

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

TATIANA GULMINIE JOSUÉ

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES DE Nb₂O₅ COMO MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA
REDUÇÃO DE CROMO (VI) POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

DISSERTAÇÃO

**PONTA GROSSA
2021**

TATIANA GULMINIE JOSUÉ

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES DE Nb₂O₅ COMO MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA
REDUÇÃO DE CROMO (VI) POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

**Application of Nb₂O₅ catalysts as alternative materials for reducing Chrome (VI) by
Heterogeneous Photocatalysis**

Trabalho de Dissertação apresentada como requisito para à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Giane Gonçalves Lenzi

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Bassoli Andreo

PONTA GROSSA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TATIANA GULMINIE JOSUE

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES DE NB₂O₅ COMO MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA REDUÇÃO
DECROMO (VI) POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 23 de Março de 2021

Prof.a Giane Goncalves Lenzi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do
Paraná Prof.a Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante, Doutorado - Universidade Estadual
de Maringá Prof Rodrigo Brackmann, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 24/03/2021.

Dedico esse trabalho a minha família, em especial a minha avó Zulmira Axt Gulminie pelo amor a mim dedicado durante todos os seus anos de vida. Sempre a amarei com todo meu coração! Saudade eterna!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todos esses anos de estudo e por nunca ter me desamparado nos momentos de nervosismo, agonia e tensão.

Aos meus pais Antônio Josué Junior e Eunice Ap. Gulminie Josué por todo apoio, incentivo e por nunca terem medido esforços para me proporcionar uma vida maravilhosa e um estudo de qualidade, à minha irmã Bianca Gulminie Josué que sempre teve uma palavra de motivação, paciência, carinho e esteve ao meu lado em todos os momentos. A minha família no geral que sempre torceu e acreditou em mim.

Ao Vinicius Santos Ribas por me enxergar grande, ser meu companheiro e amor, por acreditar em mim e me incentivar sempre na busca do meu crescimento.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Giane Golçalves Lenzi que me deu todo apoio, suporte, dedicação e ensinamentos para que eu concluísse esse trabalho.

À minha amiga e colega de laboratório Lariana Negrão Beraldo de Almeida que foi fundamental para realização desse trabalho, me ajudando e me auxiliando em todos os momentos. A minha amiga Mariana dos Santos do Nascimento por toda ajuda nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos que sempre torceram para que eu chegasse até aqui.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ponta Grossa, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela em que hoje enxergo um horizonte superior, além do suporte financeiro.

Aos membros da banca avaliadora Prof^a Dr^a Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante e Prof^o Dr^o Rodrigo Brackmann por todas as contribuições feitas a minha pesquisa.

Para finalizar, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Muito obrigada!

Nunca deixe que lhe digam que não vale
a pena acreditar no sonho que se tem.
Ou que seus planos nunca vão dar certo.
Ou que você nunca vai ser alguém (...)
Se você quiser alguém em quem
confiar, confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança!
(Renato Russo)

APLICAÇÃO DE CATALISADORES DE Nb₂O₅ COMO MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA REDUÇÃO DE CROMO (VI) POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Autora: Tatiana Gulminie Josué

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Giane Gonçalves Lenzi

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Bassoli Andreo

RESUMO

O estudo teve como objetivo utilizar o catalisador Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅) no processo fotocatalítico para redução de Cromo (VI). O Cr (VI) é altamente tóxico e frequentemente encontrado em efluentes industriais, principalmente de curtumes. Foi realizada uma comparação entre o Nb₂O₅ e o TiO₂, catalisador amplamente utilizado em reações fotocatalíticas. Os resultados indicaram que o Nb₂O₅ tem 20% mais de redução de Cr (VI) em relação ao TiO₂. Também foram realizados testes com o Nb₂O₅ antes e após a calcinação a 500°C, mostrando que o tratamento térmico não favoreceu a atividade catalítica. Os parâmetros foram: pH, intensidade de radiação, concentração inicial de Cr (VI), quantidade de catalisador e reutilização de catalisador. Os resultados mostraram que as condições ótimas do processo são: pH ácido (pH=2), intensidade de radiação de 250 W, concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L⁻¹ e concentração de catalisador de 1,5 g L⁻¹. Para o teste de reutilização, a redução de Cr (VI) foi mantida em aproximadamente 90% para todos os ciclos quando o Nb₂O₅ calcinado foi utilizado, enquanto que para o catalisador não calcinado a redução foi em aproximadamente 21% durante os quatro testes. Este comportamento é possivelmente devido à maior capacidade de adsorção do material não calcinado. As técnicas utilizadas para a caracterização do material fotocatalítico foram: difratometria de raios-X, área de superfície específica (método B.E.T), espectroscopia fotoacústica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). O estudo provou que o catalisador Nb₂O₅ é promissor para ser aplicado em testes em processo industrial para redução de Cr (VI).

Palavras-chave: Cromo. Fotocatálise heterogênea. Nb₂O₅. Calcinação. Metal pesado.

APPLICATION OF Nb₂O₅ CATALYSTS AS ALTERNATIVE MATERIALS FOR REDUCING CHROME (VI) BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

Author: Tatiana Gulminie Josué

Supervisor: Giane Gonçalves Lenzi

Co-supervisor: Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Bassoli Andreo

ABSTRACT

The study aimed to use the Niobium Pentoxide (Nb₂O₅) catalyst in the photocatalytic process to reduce Chromium (VI). Cr (VI) is highly toxic and is often found in industrial effluents, mainly from tanneries. A comparison was made between Nb₂O₅ and TiO₂, a catalyst widely used in photocatalytic reactions. The results indicated that Nb₂O₅ has a 20% reduction in Cr (VI) compared to TiO₂. Tests were also carried out with Nb₂O₅ before and after calcination at 500°C, showing that the heat treatment did not favor the catalytic activity. The parameters were: pH, radiation intensity, initial Cr (VI) concentration, amount of catalyst and catalyst reuse. The results showed that the optimum conditions of the process are: acidic pH (pH = 2), radiation intensity of 250 W, initial concentration of Cr (VI) of 10 mg L⁻¹ and catalyst concentration of 1.5 g L⁻¹. For the reuse test, the reduction of Cr (VI) was maintained at approximately 90% for all cycles when calcined Nb₂O₅ was used, while for the non-calcined catalyst the reduction was approximately 21% during the four tests. This behavior is possibly due to the greater adsorption capacity of the non-calcined material. The techniques used for the characterization of the photocatalytic material were: X-ray diffraction, specific surface area (B.E.T method), photoacoustic spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Energy Spectrometry (EDS). The study proved that the Nb₂O₅ catalyst is promising to be applied in tests in an industrial process to reduce Cr (VI).

Keywords: Chrome. Heterogeneous photocatalysis. Nb₂O₅. Calcination. Heavy metal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de funcionamento da fotocatalise heterogênea	22
Figura 2 - Relação da velocidade de reação e intensidade luminosa	24
Figura 3 - Representação gráfica do efeito do catalisador em reações químicas	28
Figura 4 - Níveis energéticos de materiais.....	27
Figura 5 - Comparação entre Nb ₂ O ₅ e TiO ₂ não calcinados [1 g L ⁻¹ , pH natural (~5,4), 250 W].....	40
Figura 6 - Redução de Cromo (VI) [pH natural (~5,4), 1,0 g L ⁻¹ , 250 W] Padrão de DRX, BET e band gap do Nb ₂ O ₅ a) c) não calcinados d) calcinado a 500°C	41
Figura 7 - Teste de pH de Nb ₂ O ₅ a) não calcinado b) calcinado a 500°C, pH ácido = 2 e pH natural = ~ 5,4 [1,0g L ⁻¹ , 250 W]	43
Figura 8 - Efeito da Radiação com utilização de lâmpada de vapor de mercúrio de 125W e 250 W (a) não calcinado (b) calcinado [pH=2 e 1,0 g L ⁻¹]	44
Figura 9 - Efeito da concentração do catalisador Nb ₂ O ₅ (a) calcinado (b) não calcinado [pH = 2 e 250 W]	45
Figura 10 - Efeito da concentração inicial de poluente (a) não calcinado (b) calcinado a 500°C [pH = 2, 250 W, 1,0 g L ⁻¹]	47
Figura 11 - Teste de fotólise e Adsorção (a) Fotólise [250 W] (b) Adsorção com 1,5 g L ⁻¹ de Nb ₂ O ₅ , 10 mg L ⁻¹ de Cromo (VI) e pH = 2 (c) MEV/EDS do Nb ₂ O ₅ não calcinado antes da fotorredução do Cromo (VI) (d) MEV/EDS do Nb ₂ O ₅ não calcinado após a fotorredução do Cromo (VI).....	49
Figura 12 - Teste de reuso em ciclos de catalisadores (a) Calcinado 500°C (b) Não calcinado [radiação de 250 W, 1,5 g L ⁻¹ de Nb ₂ O ₅ , 10 mg L ⁻¹ de Cromo (VI) e pH = 2]	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes	17
Tabela 2 - Fases e estruturas do Pentóxido de Nióbio de acordo com sua temperatura de calcinação	32
Tabela 3 - Características do sal estudado	335

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
B.E.T	Braunauer, Emmet e Teller
C	Celcius
et al.	e colaboradores
ETE's	Estações de Tratamento de Esgoto
eV	Eletro volts
g	Gramas
kV	Kilovolt
L	Litro
mg	Miligramas
Min	Minuto
mA	Miliampere
mL	Mililitros
mm	Milímetros
nm	Nanômetros
pH	Potencial Hidrogeniônico
rpm	Rotações por minuto
UV-vis	Ultravioleta visível
W	Watts

LISTA DE ACRÔNIMOS

CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio á Pesquisa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ONU	Organização das Nações Unidas
POA	Processo Oxidativo Avançado
PR	Paraná
SMEWW	Standart Methods for the Examination of Water ans Wastewater
SNIS	Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVO GERAL	13
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 QUESTÕES AMBIENTAIS	15
2.2 METAIS PESADOS	16
2.3 CROMO.....	18
2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	19
2.4.1 Fotocatálise Heterogênea	20
2.4.1.1 Fatores que influenciam na fotocatalise heterogênea	23
2.4.1.1.1 pH.....	23
2.4.1.1.2 Intensidade luminosa	24
2.4.1.1.3 Oxigênio.....	25
2.4.1.1.4 Temperatura de calcinação	25
2.4.1.1.5 Concentração de fotocatalisador	25
2.4.1.1.6 Concentração inicial de poluente.....	26
2.5 FOTOCATALISADORES	26
2.5.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	29
2.5.2 Pentóxido de Níbio (Nb ₂ O ₅)	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 REAGENTES QUÍMICOS.....	33
3.2 FOTOCATALISADORES	34
3.3 CALCINAÇÃO.....	34
3.4 CARACTERIZAÇÃO	34
3.4.1 Análises Térmicas: Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):	34
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Associado à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	35
3.4.3 Difractometria de Raios X (DRX)	35
3.4.4 Análise Textural: Medidas de Adsorção e Dessorção de N ₂	36
3.4.5 Espectroscopia Fotoacústica	36
3.5 TESTES EXPERIMENTAIS	37

3.5.1 pH.....	38
3.5.2 Intensidade de Radiação	38
3.5.3 Concentração de Catalisador.....	38
3.5.4 Concentração Inicial de Cromo.....	38
3.5.5 Reuso em ciclos.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 COMPARAÇÃO ENTRE Nb_2O_5 E TiO_2	40
4.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO Nb_2O_5	41
4.3 EFEITO DO PH.....	42
4.4 EFEITO DA RADIAÇÃO	44
4.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.....	45
4.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CROMO (VI).....	47
4.7 TESTES DE FOTÓLISE E ADSORÇÃO.....	48
4.8 TESTE DE REUSO DOS CATALISADORES EM CICLOS SEQUENCIAIS	50
5 CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS.....	55
APÊNDICE A - CR (VI) REDUCTION BY PHOTOCATALYTIC PROCESS: Nb_2O_5 AN ALTERNATIVE CATALYST – JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT.....	66

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional, viu-se a necessidade do aumento na demanda de recursos para suprir as necessidades da população. Com o advento da indústria e da tecnologia para prover das necessidades, surgiu um grande desafio relacionado à gestão e manutenção dos recursos ambientais, dentre eles os recursos hídricos.

Os recursos hídricos podem ser utilizados de diversas maneiras sendo, as principais, relacionadas ao abastecimento domiciliar, rural, industrial e na irrigação. Em todas essas aplicações, a água utilizada deve ser doce e potável, tornando esse recurso indispensável e, em contrapartida, seu consumo a torna indisponível devido ao fato do longo intervalo que a água leva para voltar ao seu ciclo natural (Shubo, 2003).

Segundo dados do Sistema Nacional de informação sobre Saneamento (SNIS), 83,7% da população brasileira possui rede de água, ou seja, quase 35 milhões de brasileiros não têm acesso à água tratada. Outrossim, 54,1% são atendidas com rede de esgoto. Além disso, o volume de esgoto tratado em relação ao volume de esgoto coletado é de 78,5% e, de todo esgoto gerado pela população, apenas 49% é tratado. (SANEAMENTO, 2019).

Como a água é um recurso indispensável à vida, no Brasil, cada habitante consome em média 154 litros de água por dia. Pela Organização das Nações Unidas (ONU), o consumo suficiente por indivíduo é de 110 litros/dia (SANEAMENTO, 2019).

O abastecimento urbano se dá por meio dos corpos hídricos. Porém, são esses mesmos corpos hídricos que recebem o descarte de esgoto gerado pela população. Isso deixa a água com qualidade abaixo da considerada ideal para consumo devido à presença de grande carga de poluentes (Santana, 2013). Existem legislações que monitoram os parâmetros de potabilidade, porém, é muito difícil contemplar todas as substâncias nocivas presentes na água e que podem lesar a população (Souza *et al.*, 2018).

Alguns poluentes, como metais pesados, permanecem nos corpos hídricos por um longo período de tempo, pois não são biodegradáveis. Esses poluentes podem causar grandes riscos tanto para biota quanto para os demais seres vivos (Oliveira *et al.*, 2018).

A descarga inadequada de metais pesados em ambientes aquáticos pode causar elevados danos devido a sua toxicidade, podendo causar doenças como câncer, danos nos nervos, impacto no crescimento dos órgãos e até a morte. Dependendo da concentração, os danos podem prejudicar a vida animal, vegetal e os seres humanos. Os metais pesados mais comumente encontrados no meio aquático são o Cromo (Cr), Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Chumbo (Pb) e Mercúrio (Hg) (Kiran Marella, Saxena and Tiwari, 2020).

O Cromo pode ser encontrado na natureza de duas formas: Cromo (VI) e Cromo (III). O Cr (VI) é tóxico por ser um agente carcinogênico, enquanto que o Cr (III) é um nutriente importante para os humanos. As principais fontes de Cr (VI) são antropogênicas, ou seja, causadas pela ação do homem. Dentre elas, podemos citar: refinarias de petróleo, galvanização, indústrias têxteis e curtumes (Shrivastava *et al.*, 2020).

A água usada para o abastecimento não deve possuir substâncias nocivas à saúde, ou seja, deve atender as características sanitárias e toxicológicas. Devido a isso, diversos pesquisadores vêm estudando tratamentos alternativos para retirada de poluentes não contemplados pela legislação e que estão presentes no meio ambiente.

Dentre os tratamentos alternativos estudados, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's) que utilizam espécies altamente oxidantes para degradar o poluente que necessita ser tratado, podendo ser utilizados em conjunto com tratamentos convencionais para aumentar a eficiência do processo de tratamento (Coha *et al.*, 2021). Um dos principais POA's utilizados para tratamentos alternativos é a fotocatalise heterogênea que utiliza reações redox, radiação e semicondutores minerais (catalisadores) para degradar, oxidar ou reduzir poluentes (Du *et al.*, 2020).

Este trabalho objetiva avaliar a influência de parâmetros de reação para reduzir Cr (VI) a Cr (III) por meio do processo fotocatalítico utilizando catalisadores de Nb₂O₅ em comparação com catalisadores de TiO₂.

1.1 OBJETIVO GERAL

Obter as condições ótimas para redução de Cromo (VI) a Cromo (III), utilizando o catalisador Nb₂O₅ aplicado no processo de fotocatalítico.

