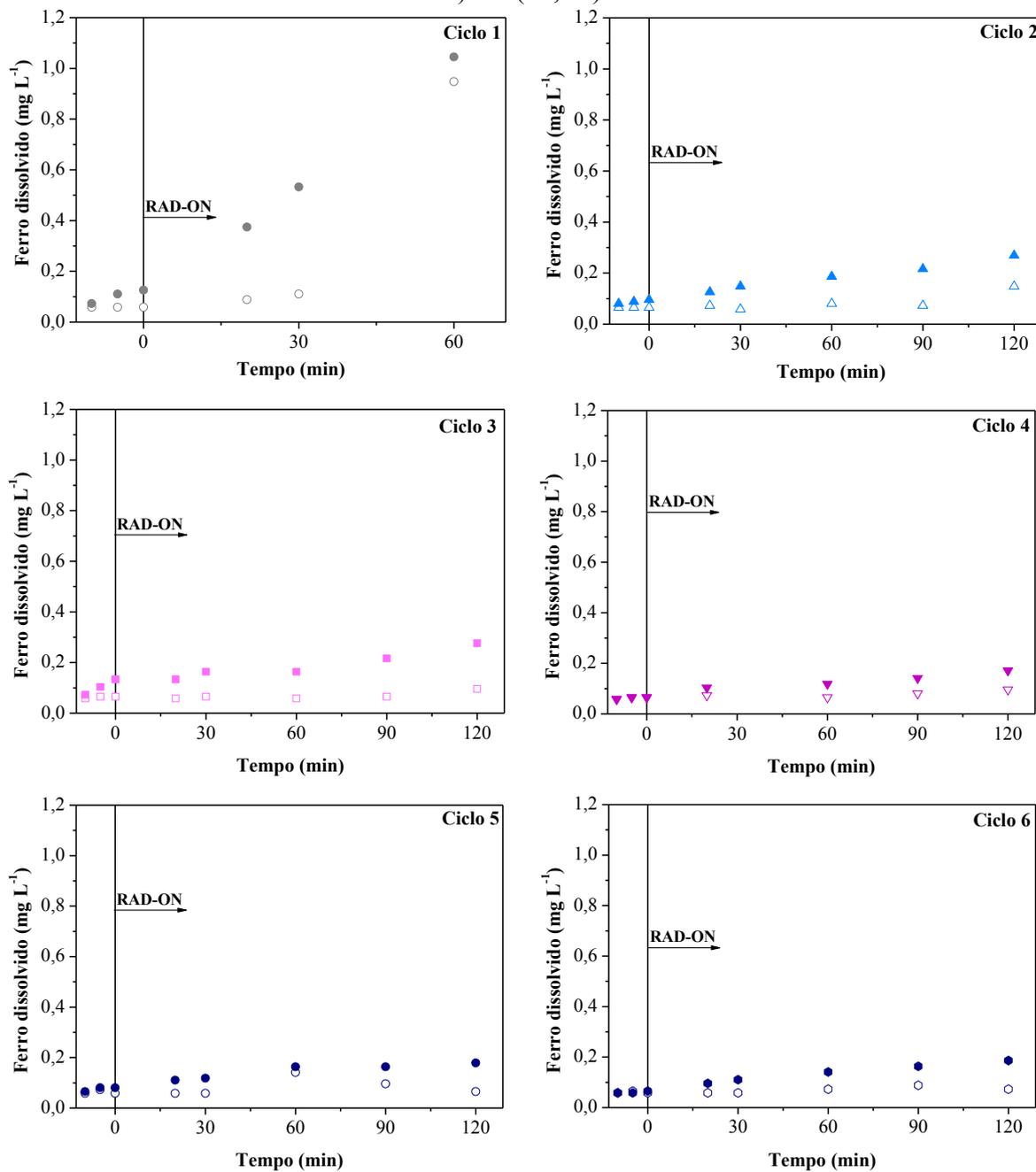
Figura 39 - Testes de reutilização da carepa immobilizada em anéis Raschig na redução de Cr(VI).  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,02$  mM; massa de catalisador impregnada nos anéis = 23 g;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ; T = 25 °C e radiação UVA. Ciclos: (●) 1, (▲) 2, (■) 3, (▼) 4, (⊙) 5, (○) 6, (□) 7 e (◇) 8.



A Figura 39 mostra o desempenho da carepa imobilizada em anéis Raschig durante vários ciclos. O primeiro ciclo apresentou redução total do Cr(VI) em apenas 45 min, com maior lixiviação do ferro da superfície do anel Raschig e conseqüentemente maior concentração de ferro dissolvido em solução (Figura 40 – ciclo 1), cerca de  $1,1 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro total dissolvido em solução no final da reação. De acordo com a Tabela 29 o primeiro ciclo do reuso exibiu a maior constante cinética ( $k = 0,4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ) e maior eficiência fotônica ( $\xi = 4\%$ ), provavelmente devido à reação ter sido conduzida em fase homogênea entre as espécies de Cr(VI) e ferro dissolvidas na solução.

O fotocatalisador se manteve estável até o terceiro ciclo, reduzindo 94% a partir do segundo ciclo ( $k = 0,14 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ) e 91% no terceiro ( $k = 0,09 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ) em 120 min de reação. Apesar da porcentagem de redução de Cr(VI) ter sido próxima nos três primeiros ciclos, os ciclos 2 e 3 foram mais lentos, supostamente pelo fato de que as reações se darem em fase heterogênea, uma vez que a concentração total de ferro total dissolvido ficou próxima de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  em ambos os ciclos, este valor é cerca de 3,5 vezes menor do que no primeiro ciclo (Tabela 29).

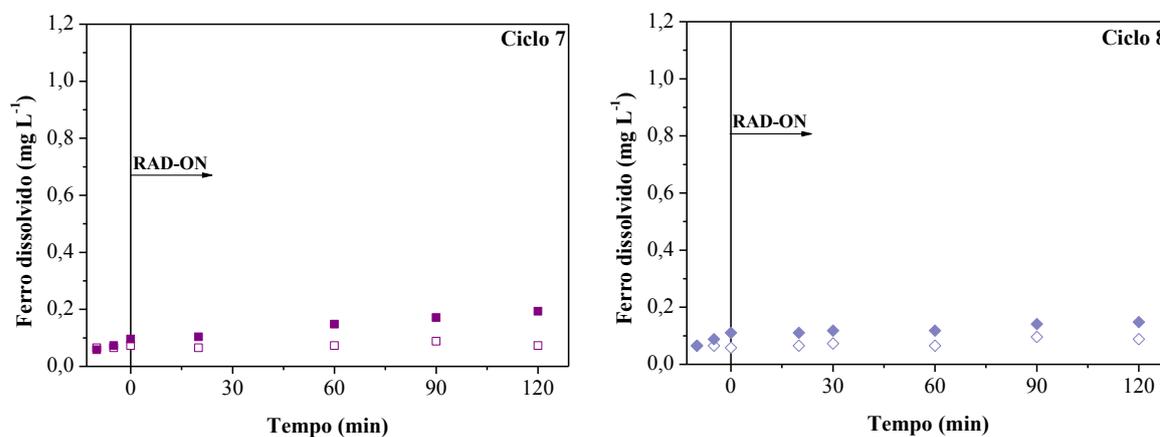
Figura 40 - Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nos testes de reutilização da carepa imobilizada em anéis Raschig na redução de  $\text{Cr(VI)}$ . Símbolos abertos  $\text{Fe(II)}$  e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ . Ciclos: ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) 1, ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) 2, ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) 3, ( $\nabla$ ,  $\blacktriangledown$ ) 4, ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) 5, ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) 6, ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) 7 e ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ) 8.



Continua

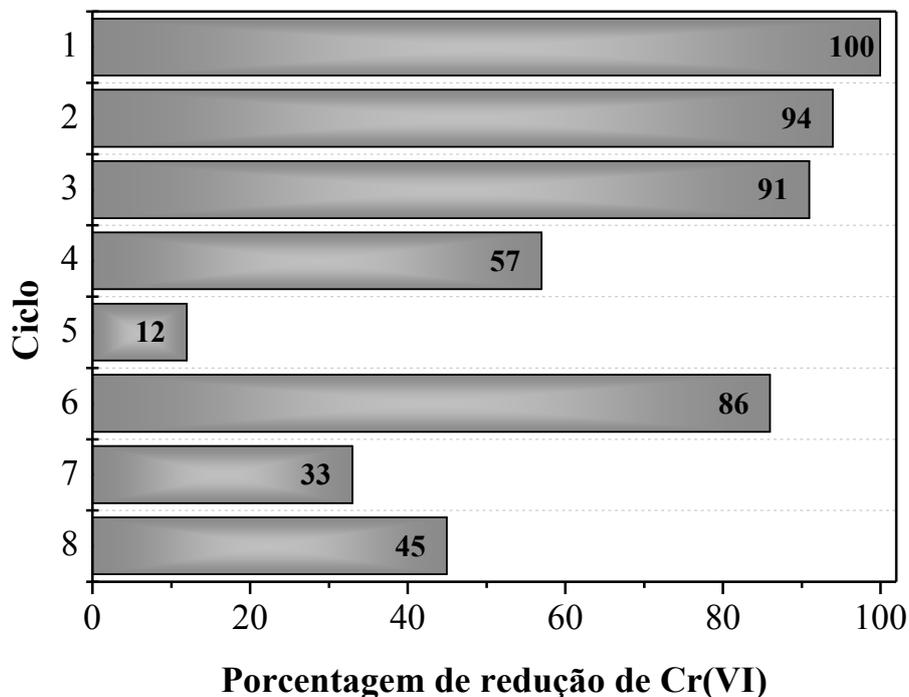
Continuação

Figura 40 - Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nos testes de reutilização da carepa imobilizada em anéis Raschig na redução de Cr(VI). Símbolos abertos Fe(II) e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ . Ciclos: ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) 1, ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) 2, ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) 3, ( $\nabla$ ,  $\blacktriangledown$ ) 4, ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) 5, ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) 6, ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) 7 e ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ) 8.



De acordo com as Figuras 39 e 41 pode-se observar que no quarto ciclo a capacidade de redução fotocatalítica diminuiu de forma considerável, atingindo somente 57% de redução de Cr(VI) presente na solução.

Figura 41 - Porcentagem de redução de Cr(VI) em cada ciclo de reutilização do catalisador.

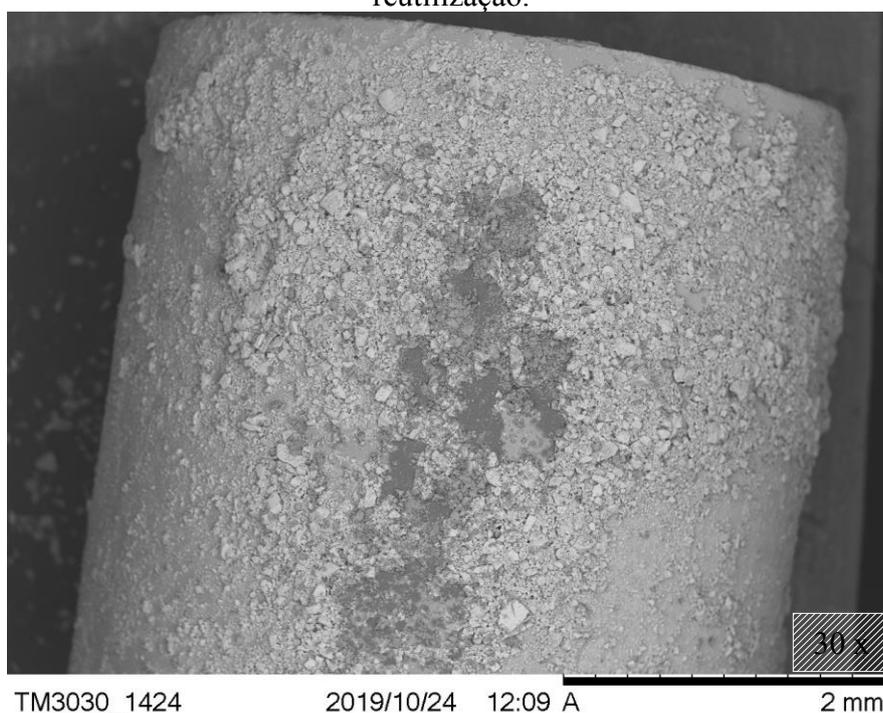


Conforme descrito no item 6.6.2, após cada ciclo fotocatalítico todo o sistema tubular do reator, incluindo os anéis Raschig recobertos pela carepa (AR-carepa) e as estruturas monolíticas de acetato de celulose foram lavados com água destilada utilizando radiação UVA por 1 h para eliminar os possíveis produtos orgânicos na superfície do catalisador. Processo este que visava tentar manter a capacidade fotocatalítica da carepa imobilizada. Porém, este processo após o quarto ciclo foi alterado, aumentando o tempo de limpeza para 3 h para verificar se haveria melhora na eficiência da reação, ou seja, se todos os compostos orgânicos presentes na superfície do catalisador seriam mineralizados.

De acordo com as Figuras 39 e 41 o processo de limpeza durante 3 h descrito anteriormente não foi eficaz, pois no ciclo 5 apenas 12% do Cr(VI) foi reduzido. Segundo Miranda-García *et al.*(2011) o processo de calcinação pode ser eficiente na eliminação dos possíveis produtos orgânicos presentes na superfície do catalisador, portanto, após o quinto ciclo o conjunto AR-carepa foram calcinados em forno mufla a 250 °C por 5 h.