1.2 OBJEIVOS ESPECÍFICOS

- Verifica a influência do tratamento térmico em Nb_2O_5 (500°C);
- Caracterizar os catalisadores por fisissorção de N_2 , análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia fotoacústica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ponto de carga zero;
- Realizar as reações de redução de Cr (VI) a Cr (III) utilizando o processo de fotocatalise heterogênea, em diferentes condições, para os catalisadores Nb_2O_5 e TiO_2 ;
- Comparar a eficiência dos catalisadores Nb_2O_5 e TiO_2 na redução de Cr (VI) para Cr (III);
- Efetuar testes de adsorção, fotólise e fotocatalise heterogênea com soluções sintéticas de Cr (VI) em reator batelada;
- Identificar o melhor fotocatalisador para redução de Cr (VI) para Cr (III);
- Determinar as melhores condições dos parâmetros: calcinação do material, pH, intensidade de radiação, concentração de catalisadores, concentração inicial de Cr (VI);
- Avaliar o reuso dos catalisadores em ciclos sequenciais de reação fotocatalítica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUESTÕES AMBIENTAIS

Questões ambientais estão cada vez mais presentes no dia a dia da população. A sociedade vem evoluindo mais a cada dia, a tecnologia está cada vez mais presente na vida das pessoas e o meio ambiente se tornou uma preocupação de grande porte, alvo de discussões mundiais. Fatores como desmatamento, queimadas, poluição de ar, água e solo, lixo gerado, consumismo exacerbado, enchentes, entre muitos outros problemas, se tornaram uma grande preocupação para a sociedade em geral.

Os problemas ambientais que atingem as cidades e, conseqüentemente, o mundo, são desencadeados pelos processos de urbanização rápida e desordenada que, geralmente, são características de países em desenvolvimento. O Brasil é um exemplo de país em desenvolvimento e que vem sendo alvo desses problemas. Além disso, o processo de urbanização também causa problemas de infraestrutura urbana, gerando em consequência, problemas com saneamento, descarte incorreto de resíduos sólidos, entre outros (Madeiras, Grigio and Pessoa, 2018).

Outra questão, relacionada ao crescimento e evolução da população, é a necessidade de bens e recursos para sobrevivência. Isso faz com que grandes corporações, nacionais e internacionais, se instalem e realizem a extração de bens naturais, bem como seu beneficiamento para atender as necessidades da população. O impacto disso são os danos ambientais causados, desde a retirada dos recursos naturais, até o descarte de rejeitos, causando um total desequilíbrio ambiental (Bôlla and Milioli, 2019).

A poluição das águas é um problema mundial. Muitas doenças graves e que podem ocasionar morte são causadas pela transmissão a partir desse recurso natural, afetando principalmente os grupos mais vulneráveis e desfavorecidos. Em países em desenvolvimento, os corpos d'água são afetados devido às condições precárias no saneamento básico. Diversas doenças acabam sendo transmitidas pela água devido ao aumento de poluentes emergentes e espécies invasoras que acabam sendo disseminadas. A qualidade de vida da população, bem como os riscos a saúde são aumentados devido à baixa eficiência e qualidade dos Serviços de Água e Saneamento, tornando-se um problema de saúde pública (Ferreira *et al.*, 2021).

Atualmente, existe uma consciência maior por parte da população, gerando uma exigência maior de mercado por produtos que não degradem o meio ambiente. Técnicas e estratégias empresariais já pensam em melhoria contínua como um processo interligado à sustentabilidade ambiental (K. V. Silva, 2018).

Além disso, pesquisadores têm desenvolvido trabalhos em áreas de tratamentos alternativos para complementar ou substituir tratamentos convencionais, com o intuito de degradar cada vez menos o meio ambiente.

2.2 METAIS PESADOS

Metais pesados são elementos metálicos presente no grupo dos metais de transição da tabela periódica e possuem densidade superior a 5 g cm^{-3} . Esses metais apresentam elevados níveis de reatividade e bioacumulação. Isso quer dizer que esses elementos ocasionam diversas reações químicas não metabolizáveis, ou seja, incapazes de serem degradadas por organismos vivos, permanecendo acumulados ao longo da cadeia alimentar. Entre eles pode-se citar: Chumbo (Pb), Cádmiio (Cd), Níquel (Ni), Cobalto (Co), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cromo (Cr), Arsênio (Ar) e Prata (Ag) (Souza, Morassuti and Deus, 2018).

Por serem não degradáveis, os metais pesados passaram a ser um problema ambiental mundial quando presentes no meio ambiente. Muito desses compostos são altamente solúveis na água, sendo facilmente transmitidos para cadeia alimentar e acumulando-se no meio ambiente (Wei *et al.*, 2019).

As principais fontes de metais pesados são antropogênicas, ou seja, causadas pelo homem. A atividade industrial contribui significativamente para o excesso de deposição de metais pesados no ecossistema pelo descarte inadequado de efluentes contaminados. Podem-se citar as fundições, indústrias têxteis, curtumes, indústria de fertilizantes e pesticidas, mineração, entre outros e algumas outras fontes como incineradores de lixo urbano e industrial e cinzas provenientes de alguns processos industriais que podem ser levados ao meio ambiente através de chuvas e ventos causando a poluição do ecossistema (Rocha and Azevedo, 2015).

A Resolução CONAMA 430 de 2011 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água, complementando e alterando a Resolução CONAMA 357 de 2005. De acordo com essa Resolução, águas doce de Classe I são destinadas ao abastecimento para o consumo humano. A Tabela 1

apresenta os padrões de lançamento de efluentes no que se refere a metais (*Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011, 2011*).

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes

TABELA 1 – CLASSE I – ÁGUAS DOCE	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Chumbo Total	0,5 mg L ⁻¹
Cádmio Total	0,2 mg L ⁻¹
Níquel Total	2 mg L ⁻¹
Ferro Dissolvido	15 mg L ⁻¹
Zinco Total	5 mg L ⁻¹
Cromo Hexavalente	0,1 mg L ⁻¹
Cromo Trivalente	1 mg L ⁻¹
Arsênio Total	0,5 mg L ⁻¹
Prata Total	0,1 mg L ⁻¹

Fonte: Adaptado de Resolução CONAMA 430/11

Metais pesados apresentam sério risco à saúde dos seres humanos. A ingestão desses materiais por contato direto ou inalação pode causar sérios problemas como mutações, câncer e danos ao embrião ou ao feto durante a gestação. Podem prejudicar o sistema nervoso central e causar danos genéticos. Portanto, o tratamento de efluentes com metais pesados é algo crucial a ser feito anteriormente do seu descarte (Leong and Chang, 2020).

Muitas técnicas vêm sendo empregadas para retirada de metais pesados do meio ambiente. Alguns procedimentos como troca iônica, adsorção, precipitação e osmose reversa podem ser citadas. No entanto, algumas técnicas são consideradas insustentáveis do ponto de vista ambiental devido ao seu alto custo quando implementadas em larga escala (Mahapatra *et al.*, 2020).

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's) são empresas responsáveis pela coleta e tratamento do esgoto gerado pela população, seguindo padrões de qualidade e, posteriormente, descarte do efluente nos corpos hídricos (Josué, 2016). As ETE's submetem o esgoto a uma série de tratamentos (físicos, químicos e biológicos) objetivando eliminar as substâncias indesejáveis que estão presentes na água contaminada. Porém, somente esses processos não são suficientes para

eliminar as substâncias indesejáveis, deixando o efluente final com significativa parcela de substâncias poluidoras (Assunção and Sígolo, 1997).

Devido a isso, muitos pesquisadores têm estudado tratamentos alternativos com o intuito de avaliar novas técnicas viáveis para complementar o tratamento oferecido pelas ETE's objetivando eliminar os poluentes que trazem danos à população.

2.3 CROMO

O Cromo é um elemento químico de símbolo Cr, presente no grupo dos metais de transição da tabela periódica. Possui número atômico 24 e massa atômica 52, sendo encontrado no estado sólido em temperatura ambiente.

Por ser um metal de transição, o Cromo aparece em vários estados de oxidação. As espécies de Cromo mais encontradas, que são também as mais estáveis, contemplam o Cromo Trivalente (III) e o Cromo Hexavalente (VI). Essas espécies possuem propriedades químicas diferentes, sendo a espécie hexavalente a mais perigosa por ser muito tóxica e cancerígena. Por outro lado, o Cromo (III) é um nutriente importante para os seres humanos (Azario *et al.*, 2010).

O Cromo é um elemento que apresenta resistência ao desgaste, atrito e oxidação e, por isso, é amplamente utilizado em indústrias de ligas metálicas, galvanoplastia, curtumes e na construção civil. Tem uma grande abundância na Terra, sendo considerado o 21º elemento mais encontrado (Maronezi *et al.*, 2019).

O Cromo (III) faz parte das dietas dos seres humanos e, sua falta, pode ocasionar perturbações no metabolismo (Schommer *et al.*, 2019). Participa do metabolismo de carboidratos, trabalhando com a insulina para melhorar a tolerância à glicose. Sua forma mais encontrada em alimentos é o Cr^{3+} estando presente em ameixas, cereais integrais, aspargos, carnes, vegetais, cogumelos, entre outros (Gomes, Rogero and Tirapegui, 2005).

O Cromo (VI), por sua vez, é encontrado nas formas de íon cromato (CrO_4^{2-}) e íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Em seu estado hexavalente, possui níveis altíssimos de toxicidade. Devido a isso, pode causar graves doenças aos seres humanos, como o câncer, além de danos ao fígado, rins e estômago e também pode causar irritações na pele (Arguello, Yance and Arrieta, 2017). Trata-se de uma espécie geralmente oriunda de atividades antropogênicas. Descargas de efluentes como Cromo (VI) precisam ser tratadas. Os tratamentos podem envolver remoção de Cromo (VI),

redução de Cromo (VI) a Cromo (III), sorção-redução de Cromo (VI), entre outros (Shrivastava *et al.*, 2020).

Como a contaminação por Cromo vem crescendo nos últimos anos, diversos pesquisadores vêm desenvolvendo pesquisas na área de remoção de Cromo (VI) da água. Os principais métodos utilizados contemplam: separação por membrana, eletrolise, precipitação química e adsorção. Alguns desses tratamentos não são viáveis, por formarem resíduos secundários ou por demandarem altos custos (Zhang *et al.*, 2020).

Para tratar águas residuais, processos típicos como redução de Cromo (VI) a Cromo (III) são utilizados, pelo fato de o Cromo (III) ser menos tóxico. Recentes estudos de tratamentos alternativos têm se mostrado promissores na redução de Cromo. O processo de fotocatalise heterogênea, um exemplo de Processo Oxidativo Avançado (POA), foi o mais visto para redução de Cromo em meios aquosos, se mostrando um processo alternativo promissor no tratamento de efluentes contendo essa substância (Moussavi, Jiani and Shekoohiyan, 2015).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são métodos eficientes de tratamento de águas residuais e vêm ganhando destaque nas pesquisas pelo fato de reduzirem os impactos ambientais gerados pelos mais diversos tipos de atividades, tornando-se uma área de extensa investigação (Araújo *et al.*, 2016).

Do ponto de vista químico, a eficácia dos POA's depende da geração de espécies químicas altamente oxidantes, sendo o mais importante, os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Através da mudança na estrutura química dos poluentes, os POA's degradam efetivamente os substratos, produzindo compostos químicos inertes (sais, dióxido de carbono, água) (Ferreira *et al.*, 2018). Os exemplos comuns de POA's são o Fenton (químico), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Foto Fenton e Fotocatalise Heterogênea (fotoquímicos), entre outros, como processos sonoquímicos e eletroquímicos (Ishimaru *et al.*, 2019).

Os processos que utilizam radicais hidroxila para degradação de poluentes são os mais comuns e aplicados, devido ao fato deste radical possuir elevado potencial de oxidação ($E^\circ (\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8\text{V}$). Em comparação com os tratamentos convencionais de água, os POA's apresentam aumento da biodegradabilidade de diversas substâncias em água. Além disso, esses processos possuem alta

capacidade de degradar poluentes orgânicos altamente tóxicos gerando compostos orgânicos menos tóxicos (Babu *et al.*, 2019).

Os POA's podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos. Os POA's homogêneos apresentam apenas uma fase. De acordo com a classificação, podem ser fotólise direta que utiliza a luz ultravioleta (UV) para degradar os compostos orgânicos ou geração de radicais hidroxilas que utilizam agentes oxidantes para degradação, como ozônio e peróxido de hidrogênio, podendo ser combinados ou não com radiação. Tratando-se de POA's heterogêneos, estes possuem semicondutores em seus sistemas, que participarão das reações como catalisadores, tendo como exemplo sistemas de eletro fenton e fotocatalise heterogênea (Almeida, 2019).

2.4.1 Fotocatálise Heterogênea

Para iniciar um entendimento sobre fotocatalise heterogênea, um entendimento breve sobre catálise e catalisador se faz importante. Catálise contempla reações que ocorrem com o auxílio de um catalisador, em quantidades relativamente pequenas, utilizados para acelerar a velocidade da reação, sem serem consumidos no decorrer no processo. Sendo assim, catalisadores são substâncias utilizadas em reações químicas, capazes de alterar a velocidade de reação, sem aparecer nos produtos e sem desaparecerem do processo (Figueiredo and Ribeiro, 1945).

A fotocatalise é uma reação particular da catálise onde o principal agente é a luz (radiação). Trata-se de uma reação química que ocorre pela absorção de fótons por um material sólido, chamado de fotocatalisador. É importante ressaltar que esse fotocatalisador não sofre nenhuma alteração durante o processo químico. Em algumas reações químicas, os fotocatalisadores podem ser utilizados como catalisadores. Cinco etapas são importantes durante a fotocatalise (Teixeira and Jardim, 2004):

1. Transferência de poluentes na fase fluida para superfície do catalisador
2. Adsorção dos poluentes na superfície do catalisador
3. Ativação e decomposição das moléculas adsorvidas
4. Dessorção dos produtos finais
5. Remoção de produtos de reação da superfície do catalisador

O processo de catálise pode ser homogêneo ou heterogêneo. No processo homogêneo, o catalisador utilizado não está na fase sólida e utiliza de dois mecanismos para degradação de poluentes. O primeiro consiste na formação de radicais livres, sendo o mais comum à geração de radicais hidroxila, que acontece na presença de agentes oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , podendo ocorrer na presença ou não de radiação. O segundo mecanismo é a fotólise direta com luz UV, onde a radiação emitida é a responsável por iniciar o processo de degradação e utiliza agentes oxidantes fortes (H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$) para melhorar a eficiência do processo. Já o processo heterogêneo, emprega semicondutores (catalisadores) que aceleram a reação e a mantem estável durante todo processo fotocatalítico. Esses semicondutores são ativados por radiação com energia maior que seu “band gap” (Nascimento, 2019).

A fotocatalise heterogênea teve inicio na década de 70 com o objetivo de se produzir células a combustível através de materiais baratos, com o intuito de transformar a energia solar em energia química, através do desenvolvimento de células fotoeletroquímicas. Um trabalho escrito em 1972 descreve a oxidação da água através da utilização de um material catalítico chamado TiO_2 (dióxido de titânio) em suspensão. Esse material era irradiado em uma célula fotoeletroquímica e, como resultado, gerava os gases hidrogênio e oxigênio. A partir de então, muitas pesquisas se desenvolveram nessa área, objetivando um maior entendimento da área (Marques, Stumbo and Canela, 2017).

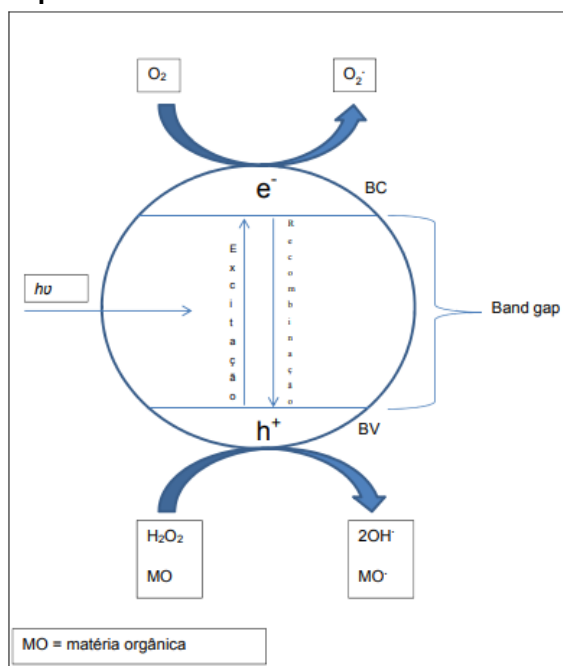
Na fotocatalise heterogênea, a ação dos catalisadores consiste em duas regiões. A primeira delas é a banda de valência (BV), que envolve menor energia. A outra é a banda de condução (BC), região de maior energia. Entre essas duas bandas, existe uma região chamada band gap (Santana, 2016).

O principio da fotocatalise consiste em um sistema de radiação natural ou artificial que irradia um semicondutor excitando-o. Quando a radiação possui energia superior a do band gap do material, há a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando na criação de pares de portadores de carga livres. Ao serem conduzidos, os elétrons formam lacunas (h^+) na BV e elétrons (e^-) na BC. As lacunas, ao entrarem em contato com o oxigênio ou com a água, formam radicais altamente reativos, como a hidroxila, por exemplo, que são fortes agentes oxidantes. Além do mais, lacunas deixadas pelos elétrons na banda de valência, formam sítios oxidante, que também são responsáveis por fotodegradar as

moléculas poluentes. O processo de fotocatalise forma três compostos intermediários e que são fortemente reativos: o oxigênio (O_2), os radicais hidroxila ($\bullet OH$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Souza, 2009).

A Figura 1 indica o esquema de funcionamento da fotocatalise heterogênea, com os sítios oxidantes e sítios redutores:

Figura 1 - Esquema de funcionamento da fotocatalise heterogênea



Fonte: SANTANA, 2016.

A fotocatalise é considerada uma alternativa de grande potencial para tratamentos ambientais, devido ao fato de ser sustentável e por ser capaz de utilizar a luz solar como fonte de radiação, necessária para a ativação dos catalisadores (Diaz-Angulo *et al.*, 2019).

O processo de fotocatalise heterogênea é utilizado para degradar contaminantes utilizando um material semicondutor (catalisadores). Esses semicondutores, geralmente, são óxidos metálicos como ZnO e TiO_2 (Rodrigues *et al.*, 2019).

Com o intuito de aumentar a atividade fotocatalítica, algumas estratégias têm sido aplicadas. Uma alternativa é a deposição de metais nobres na superfície dos catalisadores. Entre esses metais pode-se citar a prata, platina, ouro, entre outros. Essa estratégia aumenta o tempo de vida dos pares elétron/lacuna na superfície do semicondutor, dificultando sua recombinação e melhorando a eficiência das fotorreações (Lenzi *et al.*, 2011). Esse fato pode ser explicado pelo mecanismo

eletroquímico onde os elétrons que são gerados pela radiação ultravioleta (UV) e estão na superfície do semicondutor são transferidos para o metal. Já as lacunas geradas permanecem no condutor, gerando um aumento na distância elétron/lacuna e, conseqüentemente, reduzindo a recombinação desses pares (Anpo, 1997).

Para reduzir os custos gerados pelos processos de aplicação/obtenção de metais nobres, uma alternativa viável e eficaz é a utilização de metais de transição, podendo ser utilizados em conjunto com os metais nobres ou de forma isolada. Entre os mais utilizados pode-se citar o ferro, cromo, níquel e rutênio, destacando-se o ferro devido as suas reservas abundantes, custo acessível e facilidade de obtenção (Fidelis, 2019).

2.4.1.1 Fatores que influenciam na fotocatalise heterogênea

Alguns fatores influenciam diretamente as reações de fotocatalise heterogênea e são importantes, pois tornam as reações mais eficientes. Entre eles pode-se citar o pH, a intensidade luminosa, o oxigênio e a temperatura de calcinação.

2.4.1.1.1 pH

Os processos fotocatalíticos podem ser afetados diretamente pelo pH. Esse parâmetro pode influenciar no número de cargas positivas e negativas presentes na superfície do catalisador (S. G. S. Santos *et al.*, 2019). Isso é explicado por meio do ponto de carga zero. Quando o pH corresponde ao ponto de carga zero, o sistema possui carga neutra. Quando o pH tem valor inferior ao ponto de carga zero, o sistema fica carregado positivamente e pode formar ligações iônicas com as moléculas dos poluentes que estão carregadas negativamente (Giacomni *et al.*, 2017).

O pH é um fator importante pois pode alterar as propriedades superficiais dos catalisadores, interferindo na eficiência da reação (Mourão *et al.*, 2009). Tratando-se do Nb₂O₅, por exemplo, em meio ácido, a superfície do catalisador fica carregada positivamente. Isso facilita a adsorção de ânions em sua superfície, facilitando a reação de fotocatalise (Khalil, Mourad and Rophael, 1998).

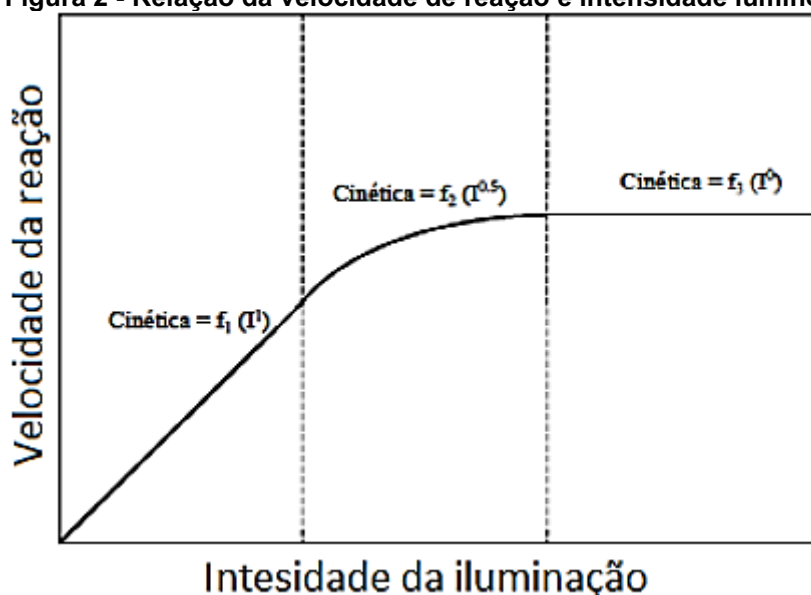
2.4.1.1.2 Intensidade luminosa

A intensidade luminosa é um fator importante em reações fotocatalíticas, pois é a radiação que excita o catalisador para que os elétrons sejam transportados da banda de valência para banda de condução, ou seja, reações fotocatalíticas só acontecem quando a energia da intensidade luminosa for igual ou maior que a energia de band gap do catalisador.

A velocidade da reação pode aumentar rápida ou lentamente, a depender do aumento da intensidade luminosa. Também existem casos em que o aumento da intensidade luminosa não influencia (aumenta) na velocidade da reação. Todavia, em muitos estudos já realizados o aumento da intensidade da luz propicia um aumento da taxa de oxidação em reações fotocatalíticas (Teixeira and Jardim, 2004).

A Figura 2 apresenta a relação entre velocidade de reação e intensidade luminosa:

Figura 2 - Relação da velocidade de reação e intensidade luminosa



Fonte: (Almeida, 2019)

A cinética de reação varia de acordo com a intensidade de radiação, diretamente ligada à formação do par elétron-lacuna. A utilização dos fótons disponíveis começa a ficar limitada quando a ordem da reação se altera de 1 para 0,5. Ao passar para ordem zero, percebe-se que, mesmo que intensidade aumente o semiconductor não gera mais pares elétron-lacuna, mantendo a velocidade constante.

2.4.1.1.3 Oxigênio

O oxigênio tem um importante papel em qualquer reação intercedida por semicondutores. Geralmente, a quantidade de oxigênio presente no meio não é suficiente para oxidar a matéria orgânica, sendo necessária ser adicionado ao sistema. O oxigênio molecular tem a capacidade de receber elétrons da banda de condução do semicondutor, formando íons superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Isso desencadeia reações que levam à formação do peróxido de hidrogênio. Uma das mais importantes preocupações em reações fotocatalíticas é a recombinação elétron-lacuna devido ao fato de reduzir a concentração dos radicais hidroxila ($\bullet OH$). Para diminuir esse efeito, o oxigênio é empregado, pois atua como receptor de elétrons, ou seja, evita a recombinação elétron-lacuna (Teixeira and Jardim, 2004).

2.4.1.1.4 Temperatura de calcinação

Um dos objetivos da calcinação é desidratar o sólido e formar óxidos metálicos. Se realizar uma comparação entre catalisadores calcinados e catalisadores obtidos por métodos convencionais de preparação, é possível perceber que os catalisadores calcinados possuem valores de área superficial maior. Ao aumentar a temperatura de calcinação, diminui-se a irregularidade morfológica dos poros do catalisador, o que favorece o processo de fotocatalise heterogênea (Rodella, 2001).

A temperatura de calcinação tem forte influência nas propriedades dos catalisadores de Nb_2O_5 . Para esse material, altas temperaturas de calcinação resultam em menor área de superfície e volume de poro, e diâmetro de poro maior. O aumento da temperatura de calcinação também diminui a quantidade de sítios ácidos. Como as propriedades texturais e a quantidade de sítios ativos são fatores importantes para a atividade fotocatalítica do material, a temperatura de calcinação precisa ser otimizada. O Nb_2O_5 amorfo tem mais sítios ativos quando comparado com o Nb_2O_5 cristalino. A mudança de estrutura amorfa para cristalina ocorre quando o Nb_2O_5 é aquecido a temperaturas maiores que $500^\circ C$ (Silva *et al.*, 2019; Kang *et al.*, 2020).

2.4.1.1.5 Concentração de fotocatalisador

A velocidade da reação está diretamente ligada a concentração inicial de fotocatalisador. Isso acontece, pois, quanto maior a quantidade de fotocatalisador no

meio, mais sítios ativos estão presentes. Contudo, existe um ponto ótimo para concentração de fotocalisador e, após atingir esse ponto ótimo, elevadas concentrações podem prejudicar o sistema pois dificultará a passagem de luz no sistema. Esse efeito é chamado de *light screening effect* (Wetchakun, Wetchakun and Sakulsermsuk, 2019).

2.4.1.1.6 Concentração inicial de poluente

A taxa de oxidação fotocatalítica é influenciada pela concentração inicial de contaminante orgânico. A cinética da reação dependerá da facilidade do composto de ser oxidado e adsorvido na superfície do catalisador. O poluente é um grande fator nesse processo, ou seja, se ele é um grande absorvedor de radiação UV, ao aumentar sua concentração, ele irá impedir que a luz atue na superfície do catalisador. Com isso, haverá um decréscimo na taxa de fotodegradação com o aumento da concentração de poluente (Teixeira and Jardim, 2004).

Um estudo realizado por Freudenhammer et al. (1997) comprovou o comportamento estudado por Teixeira; Jardim (2004) mostrando uma diminuição da atividade catalítica devido a elevadas concentrações de poluentes. Isso era explicado pela competição entre substratos e produtos de oxidação por sítios ativos da superfície do catalisador irradiado (Freudenhammer *et al.*, 1997).

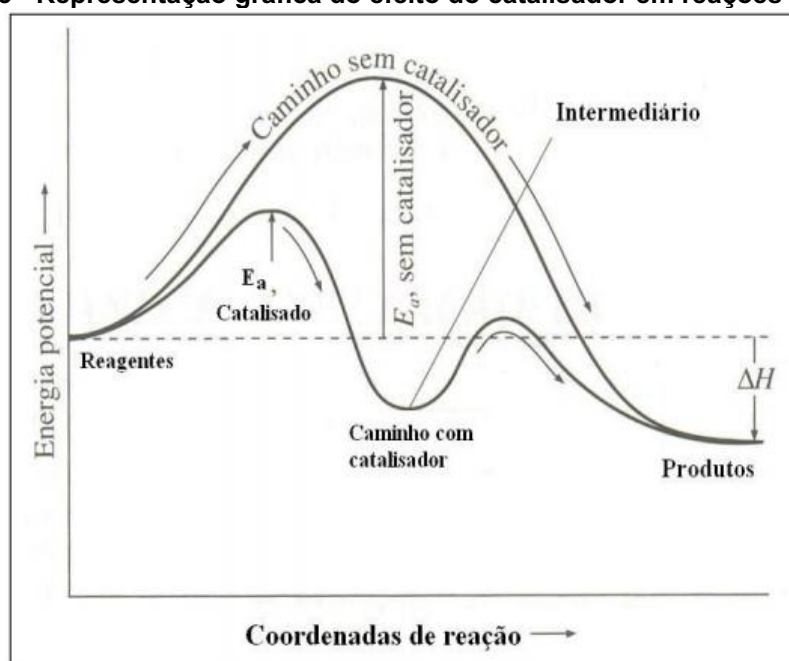
Outro estudo semelhante, realizado por Rajamanickam e Shanthi (2016), também verificou uma diminuição na taxa de remoção com o aumento da concentração de poluente. A justificativa dos autores é que, ao aumentar a concentração inicial de poluente, uma taxa significativa de radiação pode ser absorvida pelas moléculas do poluente, não sendo absorvidas pelo catalisador, causando uma redução na eficiência do processo fotocatalítico (Rajamanickam and Shanthi, 2016).

2.5 FOTOCATALISADORES

Semicondutores são fotocatalisadores duráveis, com ampla aplicação ambiental, que podem atuar na destruição de células cancerígenas, purificação de água e ar, destruição de microorganismos, entre outros. Para ser eficiente em uma reação, o catalisador depende de vários fatores como sua concentração inicial e a maneira como está inserido na reação (Rodrigues, 2007).

Catalisadores são substâncias químicas que, ao serem adicionados, em pequenas quantidades, aumentam a velocidade de reações químicas sem serem consumidos (Gusmão, Pergher and Santos, 2017). A velocidade das reações aumenta devido ao fato de os catalisadores diminuírem a energia de ativação necessária para que a reação aconteça, sem afetar seu equilíbrio, apenas modificando o caminho percorrido pela reação química. Além disso, os catalisadores aumentam a taxa de conversão de reações químicas, tendo sua efetividade diminuída com seu uso, pelo fato da sua desativação (Scroccaro, 2013). A Figura 3 apresenta um comparativo de uma reação que ocorre com e sem catalisador:

Figura 3 - Representação gráfica do efeito do catalisador em reações químicas

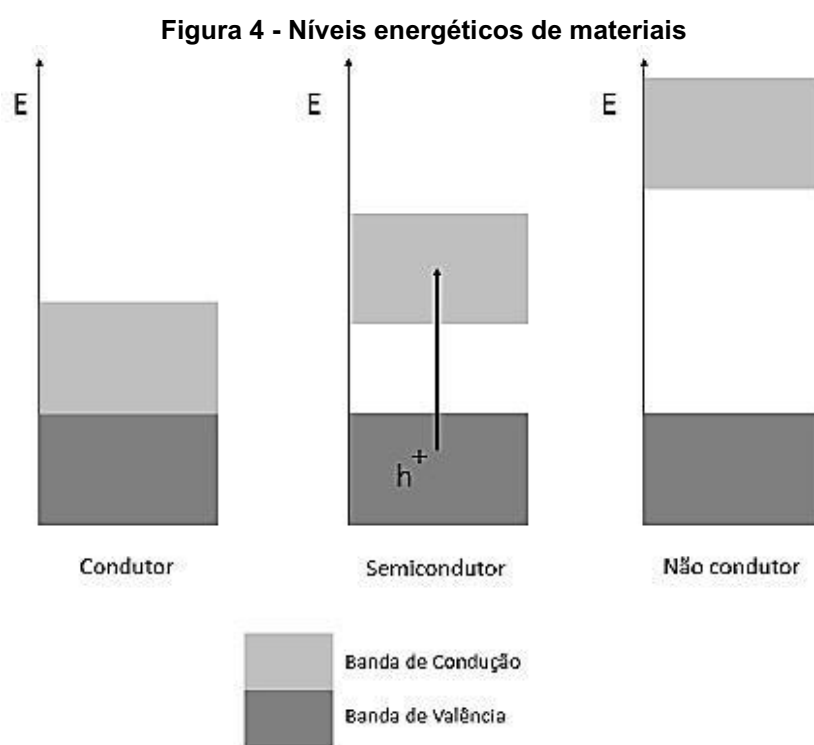


Fonte: (Silva, Rodrigues and Nono, 2008)

A partir da Figura 3, pode-se perceber que a energia de ativação em reações que utilizam catalisadores é menor. Já o ΔH permanece inalterado, pois depende apenas dos produtos e reagentes, não possuindo relação com o caminho do mecanismo (Silva, Rodrigues and Nono, 2008).