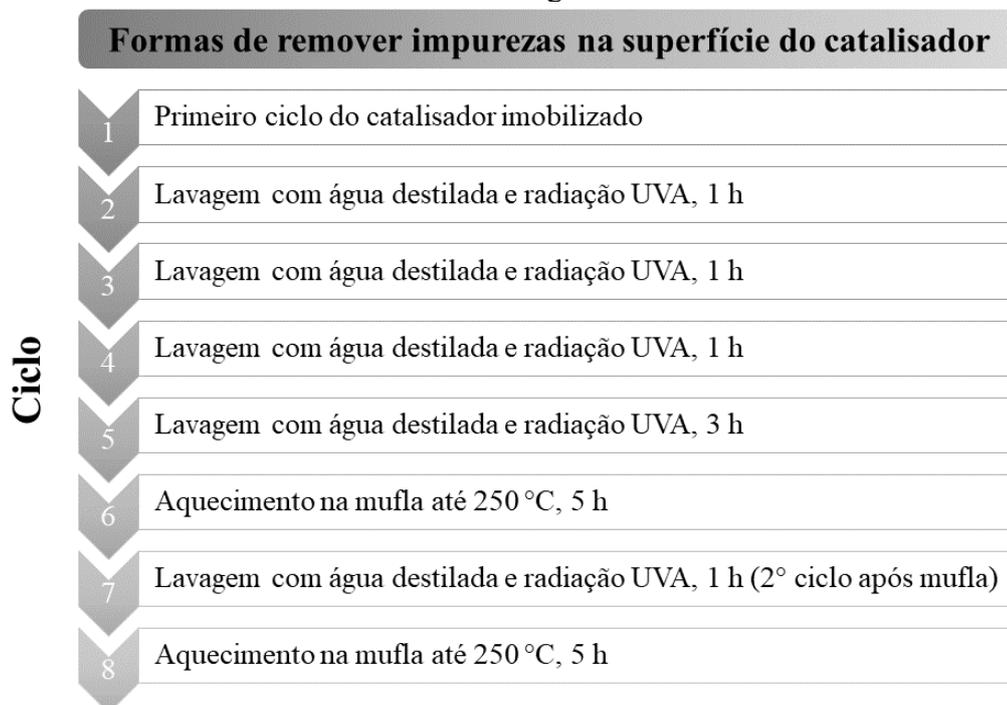
Análises de micrografia eletrônica de varredura foram realizadas para verificar o recobrimento dos anéis após a calcinação, e de acordo com a Figura 42 pode-se observar que se encontram recobertos pela carepa.

Figura 42 - Micrografia da carepa impregnada em anel Raschig após o quinto ciclo de reutilização.



As formas de remover as impurezas da superfície do catalisador são apresentadas de forma esquemática na Figura 43.

Figura 43 - Formas de remover impurezas na superfície da carepa suportada em anéis Raschig.



De acordo com as Figuras 39 e 41 percebe-se que a primeira calcinação foi eficiente na remoção das impurezas da superfície do catalisador pois a partir do ciclo 6 voltou a aumentar a porcentagem de Cr(VI) reduzido na reação de 12% ( $k = 0,004 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ; ciclo 5) para 84% ( $k = 0,085 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ; ciclo 6). Porém, o segundo ciclo consecutivo após a mufla (ciclo 7), o qual foi realizada apenas a lavagem com água destilada e radiação UVA reduziu somente 33% do Cr(VI) presente em solução no tempo de reação de 120 min. Então, com o propósito de aumentar o rendimento da reação, o sistema AR-carepa foi levado novamente a mufla a 250 °C por 5 h, porém o aumento da eficiência foi de apenas 1,3 vezes, aumentando de 33% ( $k = 0,017 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ; ciclo 7) para 45% ( $k = 0,024 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ; ciclo 8), como mostrado na Tabela 29.

Tabela 29 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S_r^2$ ) para a influência de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig na redução de Cr(VI), no sistema carepa imobilizada/ácido tartárico/UVA.

Ciclo	Parâmetros cinéticos			
	$k \times 10^3$ (mM min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\xi$ (%)	$S_r^2 \times 10^6$ (mM) <sup>2</sup>
1	0,4 ± 0,1	0,975	4,02	1,07
2	0,14 ± 0,03	0,986	1,29	0,53
3	0,09 ± 0,01	0,983	0,86	0,29
4	0,032 ± 0,002	0,995	0,47	0,12
5	0,004 ± 0,009	0,929	0,15	0,20
6	0,085 ± 0,009	0,995	0,74	0,08
7	0,017 ± 0,005	0,952	0,21	0,05
8	0,024 ± 0,006	0,969	0,33	0,07

Em concordância com os resultados, a Tabela 30 apresenta os valores de reatividade fotocatalítica para cada ciclo do reúso. O ciclo 1 exibiu maior RF (0,017 mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) enquanto o ciclo 5 a menor (0,00017 mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>).

Tabela 30 - Reatividade fotocatalítica (mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) para a influência de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig na redução de Cr(VI).

Ciclo	Reatividade fotocatalítica (mmol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
1	0,017
2	0,006
3	0,0038
4	0,0014
5	0,00017
6	0,0036
7	0,0007
8	0,0010

A maioria das pesquisas relacionadas a impregnação de catalisadores em anéis Raschig apresentam o TiO<sub>2</sub> como preferência para a imobilização (RAJA *et al.*, 2005; SAMPAIO *et al.*, 2013; SUÁREZ *et al.*, 2017) e poucas utilizam o Cr(VI) como poluente a ser removido. Apesar disso, Bandara; Klehm; Kiwi (2007) estudaram a fotodegradação de 50 mL de uma solução de 4-clorofenol (1,5 mM) sob luz solar simulada de 90 mW/cm<sup>2</sup>, 60 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando o catalisador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 g) imobilizado em anéis Raschig e observaram que o catalisador apresentou estabilidade a longo prazo, 8 ciclos de reúso com degradação total do poluente estudado.

Por outro lado, nesta pesquisa foi utilizado 1,5 L de solução contendo o poluente Cr(VI), trinta vezes superior ao volume dos autores citados anteriormente, conseqüentemente ao se trabalhar com volumes de soluções superiores o desafio para a degradação do poluente acaba sendo maior.

A lixiviação do ferro pode ser considerada insignificante, uma vez que foram imobilizados 23 g de carepa e apenas 0,005% foi lixiviado no ciclo 1 (Figura 40 – ciclo 1), o qual obteve maior concentração de ferro dissolvido em solução, além disso o Cr(III) não foi adsorvido na superfície do catalisador, uma possível explicação para as perdas de eficiência entre os ciclos seria o bloqueio da superfície da carepa pelo ácido tartárico e/ou subprodutos. Supostamente, a temperatura utilizada no forno mufla não foi capaz de eliminar o efeito de bloqueio na superfície do catalisador.

### *7.3.2.2 Efeito do reúso de anéis Raschig na redução fotocatalítica de Cr(VI) pelo sistema AR-carepa/ácido tartárico/UVA em efluente real de cromagem de peças plásticas ABS*

A Tabela 31 apresenta as principais características físico-químicas de uma amostra de efluente real coletada do último banho de cromagem das peças plásticas (ABS) de uma indústria situada no estado do Paraná. A concentração de Cr(VI) ( $\sim 6 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $0,115 \text{ mM}$ ) está cerca de 60 vezes acima do limite permitido ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $2,0 \text{ }\mu\text{M}$ ) para descarga em corpos receptores, conforme estabelecido na legislação brasileira através da Resolução n.º 430 do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011). Por outro lado, as concentrações de cobre dissolvido e ferro dissolvido estão em conformidade com a legislação.

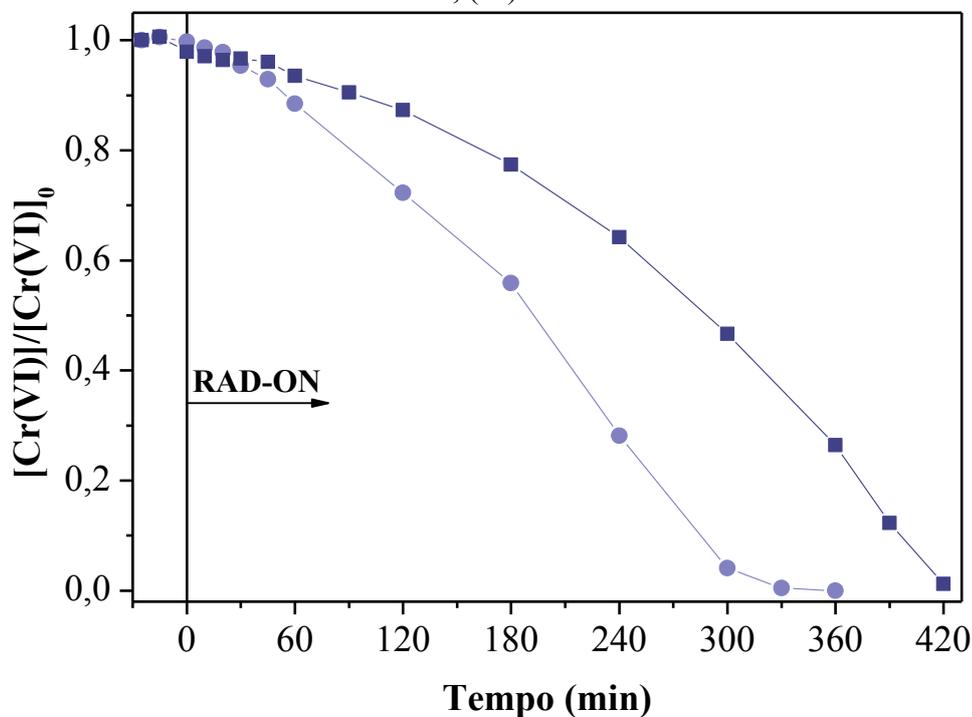
Tabela 31 - Características físico-químicas do efluente real.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	Sorënsen scale	7,20
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	163,5
Turbidez	NTU	0,98
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	45,00
DBO <sub>5</sub>	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	19,88
Razão DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,44
COD	$\text{mg C L}^{-1}$	8,16
Cromo total	$\text{mg Cr L}^{-1}$	6,87
Cromo hexavalente	$\text{mg Cr}^{6+} \text{ L}^{-1}$	6,10
Cromo trivalente	$\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$	0,77
Cobre	$\text{mg Cu L}^{-1}$	< 0,3
Cloreto	$\text{mg Cl}^{-} \text{ L}^{-1}$	0,8
Sódio	$\text{mg Na}^{+} \text{ L}^{-1}$	< 0,10
Sulfato	$\text{mg S-SO}_4^{2-}$	6,70
Ferro dissolvido total	$\text{mg Fe L}^{-1}$	0,10
Fe(II) dissolvido	$\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$	0,06
Fe(III) dissolvido	$\text{mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$	0,04
Fósforo dissolvido total	$\text{mg P L}^{-1}$	< 0,05
Nitrogênio dissolvido total	$\text{mg N L}^{-1}$	0,70
Sólidos suspensos totais	$\text{mg SST L}^{-1}$	0,005
Sólidos suspensos voláteis	$\text{mg SSV L}^{-1}$	0,003

Os testes de fotorredução de Cr(VI) ocorreram na presença de ácido tartárico como agente complexante de Fe(III), na razão molar de  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ , em  $\text{pH} = 3,0$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. A eficiência da reação de fotorredução foi avaliada de acordo com a reutilização dos anéis recobertos com carepa em dois ciclos consecutivos. A massa de carepa depositada sob os anéis nestas experiências foi 21 g de carepa e 245 g de anéis Raschig limpo, aproximadamente 266 g o conjunto AR-carepa. Entre um ciclo e outro foi feita a limpeza das impurezas da superfície do catalisador através da lavagem do conjunto carepa-AR com água destilada sob radiação UVA por 1 h.

A redução total de Cr(VI) do efluente foi alcançada em 360 e 420 min no ciclo 1 e 2, respectivamente, como mostra a Figura 44.

Figura 44 - Testes de reutilização da carepa imobilizada em anéis Raschig na redução de Cr(VI) presente em efluente real.  $[\text{Cr(VI)}]_0 \sim 0,115 \text{ mM}$ ; massa de catalisador impregnada nos anéis = 21 g;  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}]_0 = 1:6$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e radiação UVA. Ciclos: (●) 1, (■) 2.



De acordo com a Tabela 32 as constantes cinéticas de pseudo-zero ordem ( $k$ ) e a eficiência fotônica ( $\xi$ ) obtidas para o primeiro e segundo ciclo foram  $k = 0,37 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ ;  $k = 0,30 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$  e  $\xi = 3,2\%$ ;  $\xi = 2,6\%$ , respectivamente.

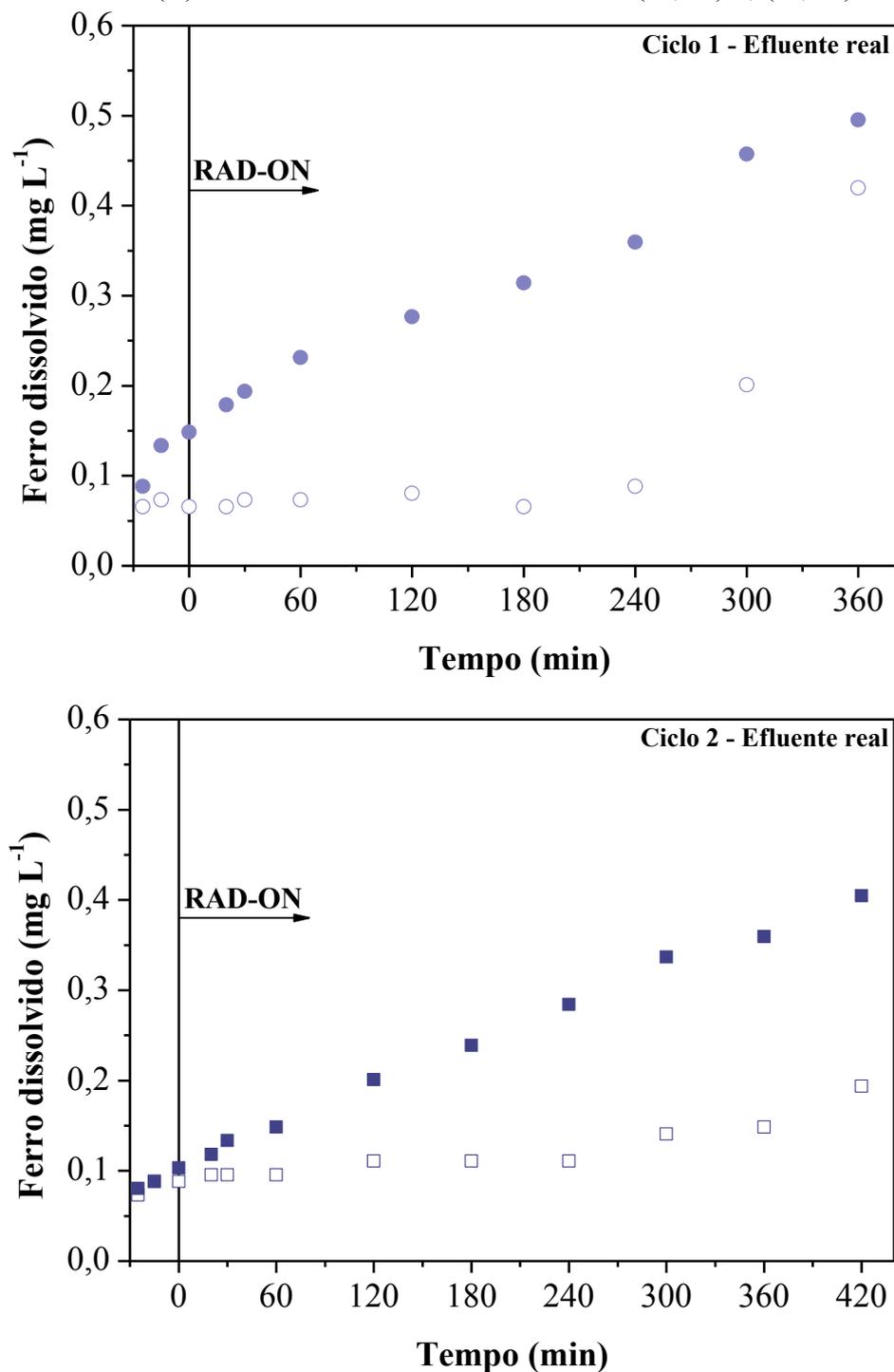
Tabela 32 - Constantes cinéticas de pseudo-zero ordem e o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e variância residual ( $S^2_r$ ) para a influência de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig na redução de Cr(VI) presente em efluente real, no sistema carepa imobilizada/ácido tartárico/UVA.

Ciclo	Parâmetros cinéticos			
	$k \times 10^3$ ( $\text{mM min}^{-1}$ )	$R^2$	$\xi$ (%)	$S^2_r \times 10^3$ ( $\text{mM})^2$
1	$0,37 \pm 0,03$	0,988	3,22	0,02
2	$0,30 \pm 0,03$	0,981	2,60	0,03

De acordo com a Figura 45, a concentração de ferro total dissolvido no efluente durante a reação de redução de Cr(VI) tanto para o ciclo 1 ( $\sim 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) como para o ciclo 2 ( $\sim 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) apresentou valores abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) regida pela Resolução n.º 430 do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO

MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011). Nota-se que no ciclo 1 há uma maior disponibilidade dos íons de Fe(II) dissolvidos em solução, caracterizando uma reação um pouco mais rápida quando comparada ao ciclo 2, pois as espécies de Fe(II) realizam a redução do cromo hexavalente para a forma trivalente.

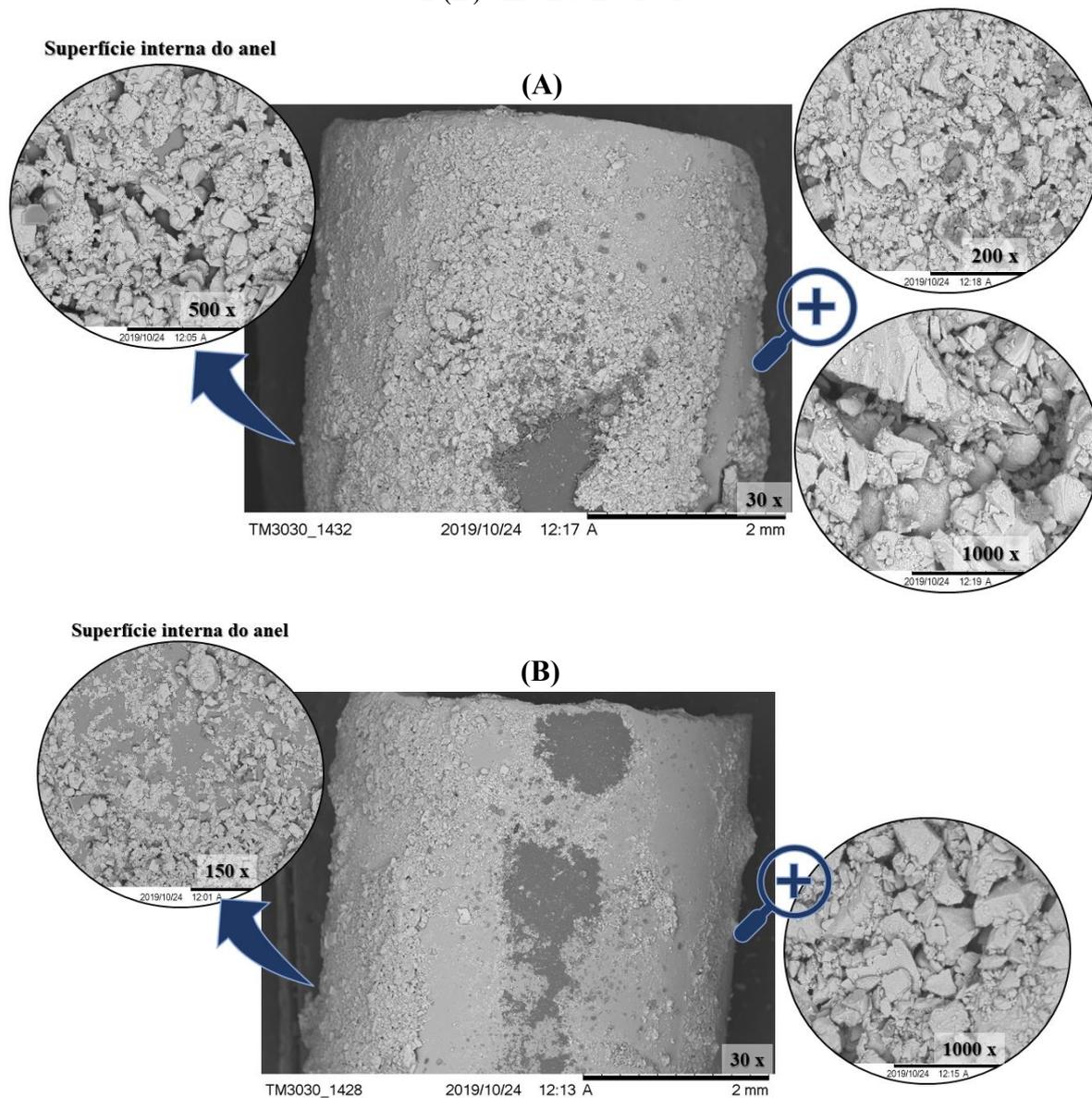
Figura 45 - Concentração de ferro dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nos testes de reutilização do catalisador imobilizado em anéis Raschig na redução de  $\text{Cr(VI)}$  presente em efluente real. Símbolos abertos  $\text{Fe(II)}$  e símbolos fechados  $\text{Fe}_{\text{total}}$ . Ciclos: (○, ●) 1, (□, ■) 2.



As micrografias eletrônicas de varredura foram feitas em amostras de anéis Raschig impregnado com carepa após os dois ciclos de fotoredução de  $\text{Cr(VI)}$  em efluente real

(Figura 46), ambas mostram que apesar do catalisador não estar perfeitamente disposto sob a superfície dos anéis, ainda se mostraram recobertos de catalisador após o uso.

Figura 46 - Micrografias dos anéis Raschig recobertos com carepa após o ciclo 1 (A) e ciclo 2 (B) em efluente real.



Na literatura não há pesquisas específicas com a carepa impregnada em anéis Raschig para redução de Cr(VI) presente em efluentes industriais reais, porém alguns autores como Yan *et al.* (2020) relataram a redução de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) presente em água residual simulada (20 mL), em  $\text{pH} = 3,0$ , HCOOH-HCOONa como agente sacrificante e  $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}$  ( $3 \text{ g L}^{-1}$ ) como catalisador sob radiação UV. Nesta pesquisa foram avaliados quatro ciclos e a eficiência da remoção foi de 98,9 a 100%, porém o catalisador não se encontrava imobilizado.

Zhao *et al.* (2019) sintetizaram ferro zero valente em nanoescala suportado em vermiculita funcionalizada com grupos amina para redução de Cr(VI) em águas residuárias galvanizadas reais. Após quatro ciclos, a eficiência de remoção de 20 mg L<sup>-1</sup> Cr(VI) em 100 mL de solução em pH = 5,0 pelo catalisador (0,625 g L<sup>-1</sup>) ainda se manteve acima de 70%. O catalisador era separado da solução utilizando um imã externo.

Já Wang *et al.* (2020) sintetizaram compósitos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hidrossulfato de Fe(III) biossintéticos modificados para redução de 20 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) sob radiação visível e ácido cítrico como agente complexante de Fe(III). Para as experiências em solução aquosas sintéticas (100 mL) foram utilizados 0,5 g L<sup>-1</sup> de catalisador em pó, os quais eram filtrados após cada experimento e reutilizados em cinco ciclos consecutivos. No primeiro ciclo o Cr(VI) foi completamente reduzido em 20 min. No segundo ao quinto ciclo seguinte, a eficiência de redução do Cr(VI) diminui levemente, mas ainda permaneceu acima de 97% em 30 min.

Desse modo, verifica-se que neste trabalho até o ciclo 3 em efluente sintético e os dois ciclos testados em efluente real houve redução de até 91% e praticamente 100% do Cr(VI) presente na solução, respectivamente.

Além de avaliar a redução do cromo hexavalente, também foi considerado outros parâmetros do efluente real após os ensaios de reúso. O efluente foi caracterizado após cada ciclo de reutilização dos catalisadores a fim de verificar os parâmetros físico-químicos para a destinação final sob a legislação nacional vigente através da Resolução n.º 430 do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011), exibidos na Tabela 33.

Tabela 33 - Caracterização do efluente real tratado por fotocatalise heterogênea.

Parâmetro	Ciclo	Unidade	Antes do tratamento fotocatalítico	Após o tratamento fotocatalítico
pH	1	Sorënsen scale	7,02	3,02
	2			3,04
Turbidez	1	NTU	0,98	0,91
	2			0,87
DQO	1	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	45,00	26,0
DBO <sub>5</sub>	1	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	19,88	12,83
Razão DBO <sub>5</sub> /DQO	1	-	0,44	0,49
Cromo total	1	mg Cr L <sup>-1</sup>	6,87	6,62
	2			6,80
Cromo hexavalente	1	mg Cr <sup>6+</sup> L <sup>-1</sup>	6,10	0,00
	2			0,06
Cromo trivalente	1	mg Cr <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup>	0,77	6,62
	2			6,74
Ferro dissolvido total		mg Fe L <sup>-1</sup>	0,10	0,50
Fe(II) dissolvido	1	mg Fe <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup>	0,06	0,42
Fe(III) dissolvido		mg Fe <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup>	0,04	0,08
Ferro dissolvido total		mg Fe L <sup>-1</sup>	0,10	0,40
Fe(II) dissolvido	2	mg Fe <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup>	0,06	0,20
Fe(III) dissolvido		mg Fe <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup>	0,04	0,20

A razão BOD<sub>5</sub>/DQO entre 0,5 sugere que a parcela biodegradável foi elevada, ou seja o efluente se torna facilmente biodegradável (GHALY *et al.*, 2011; MANENTI *et al.*, 2015) após o primeiro ciclo de reutilização do catalisador. Além disso, a remoção mínima da DBO<sub>5</sub> conforme a legislação brasileira deve estar em 60%, nestas experiências a remoção ficou em torno de 35%, apesar dos valores da demanda bioquímica de oxigênio serem relativamente baixos. O valor da DQO também foi reduzido em 42% através do tratamento fotocatalítico.

As concentrações de Cr(VI) mostraram-se praticamente nulas após o processo, ou seja, a redução das espécies de cromo hexavalente para as espécies trivalentes de fato ocorreram. As concentrações de ferro dissolvido total em ambos os ciclos se mostraram abaixo do limite de descarga permitido pelo CONAMA.