A preparação de catalisadores envolve duas etapas. A primeira envolve fenômenos químicos, reações e cinética. A segunda envolve processos de tratamentos térmicos. Alguns métodos para preparação de catalisadores são: precipitação, co-precipitação, precipitação por deposição e impregnação. O que determinará qual método de preparação deverá ser utilizado são as necessidades e condições do meio (pH e temperatura) (Schmal, 2011).

Os fotocatalisadores são, geralmente, semicondutores orgânicos e possuem duas regiões energéticas. A banda de valência (BV) é a que possui energia mais baixa e onde os elétrons não possuem movimentos livres. Já a banda de condução (BC) é a região de energia mais alta, os elétrons se encontram livres para se movimentarem, produzindo condutividade, similar aos metais. A região existente entre a BV e a BC chama-se “band gap” que corresponde à energia necessária para excitar o elétron e transferi-lo da banda de valência para banda de condução (Nunes, 2011). A Figura 4 compara os níveis energéticos de materiais condutores, semicondutores e não condutores:



Fonte: (Almeida, 2019)

Analisando-se a Figura 4, verifica-se que, em materiais condutores, não existe uma banda de separação entre a BV e a BC. Já em materiais semicondutores é possível perceber essa separação, local onde ocorre a passagem dos elétrons da BV para BC através da energia de band gap. Por outro lado, a descontinuidade das bandas em materiais não condutores é tão grande que não ocorre passagem de elétrons entre elas (Almeida, 2019).

Atualmente, os catalisadores desempenham um papel importante na indústria, destacando-se a sua atuação na indústria petroquímica, indústria de carvão, síntese de materiais e proteção do meio ambiente. O catalisador tem sua

atividade diminuída devido alguns fatores como exposição ao calor ou deposição de carbono em sua superfície e, mesmo que existam alguns meios de regeneração, em alguns casos os catalisadores tornam-se resíduos, por perderem sua atividade (Shi *et al.*, 2020).

Por outro lado, existem estudos que testam a capacidade de reutilização de catalisadores, utilizando o mesmo material em ciclos consecutivos e, provando que catalisadores podem apresentar baixa diminuição de eficiência, mantendo sua eficácia em diversos ciclos, ou seja, mantendo a porcentagem de degradação de diversas substâncias alta e constante (Isik *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2019).

Muitos semicondutores têm sido empregados como catalisadores, com a intenção de degradar poluentes orgânicos. Pode-se citar o TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , entre outros). Além dos citados, alguns fotocatalisadores mais sustentáveis têm despertado o interesse dos pesquisadores, crescendo assim o número de publicações na área, principalmente na esfera ambiental. Dentre estes, pode-se citar o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), Óxido de Cobre (Cu_2O) e Vanadato de Bismuto (BiVO_4) (Fidelis, 2019).

2.5.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O Dióxido de Titânio é um composto químico de fórmula química TiO_2 , encontrado como um pó branco sólido, não combustível e inodoro. Sua obtenção é diretamente de minas ou da areia na forma impura. É aplicado na fabricação de diversos produtos de higiene, alimentícios, compostos eletrônicos, cosméticos, entre outros (Antezana and Hurtado, 2016).

O TiO_2 é um dos materiais mais utilizados como semicondutores nas últimas duas décadas devido a sua ampla aplicabilidade, podendo-se citar a sua utilização como fotocatalisador em processos de oxidação avançados (Pizarro San Francisco, Astudillo Julio and Delgadillo Acevedo, 2019). Geralmente é usado em reações de fotocatalise para oxidação de compostos orgânicos em sistemas aquosos. Entre as características desse composto pode-se citar: alta atividade catalítica e estabilidade, baixo custo e boa capacidade de oxidação (Galeano *et al.*, 2013).

Esse elemento possui três fases polimórficas. A primeira é a anatase com um band gap de 3,2 eV; a segunda é a rutilo e, a terceira, a brookita, com band gap de 3,02 e 2,96 eV respectivamente. Em termos de conversão de energia, a fase

anatase é a mais utilizada (Pizarro San Francisco, Astudillo Julio and Delgadillo Acevedo, 2019).

Em reações fotocatalíticas, o TiO_2 já foi utilizado como catalisador em diversas reações de diferentes compostos. Entre todos os compostos já estudados em reações a partir de TiO_2 tem-se alguns como redução de Cromo (VI) (Lin, Wei and Rajeshwar, 1993; Ku and Jung, 2001; Li *et al.*, 2017; Faghieh Nasiri, Yousefi Kebria and Qaderi, 2018; Souza, Morassuti and Deus, 2018; Costa *et al.*, 2019), produção de biodiesel (Carlucci, Degennaro and Luisi, 2019), geração de hidrogênio (Demirci, Sunol and Sahiner, 2020), corantes (Kiwaan *et al.*, 2020; Lalliansanga *et al.*, 2020; Xu, Zhang and Zhang, 2020), cafeína (Muangmora *et al.*, 2020; Zawadzki, Kudlek and Dudziak, 2020), entre muitos outros.

O TiO_2 mais comum em termos comerciais é um pó branco, chamado de P-25 Evonic e encontrado nas formas anatase e rutilo (Almeida, 2019). Apesar de ser muito utilizado como fotocatalisador para degradar poluentes em meios aquosos, o TiO_2 possui pequena área superficial e baixa faixa de adsorção de luz devido ao seu intervalo de banda, abrindo espaço para estudo de novos materiais no campo da fotocatalise (Zakaria *et al.*, 2020).

2.5.2 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O Nióbio foi descoberto em 1801, por um cientista chamado Charles Hartchett e recebeu o nome de colombium (Cb). A partir de 1965, passou a ser mais investigado e utilizado como um elemento microligante (Deardo, 2003). Materiais à base de nióbio vêm se destacando nas últimas décadas devido a sua ampla aplicabilidade em setores industriais, principalmente na indústria da alta tecnologia. Sua utilização tornou-se praticamente insubstituível, portanto, o nióbio passou a ser um elemento crucial para a indústria tornando-se matéria-prima crítica em setores industriais europeus e americanos (Lopes *et al.*, 2015).

O Brasil é o maior produtor e exportador de nióbio, detendo 90% das reservas mundiais exploráveis. A partir da década de 1990, o nióbio ganhou espaço nas pesquisas envolvendo catálise heterogênea, pois, ao ser adicionado em pequenas quantidade a catalisadores tradicionais, aumentou a atividade catalítica, além da seletividade e estabilidade química desses catalisadores. A partir de então, as pesquisas na área de catalisadores empregando o óxido de nióbio ganharam interesse por parte de pesquisadores do mundo inteiro (Lopes *et al.*, 2015).

Materiais carregados de nióbio oferecem propriedades redox e ácidas excelentes, tornando-os atrativos no campo de catálise, além de aplicações nas áreas de biossensores enzimáticos, adsorventes e imobilização de enzimas (Pineda *et al.*, 2020). Alguns óxidos de nióbio são semicondutores e possuem valores de band gap na faixa de 3,1 a 4,0 eV. Entre os óxidos de nióbio estáveis, citam-se o monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio (NbO₂) e o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). O Nb₂O₅ é um óxido termodinamicamente estável com menor energia livre de formação. Quando comparado com o TiO₂, o Nb₂O₅ possui estabilidade térmica e resistência mecânica superiores (Usha *et al.*, 2015).

Nb₂O₅ é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. É considerado um importante semicondutor devido as suas propriedades físicas e químicas que fazem desse elemento um excelente material a ser aplicado como adsorvente, em sensores de gases e células solares. Por aumentarem a atividade catalítica e prolongarem a vida dos catalisadores, os óxidos de nióbio são adicionados em pequenas quantidades em reações fotocatalíticas, sendo utilizados como fase ativa ou como suporte. O Nb₂O₅ possui grande absorção de energia na região UV e, devido a isso, tem sido estudado como catalisador em diferentes tipos de reação (Lopes *et al.*, 2015). Além de possuir boa estabilidade, é um material não tóxico e que possui propriedades de reciclagem. Ao ser comparado com outros catalisadores tradicionais, como o TiO₂ e o ZnO, apresenta boas atividades catalíticas (Dai *et al.*, 2020).

O Nb₂O₅ é um óxido metálico que apresenta diferentes fases e estruturas, que influenciam em suas propriedades e em suas aplicações. Essas fases são obtidas de acordo com o tratamento térmico aplicado ao material, bem como com o método de síntese (Ferreira *et al.*, 2019). Ele é encontrado no estado amorfo em temperaturas de calcinação de 100 a 400°C. Quando calcinado em temperaturas superiores a 400°C, pode apresentar diversos polimorfos, sendo que suas fases cristalinas não são muito conhecidas e seu poliformismo causa muitas contradições. Quem melhor explicou os polimorfos foi Brauer sendo, mais tarde, complementado por Schafer. Esses autores classificaram os polimorfos conforme a temperatura em que foram obtidos: TT, T, M e H (do alemão significa baixo-baixo, baixo, médio e alto, respectivamente). A Tabela 2 abaixo apresenta as fases e estruturas do Nb₂O₅ de acordo com a temperatura de calcinação (Fidelis, 2019):

Tabela 2 - Fases e estruturas do Pentóxido de Nióbio de acordo com sua temperatura de calcinação

Temperatura de Calcinação (°C)	Fase	Estrutura
~500	TT	Pseudo-hexagonal
~600	T	Ortorrômbica
~800	M	Tetragonal
~1000	H	Monoclínica

Fonte: (Fidelis, 2019)

Os óxidos de nióbio já foram utilizados como catalisadores em algumas reações como: fotorredução de CO₂ (Silva *et al.*, 2019), degradação de poluentes orgânicos (Ferraz *et al.*, 2019; Dai *et al.*, 2020), degradação e descoloração de corantes (A. J. dos Santos *et al.*, 2019; Ferreira *et al.*, 2020; Kadam *et al.*, 2020; Raba-Paéz *et al.*, 2020), degradação de corante de couro (Collazzo *et al.*, 2012), esterificação de ácido oleico (Sturt, Vieira and Moura, 2019), entre outras.

A utilização de óxidos de nióbio para redução de Cromo (VI) foi verificada no trabalho de Alias *et al.* (2019) que utilizaram Nb₂O₅ poroso anodizado para fotoreduzir Cr (VI) a Cr (III) (Alias *et al.*, 2019). Já a remoção e redução de Cr (VI) foram estudadas em alguns trabalhos citados a seguir, utilizando diferentes tratamentos como: utilização de borohidreto de sódio conduzido por oxalato (Njoya *et al.*, 2020), utilização de biochar derivado de lodo como suporte para ferro nano zero valente (Qiu *et al.*, 2020), eletrorredução de Cr (VI) por eletrodos dopados com goma xantana e carbeto de silício (Ma *et al.*, 2021), além da fotorredução por diferentes catalisadores como nitreto de carbono grafítico (Jiménez-Flores *et al.*, 2020), Fe₂V₄O₁₃ esponjoso (Marikkani, Kumar and Muthuraj, 2019), La₂Ti₂O₇ (Yang *et al.*, 2011), entre outros. Como a utilização dos Óxidos de Nióbio para redução de Cr (VI) ainda é pouco encontrada na literatura, ele foi eleito o material a ser estudado nessa pesquisa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os reagentes utilizados, bem como a metodologia para preparação dos catalisadores, as técnicas de caracterização e a metodologia do processo fotocatalítico.

3.1 REAGENTES QUÍMICOS

Foram preparadas soluções sintéticas de cromo por meio do reagente sal de dicromato de potássio P.A ($K_2Cr_2O_7$), fornecido pela empresa Synth, com grau de pureza de 99%, diluído em água destilada com concentrações pré-estabelecidas de acordo com cada experimento. Para ajuste de pH foram utilizados ácido clorídrico HCl fornecido pela Honeywell, $36,46 \text{ g mol}^{-1}$ e hidróxido de sódio NaOH, fornecido pela Dinâmica Ltda, $40,0 \text{ g mol}^{-1}$.

O sal utilizado na preparação da solução sintética para realização dos testes experimentais possui a identificação e características apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3 - Características do sal estudado

IDENTIFICAÇÃO		
Número ONU	Nome do produto	Rótulo de Risco
1479	DICROMATO DE POTÁSSIO	
Sinônimos: Bicromato De Potássio; Bicromo		
Aparência: Cristais sólidos, vermelho a laranja, sem odor, afunda e mistura com água		
Fórmula Molecular: $K_2Cr_2O_7$		Família Química: Sal Inorgânico
MEDIDAS DE SEGURANÇA		
Medidas Preventivas Imediatas: Evitar contato com o sólido e o pó. Manter as pessoas afastadas. Isolar e remover o material derramado		
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS		
Peso Molecular: 249,19	Ponto de Ebulição (°C):	Ponto de Fusão (°C): 398
Decompõe		
Solubilidade na Água: 15 g 100 mL ⁻¹ de água a 23°C		pH: 4 (50 g L ⁻¹)

Fonte: Fispq - Sal de Dicromato de Potássio P.A $K_2Cr_2O_7$

3.2 FOTOCATALISADORES

Os materiais utilizados como catalisadores foram o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), com identificação de produto de HY 340 – ad 7623, fornecido pela CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, sendo apresentado como um pó branco e inodoro. Também, para efeitos de comparação, foi utilizado o Dióxido de Titânio (TiO_2), fornecido pela DINAMICA Química Contemporânea Ltda, com aproximadamente 99% de pureza, apresentando-se também como um pó branco e inodoro.

3.3 CALCINAÇÃO

O tratamento térmico aplicado foi a calcinação realizada em forno mufla (QUIMIS, Q318) com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera estática. A temperatura de calcinação utilizada foi de 500°C .

3.4 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos catalisadores auxilia no entendimento do comportamento desses materiais quando utilizados em tratamentos de água contendo compostos orgânicos. Dessa maneira, a caracterização dos catalisadores foi realizada pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), medidas de fisissorção de N_2 (determinação da área específica ou área B.E.T, diâmetro médio e volume específico de poros e isotermas de adsorção), ponto de carga zero (PCZ) e espectroscopia fotoacústica.

3.4.1 Análises Térmicas: Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):

A técnica (TGA) acompanha a variação da massa da amostra quando ela é submetida a uma programação de temperatura, ou seja, ao realizar uma alteração na temperatura, a amostra ganha ou perde massa que é analisada pela TGA (Denari and Cavalheiro, 2012). Dentre os fenômenos relacionados a variação da massa, pode-se citar: desidratação, decomposição, sublimação, entre outros (Pereira *et al.*, 2009). Dentre as diversas aplicações práticas, uma das principais é o estudo de cinética de reação e decomposição térmica de compostos orgânicos (Cremasco and Braga, 2011).

A análise DSC acompanha a variação de energia que acontece em uma amostra e a referência adotada (material inerte) (Bernal *et al.*, 2002). Nessa técnica, tanto a amostra quanto o material inerte são submetidos a uma programação de temperatura e ela pode ser utilizada para identificar uma mudança de fases (Almeida, 2019).

Essas análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) na Universidade Estadual de Maringá (UEM) e o equipamento utilizado foi o Netzch – modelo STA 409 PG. O forno HT teve uma variação de temperatura partindo da temperatura ambiente até 1000°C. A velocidade de aquecimento foi de 10°C min⁻¹ e a vazão volumétrica de 30 mL min⁻¹.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Associado à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de MEV utiliza feixes de elétrons que são emitidos em uma amostra permitindo assim caracterizá-la quanto a sua morfologia e organização estrutural (Costa *et al.*, 2015). Por meio dessa técnica as microestruturas presentes na superfície dos catalisadores são observadas e analisadas (Yurdakal *et al.*, 2019).

As análises de MEV foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Ponta Grossa – PR. Inicialmente, as amostras foram metalizadas com ouro por 10 minutos, com a utilização do IC-50 ION COATER (Shimadzu). Através de um microscópio eletrônico de varredura (modelo VEJA 3 LMU – marca TESCAN), obtiveram-se as imagens de superfície topográfica. O microscópio possui uma resolução de 3.0 nm, filamento de W 30kW e detectores SE e BSE retrátil e modo de baixo vácuo (500 Pa), bem como câmara com diâmetro interno de 230 mm e abertura de porta de 148 mm. Também possui estágio 5 eixos compucêntrico, totalmente motorizado, com movimentos X: 80mm, Y: 60mm e Z: 47mm, câmera CCD para visualização da câmara de amostras e software “chamberview”, software operacional Veja TC, sistema de processamento de dados e track-ball. O microscópio é também equipado com Detector EDS, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 130 eV, marca Oxford.