Os valores da turbidez diminuíram após os ciclos consecutivos do catalisador, porém o valor de pH deveria estar entre 6,0 e 9,0 e a concentração de Cr(III) não poderia exceder a concentração de 1,0 mg Cr(III) L<sup>-1</sup> (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011). Para contornar estes problemas, o efluente passou por uma etapa de precipitação química de Cr(III), a qual exige o aumento do pH, como está descrito no próximo tópico.

### 7.3.3 Remoção dos íons de Cr(III) pelo método de precipitação química

Neste tópico será apresentado a integração dos processos de redução avançada com um tratamento convencional, a precipitação química. Este processo é um dos mais utilizados para remoção de metais presentes em efluentes líquidos, o qual se baseia no princípio de que alguns produtos químicos reagem com os metais formando precipitados insolúveis em pH mais elevados que podem ser separados da água por filtração ou sedimentação (AZIMI *et al.*, 2017).

Esta seção tem o intuito de demonstrar a preocupação no âmbito ambiental com o destino do efluente final, resultante das experiências de fotocatalise heterogênea. Após cada experiência fotocatalítica a água residual era coletada e armazenada em bombonas até que atingisse um grande volume de efluente líquido (200 L) para realizar a etapa de precipitação química.

Para garantir que todo Cr(VI) presente no efluente estivesse totalmente reduzido a Cr(III), foi utilizado sulfato ferroso numa proporção molar de 1:3. No tópico 6.8 foi relatado o procedimento para que as lamas contendo os metais tóxicos fossem sedimentadas. Após a precipitação química foram gerados 26 L de lodo contendo as espécies de cromo e ferro precipitados. O sobrenadante foi descartado de forma correta e o lodo residual foi enviado para a coleta de resíduos químicos da Universidade Federal de Santa Catarina.

A redução do Cr(VI) presente em águas residuárias através de processos oxidativos avançados, e posterior remoção do Cr(III) residual na solução por precipitação química, apresenta-se como uma forma simples de atender assim a todos os parâmetros de lançamentos de efluentes estabelecidos pela legislação e desta forma dando a destinação correta dos efluentes gerados por este trabalho.

## 8 CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta a aplicação de diferentes materiais para redução fotocatalítica de Cr(VI) frente ao catalisador comercial TiO<sub>2</sub>-P25.

O material híbrido obtido pelo processo sol-gel usando pozzolana natural e isopropóxido de titânio(IV) como precursores (TNS-PZ) mostrou melhores resultados do que as nanopartículas comerciais de TiO<sub>2</sub>-P25 e a pozzolana natural. A redução de Cr(VI) foi alcançada com sucesso com o TNS-PZ na presença de ácido cítrico como agente sacrificante e radiação UVA. O TNS-PZ apresentou melhor eficiência, devido às propriedades conferidas ao material sintético como, por exemplo, baixo valor de *band gap* ( $E_g^{\text{indireto}} = 2,36 \text{ eV}$ ), demonstrando melhor absorção da radiação no espectro UVA, maior área superficial e também a presença de óxidos de metais em sua estrutura que ajudam a diminuir a recombinação eletrônica. Quando otimizado, uma redução completa de 0,2 mM Cr(VI) foi alcançada após 180 min de tempo de reação na presença de 15 mg L<sup>-1</sup> de carga de catalisador, razão molar [ácido tartárico]<sub>0</sub>/[Cr (VI)]<sub>0</sub> 3:1, pH 3, e 25 °C sob radiação UVA-Vis.

Os resultados sobre as condições operacionais indicaram que o pH mostrou-se importante na redução de Cr(VI); em valores de pHs mais baixos (~3,0) ocorre maior taxa de redução de Cr(VI). Já o aumento da concentração inicial de Cr(VI) pode resultar em um efeito de bloqueio, o qual impede que a luz atinja a superfície do catalisador; logo a eficiência da reação fotocatalítica é prejudicada. O ácido tartárico foi o agente sacrificante mais eficiente na redução fotocatalítica de Cr(VI) comparado ao ácido cítrico, pelo fato do ácido tartárico apresentar maior valor na energia de  $E_{\text{HOMO}}$  e menor valor de potencial de ionização. Além disso, com o aumento da quantidade de catalisador (200 mg L<sup>-1</sup>), a eficiência da reação também aumenta, até que ocorra o equilíbrio, no qual a adição de catalisador não afeta mais a reação de redução de Cr(VI).

Os materiais híbridos à base de caulim+polissiloxanos apresentaram uma melhora na eficiência fotocatalítica quando comparada ao caulim puro, devido à estrutura formada a partir da ligação química dos precursores de sílica na superfície do caulim, proporcionando a estes materiais maior área superficial, e atividade fotocatalítica sob radiação UVA. O material caulim+MK mostrou um desempenho muito melhor para redução de Cr(VI), resultando em uma maior constante cinética e maior eficiência fotônica, além de reduzir praticamente todo o Cr(VI) em aproximadamente 60 min. Os materiais à base de caulim (caulim+TEOS e

caulim+MK), no sistema ácido tartárico/UVA-Vis apresentaram resultados mais satisfatórios que as nanopartículas comerciais de TiO<sub>2</sub>-P25.

Acerca do catalisador proveniente de rejeitos sólidos da indústria siderúrgica, o qual atuou como fonte de ferro para a redução de Cr(VI), os resultados obtidos apontaram que o tempo de moagem não apresentou influência sobre a redução do Cr(VI); desta forma, foi utilizada nos testes a carepa moída durante 60 s.

O sistema utilizando a carepa como catalisador, ácido tartárico como agente complexante e/ou sacrificante sob radiação UVA reduziu totalmente o Cr(VI) presente na solução em 90 min de reação, enquanto que os outros sistemas testados alcançaram menos de 20% de redução da espécie de cromo hexavalente neste mesmo tempo de reação fotocatalítica. No sistema utilizando somente carepa, notou-se uma elevada concentração de Fe<sub>total</sub> dissolvido em solução (~1,6 mg L<sup>-1</sup>), e possivelmente não promoveu a formação de complexos fotoativos que poderiam ser fotorregenerados a Fe(II), mantendo a eficiência da reação de oxirredução de Cr(VI).

A avaliação da razão molar no sistema carepa/ácido tartárico/UVA mostrou que a razão 1:6 de [Cr(VI)]<sub>0</sub>/[ácido tartárico]<sub>0</sub> apresentou maiores valores de constante cinética, eficiência fotocatalítica e reatividade fotocatalítica. Outro parâmetro avaliado nas reações fotocatalíticas com a carepa foi o pH, na faixa de 3,0 a 6,0 para os dois agentes complexantes: o ácido tartárico e o ácido cítrico. Na faixa de pH em torno de 3,0 e 4,0, os complexos de Fe(III)-ácido orgânico fotoativos podem sofrer fotodescarboxilação e se regenerarem na forma de espécies de Fe(II), os quais promovem a redução do Cr(VI) em solução. Por outro lado, em valores de pH mais elevados, o ferro precipita na forma de hidróxido férrico, levando a uma menor disponibilidade de ferro e diminuindo a taxa de redução de Cr(VI) para as experiências realizadas em pH = 6,0. Com base nos resultados obtidos, o ácido tartárico se mostrou mais eficiente na redução fotocatalítica de Cr(VI) em pH = 3,0.

A carepa foi avaliada em comparação com TiO<sub>2</sub>-P25 e ambos os catalisadores alcançaram redução total da espécie de cromo hexavalente em 90 min de reação. Como este trabalho visa o reaproveitamento de resíduos, a carepa mostrou-se um catalisador interessante, com eficiência fotocatalítica comparável ao catalisador comercial.

O desempenho do catalisador, obtido de rejeitos sólidos da indústria siderúrgica, foi testado de forma imobilizada em anéis Raschig durante oito ciclos na presença do ácido tartárico em pH = 3,0 sob radiação UVA para a redução de 0,02 mM de Cr(VI). O primeiro ciclo apresentou redução total do Cr(VI) em apenas 45 min. O catalisador manteve-se estável

até o terceiro ciclo, sendo que no ciclo 2 cerca de 94% e no ciclo 3 aproximadamente 91% do Cr(VI) foi reduzido em 120 min de reação.

Em testes com efluente industrial real, a reutilização da carepa imobilizada em anéis Raschig foi eficiente em dois ciclos consecutivos para a redução total do Cr(VI) ( $\sim 6 \text{ mg L}^{-1}$ ) em 360 e 420 min, respectivamente. A caracterização do efluente após o primeiro ciclo de tratamento sugere que a parcela biodegradável foi elevada ( $\text{BOD}_5/\text{DQO} \sim 0,5$ ); além disso, as concentrações de ferro dissolvido total em ambos os ciclos se mostraram abaixo do limite de descarga permitido pelo CONAMA. Porém, o valor de pH e a concentração de Cr(III) não se enquadraram nos limites de descarga exigidos pela legislação vigente.

Por fim, o efluente tratado por fotocatalise heterogênea foi submetido a uma segunda etapa de tratamento, a qual consiste na remoção dos íons de Cr(III) remanescentes no efluente através do processo de precipitação química em pH alcalino.

Com base no que foi apresentado, a redução fotocatalítica de Cr(VI) em solução aquosa, utilizando diferentes materiais híbridos e um resíduo industrial, revelou-se um processo interessante podendo ser aplicado ao tratamento de determinados tipos de efluentes industriais. O processo utilizando o resíduo carepa imobilizado permitiu verificar que o sistema pode ter aplicabilidade em sistemas reais.

## 8.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar uma possível etapa de separação entre a carepa e a solução através do uso de imã;
- ✓ Avaliar outros suportes e formas de imobilização do catalisador;
- ✓ Melhorar o desempenho do catalisador imobilizado durante os ciclos consecutivos;
- ✓ Realizar um estudo sobre a possível elevação da temperatura em forno mufla, para eliminar o bloqueio da superfície do catalisador e resíduos de ácidos orgânicos e/ou subprodutos, para melhorar a eficiência entre os ciclos;
- ✓ Realizar uma caracterização mais detalhada do efluente gerado durante os testes fotocatalíticos;
- ✓ Realizar um estudo mais aprofundado sobre a integração dos processos de redução avançada com a etapa de precipitação química.

## REFERÊNCIAS

ABDEL MONIEM, S. M. *et al.* Detoxification of hexavalent chromium in wastewater containing organic substances using simonkolleite-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 247–254, 2015.

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, n. 1, p. 117–127, 1994.

ADÁN, C. *et al.* Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO<sub>2</sub> catalysts for phenol photocatalytic degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 1–2, p. 11–17, 2007.

ALBERTI, S. *et al.* Synthesis and characterization of a new photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on a magnetic zeolite obtained from iron and steel industrial waste. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 797, p. 820–825, 2019.

ALI, S. W.; MIRZA, M. L.; BHATTI, T. M. Removal of Cr(VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin. **Hydrometallurgy**, v. 157, p. 82–89, 2015.

ALIDOKHT, L. *et al.* Cr(VI) Immobilization Process in a Cr-Spiked Soil by Zerovalent Iron Nanoparticles: Optimization Using Response Surface Methodology. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 39, n. 7, p. 633–640, 2011a.

ALIDOKHT, L. *et al.* Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles in aqueous solution. **Desalination**, v. 270, n. 1–3, p. 105–110, 2011b.

AMORIM, C. C. *et al.* Controlled reduction of steel waste to produce active iron phases for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 645–651, 2012.

ANGELIS, F. DE *et al.* Theoretical Studies on Anatase and Less Common TiO<sub>2</sub> Phases : Bulk , Surfaces , and Nanomaterials. 2014.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods**, p. 541, 2012.

APHA. 5210 Biochemical Oxygen Demand (BOD). In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018a.

APHA. 5220 Chemical Oxygen Demand (COD). In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018b.

APHA. 4500-Cl- Chloride. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018c.

APHA. 4500-P Phosphorus. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018d.

APHA. 4500-N Nitrogen. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018e.

APHA. 3120 B - ICP. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018f.

APHA. 4500-SO42- Sulfate. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018g.

APHA. 2540 Solids. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018h.

APHA. 2130 Turbidity. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 2018i.

ARSLAN-ALATON, I.; SEREMET, O. Advanced Treatment of Biotreated Textile Industry Wastewater with Ozone, Virgin/Ozonated Granular Activated Carbon and Their Combination. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 39, n. 7, p. 1681–1694, 27 dez. 2004.

AVANSI, W. *et al.* Vanadium-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. **CrystEngComm**, v. 16, p. 5021, 2014.

AZERRAD, S. P.; ISAACS, M.; DOSORETZ, C. G. Integrated treatment of reverse osmosis brines coupling electrocoagulation with advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 771–780, 2019.

AZIMI, A. *et al.* Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. v. 4, p. 1–24, 1 jan. 2017.

BANDARA, J.; KLEHM, U.; KIWI, J. Raschig rings-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation. v. 76, p. 73–81, 2007.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011.

BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Editora UF ed. 2007.

BASABE, V. V.; SZPUNAR, J. A. Growth Rate and Phase Composition of Oxide

Scales during Hot Rolling of Low Carbon Steel. **ISIJ International**, v. 44, n. 9, p. 1554–1559, 2004.

BLAKE, D. *et al.* Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells. **Separation and Purification Reviews - SEP PURIF REV**, v. 28, p. 1–50, 1 jan. 1999.

BODE, A. *et al.* Structure and activity of the anticaking agent iron(III) meso-tartrate. **Dalton Trans.**, v. 45, 1 mar. 2016.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

BUZIN, P. *et al.* Briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em fornos elétricos a arco. **45º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 16º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 3º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, parte integrante da ABM Week**, 2017.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018.

CAO, S. *et al.* Highly antibacterial activity of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films coated on stainless steel brackets under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 309, p. 119–127, 2014.

CAROLIN, C. F. *et al.* Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017.

CAVACO, S. A. *et al.* Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 634–638, 2007.

CELIK, K. *et al.* High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for portland cement in self-compacting and sustainable concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 136–147, 31 jan. 2014.

CHAKRABARTI, S. *et al.* Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1, p. 86–93, 2009.

CHEN, D. *et al.* Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonites: Application for methylene blue degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p. 151–157, 2013.

CHEN, D.; RAY, A. K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1561–1570, 2001.

CHEN, R. Y.; YEUN, W. Y. D. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron

and Carbon Steels in Air or Oxygen. **Oxidation of Metals**, v. 59, n. 5, p. 433–468, 2003.

CHEN, Y. *et al.* Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media. **Journal of hazardous materials**, v. 194, p. 202–208, 5 ago. 2011.

CHOI, W. *et al.* Investigation on TiO<sub>2</sub>-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone. v. 31, p. 209–220, 2001.

CLARIZIA, L. *et al.* Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, 2017.

COLÓN, G.; HIDALGO, M. C.; NAVÍO, J. A. Influence of carboxylic acid on the photocatalytic reduction of Cr(VI) using commercial TiO<sub>2</sub>. **Langmuir**, v. 17, n. 22, p. 7174–7177, 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. p. 8, 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley, 2006.

COSTA, T. C. Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluentes. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

COSTA, T. C. *et al.* Industrial steel waste as an iron source to promote heterogeneous and homogeneous oxidation/reduction reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 804–817, 2019.

DANDAPAT, A.; JANA, D.; DE, G. Pd nanoparticles supported mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film as a reusable catalyst for reduction of toxic CrVI to CrIII in aqueous solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 396, n. 1, p. 34–39, 2011.

DE BITTENCOURT, M. A. *et al.* Application of FeCl<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>-coated algae as innovative biophotocatalysts for Cr(VI) removal from aqueous solution: A process intensification strategy. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 122164, 2020.

DEHGHANI, M. H. *et al.* Removal of chromium(VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 671–679, 2016.

DILL, H. G. Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. **Earth-Science Reviews**, v. 161, p. 16–129, 2016.

DITTERT, I. M. Remoção de espécies de cromo em águas contaminadas utilizando alga marinha como adsorvente. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

DITTERT, I. M. *et al.* Integrated reduction/oxidation reactions and sorption processes for Cr(VI) removal from aqueous solutions using *Laminaria digitata* macro-algae. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 443–454, 2014.

DOONG, R.; LIAO, C.-Y. Enhanced photocatalytic activity of Cu-deposited N-TiO<sub>2</sub>/titanate nanotubes under UV and visible light irradiations. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 403–411, 2017.

DOS REIS, G. S. *et al.* Novel kaolin/polysiloxane based organic-inorganic hybrid materials: Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 260, n. October 2017, p. 106–116, 2018.

DUARTE, F.; PINA, D. S. Tratamento de águas contaminadas com crómio(VI) por biossorção em algas marinhas. **Dissertação de mestrado**, n. Vi, 2011.

EL-MEKKAWI, D. M.; IBRAHIM, F. A.; SELIM, M. M. Journal of Environmental Chemical Engineering Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 2, p. 1417–1422, 2016.

EL MRAGUI, A.; DAOU, I.; ZEGAOU, O. Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO + TiO<sub>2</sub>) weight ratio on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanomaterials. **Catalysis Today**, v. 321–322, p. 41–51, 2019.

ELKACMI, R.; BENNAJAH, M. Advanced oxidation technologies for the treatment and detoxification of olive mill wastewater: A general review. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 9, n. 4, p. 463–505, 2019.

ENDRES, K. *et al.* Enhancement of fracture strength of cutted plate glass by the application of SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings. **Thin Solid Films**, v. 351, n. 1, p. 132–136, 1999.

ENUNEKU, A.; BIOSE, E.; EZEMONYE, L. Levels, distribution, characterization and ecological risk assessment of heavy metals in road side soils and earthworms from urban high traffic areas in Benin metropolis, Southern Nigeria. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2773–2781, 2017.

ESKANDARLOO, H. *et al.* UV-LEDs assisted preparation of silver deposited TiO<sub>2</sub> catalyst bed inside microchannels as a high efficiency microphotoreactor for cleaning polluted water. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 158–167, 2015.

EXPÓSITO, A. J. *et al.* Study of the intensification of solar photo-Fenton degradation of carbamazepine with ferrioxalate complexes and ultrasound. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 597–605, 2018.

FABIYI, M. E.; SKELTON, R. L. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO<sub>2</sub>-coated polystyrene beads. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 121–128, 2000.

FARIA, E. H. DE *et al.* Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 335, n. 2, p. 210–215, 2009.

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron(III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1137–1147, 2000.

FOROUZAN, F.; RICHARDS, T. C.; BARD, A. J. Photoinduced Reaction at TiO<sub>2</sub> Particles. Photodeposition from Ni II Solutions with Oxalate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 46, p. 18123–18127, 1996.

FOTIOU, T. *et al.* Evaluation of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> based catalysts for the degradation and mineralization of cyanobacterial toxins and water off-odor compounds under UV-A, solar and visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 17–26, 2015.

FRAGA, I. M. Aproveitamento de carepa e E-CAT no desenvolvimento de compósitos de polietileno reciclado e modificado com agentes oxidantes. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2010.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GADE, N. *et al.* Effect of Calcium Carbonate on the Reduction Behaviour of Mill Scale. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 11, p. 319–324, 2015.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GE, M. *et al.* A review of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for environmental and energy applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, n. 18, p. 6772–6801, 2016.

GHALY, M. *et al.* Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 446–454, 15 mar. 2011.

GILBERT, B. *et al.* Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy. **Physical Review B**, v. 79, n. 3, p. 35108, 12 jan. 2009.

GLEBOV, E. *et al.* Intermediates in photochemistry of Fe(III) complexes with carboxylic acids in aqueous solutions. **Photochemical & photobiological sciences: Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology**, v. 10, p. 425–430, 1 out. 2010.

GUAYAQUIL-SOSA, J. F. F. *et al.* Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO<sub>2</sub> doped with Pt. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 337–348, 15 ago. 2017.

GUO, S. *et al.* Simultaneous reduction of Cr(VI) and degradation of tetracycline hydrochloride by a novel iron-modified rectorite composite through heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, p. 124758, 2020.

GUO, Z.-R. *et al.* Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 1, p. 75–79, 2006.

GUSTAFSSON, J. P. **Visual MINTEQ**, 2018. Disponível em: <<https://vminteq.lwr.kth.se>>

HACKBARTH, F. V. *et al.* Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 477–489, 2016.

HAN, H.; BAI, R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO<sub>2</sub> configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV-Vis and Vis lights. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 2, p. 142–150, 2010.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97th. ed. New York: CRC Press, 2016.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

HOFFMANN, M. R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HORI, M.; SHOZUGAWA, K.; MATSUO, M. Reduction process of Cr(VI) by Fe(II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 140–147, 2015.

HU, K. H. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of nano-MoS<sub>2</sub>/kaolin composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 836–843, 2010.

HUA, M. *et al.* Simultaneous removal of As(V) and Cr(VI) from water by macroporous anion exchanger supported nanoscale hydrous ferric oxide composite. **Chemosphere**, v. 171, p. 126–133, 2017.

HUANG, F. *et al.* Hybrid organic-inorganic 6FDA-6pFDA and multi-block 6FDA-DABA polyimide SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Synthesis, FFV, FTIR, swelling, stability, and X-ray scattering. **Polymer (United Kingdom)**, v. 108, p. 105–120, 2017.

HUISMAN, J. L.; SCHOUTEN, G.; SCHULTZ, C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1, p. 106–113, 2006.

HUNG, C.-H.; YUAN, C.; LI, H.-W. Photodegradation of diethyl phthalate with PANi/CNT/TiO<sub>2</sub> immobilized on glass plate irradiated with visible light and simulated sunlight—effect of synthesized method and pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 243–253, 2017.

Instituto Aço Brasil. **Anuário Estatístico**, 2020.

ISO 6332:1988. Water quality - Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline, 1988.

JAISSWAL, R. *et al.* Improved visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> co-doped with Vanadium and Nitrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 126, p. 47–54, 2012.

KAJITVICHYANUKUL, P.; CHANGUL, C. Photocatalytic removal of tri- and hexavalent chromium ions from chrome-electroplating wastewater. **ASEAN Journal on Science & Technology for Development**, v. 22, n. 4, p. 355–362, 2007.

KAN, C. C. *et al.* Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 4, p. 163–171, 2017.

KHAN, M. F. *et al.* Degradation of sulfolane in aqueous media by integrating activated sludge and advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 222, p. 1–8, 2019.

KHEDR, T. M. *et al.* Highly active non-metals doped mixed-phase TiO<sub>2</sub> for photocatalytic oxidation of ibuprofen under visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 346, p. 530–540, 2017.

KIM, I.-S.; BAEK, M.; CHOI, S.-J. Comparative Cytotoxicity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles to Human Lung Cells. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 10, p. 3453–3458, 1 maio 2010.

KLEIN, C. **Manual of Mineral Science**. 22nd. ed. New York: John Wiley & Sons, INC., 2002.

KONSTANTINOS, D.; CHRISTOFORIDIS, A.; VALSAMIDOU, E. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 1, p. 697–710, 1 jan. 2011.

KU, Y.; JUNG, I.-L. 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.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. ORGANIC AND BIOMOLECULAR CHEMISTRY DIVISION \* ( IUPAC Technical Report ) Chemical actinometry ( IUPAC Technical Report ). v. 76, n. 12, p. 2105–2146, 2005.

KURNIAWAN, T. A. *et al.* Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1, p. 83–98, 2006.

LAWAL, I. A.; MOODLEY, B. Journal of Environmental Chemical Engineering Column , kinetic and isotherm studies of PAH ( phenanthrene ) and dye ( acid red ) on kaolin modified with 1-hexyl , 3-decahexyl imidazolium ionic liquid. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 3, p. 2774–2784, 2016.

LEI, X. F.; XUE, X. X.; YANG, H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 396–403, 2014.

LI, B. *et al.* Facile modification of activated carbon with highly dispersed nano-sized

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for enhanced removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 224, p. 220–227, 2019.

LI, H. Y. *et al.* Removal of V(V) from aqueous Cr(VI)-bearing solution using anion exchange resin: Equilibrium and kinetics in batch studies. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 381–389, 2016.

LIPUMA, G. *et al.* Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2, p. 209–219, 2008.

LI, X. Y. *et al.* Self-generated hierarchically porous titania with high surface area: Photocatalytic activity enhancement by macrochannel structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 128–138, 2012.

LIMA, M. S. *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@WO<sub>3</sub>/SBA-15 on photodegradation of the acid dichlorophenoxyacetic (2,4-D) under UV irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 104145, 2020.

LIN, W. Y.; WEI, C.; RAJESHWAR, K. Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media. **J. Electrochem. Soc.**, v. 140, n. 9, p. 2477–2482, 1993.

LITTER, M. Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO<sub>2</sub>-heterogeneous photocatalysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 0, 10 jan. 2015.

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

LITTER, M. I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment - Environmental Photochemistry Part II. In: BOULE, P.; BAHNEMANN, D. W.; ROBERTSON, P. K. J. (Eds.). . Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. p. 325–366.

LITTER, M. I. Last advances on TiO<sub>2</sub>-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 150–158, 2017.

LIU, W.; NI, J.; YIN, X. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO<sub>2</sub> and titanate nanotubes. **Water Research**, v. 53, n. Iii, p. 12–25, 2014.

LIU, Y. *et al.* Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts. **Chemosphere**, v. 61, n. 1, p. 11–18, 2005.

LIU, Y. *et al.* Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A induced by Fe(III)-OH complexes in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 399–402, 2007.

LIU, Z.; WANG, G.; ZHAO, X. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using ultrafine coal fly ash. **Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition**, v. 25, n. 2, p. 323–327, 2010.

LONGHI, M. A. *et al.* Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 265–272, 2016.

MA, N.; HOUSER, J. B.; WOOD, L. A. Production of cleaner mill scale by dynamic separation of the mill scale from the fast-moving flume water at a hot rolling mill. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, p. 889–894, 2018.

MACHADO, M. D.; SOARES, E. V.; SOARES, H. M. V. M. Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: Chemical speciation as a tool in the prediction and improving of treatment efficiency of real electroplating effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1, p. 347–353, 2010.

MALATO, S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MAMAIŠ, D. *et al.* Biological groundwater treatment for chromium removal at low hexavalent chromium concentrations. **Chemosphere**, v. 152, p. 238–244, 2016.

MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K.; TOKARSKÝ, J.; PEIKERTOVÁ, P. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 392–400, 2015.

MANENTI, D. R. *et al.* Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203–212, 2015.

MARINHO, B. A. *et al.* Solar photocatalytic reduction of Cr(VI) over Fe(III) in the presence of organic sacrificial agents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 208–219, 2016.

MARINHO, B. A. *et al.* Intensification of heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr(VI) reduction under simulated solar light. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 76–88, 2017a.

MARINHO, B. A. *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO<sub>2</sub>-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 18–30, 1 set. 2017b.