3.4.3 Difractometria de Raios X (DRX)

O método de DRX consiste em refletir feixes de raios X em um material cristalino para que, pelo padrão cristalino, obtenham-se informações sobre a

microestrutura do material. O material que receberá os raios X deve estar na forma de pó, sendo essa uma vantagem devido á facilidade de obtenção dos difratogramas e também por se tratar de uma técnica prática e relativamente barata (A. S. B. da Silva, 2018).

Para aquisição dos difratogramas, foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex600 (40 kV e 15 mA), com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram registrados em intervalo de ângulo de Bragg de $3^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem fixo de 1 s por passo em modo semicontínuo (step scan). Os dados de difração do ICDD foram utilizados em comparativo com os dados obtidos na caracterização. Essa análise foi realizada na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Pato Branco – PR.

3.4.4 Análise Textural: Medidas de Adsorção e Dessorção de N_2

O objetivo dessa técnica é realizar a análise textural dos catalisadores, ou seja, investigar sua área específica (S_o), volume específico de poros (V_p), o diâmetro médio de poro (d_p) e as isotermas de adsorção. Neste trabalho, a técnica utilizada para o fim foi o método de fisissorção de nitrogênio (N_2).

Essa técnica se realiza em temperaturas baixas e atinge seu ponto de equilíbrio rapidamente. Seu processo é reversível, porém, quando o material apresenta poros muito pequenos, no caso de zeólitas e carvões, a fisissorção é mais lenta, pois a taxa de difusão do N_2 nos poros do catalisador limita a reação (Almeida, 2019).

A técnica foi realizada através da adsorção de N_2 a 77K. O equipamento a utilizado é o QUANTACHROME – Modelo Nova 2000. O cálculo da área específica se deu através do método B.E.T (Braunauer, Emmet e Teller). Essa análise foi realizada na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

3.4.5 Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica foi necessária para se determinar o valor de band gap dos catalisadores. Para essa análise, a frequência de modulação utilizada foi de 20 Hz e registrados entre 220 e 270 nm. Para normalização da amostra foram utilizadas amostras de carvão. A energia de band gap foi calculada pela Equação 1:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}} \quad (1)$$

Onde, de acordo com o encontrado em literatura (Astrath *et al.*, 2014):

h: constante de Planck ($4,3 \times 10^{-15}$ eV.s)

c: velocidade da luz no vácuo ($3,0 \times 10^{17}$ nm s⁻¹)

λ : comprimento de onda (nm)

E_{gap} : energia de band gap direta i.e., m=2

Essas análises foram realizadas por meio da utilização de uma fonte de luz com lâmpada de arco de Xenônio (Oriel, modelo 68820). A potência nominal dessa lâmpada é de 1000W e o intervalo de emissões foi entre 180 e 4000 nm. Um monocromador (Oriel, modelo 77250 (1/8 m)) que possui fendas de entrada e saídas ajustadas em 3,16 nm receberá a luz emitida. Para controlar a frequência de modulação da luz utiliza-se um modulador mecânico (Stanford Research Systems, modelo SR 540) que fornecerá sinal de referência para o amplificador (lock-in) através de um fotodiodo. Um microfone fornecerá sinal para um amplificador sincronizado (EG & G Instruments, modelo 5110) e, este, fornecerá a intensidade e a fase do sinal fotoacústico que foram transferidos para um computador pessoal. Os espectros foram normalizados com relação ao sinal de carbono. A frequência de modulação dos espectros fotoacústicos foi de 23 Hz. O laboratório de Física onde essas análises foram realizadas está localizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Ponta Grossa (UTFPR).

3.5 TESTES EXPERIMENTAIS

Todos os testes foram realizados em um reator cilíndrico encamisado de borossilicato com volume nominal de 1 L. A quantidade de solução de cromo utilizada foi de 500 mL, em concentrações pré-determinadas, a depender de cada teste. O reator manteve-se aberto ao ambiente com um vazão de ar de 0,5 L min⁻¹. A radiação incidente foi emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio acoplada acima do reator. Durante todo tempo de reação a solução manteve-se homogênea devido à utilização de um agitador magnético. Nos primeiros 30 min, a lâmpada foi mantida desligada para a análise do processo de adsorção e, posteriormente, amostras foram coletadas em intervalos de tempos regulares, totalizando 120 min de

reação. Para analisar a concentração residual de cromo, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis (Femto-800 XI) com comprimento de onda ajustado em 355 nm, anteriormente definido por meio da curva de calibração. Com o intuito de identificar as melhores condições do processo de redução de Cr (VI), parâmetros como pH, intensidade de radiação, concentração de catalisador e concentração inicial de cromo foram estudados por etapas, conforme indicados nos próximos itens.

3.5.1 pH

Com o desígnio de verificar a influência do potencial hidrogeniônico (pH) na redução de Cr (VI), estabeleceu-se uma concentração inicial de cromo de 20 mg L^{-1} de catalisador de 1 g L^{-1} , e radiação de 250 W fixas e variou-se o pH em valores naturais (~5,4) e ácido (2). O pH que apresentou o melhor resultado na redução de cromo foi utilizado nas reações subsequentes.

3.5.2 Intensidade de Radiação

Com o valor de pH já estabelecido e fixados os valores de concentração inicial de cromo, realizaram-se testes variando a potência da lâmpada de vapor de mercúrio. Os valores de potência avaliados foram 125 e 250 W. A potência que apresentou os melhores resultados foi fixada para prosseguir com os próximos testes.

3.5.3 Concentração de Catalisador

Utilizando a mesma concentração inicial de cromo, valor de pH já estabelecido em testes anteriores, bem como a intensidade de radiação, estudou-se a melhor concentração de catalisador, variando-se em 0,5; 1 e $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Com a concentração que apresentou os melhores resultados, seguiu-se a pesquisa.

3.5.4 Concentração Inicial de Cromo

A concentração inicial de Cromo foi outro fator importante estudado, mantendo-se fixas as variáveis estudadas anteriormente e que apresentaram os resultados mais promissores variou-se a concentração inicial de cromo em 10; 20 e 30 mg L^{-1} .

3.5.5 Reuso em ciclos

Ao se definir as melhores condições de processo, realizou-se o teste de reuso dos catalisadores em ciclos consecutivos, com o intuito de verificar a vida útil do catalisador, nas condições de reação definidas nos testes anteriores. O teste consistiu na análise da concentração residual de cromo ao final de cada teste. Adicionou-se certa quantidade de poluente para que sua concentração voltasse ao seu valor inicial, dando início assim ao teste posterior.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos testes iniciais realizados.

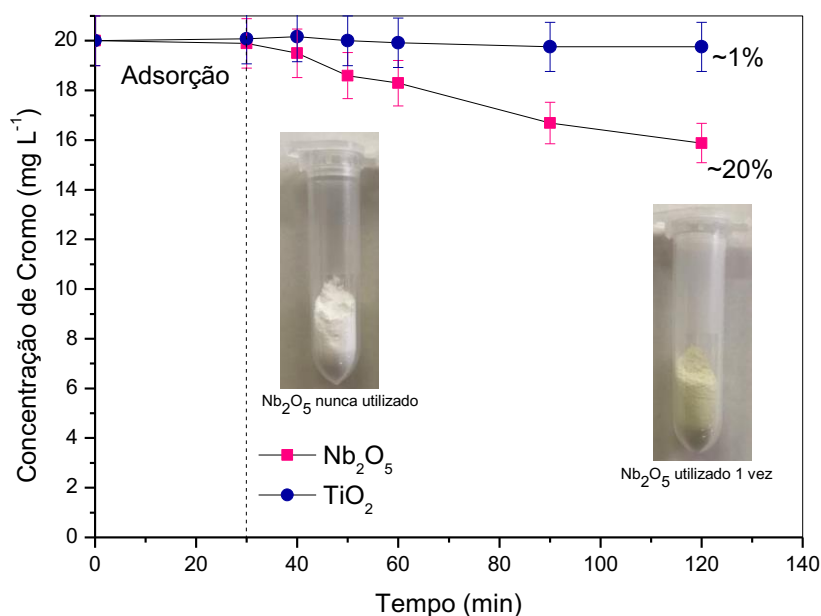
4.1 COMPARAÇÃO ENTRE Nb_2O_5 E TiO_2

Sabe-se que o TiO_2 é um material vastamente utilizado como catalisador em reações químicas. Com o intuito de avaliar a eficiência de novos catalisadores, foi realizado um teste com o Nb_2O_5 em comparação com o TiO_2 . As condições foram fixadas em:

- 1 g L^{-1} de catalisador não calcinado
- 20 mg L^{-1} de Cr (VI)
- Lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W

Os resultados encontrados são apresentados na Figura 5:

Figura 5 - Comparação entre Nb_2O_5 e TiO_2 não calcinados [1 g L^{-1} , pH natural ($\sim 5,4$), 250 W]



Fonte: Autoria Própria

A partir da Figura 5 foi possível verificar que o Nb_2O_5 se mostrou mais eficiente na redução de Cr (VI), com uma redução de $\sim 20\%$, enquanto que o TiO_2 obteve uma redução de $\sim 1\%$. Quando se analisa as características desses materiais, percebe-se que são semelhantes. O Nb_2O_5 apresenta um band gap de 3,08 eV, menor que o band gap do TiO_2 apresentado na literatura que se encontra na faixa de 3 a 3,20 eV. O menor valor de band gap encontrado para o Nb_2O_5

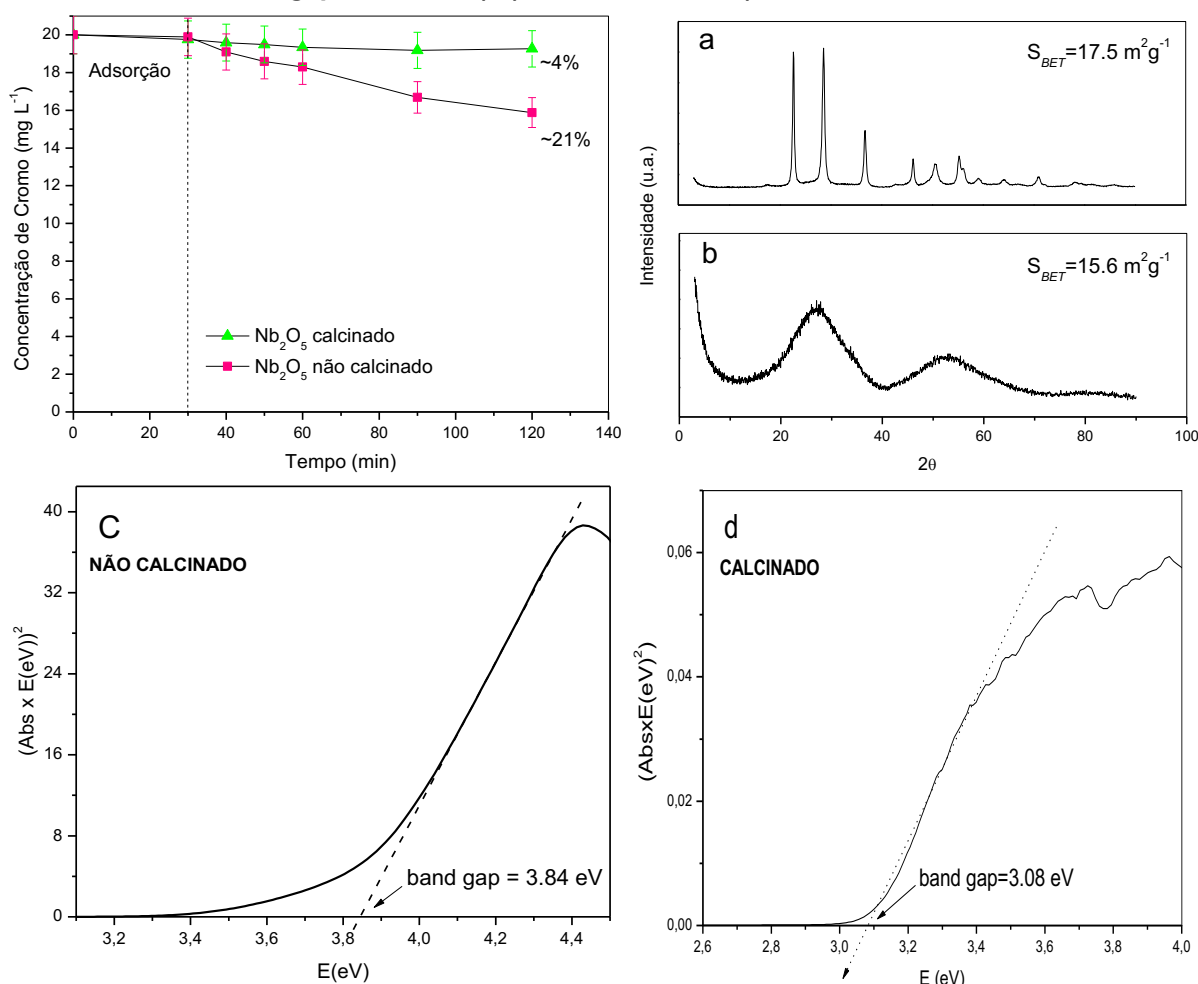
significa que os elétrons necessitam de menos energia para serem promovidos da banda de valência para banda de condução (Oseghe and Ofomaja, 2018).

Como o Nb_2O_5 foi o catalisador que apresentou melhor porcentagem de redução, ele foi utilizado nos testes subsequentes com o intuito de se definir condições ótimas de reação para este material.

4.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO Nb_2O_5

A Figura 6 apresenta o efeito da temperatura de calcinação para o Nb_2O_5 na redução de Cromo.

Figura 6 - Redução de Cromo (VI) [pH natural (~5,4), 1,0 g L⁻¹, 250 W] Padrão de DRX, BET e band gap do Nb_2O_5 a) c) não calcinados d) calcinado a 500°C



Fonte: Autoria Própria

Ao se analisar os resultados apresentados na Figura 6, é possível verificar que o catalisador não calcinado apresentou uma porcentagem de redução maior (~21%) em relação ao catalisador calcinado (~4%) na redução de Cr (VI) para Cr

(III). Quando o catalisador encontra-se não calcinado, possui estrutura amorfa (não cristalina) como apresentado na Figura 6B. Ao ser calcinado a 500°C, o catalisador passa a apresentar uma estrutura cristalina (Figura 6A).

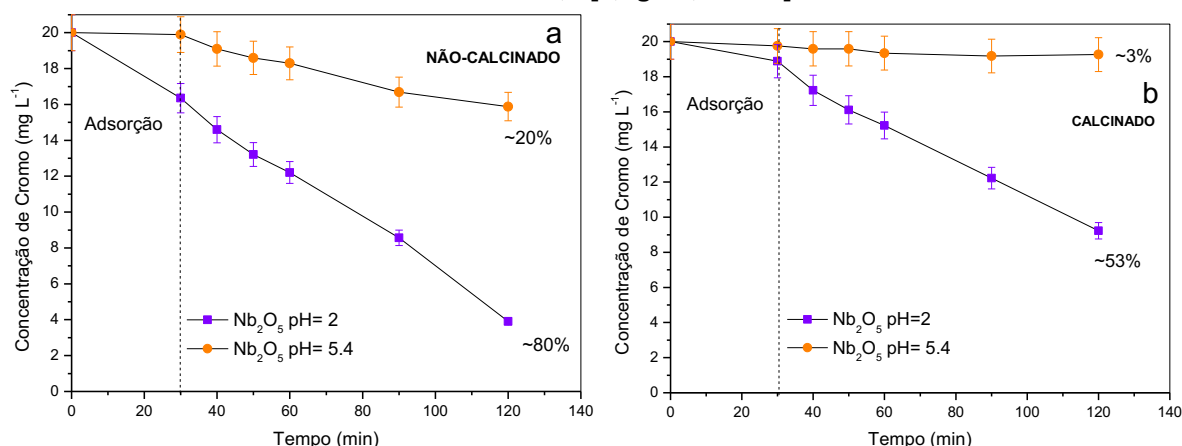
Em relação ao band gap, o catalisador não calcinado apresentou um valor de 3,84 eV (Figura 6C) enquanto que o catalisador não calcinado apresentou um valor de 3,08 eV (Figura 6D). Valores mais altos para o catalisador calcinado indicam que os elétrons necessitam de mais energia para serem promovidos da banda de valência para a banda de condução. Esse fato poderia desfavorecer a reação e tornar o catalisador não calcinado menos eficiente. Porém, devido a uma maior absorção de Cr (VI) na superfície do catalisador, a reação foi favorecida com o material nessas condições.

Um trabalho realizado por Fidelis et al. (2019), que estudaram catalisadores à base de Nióbio ($\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$), indicou que catalisadores calcinados até 400°C apresentam estrutura amorfa. Quando submetidos à calcinação a temperaturas superiores a 400°C, os catalisadores apresentaram estrutura cristalina (Fidelis *et al.*, 2019). Essas diferenças estruturais nos catalisadores podem influenciar positivamente ou negativamente, a depender do material estudado. No caso da redução do Cr (VI) para Cr (III), a reação foi favorecida quando se utilizou Nb_2O_5 não calcinado. Devido a isso, os testes seguintes foram realizados com esse catalisador nessas condições.

4.3 EFEITO DO pH

Após a realização dos testes de pH, obtiveram os resultados apresentados na Figura 7. A Figura 7A apresenta os testes realizados para o catalisador não calcinado enquanto que a Figura 7B retrata os testes realizados para o catalisador calcinado.

Figura 7 - Teste de pH de Nb₂O₅ a) não calcinado b) calcinado a 500°C, pH ácido = 2 e pH natural = ~ 5,4 [1,0g L⁻¹, 250 W]



Fonte: Autoria própria

O pH ácido favoreceu a reação tanto para o catalisador calcinado quanto para o catalisador não calcinado. O pH ácido utilizado foi pH=2 e o pH natural da solução foi (~5,4). O catalisador não calcinado foi o que apresentou melhores resultados em comparação com o catalisador não calcinado, ambos em pH ácido. A porcentagem de redução de Cr (VI) para Cr (III) utilizando pH ácido em catalisadores não calcinados foi ~80% enquanto que, para catalisador calcinado, a porcentagem de redução foi de ~53%.

O pH é um fator de extrema importância em reações fotocatalíticas visto que ele pode alterar as propriedades de superfície dos catalisadores, bem como as características dos poluentes (S. G. S. Santos *et al.*, 2019). Ao mesmo tempo, o Cromo é mais solúvel em soluções ácidas e apresenta maior poder de percolação (Sun *et al.*, 2015; Wang, Muruganathan and Zhang, 2019).

A adsorção é uma característica das reações fotocatalíticas por ser a primeira etapa da reação. Ela ocorre quando a molécula de poluente é adsorvida na superfície do catalisador. O pH influencia na adsorção devido à formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que depende do pH do meio (Yasmina *et al.*, 2014). Em ambos os catalisadores, a adsorção foi favorecida no pH ácido, sendo a adsorção do catalisador não calcinado maior.

Ou *et al.* (2020) estudaram a remoção de Cr (VI) por fotocatalise utilizando o catalisador magnético CoFe-LDH/gC₃N₄. Os autores afirmam que o pH é um fator muito importante na redução fotocatalítica de Cr (VI). Os resultados do estudo mostraram que o valor ideal de pH para remoção de Cr (VI) é igual a 2, alcançando

remoção completa de poluente em 100 min de reação. Os autores explicam que em pH altamente ácido, Cr (VI) carregado negativamente é atraído para a superfície do catalisador que está carregada positivamente, resultando em alta capacidade de remoção do poluente (Ou *et al.*, 2020).

Kim *et al.* (2019) explicam que baixos valores de pH favorecem a reação de redução de Cr (VI) devido ao fato de que, em condições básicas, o hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) é depositado na superfície do catalisador, reduzindo sua atividade fotocatalítica (Kim, Park and Kim, 2019).

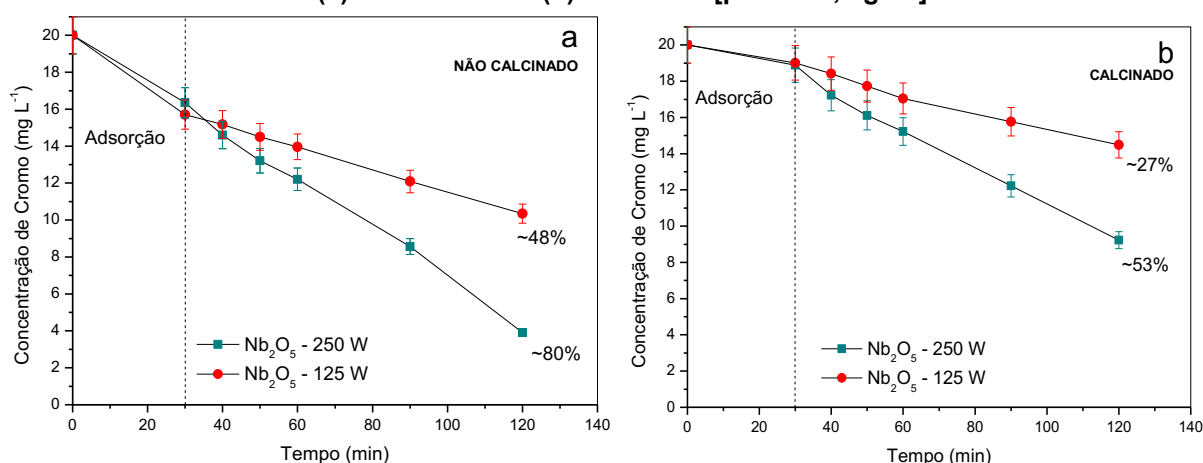
Sane *et al.* (2018) estudaram a redução fotocatalítica de Cr (VI) usando TiO_2 . Os testes do efeito do pH indicaram que, para o pH 4, a redução de Cr (VI) foi de 79%, para o pH 7, a redução foi de 69% e para pH superior a 9, a redução foi de 45%. Os autores afirmam que pH ácido é o favorável para reações de redução de Cr (VI) (Sane *et al.*, 2018).

Devido a todas essas considerações e aos resultados encontrados, os posteriores testes foram realizados em pH ácido.

4.4 EFEITO DA RADIAÇÃO

Para os testes do efeito da radiação utilizaram-se lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 e 250 W. Os resultados estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Efeito da Radiação com utilização de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W e 250 W (a) não calcinado (b) calcinado [pH=2 e $1,0 \text{ g L}^{-1}$]



Fonte: Autoria Própria

Ao analisar a Figura 8, é possível verificar que a radiação influencia de maneira significativa a redução de Cr (VI) a Cr (III). Com a potência mais baixa, ou seja, 125 W, a porcentagem de redução de Cr (VI) foi de ~48% para o catalisador

não calcinado, enquanto que, para o material nas mesmas condições, utilizando a lâmpada de radiação maior (250 W) a porcentagem de redução alcançada foi de ~80%, ambas em 120 min de reação.

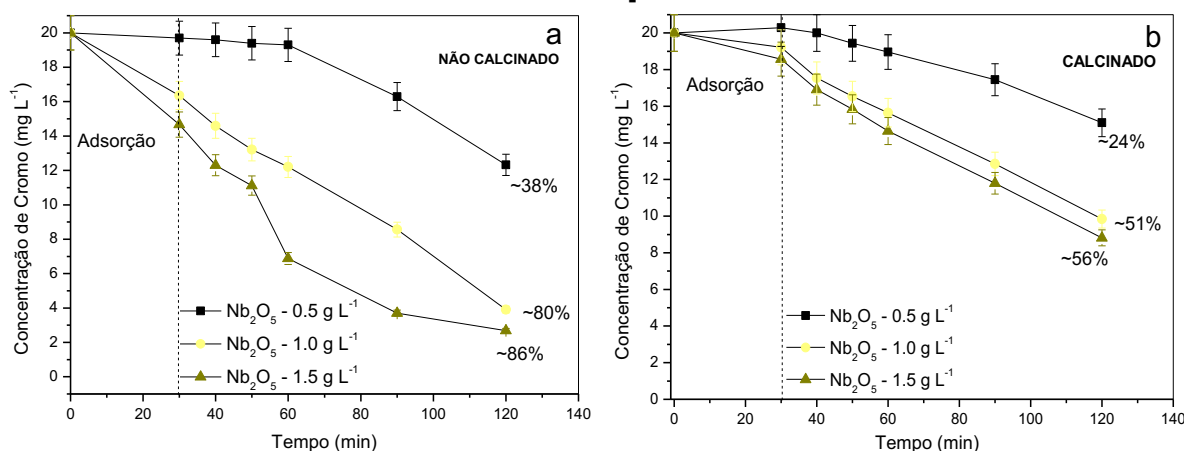
Gálvez et al. (2001) explicam que a intensidade de radiação influencia na velocidade de reação pois interfere na cinética dessa reação, devido ao fato de estar ligada à formação do par elétron-lacuna. Porém, quando essa formação do par elétron-lacuna atinge seu limite, o aumento da intensidade de radiação não irá gerar novos pares, não havendo influência na redução da quantidade de poluente na reação (Gálvez *et al.*, 2001).

Resultados semelhantes ao trabalho aqui realizado foram encontrados por Chakrabarti et al. (2009), que estudaram a redução do Cr (VI) a Cr (III) utilizando radiação ultravioleta (UV) e Óxido de Zinco (ZnO) como fotocatalisador. A radiação variou de 0 a 125W e a maior taxa de redução de cromo foi alcançada com a maior potência (Chakrabarti *et al.*, 2009).

4.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

Para analisar o efeito da concentração de catalisador, estabeleceram-se concentrações iguais a 0,5; 1,0 e 1,5 g L⁻¹ de Nb₂O₅ calcinado e não calcinado e uma concentração fixa de cromo de 20 mg L⁻¹. Os resultados são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Efeito da concentração do catalisador Nb₂O₅ (a) calcinado (b) não calcinado [pH = 2 e 250 W]



Fonte: Autoria Própria

A partir da Figura 9 é possível perceber que, para ambos os catalisadores, a medida que a concentração de catalisador aumentava, a taxa de redução de Cr (VI)

para Cr (III) também aumentava. Porém, ao se analisar o catalisador não calcinado, que foi o que obteve maior percentual de redução, ao utilizar 0,5 e 1,0 g L⁻¹ a diferença da porcentagem de redução foi de ~42%, e, ao comparar as concentrações de 1,0 e 1,5 g L⁻¹ de catalisador, a diferença foi pequena (~6%). Devido a isso, pode-se considerar que após a concentração 1,0 g L⁻¹ de catalisador, a reação se aproxima da redução máxima de Cr (VI).

Ao se falar da concentração de catalisadores é importante reforçar a ideia de um estudo já citado nesse trabalho, realizado por Wetchakun et al. (2019) que investigaram o efeito chamado de *light screening effect*. Eles explicam esse efeito como um ponto ótimo que existe na reação em relação à concentração de catalisadores, ou seja, se a quantidade de catalisador exceder esse ponto ótimo, a reação será prejudicada devido a dificuldade de penetração da radiação na reação, causando uma ineficiência do processo (Wetchakun, Wetchakun and Sakulsermsuk, 2019).

É importante levar em consideração o fato de que, mesmo que aumentando a concentração de catalisadores e, conseqüentemente aumentando a quantidade de sítios ativos e da superfície de contato, uma grande quantidade de catalisadores pode prejudicar a reação.

Lakra et al. (2021) estudaram a redução fotocatalítica de Cr (VI) através de nanomateriais de partículas de prata. Ao avaliarem o efeito da dosagem do fotocatalisador, os pesquisadores a variaram em 250, 500 e 1000 mg L⁻¹, obtendo um aumento de 25% para 88% de redução quando a quantidade de catalisador aumentou de 250 mg L⁻¹ para 1000 mg L⁻¹ respectivamente. Os autores atribuem esse aumento na porcentagem de redução ao número de sítios ativos de fotocatalisadores, pois, aumentando o número da dosagem de fotocatalisadores, aumenta a quantidade de sítios ativos na reação e aumenta a eficiência de redução fotocatalítica. Porém, os autores também explicam que o excesso de catalisador pode inibir a iluminação da amostra devido a aglomeração de partículas de catalisadores, prejudicando a reação (Lakra, Kiran and Korrapati, 2021).

Emadian et al. (2020) estudaram nanocompostos de CoFe₂O₄/ZrO₂ para fotorredução de Cr (VI). Ao estudarem o efeito da dosagem de catalisador na reação, houve um aumento de 44,35% para 68,35% quando a massa de catalisador foi aumentada de 5 para 20 mg. Porém, ao aumentar a concentração para 30 mg, a redução de Cr (VI) diminuiu para 66,45%. Os autores explicam que, o aumento na

dosagem de catalisadores, aumenta também os sítios ativos desses catalisadores, que produzem mais elétrons para redução de Cr (V). Porém, quantidades elevadas de catalisadores podem ter efeito negativo devido à turbidez formada na reação, diminuindo a absorção de luz visível e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência da reação (Emadian, Ghorbani and Bakeri, 2020).

Embora a variação da redução de Cr (VI) tenha sido pequena ao utilizar 1,0 e 1,5 g L⁻¹ de catalisador, a maior concentração foi que a obteve uma maior taxa de redução (~86%). Por esse motivo, os testes seguintes foram realizados com a maior concentração de catalisador em estudo (1,5 g L⁻¹).

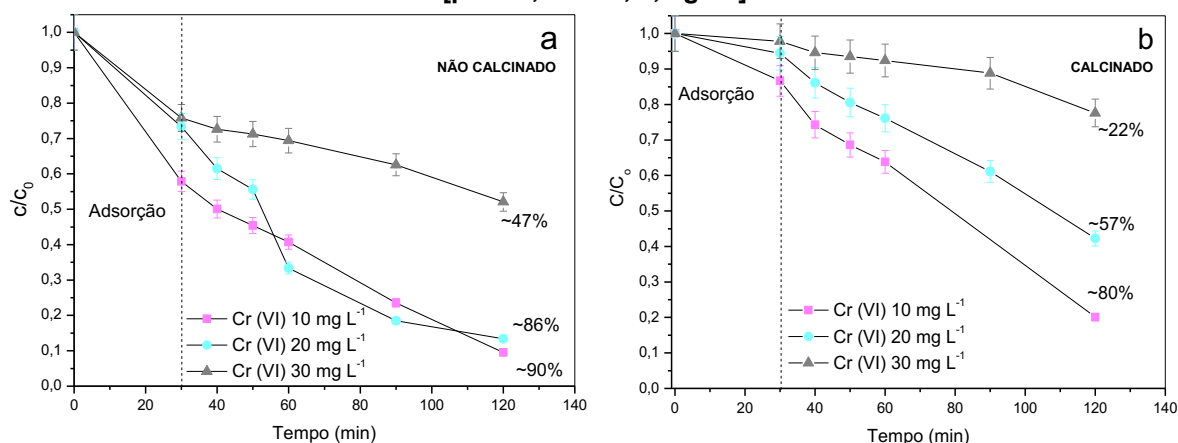
4.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CROMO (VI)

Os testes apresentados na Figura 10 são referentes à concentração inicial de poluente (Cromo). Para realização destes testes, foram utilizadas as melhores condições de processo encontradas até aqui:

- pH = 2
- lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W
- quantidade de catalisador = 1,5 g L⁻¹

A concentração inicial de Cr (VI) foi variada em 10; 20 e 30 mg L⁻¹.

Figura 10 - Efeito da concentração inicial de poluente (a) não calcinado (b) calcinado a 500°C [pH = 2, 250 W, 1,5 g L⁻¹]



Fonte: Autoria Própria

A partir da Figura 10 é possível perceber que, à medida que a concentração inicial de Cr (VI) aumentava, a redução do poluente diminuía. Ao analisar o catalisador não calcinado, que foi o que obteve maior percentual de redução (~90%), percebe-se que, quando a concentração de Cr (VI) diminui de 30 mg L⁻¹ para 20 mg

L^{-1} , a redução aumentou em ~39%. Quando a concentração foi reduzida na metade, de 20 mg L^{-1} para 10 mg L^{-1} , a redução aumentou de -86% para ~90%.

Um estudo semelhante, realizado por Yang et al. (2012), que utilizaram Cr (VI) nas seguintes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} e, com os resultados encontrados, concluíram que, à medida que a concentração inicial de Cr (VI) aumentava, a porcentagem de redução deste poluente diminuía, justificando esse fato com a deposição de Cr (VI) na superfície do catalisador, diminuindo a eficiência deste material fotocatalítico e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do processo (Yang *et al.*, 2012).