MARINHO, B. A. *et al.* As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 3, p. 2203–2227, 2019.

MARTINS, F. *et al.* Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of hazardous materials**, v. 147, p. 610–617, 2007.

MATSUMOTO, Y. Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Complex Oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 227–234, 1996.

MEHTA, A. *et al.* Effect of silica/titania ratio on enhanced photooxidation of industrial hazardous materials by microwave treated mesoporous SBA-15/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Journal**

of **Nanoparticle Research**, v. 18, 1 jun. 2016.

MEICHTRY, J. M. *et al.* Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO<sub>2</sub> particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 1–2, p. 101–107, 2007.

MEICHTRY, J. M. *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of citric acid over TiO<sub>2</sub>. I: Mechanism of 3-oxoglutaric acid degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 3, p. 454–463, 2011a.

MEICHTRY, J. M. *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of citric acid over TiO<sub>2</sub>. II. Mechanism of citric acid degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 3–4, p. 555–562, 2011b.

MEICHTRY, J. M. *et al.* Preservation of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by EDTA in the reductive transformation of Cr(VI). Studies by Time Resolved Microwave Conductivity. **Catalysis Today**, v. 224, p. 236–243, 2014.

MELLA, B.; GLANERT, A. C.; GUTTERRES, M. Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 195–201, 2015.

MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.

MIRALLES-CUEVAS, S. *et al.* Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. **Water Research**, v. 64, p. 23–31, 2014.

MIRANDA-GARCÍA, N. *et al.* Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO<sub>2</sub> in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 3, p. 294–301, 2011.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, F. An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. **Int J Eng**, v. 3, n. 2, p. 120–46, 2009.

MOHAN, D.; PITTMAN, 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.

MOL, M. *et al.* Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos. **Rem Revista Escola de Minas**, v. 59, p. 116–126, 1 fev. 2006.

MONTEIRO, R. A. R. *et al.* Gas phase oxidation of n-decane and PCE by photocatalysis using an annular photoreactor packed with a monolithic catalytic bed coated with P25 and PC500. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 306–315, 2015.

MOON, J. *et al.* Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 97–104, 2014.

MORAES, S. G. DE; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 369–373, 2000.

MOREIRA, F. C. *et al.* Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)–carboxylate complexes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 34–44, 2015.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica** *Química Nova scielo* , , 2009.

NAIR, A. K.; JAGADEESHBABU, P. E. Ag-TiO<sub>2</sub> nanosheet embedded photocatalytic membrane for solar water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 4128–4133, 2017.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NAM, W.; KIM, J.; HAN, G. Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor. **Chemosphere**, v. 47, n. 9, p. 1019–1024, 2002.

NISAR, J. *et al.* Study of electronic and optical properties of BiTaO<sub>4</sub> for photocatalysis. **physica status solidi c**, v. 9, n. 7, p. 1593–1596, 1 jul. 2012.

NOVACK, A. *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(IV) using different hybrid materials: titanium nanosheets/pozzolan and kaolin/polysiloxanes. **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2018

NOVACK, A. M. *et al.* Facile fabrication of hybrid titanium ( IV ) isopropoxide / pozzolan nanosheets ( TnS-Pz ) of high photocatalytic activity : characterization and application for Cr ( VI ) reduction in an aqueous solution. n. Iv, 2020.

OKOYE, F. N.; DURGAPRASAD, J.; SINGH, N. B. Mechanical properties of alkali activated flyash / Kaolin based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 685–691, 2015.

OUNAS, O. *et al.* Immobilization of TiO<sub>2</sub> into a poly methyl methacrylate (PMMA) as hybrid film for photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 35–40, 2020.

OWALUDE, S. O.; TELLA, A. C. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 5, n. 4, p. 377–388, 2016.

PATIL, S. B. *et al.* Recent advances in non-metals-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured photocatalysts for visible-light driven hydrogen production, CO<sub>2</sub> reduction and air purification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 26, p. 13022–13039, 2019.

PEREIRA, F. M.; VERNEY, J. C. K. DE; LENZ, D. M. Avaliação do emprego de

carepa de aço como agregado miúdo em concreto. **Metallurgy and materials**, v. 64, n. 4, p. 463–469, 2011.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 1 jan. 2006.

PONGWAN, P. *et al.* Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 4, p. 2815–2830, 2016.

PREMANATHAN, M. *et al.* Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 7, n. 2, p. 184–192, 2011.

PRENZEL, T. *et al.* Controlled hierarchical porosity of hybrid ceramics by leaching water soluble templates and pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1501–1509, 2014a.

PRENZEL, T. *et al.* Tailoring surfaces of hybrid ceramics for gas adsorption - From alkanes to CO<sub>2</sub>. **Separation and Purification Technology**, v. 129, p. 80–89, 2014b.

PRENZEL, T.; WILHELM, M.; REZWAN, K. Pyrolyzed polysiloxane membranes with tailorable hydrophobicity, porosity and high specific surface area. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 169, p. 160–167, 2013.

QIN, R. *et al.* Fabrication and enhanced photocatalytic property of TiO<sub>2</sub>-ZnO composite photocatalysts. **Materials Letters**, v. 240, p. 84–87, 2019.

QIU, Y. *et al.* Removal mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 115018, 2020.

RAHIMI, A. Inorganic and Organometallic Polymers: A Review. **Iranian Polymer Journal**, v. 13, n. 2, p. 149–164, 2003.

RAHMAN, M. M. Iron Oxide Nanoparticles. In: KHAN, S. B. (Ed.). Rijeka: IntechOpen, 2011.

RAI, D.; EARY, L. E.; ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. **The Science of the Total Environment**, v. 86, p. 15–23, 1989.

RAJA, P. *et al.* Dynamics and characterization of an innovative Raschig rings-TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 237, n. 1–2, p. 215–223, 2005.

RUBCUMINTARA, T. Chromium and Iron Removal for Hard Chrome Bath Recycling using Eggshell Sorbent. **Journal of Clean Energy Technologies**, p. 158–162, 1 jan. 2014.

SAKULTHAEW, C. *et al.* Hexavalent chromium adsorption from aqueous solution

using carbon nano-onions (CNOs). **Chemosphere**, v. 184, p. 1168–1174, 2017.

SALIM, M. M. F. F. *et al.* Photochemical UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation system as an effective method for the decolourisation of bio-treated textile wastewaters: Towards onsite water reuse. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, 2016.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PAIVA, P. R. P. Capítulo 18 - Cromita. In: **Rochas e Minerais Industriais**. p. 403–425, 2008.

SAMPAIO, M. J. *et al.* Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, n. 1, p. 32–38, 2013.

SARI, R. *et al.* Tratamento de resíduos de cromo(VI) gerados no laboratório de química. **Synergismus scientifica**, n. vi, p. 99–107, 2015.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering and Science**. McGraw-Hill Education, 2003.

SCHLLEMER, M. A. **Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo cromo**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.

SCHLÜTER, F. *et al.* Hierarchical emulsion based hybrid ceramics synthesized with different siloxane precursor and with embedded nickel nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 492, p. 160–169, 2016.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. . Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 147, n. 1, p. 71–76, 2002.

SERAGHNI, N. *et al.* Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 19 mar. 2012.

SHAMS KHORRAMABADI, G. *et al.* Utilisation of immobilised activated sludge for the biosorption of chromium (VI). **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 6, p. 1539–1546, 2012.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1–2, p. 1–8, 2010.

SHIRZAD-SIBONI, M. *et al.* Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium over ZnO Nanorods Immobilized on Kaolin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 1079–1087, 2014.

SIBI, G. Biosorption of chromium from electroplating and galvanizing industrial effluents under extreme conditions using *Chlorella vulgaris*. **Green Energy & Environment**, v. 1, n. 2, p. 172–177, 2016.

SIMÕES DOS REIS, G. *et al.* Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 497, p. 304–315, 2016.

SINGH, G.; JALANDHARA, D.; YADAV, K. Effect of grain size on optical properties of iron oxide nanoparticles. **AIP Conference Proceedings**, v. 1728, n. 1, p. 20409, 6 maio 2016.

SINGH, H. K.; MUNEER, M.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, maleic hydrazide in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 7, n. 2, p. 184–190, 2004.

SOARES, P. A. *et al.* Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120–131, 2015.

SOARES, P. A. *et al.* Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 450–462, 2017.

SONG, W. *et al.* Role of the dissolved zinc ion and reactive oxygen species in cytotoxicity of ZnO nanoparticles. **Toxicology Letters**, v. 199, n. 3, p. 389–397, 2010.

SOUZANCHI, S. *et al.* Performance of an Annular Sieve-Plate Column photoreactor using immobilized TiO<sub>2</sub> on stainless steel support for phenol degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 268–276, 2013.

SRIKANTH, B. *et al.* Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 60–78, 2017.

STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a Mini Review. **Global NEST Journal**, v. 10, n. 3, p. 376–385, 2008.

STEFÁNSSON, A. Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 17, p. 6117–6123, 1 set. 2007.

SUÁREZ, L. *et al.* Cu-decorated Raschig-TiO<sub>2</sub> rings inducing MB repetitive discoloration without release of Cu-ions under solar light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 310–318, 2017.

SUBRAMANIAN, G. *et al.* Photochemical detoxification of Cr(VI) using iron and saccharic acid: insights from cytotoxic and genotoxic assays. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 4, n. 8, p. 1152–1162, 2018.

SUNDARAM, S.; RAGHAVAN, P. S. **Chromium-VI Reagents: Synthetic Applications**. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.

TESTA, J. J.; GRELA, M. A.; LITTER, M. I. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO<sub>2</sub> Particles in the Presence of Oxalate: Involvement of Cr(V)

Species. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 5, p. 1589–1594, 1 mar. 2004.

TIAN, X. *et al.* Cr(VI) reduction and immobilization by novel carbonaceous modified magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/halloysite nanohybrid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 309, p. 151–156, 2016.

TIMBERLAKE, C. F. Iron–malate and iron–citrate complexes. **Journal of the Chemical Society**, n. 0, p. 5078–5085, 1964.

TOMASZEWSKI, E. J. *et al.* The reactivity of Fe(II) associated with goethite formed during short redox cycles toward Cr(VI) reduction under oxic conditions. **Chemical Geology**, p. 1–9, 2017.

TURAN, P.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1–2, p. 56–63, 2007.

UMADEVI, T. *et al.* Recycling of steel plant mill scale via iron ore pelletisation process. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 36, p. 409–415, 1 ago. 2009.

URMI, S. A.; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, F. Decolorization of Methyl Orange using mill scale by photo-fenton reaction. **Procedia Engineering**, v. 105, n. 1, p. 844–851, 2015.

VAIANO, V. *et al.* Nanostructured N-doped TiO<sub>2</sub> coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, p. 153–161, 2015.

VAIANO, V. *et al.* MoOx/TiO<sub>2</sub> immobilized on quartz support as structured catalyst for the photocatalytic oxidation of As(III) to As(V) in aqueous solutions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 190–199, 2016.

VALARI, M. *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) over titania suspensions. **Catalysis Today**, v. 252, p. 190–194, 2015.

VERIJKE, R. **Accurate measurements of the photon flux in multiphase reactor systems by actinometry**. Eindhoven University of Technology, 2016.

WAMBA, A. G. N. *et al.* Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. p. 21807–21820, 2017.

WANG, C. *et al.* Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 517–521, 2010a.

WANG, D. *et al.* Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 169–177, 2016.

WANG, L. *et al.* Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 590–602,

2018.

WANG, N. *et al.* Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> in situ modified with small molecular weight organic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 3–4, p. 400–407, 2010b.

WANG, X. *et al.* A novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified biosynthetic Fe(III)-hydroxysulfate for efficient photoreduction of Cr(VI) in wastewater treatment under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, p. 125632, 2020.

WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. **World Health Organization**, v. 1, p. 564, 2004.

XIAO, K. *et al.* The oxidative degradation of polystyrene resins on the removal of Cr(VI) from wastewater by anion exchange. **Chemosphere**, v. 156, p. 326–333, 2016.

XING, X. *et al.* Removal of ciprofloxacin from water by nitrogen doped TiO<sub>2</sub> immobilized on glass spheres: Rapid screening of degradation products. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 359, p. 23–32, 2018.

XU, Y.; SCHOONEN, M. The Absolute Energy Position of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. **American Mineralogist**, v. 85, 1 abr. 2000a.

XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A. The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. **American Mineralogist**, v. 85, p. 543–556, 2000b.

YAN, H. *et al.* Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO<sub>2</sub>. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 4, p. 402–407, 2013.

YAN, R. *et al.* Simultaneous Removal of Cu(II) and Cr(VI) Ions from Wastewater by Photoreduction with TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101052, 2020.

YANG, J.; LEE, S. Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO<sub>2</sub> photocatalysis. v. 63, p. 1677–1684, 2006.

YEN, H. W. *et al.* The use of autotrophic *Chlorella vulgaris* in chromium (VI) reduction under different reduction conditions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 1–6, 2017.

YIN, R. *et al.* Enhanced photocatalytic reduction of chromium (VI) by Cu-doped TiO<sub>2</sub> under UV-A irradiation. **Separation and Purification Technology**, v. 190, n. December 2016, p. 53–59, 2018.

YUAN, Y. *et al.* Surface modification of calcined kaolin with toluene diisocyanate based on high energy ball milling. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 214–221, 2013.

ZANGENEH, H. *et al.* Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of**

**Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1–36, 2015.

ZEITLER, V. A.; BROWN, C. A. The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 61, n. 9, p. 1174–1177, 1 set. 1957.

ZHANG, Q. *et al.* A new acidic Ti sol impregnated kaolin photocatalyst: Synthesis, characterization and visible light photocatalytic performance. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 65, n. 2, p. 204–211, 2013.

ZHAO, R. *et al.* Enhanced Cr(VI) removal from simulated electroplating rinse wastewater by amino-functionalized vermiculite-supported nanoscale zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 218, p. 458–467, 2019.

ZHAO, Y. *et al.* Photothermal effect on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles irradiated by white-light for energy-efficient window applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 161, p. 247–254, 2017.

ZHENG, Z. *et al.* Tuning the Surface Structure of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanofibres- An Effective Method to Enhance Photocatalytic Activities of Visible-Light-Driven Green Synthesis and Degradation. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 18, p. 5731–5741, 2013.

ZHOU, P.; YU, J.; WANG, Y. The new understanding on photocatalytic mechanism of visible-light response NS codoped anatase TiO<sub>2</sub> by first-principles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 45–53, 2013.

ŻYŁŁA, R. *et al.* Integration of advanced oxidation and membrane filtration for removal of micropollutants of emerging concern. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 130, p. 67–76, 2019.

**APÊNDICE A – DIAGRAMAS TEÓRICOS DE ESPECIAÇÃO DE Fe<sup>3+</sup> EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO EM UM SISTEMA COMPOSTO POR Fe(III)/H<sub>2</sub>O, Fe(III)/ÁCIDO TARTÁRICO E Fe(III)/ÁCIDO CÍTRICO**

Tabela A-1 - Reações de equilíbrio e respectivas constantes de equilíbrio (log K\*) e entalpias (ΔH) utilizadas no sistema de modelagem de equilíbrio químico Visual MINTEQ 3.1 (GUSTAFSSON, 2018) para o cálculo de diagramas de especiação (T = 25 °C e força iônica = 0 M\*).

Reação	log K*	ΔH (kJ mol <sup>-1</sup> )	Referência
<b>Complexos hidroxí-Fe(III)</b>			
Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O ↔ FeOH <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	-2,02	25,10	
Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O ↔ Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-5,75	37,70	
2Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O ↔ Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-2,894	56,42	Gustafsson
Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O ↔ Fe(OH) <sub>3</sub> (aq) + 3H <sup>+</sup>	-15,00	75,30	(2018).
Fe <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O ↔ Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	-22,70	154,80	
3Fe <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O ↔ Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup> + 4H <sup>+</sup>	-6,288	65,24	
<b>Equilíbrio de protonação / desprotonação de ácido tartárico</b>			
tart <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ↔ Htart <sup>-</sup>	4,366	-3,65	Gustafsson
tart <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ↔ H <sub>2</sub> tart	7,402	-0,75	(2018).
<b>Complexos Fe(III)-tartarato</b>			
Fe <sup>3+</sup> + tart <sup>2-</sup> ↔ Fetart <sup>+</sup>	7,78	0	Gustafsson
Fe <sup>3+</sup> + 2tart <sup>2-</sup> ↔ Fe(tart) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	-	(2018).
<b>Equilíbrio de protonação / desprotonação de ácido cítrico</b>			
cit <sup>3-</sup> + H <sup>+</sup> ↔ Hcit <sup>2-</sup>	6,396	3,3	Gustafsson
cit <sup>3-</sup> + 2H <sup>+</sup> ↔ H <sub>2</sub> cit <sup>-</sup>	11,157	1,3	(2018).
cit <sup>3-</sup> + 3H <sup>+</sup> ↔ H <sub>3</sub> cit	14,285	-2,7	
<b>Complexos Fe(III)-citrato</b>			
Fe <sup>3+</sup> + cit <sup>3-</sup> ↔ Fecit	13,13	-28	Gustafsson
Fe <sup>3+</sup> + H <sup>+</sup> + cit <sup>3-</sup> ↔ FeHcit <sup>+</sup>	14,40	0	(2018).
Fe <sup>3+</sup> + cit <sup>3-</sup> ↔ FeOHcit <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	1,79	0	

\*Os valores de log K encontrados na literatura em forças iônicas diferentes de zero foram corrigidos para força iônica zero usando a equação de Davies (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2003).

Figura A-1 - Diagrama teórico de especiação de  $\text{Fe}^{3+}$  em função do pH da solução em um sistema composto por hidróxi-complexos de Fe(III), na ausência de ácidos carboxílicos.  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0013 \text{ mM}$ . Os dados foram calculados a partir do sistema de modelagem de equilíbrio químico Visual MINTEQ, usando as constantes de equilíbrio da Tabela A-1 do APÊNDICE A. A formação da fase de ferro sólido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  foi incluída no cálculo.

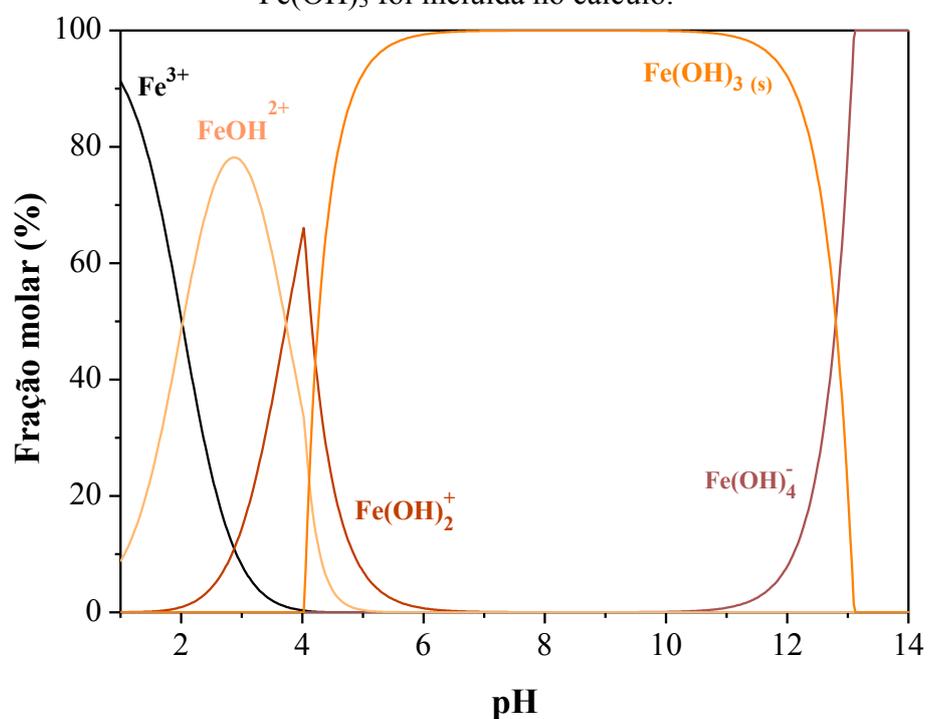


Figura A-2 - Diagramas teóricos de especiação de  $\text{Fe}^{3+}$  em função do pH da solução em um sistema composto por complexos de Fe(III)-tartarato. Para as reações em que as razões molares são de  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}] = 1:1$  (A),  $1:3$  (B),  $1:6$  (C) e  $1:9$  (D). (A)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0073$  mM; [ácido tartárico] = 0,288 mM, (B)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0065$  mM; [ácido tartárico] = 0,865 mM, (C)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0090$  mM; [ácido tartárico] = 1,173 mM e (D)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0076$  mM; [ácido tartárico] = 2,596 mM. Os dados foram calculados a partir do sistema de modelagem de equilíbrio químico Visual MINTEQ, usando as constantes de equilíbrio da Tabela 1-A do APÊNCIDE A. A formação da fase de ferro sólido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  foi incluída no cálculo.

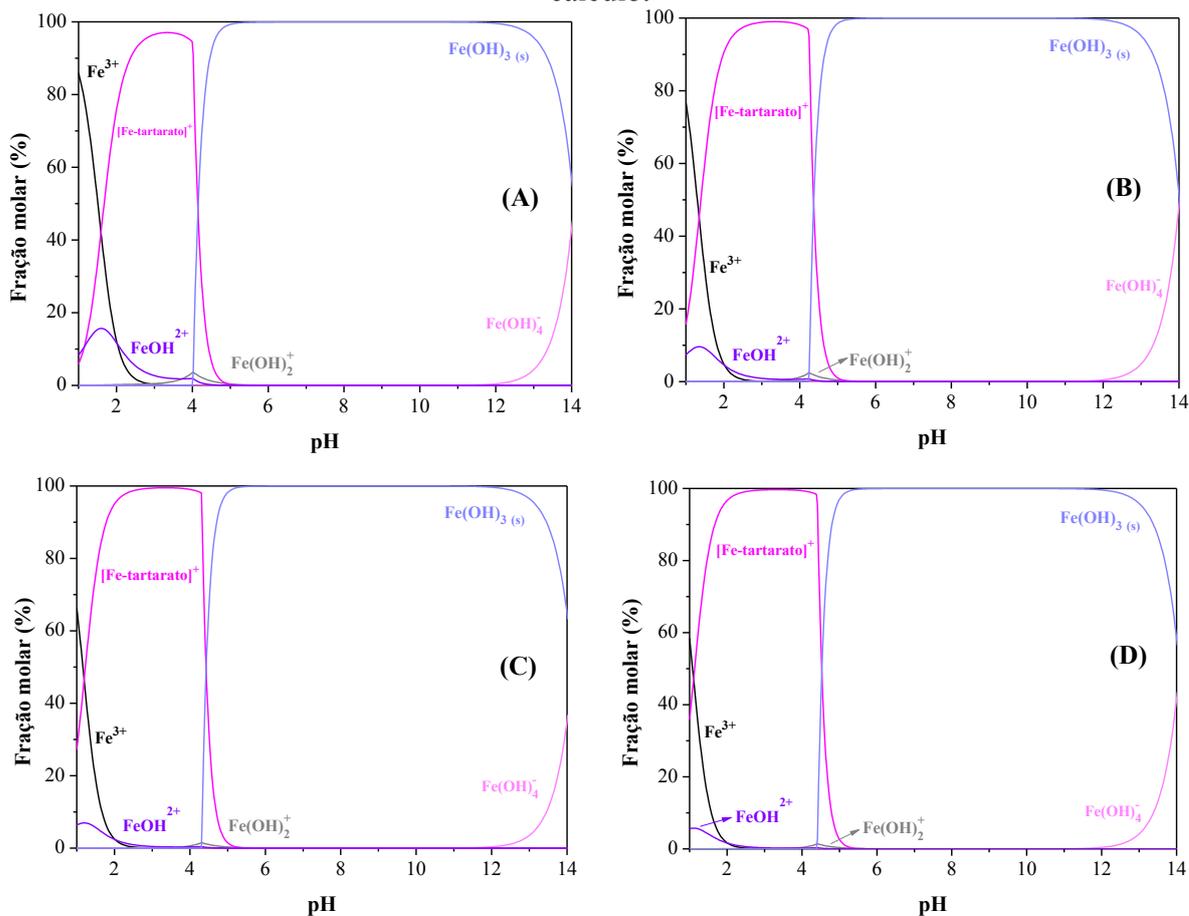


Figura A-3 - Diagramas teóricos de especiação de  $\text{Fe}^{3+}$  em função do pH da solução em um sistema composto por complexos de Fe(III)-tartarato, na razão molar de  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido tartárico}] = 1:6$  (1,731 mM). (A)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0090$  mM, (B)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,007$  mM, (C)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$  mM e (D)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0008$  mM. Os dados foram calculados a partir do sistema de modelagem de equilíbrio químico Visual MINTEQ, usando as constantes de equilíbrio da Tabela A-1 do APÊNDICE A. A formação da fase de ferro sólido  $\text{Fe(OH)}_3$  foi incluída no cálculo.