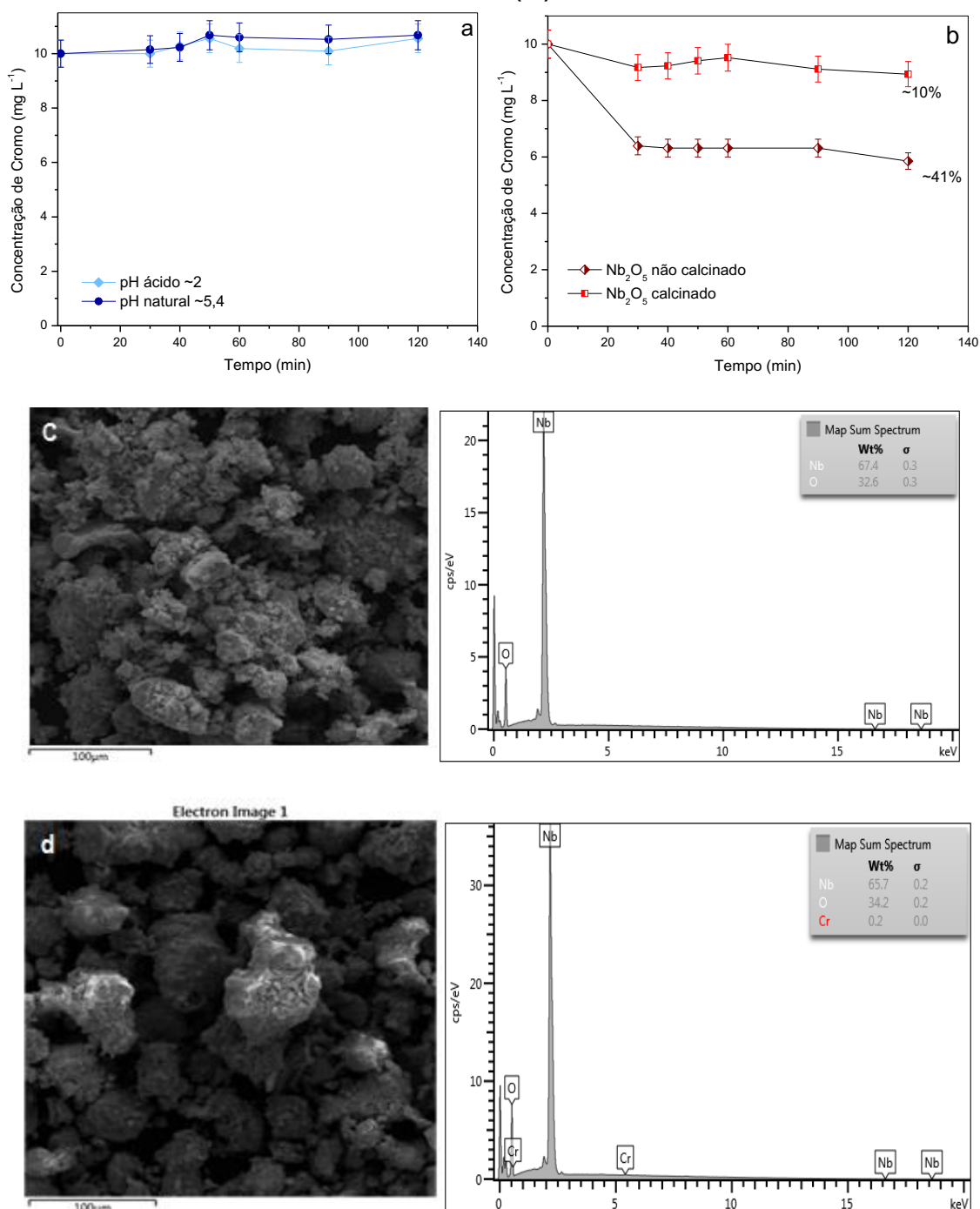
Lakra et al. (2021) também estudaram o efeito da concentração inicial de Cr (VI), variando de 25 a 500 mg L^{-1} e mantendo a concentração de catalisador e o pH fixos. Os autores afirmam que, ao aumentar a concentração de 25 para 500 mg L^{-1} , a redução de Cr (VI) diminuiu de 88% para 9%, sendo esse fato justificado pelo efeito inibidor causado pelo poluente devido a diminuição dos sítios ativos no fotocatalisador, pois, a quantidade fixa do catalisador não foi suficiente para gerar os pares de elétron-buraco necessários para a redução de Cr (VI) com o aumento de sua concentração (Lakra, Kiran and Korrapati, 2021).

Ao analisar as concentrações iniciais de Cr (VI) estudadas neste trabalho e, mesmo com a pequena diferença de remoção das concentrações 20 e 10 mg L^{-1} , a menor concentração inicial de poluente foi a que apresentou a melhor eficiência de remoção, sendo esta utilizada nos testes subsequentes.

4.7 TESTES DE FOTÓLISE E ADSORÇÃO

Os resultados dos testes de Fotólise e Adsorção estão apresentados na Figura 11. Pode-se observar que os resultados encontrados para o teste de fotólise (Figura 11A) não apresentaram remoção significativa de Cr (VI). Esses testes foram realizados na lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, em pH ácido = 2 e em pH natural = ~5,4.

Figura 11 - Teste de fotólise e Adsorção (a) Fotólise [250 W] (b) Adsorção com 1,5 g L⁻¹ de Nb₂O₅, 10 mg L⁻¹ de Cromo (VI) e pH = 2 (c) MEV/EDS do Nb₂O₅ não calcinado antes da fotorredução do Cromo (VI) (d) MEV/EDS do Nb₂O₅ não calcinado após a fotorredução do Cromo (VI)



Fonte: Autoria Própria

Os testes de adsorção foram realizados com pH = 2, pois, os testes anteriores realizados e apresentados nas Figuras 5, 6 e 7 mostraram que, em pH natural, não houve adsorção nos primeiros 30 minutos de reação. Ao analisar o catalisador calcinado, a redução foi <10%. Já para o catalisador não calcinado, a redução foi de ~41%, após 120 min de reação. Mesmo apresentando uma adsorção

significativa, ao comparar a Figura 11b com a Figura 10a, observa-se que após 30 minutos de reação a adsorção permanece constante, e a reação de redução de Cr (VI) a Cr (III) é conduzida pelo processo fotocatalítico.

Por outro lado, ao comparar o catalisador não calcinado e não utilizado para fotorredução de Cr (VI) (Figura 11c) com o catalisador não calcinado e já utilizado na fotorredução de Cr (VI) (Figura 11d), percebe-se que a estrutura do catalisador é semelhante e que as quantidades de Nb e O presentes em ambos os catalisadores é praticamente inalterada. Ao observar a análise realizada com o catalisador utilizado na redução de Cr (VI), Figura 11d, percebe-se, pela análise EDS, que a quantidade de Cromo adsorvida na superfície do catalisador é ~0,2%, ressaltando novamente que não houve adsorção de Cromo na superfície do catalisador não calcinado e que, o processo que conduz a reação de redução de Cr (VI) é a fotocatalise heterogênea.

4.8 TESTE DE REUSO DOS CATALISADORES EM CICLOS SEQUENCIAIS

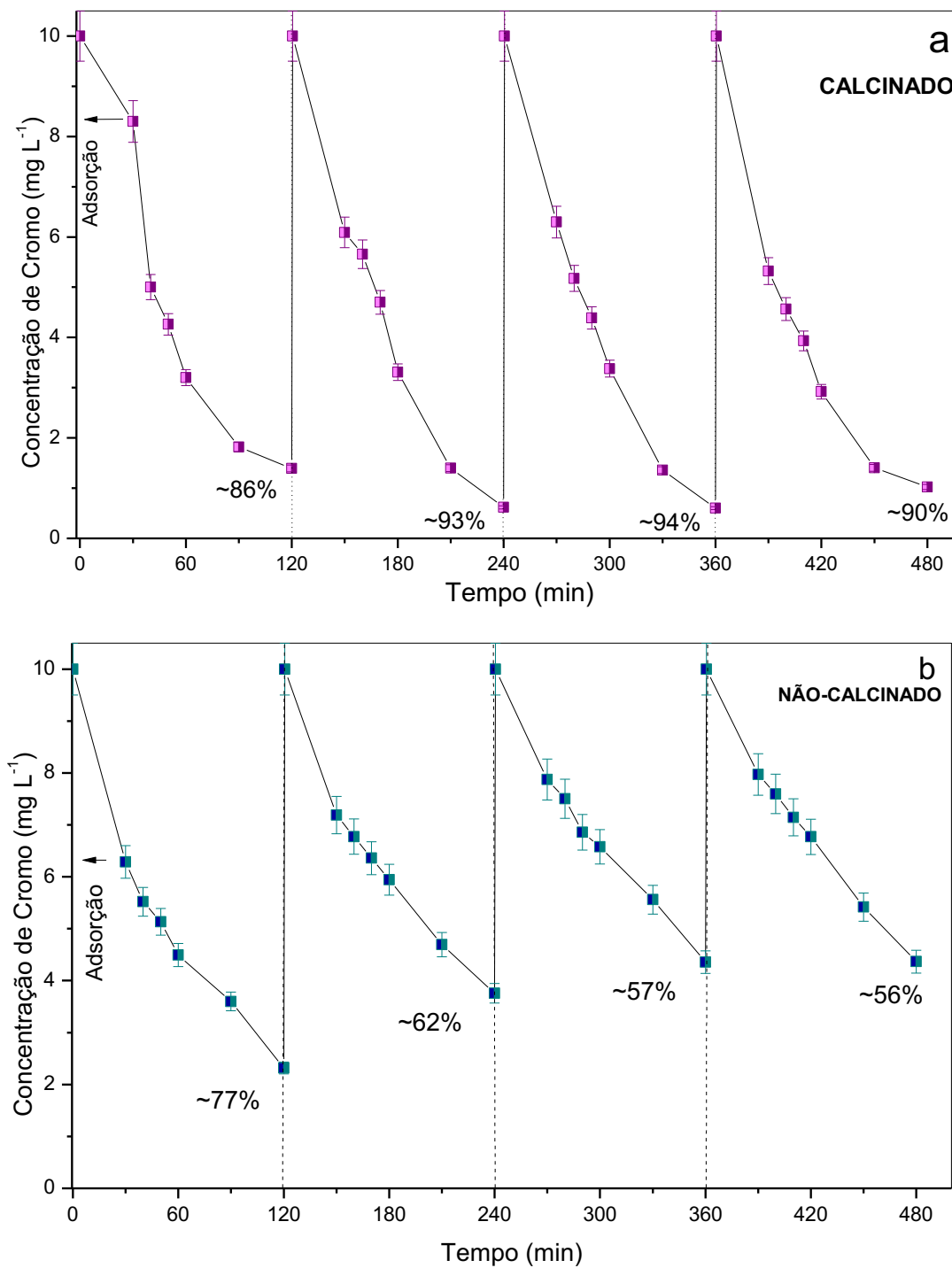
Os resultados dos testes de reuso em ciclos dos catalisadores encontram-se na Figura 12. Os testes foram realizados com o catalisador calcinado e não calcinado, nas melhores condições de processo encontradas anteriormente: pH=2, lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L⁻¹ e concentração de catalisador de 1,5 g L⁻¹.

Ao analisar a Figura 12 (a) o tempo de adsorção (30 min) aplicado ao teste prejudicou a reação, pois a radiação foi de apenas 90 min, obtendo um percentual de redução de ~ 86%. As reações subsequentes (teste 2, 3 e 4) foram realizadas com 120 min de radiação, obtendo-se um percentual de redução de aproximadamente 92%. Outro fato a ser levado em consideração é a estabilidade que o catalisador calcinado possui, visto que apresentou baixa perda de atividade catalítica durante os 4 testes realizados.

Já quando se analisa o catalisador não calcinado, Figura 12 (b), nota-se uma diminuição no percentual de redução após os 4 testes realizados, de ~ 77% para ~56%, fato esse que não foi verificado no catalisador calcinado. O tratamento térmico altera a capacidade adsorptiva do material, ou seja, diminui a sua capacidade de adsorção. Já os catalisadores não calcinados, por não passarem por tratamento térmico, mantêm sua capacidade de adsorção inalterável. Isso faz com que a

quantidade de poluente adsorvida na superfície do catalisador não calcinado seja maior, afetando suas propriedades fotocatalíticas e diminuindo a sua eficiência.

Figura 12 - Teste de reuso em ciclos de catalisadores (a) Calcinado 500°C (b) Não calcinado [radiação de 250 W, 1,5 g L⁻¹ de Nb₂O₅, 10 mg L⁻¹ de Cromo (VI) e pH = 2]



Fonte: Autoria Própria

Fidelis et al. (2019) estudaram o Nb₂O₅ dopado com 1,5%Fe para degradar o poluente Triclosan. Os autores realizaram 4 testes sucessivos (reutilização) e

verificaram que o catalisador em estudo perdeu sua atividade catalítica em aproximadamente 40% do primeiro ao quarto teste e atribuíram esse fato à possível adsorção de poluentes na superfície do catalisador e também deposição, na mesma superfície, dos subprodutos formados (Fidelis *et al.*, 2019).

Oliveira *et al.* (2019), estudaram a fotodegradação do ácido caféico utilizando catalisadores de Nb_2O_5 dopados com Zn. Os autores realizaram os testes de reutilização do catalisador em 3 testes consecutivos e os resultados mostraram que a porcentagem de fotodegradação do poluente permaneceu praticamente constante após os 3 ciclos. Além disso, a porcentagem de degradação nos ciclos subsequentes ao primeiro foi maior. Os autores explicaram que esse fenômeno pode estar ligado à presença de resíduos orgânicos sintéticos que, após o primeiro ciclo, provavelmente foram removidos da reação, melhorando assim a atividade fotocatalítica do material (Oliveira *et al.*, 2019).

Isik *et al.* (2019) ao estudarem o reaproveitamento do ZnO na descoloração de poluentes orgânicos (BR18 e RR180), constataram que, ao final de 10 ciclos consecutivos, o material catalítico apresentou baixa redução na eficiência de descoloração, que se manteve acima de 85% após o décimo ciclo (Isik *et al.*, 2019).

Li *et al.* (2021) estudaram nanocompostos de CuPc/rGO e N-CuMe₂Pc/rGO na fotorredução de Cr (VI), avaliando a reutilização dos catalisadores em 6 ciclos consecutivos. Os resultados mostram que, após o 6º ciclo, a taxa de remoção de Cr (VI) diminuiu 9,8% para o N-CuMe₂Pc/rGO e 16,5% para o CuPc/rGO. Os autores explicam que os catalisadores são desativados gradualmente com o aumento do número de ciclos, devido à oclusão dos sítios ativos causado pela adsorção de Cr (VI) na superfície do catalisador (Li *et al.*, 2021).

Quando um catalisador mantém sua atividade fotocatalítica após vários ciclos, torna o processo de fotodegradação muito favorável, especialmente quando se considera a aplicação em maior escala.

5 CONCLUSÕES

No presente estudo, a utilização de catalisador de Nb_2O_5 como material alternativo na redução de Cr (VI) a Cr (III) se mostrou promissora quando aplicada em processo fotocatalítico, principalmente quando comparado ao TiO_2 que é um catalisador amplamente utilizado em reações de fotocatalise heterogênea para degradar poluentes.

As técnicas de caracterização dos catalisadores mostraram aspectos importantes das características texturais e estruturais dos materiais, auxiliando na compreensão dos resultados. Ao realizar o MEV/EDS do catalisador de Nb_2O_5 nunca utilizado e utilizado 1 vez para redução de Cr (VI), percebe-se que a superfície dos materiais permanece praticamente inalterada e que quantidade de Cr (VI) na mesma superfície, após a utilização do material, é praticamente nula, mostrando que não ocorre adsorção de poluente no catalisador e provando que a reação responsável pela redução de Cr (VI) a Cr (III) é a fotocatalise heterogênea. Esse fato é reforçado pelo teste de fotólise realizado onde os resultados apresentaram uma redução de aproximadamente 2%, ou seja, uma redução não significativa quando comparada ao resultado apresentado nos testes fotocatalíticos.

Em relação aos testes de calcinação, quando o Nb_2O_5 foi submetido a tratamento térmico a uma temperatura de 500°C , teve sua estrutura alterada de amorfa para cristalina, como comprovado na análise DRX, perdendo sua eficiência e influenciando negativamente na redução de Cr (VI), visto que a eficiência de remoção com o catalisador calcinado foi 17% a mais do que a com o catalisador não calcinado. A energia de band gap do material também foi alterada, diminuindo de 3,84 eV para o catalisador não calcinado para 3,08 eV para o catalisador calcinado.