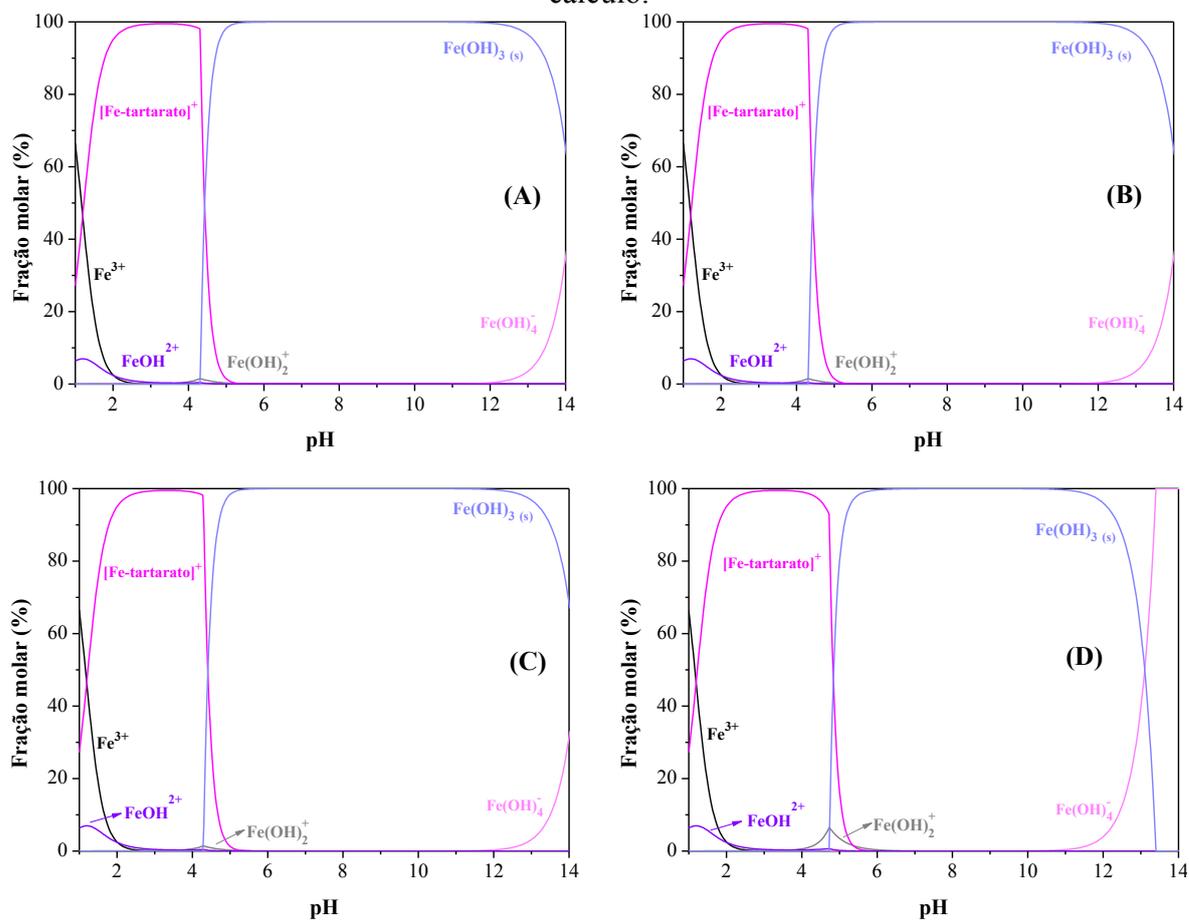
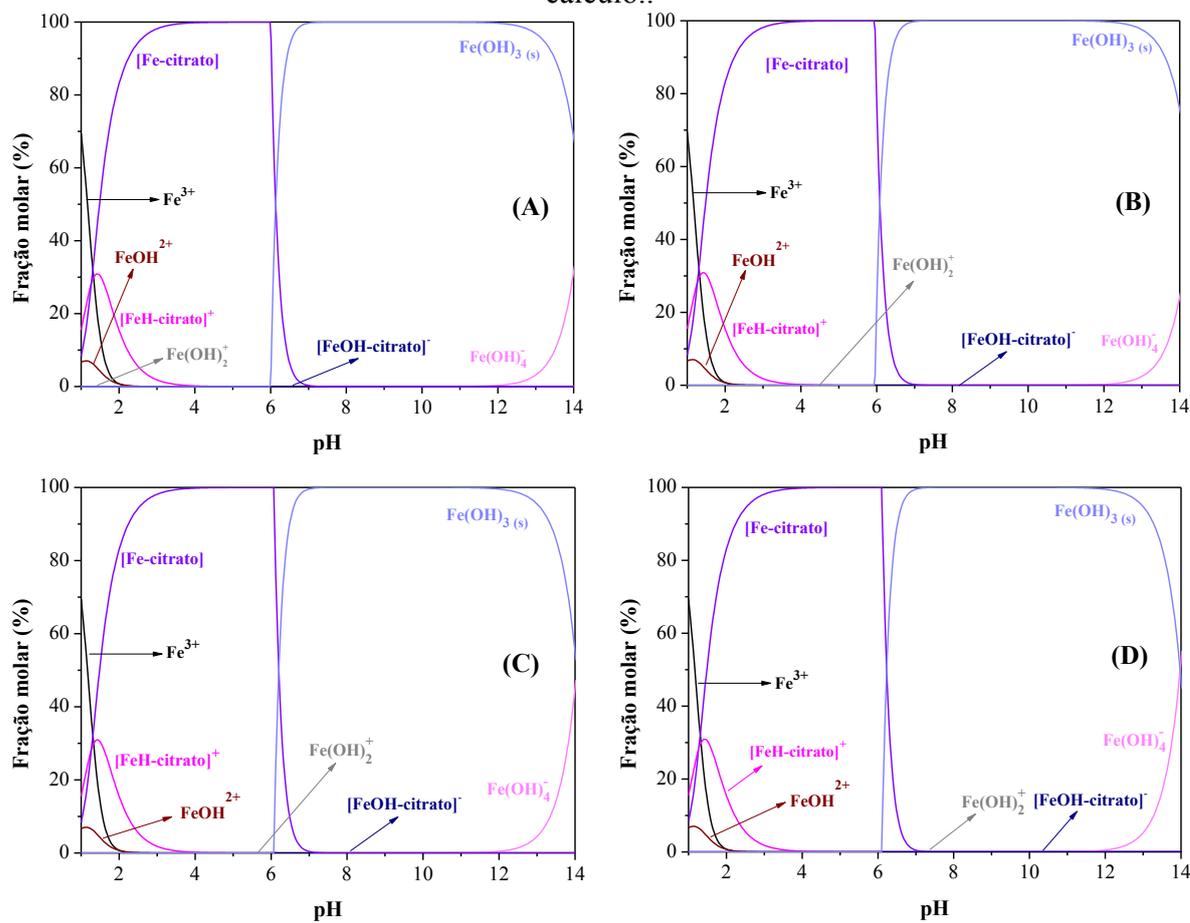


Figura A-4 - Diagramas teóricos de especiação de  $\text{Fe}^{3+}$  em função do pH da solução em um sistema composto por complexos de Fe(III)-citrato. na razão molar de  $[\text{Cr(VI)}]_0/[\text{ácido cítrico}] = 1:6$  (1,731 mM). (A)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,010$  mM, (B)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,013$  mM, (C)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0077$  mM e (D)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,006$  mM. Os dados foram calculados a partir do sistema de modelagem de equilíbrio químico Visual MINTEQ, usando as constantes de equilíbrio da Tabela A-1 do APÊNDICE A. A formação da fase de ferro sólido  $\text{Fe(OH)}_3$  foi incluída no cálculo..



## APÊNDICE B – DIAGRAMAS TEÓRICOS DE ESPECIAÇÃO DE Cr(VI) EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO

Figura B-1 - Diagrama de especiação de cromo hexavalente para a concentração inicial de 0,02 mM. Espécies: (—)  $\text{HCr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (—)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (—)  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; (—)  $\text{HCrO}_4^-$ ; (—)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

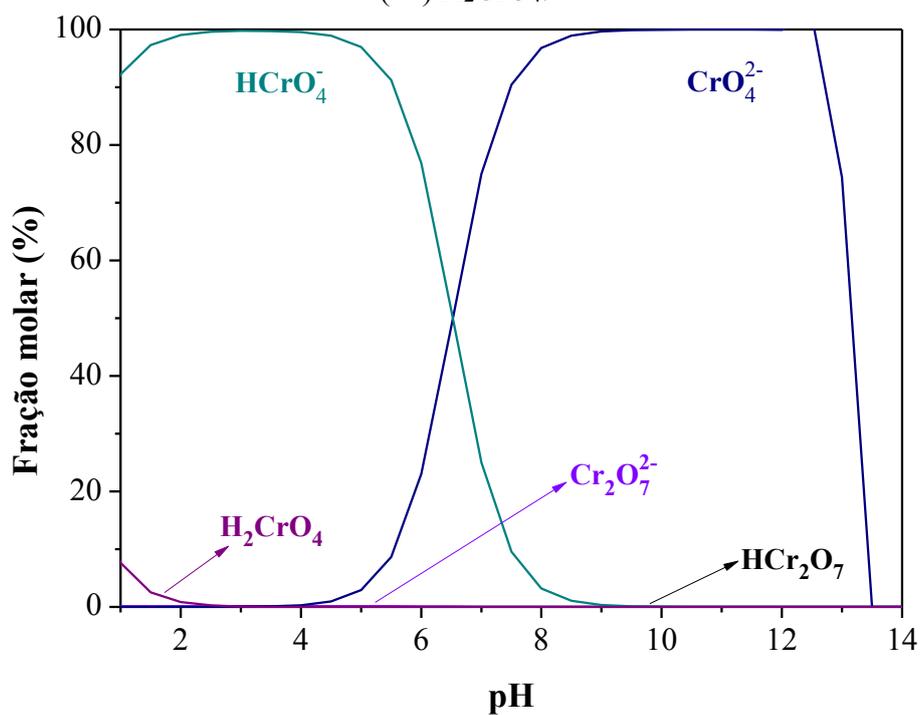
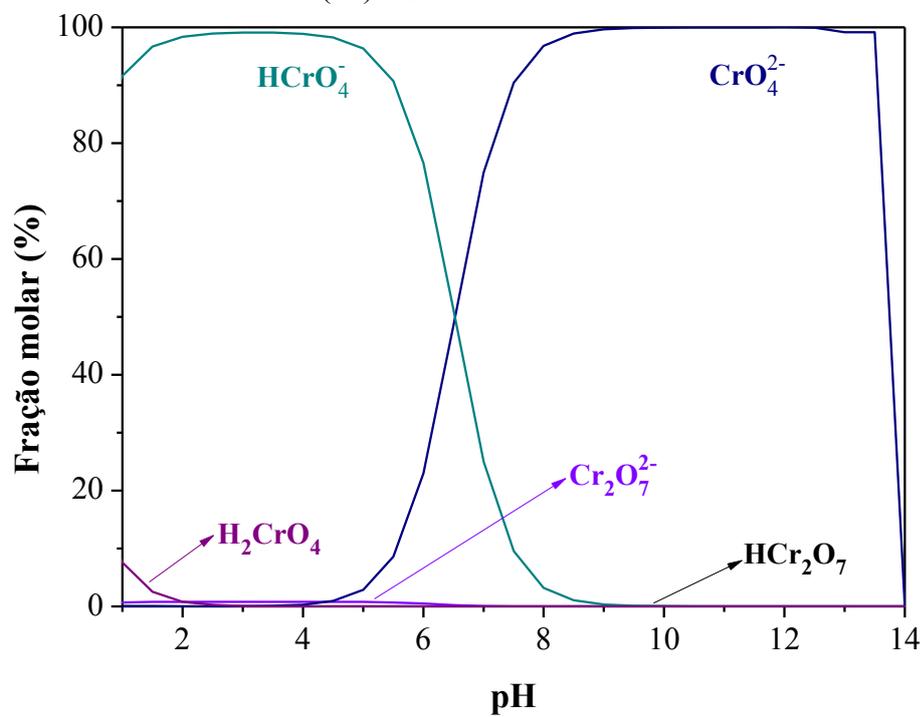


Figura B-2 - Diagrama de especiação de cromo hexavalente para a concentração inicial de 0,115 mM. Espécies: (—)  $\text{HCr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (—)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (—)  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; (—)  $\text{HCrO}_4^-$ ; (—)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .



**ANEXO A – FICHAS TÉCNICAS DAS LÂMPADAS UVA e UVA-Vis  
FORNECIDAS PELOS FABRICANTES**

Figura A-1- Emitância (%) vs. comprimento de onda (nm) da lâmpada UVA de 6 W (*Philips Actinic BL TL TL/10 1FM/10X25CC*).

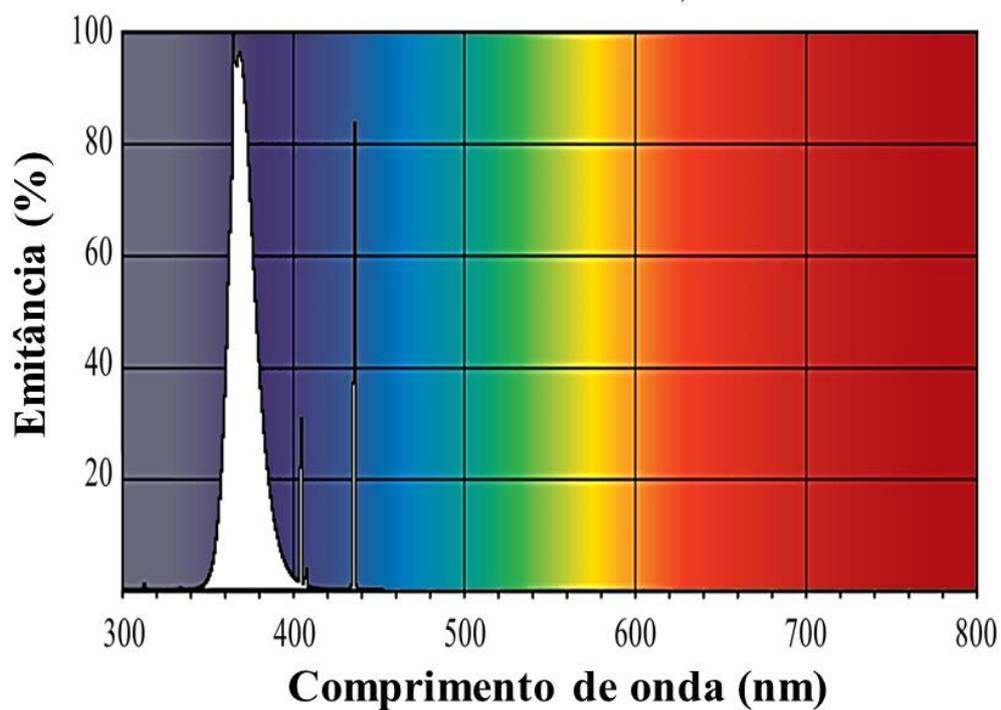


Figura A-2 - Emitância (%) vs. comprimento de onda (nm) da lâmpada UVA-Vis de 6 W (OSRAM L 6W/640,  $\lambda_{\max} \sim 600$  nm).