Para soluções sintéticas, as melhores condições de processo encontradas foi pH ácido (pH = 2), concentração inicial de Cromo de 10 mgL^{-1} , concentração de catalisador de $1,5 \text{ gL}^{-1}$ e intensidade de radiação de 250 W, obtendo, com essas condições operacionais, uma porcentagem de redução de Cr (VI) a Cr (III) de aproximadamente 90%. Dentre todos os parâmetros avaliados, o pH foi o que mais influenciou no processo, devido ter apresentado a maior variação na redução de poluente, sendo esta de 60%, podendo esse comportamento estar associado a atração eletrostática que ocorre entre a superfície do semicondutor e o ânion

cromato. Devido a isso, o pH foi considerado um parâmetro de elevada relevância para redução de Cr (VI).

Os resultados dos testes de fotoestabilidade mostraram que o Nb₂O₅ calcinado a 500°C manteve sua atividade catalítica nos 4 ciclos, enquanto que o Nb₂O₅ não calcinado apresentou uma queda na sua eficiência de aproximadamente 21%. Quando um material catalítico é submetido ao tratamento térmico, a sua capacidade de adsorção é diminuída, diminuindo também a quantidade de poluente em sua superfície. O contrário acontece com o catalisador não calcinado, explicando o fato da perda de eficiência em 21%, pois a capacidade de adsorção quando o material não é submetido a tratamento térmico, se mantém constante, fazendo com que aumente a quantidade de poluente na superfície deste material, diminuindo sua eficiência. O catalisador que mantém sua atividade fotocatalítica torna-se favorável e atraente, principalmente quando se considera a aplicação em maior escala.

O presente estudo além de reforçar a importância da utilização de sistemas fotocatalíticos para degradação de poluentes, ainda demonstra um catalisador alternativo promissor e eficiente para redução de Cr (VI) a Cr (III). Além disso, o catalisador utilizado é facilmente encontrado no Brasil, visto que o país detém as maiores reservas mundiais exploráveis de Nióbio, sendo também considerado o maior exportador e produtor do material, facilitando sua utilização em processos industriais.

REFERÊNCIAS

- Alias, N. *et al.* (2019) 'Anodised porous Nb₂O₅ for photoreduction of Cr(VI)', ***Materials Today: Proceedings***. Elsevier Ltd., 17, pp. 1033–1039. doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.505.
- Almeida, L. N. B. de (2019) ***Valorização de subproduto mineral no desenvolvimento de material catalítico aplicado no tratamento de efluente industrial***. Universidade Estadual de Maringá.
- Anpo, M. (1997) 'In situ characterization of highly dispersed catalysts included within zeolite cavities and their photocatalytic reactivities', ***Nuovo Cimento della Societa Italiana di Fisica***, 19(11), pp. 1641–1648. doi: 10.1007/BF03185358.
- Antezana, A. F. G. and Hurtado, T. L. L. (2016) 'Efectos sobre la salud en los trabajadores expuestos al dióxido de titanio', ***Medicina y Seguridad del Trabajo***, 62(242).
- Araújo, K. S. de *et al.* (2016) 'Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais', ***Revista Ambiente e Agua***, 11(2), pp. 387–401. doi: 10.4136/1980-993X.
- Arguello, H. A. A., Yance, C. A. B. and Arrieta, A. R. A. (2017) 'Adsorption of chromium (VI) using cassava peel (*Manihot esculenta*) as biosorbent: A kinetic study', ***Ingeniería y Desarrollo***, 35(1), pp. 58–76. doi: 10.14482/inde.35.1.8943.
- Assunção, J. C. B. de and Sígolo, J. B. (1997) 'Influência Do Ambiente Tropical Em Lodos Gerados Na Estação De Tratamento De Esgotos De Barueri-Sp: Comportamento Dos Metais Pesados', ***Revista Brasileira de Geociências***, 27(4), pp. 355–364. doi: 10.25249/0375-7536.1997355364.
- Astrath, N. G. C. *et al.* (2014) 'Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation', ***Applied Physics Letters***. doi: 10.1063/1.2402239.
- Azario, R. R. *et al.* (2010) 'Efecto del cromo hexavalente y trivalente sobre el crecimiento de escherichia coli ATCC 35218', ***Informacion Tecnológica***, 21(1), pp. 51–56. doi: 10.1612/inf.tecnol.4150it.08.
- Babu, D. S. *et al.* (2019) 'Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes', ***Science of the Total Environment***. Elsevier B.V., 696. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133961.
- Bernal, C. *et al.* (2002) 'Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC', ***Química Nova***, 25(5), pp. 849–855. doi: 10.1590/S0100-40422002000500023.

Bôlla, K. D. S. and Milioli, G. (2019) 'A Questão Ambiental no CRAS: Promoção de Qualidade de Vida e Sustentabilidade', *Psicologia: Ciência e Profissão*, 39. doi: 10.1590/1982-3703003188719.

Carlucci, C., Degennaro, L. and Luisi, R. (2019) 'Titanium dioxide as a catalyst in biodiesel production', *Catalysts*, 9(74), pp. 1–25. doi: 10.3390/catal9010075.

Chakrabarti, S. *et al.* (2009) 'Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst', *Chemical Engineering Journal*, 153, pp. 86–93. doi: 10.1016/j.cej.2009.06.021.

Coha, M. *et al.* (2021) 'Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 414, pp. 1–26. doi: 10.1016/j.cej.2021.128668.

Collazzo, G. C. *et al.* (2012) 'Evaluation of niobium oxide doped with metals in photocatalytic degradation of leather dye', *Latin American Applied Research*, 42(1), pp. 51–54.

Costa, I. G. F. *et al.* (2019) 'Photoreduction of chromium(VI) in microstructured ceramic hollow fibers impregnated with titanium dioxide and coated with green algae *Chlorella vulgaris*', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier, 379, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120837.

Costa, M. B. G. da *et al.* (2015) 'Microscopia eletrônica de varredura na avaliação de cavidades orbitárias preenchidas por membrana amniótica e hidroxiapatita', *Revista Científica Univiçosa*, 7(1), pp. 39–45.

Cremasco, M. A. and Braga, N. de P. (2011) 'Síntese do piperonal a partir do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC.)', *Acta Amazonica*, 41(2), pp. 275–278. doi: 10.1590/S0044-59672012000200014.

Dai, Q. *et al.* (2020) 'A novel nano-fibriform C- modified niobium pentoxide by using cellulose templates with highly visible-light photocatalytic performance', *Ceramics International*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 46(9), pp. 13210–13218. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.096.

Deardo, A. J. (2003) 'Niobium in modern steels', *International Materials Reviews*, 48(6), pp. 371–402. doi: 10.1179/095066003225008833.

Demirci, S., Sunol, A. K. and Sahiner, N. (2020) 'Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, 261, pp. 1–12. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118242.

Denari, G. B. and Cavalheiro, É. T. G. (2012) 'Princípios e aplicações de análise térmica', in: São Carlos, pp. 1–40. doi: 10.2141/jpsa.010134.

Diaz-Angulo, J. *et al.* (2019) 'Coupling of heterogeneous photocatalysis and photosensitized oxidation for diclofenac degradation: role of the oxidant species', ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***. Elsevier, 383. doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112015.

Du, J. *et al.* (2020) 'Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review', ***Chinese Chemical Letters***. Chinese Chemical Society, 31, pp. 2575–2582. doi: 10.1016/j.ccllet.2020.07.050.

Emadian, S. S., Ghorbani, M. and Bakeri, G. (2020) 'Magnetically separable CoFe₂O₄/ZrO₂ nanocomposite for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium under visible light irradiation', ***Synthetic Metals***. Elsevier, 267(March), pp. 1–13. doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116470.

Faghih Nasiri, E., Yousefi Kebria, D. and Qaderi, F. (2018) 'An Experimental Study on the Simultaneous Phenol and Chromium Removal From Water Using Titanium Dioxide Photocatalyst', ***Civil Engineering Journal***, 4(3), pp. 585–593. doi: 10.28991/cej-0309117.

Ferraz, N. P. *et al.* (2019) 'CeO₂–Nb₂O₅ photocatalysts for degradation of organic pollutants in water', ***Rare Metals***, 39(3), pp. 230–240. doi: 10.1007/s12598-019-01282-7.

Ferreira, D. C. *et al.* (2021) 'Investment in drinking water and sanitation infrastructure and its impact on waterborne diseases dissemination: The Brazilian case', ***Science of the Total Environment***. 779, pp. 1–16. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146279.

Ferreira, E. de P. *et al.* (2019) 'Improved microstructure of asymmetric niobium pentoxide hollow fiber membranes', ***Journal of the European Ceramic Society***. Elsevier, 39, pp. 2436–2445. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.043.

Ferreira, J. S. *et al.* (2020) 'Synthesis, characterization and evaluation of iron oxides and niobium in the removal of dyes in Fenton type reactions and photocatalysis', ***Scientia Plena***, 16(12), pp. 1–13. doi: 10.14808/sci.plena.2020.127201.

Ferreira, W. M. *et al.* (2018) 'Corantes: Uma Abordagem com Enfoque Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) Usando Processos Oxidativos Avançados', ***Química Nova***, 40(4), pp. 249–257. doi: 10.21577/0104-8899.20160118.

Fidelis, M. Z. (2019) ***Degradação de Triclosan e 2,8-Diclorobenzeno-p-dioxina via sistema Fe/Nb₂O₅/UV***. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Fidelis, M. Z. *et al.* (2019) 'Experimental Design and Optimization of Triclosan and 2,8-Diclorodibenzeno-p-dioxina Degradation by the Fe/Nb₂O₅/UV System', ***Catalysts***, 9, pp. 1–18. doi: 10.3390/catal9040343.

Figueiredo, J. L. and Ribeiro, F. R. (1945) ***Catálise Heterogênea***. 2^a. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

Freudenhammer, H. *et al.* (1997) 'Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment', **Water Science and Technology**, 35(4), pp. 149–156. doi: 10.1016/S0273-1223(97)00020-6.

Galeano, L. *et al.* (2013) 'Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis', **Informacion Tecnológica**, 24(5), pp. 81–92. doi: 10.4067/S0718-07642013000500010.

Gálvez, J. B. *et al.* (2001) '**Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte**', *Digital Graf*.

Giacomni, F. *et al.* (2017) 'Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas', **Revista Materia**, 22(2). doi: 10.1590/S1517-707620170002.0159.

Gomes, M. R., Rogero, M. M. and Tirapegui, J. (2005) 'Considerations about chromium, insulin and physical exercise', **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, 11(5), pp. 246–250. doi: 10.1590/S1517-86922005000500003.

Gusmão, K. B., Pergher, S. B. C. and Santos, E. N. dos (2017) 'UM PANORAMA DA CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 40 ANOS', **Química Nova**, 40(6), pp. 650–655.

Ishimaru, G. *et al.* (2019) 'Estudo da tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton e fotocatalise heterogênea com TiO₂', **Revista de Saúde, Meio ambiente e Sustentabilidade**, 14(2), pp. 64–84.

Isik, Z. *et al.* (2019) 'Environmental Technology & Innovation Entrapment of TiO₂ and ZnO powders in alginate beads : Photocatalytic and reuse efficiencies for dye solutions and toxicity effect for DNA damage', **Environmental Technology & Innovation**. Elsevier B.V., 14, p. 100358. doi: 10.1016/j.eti.2019.100358.

Jiménez-Flores, Y. *et al.* (2020) 'Novelty g-C₃N₄/HAp composite as highly effective photocatalyst for Cr (VI) photoreduction', **Catalysis Today**, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.045.

Josué, T. G. (2016) **Avaliação da eficiência da estação de tratamento de esgoto gertrudes composta por reator anaeróbio e filtro percolador na cidade de Ponta Grossa**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Kadam, R. L. *et al.* (2020) 'Catalytic decolorization of rhodamine B, Congo red, and crystal violet dyes, with a novel niobium oxide anchored molybdenum (Nb–O–Mo)', **Catalysts**, 10(5). doi: 10.3390/catal10050491.

Kang, S. *et al.* (2020) 'Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium based catalysts: A review', **Catalysis Today**. Elsevier B.V., pp. 1–16. doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.029.

- Khalil, L. B., Mourad, W. E. and Rophael, M. W. (1998) 'Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr (VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination', **Applied Catalysis B: Environmental**, 17, pp. 267–273.
- Kim, W., Park, J. Y. and Kim, Y. (2019) 'Fabrication of branched-TiO₂ microrods on the FTO glass for photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible-light irradiation', **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 73, pp. 248–253. doi: 10.1016/j.jiec.2019.01.032.
- Kiran Marella, T., Saxena, A. and Tiwari, A. (2020) 'Diatom mediated heavy metal remediation: a review', **Bioresource Technology**. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123068.
- Kiwaan, H. A. *et al.* (2020) 'Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide', **Journal of Molecular Structure**. Elsevier B.V, 1200, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127115.
- Ku, Y. and Jung, I. (2001) 'Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide', **International Water Association**, 35(1), pp. 135–142.
- Lakra, R., Kiran, M. S. and Korrapati, P. S. (2021) 'Furfural mediated synthesis of silver nanoparticles for photocatalytic reduction of hexavalent chromium', **Environmental Technology and Innovation**. Elsevier B.V., 21, pp. 1–13. doi: 10.1016/j.eti.2020.101348.
- Lalliansanga *et al.* (2020) 'Facile synthesis and characterization of nanocomposite Au₀(NPs)/titanium dioxide: Photocatalytic degradation of Alizarin Yellow', **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 82, pp. 153–163. doi: 10.1016/j.jiec.2019.10.008.
- Lenzi, G. G. *et al.* (2011) 'Photocatalytic reduction of Hg (II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol – gel and impregnation methods', **Desalination**, 270, pp. 241–247. doi: 10.1016/j.desal.2010.11.051.
- Leong, Y. K. and Chang, J. S. (2020) 'Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms', **Bioresource Technology**. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.biortech.2020.122886.
- Li, M. *et al.* (2021) 'Fabrication of copper phthalocyanine/reduced graphene oxide nanocomposites for efficient photocatalytic reduction of hexavalent chromium', **Chemosphere**. Elsevier Ltd, 263, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128250.
- Li, Y. *et al.* (2017) 'Photocatalytic reduction behavior of hexavalent chromium on hydroxyl modified titanium dioxide', **Applied Catalysis B: Environmental**. Elsevier B.V., 206, pp. 293–299. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.044.

- Lin, W., Wei, C. and Rajeshwar, K. (1993) 'Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media', **Journal of The Electrochemical Society**, 140(9), pp. 2477–2482. doi: 10.1149/1.2220847.
- Lopes, O. F. *et al.* (2015) 'Niobium Oxides: An overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis', **Química Nova**, 38, pp. 106–117.
- Ma, W. *et al.* (2021) 'A new method of Cr(VI) reduction using SiC doped carbon electrode and Cr(III) recovery by hydrothermal precipitation', **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Elsevier, 610, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125724.
- Madeiros, H., Grigio, A. and Pessoa, Z. (2018) 'Desigualdades e justiça ambiental: um desafio na construção de uma cidade resiliente', **Geografia e Ordenamento do Território**, (13), pp. 247–265. doi: 10.17127/got/2018.13.011.
- Mahapatra, B. *et al.* (2020) 'Application of bacterial extracellular polymeric substances for detoxification of heavy metals from contaminated environment : A mini-review', **Materials Today: Proceedings**. Elsevier Ltd, pp. 1–6. doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.490.
- Marikkani, S., Kumar, J. V. and Muthuraj, V. (2019) 'Design of novel solar-light driven sponge-like Fe₂V₄O₁₃ photocatalyst: A unique platform for the photoreduction of carcinogenic hexavalent chromium', **Solar Energy**. Elsevier, 188, pp. 849–856. doi: 10.1016/j.solener.2019.06.075.
- Maronezi, V. *et al.* (2019) 'Mecanismos de remoção de Cromo(VI) do solo pela interação entre matéria orgânica e Ferro(III)', **Revista do Instituto Geológico**, 40(2), pp. 17–33. doi: 10.33958/revig.v40i2.645.
- Marques, F. C., Stumbo, A. M. and Canela, M. C. (2017) 'Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água', **Química Nova**, 40(5), pp. 561–571. doi: 10.21577/0100-4042.20170015.
- Mourão, H. A. J. L. *et al.* (2009) 'Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica', **Química Nova**, 32(8), pp. 2181–2190. doi: 10.1590/s0100-40422009000800032.
- Moussavi, G., Jiani, F. and Shekoohiyan, S. (2015) 'Advanced reduction of Cr(VI) in real chrome-plating wastewater using a VUV photoreactor: Batch and continuous-flow experiments', **Separation and Purification Technology**. Elsevier B.V., 151, pp. 218–224. doi: 10.1016/j.seppur.2015.07.047.
- Muangmora, R. *et al.* (2020) 'Enhanced photocatalytic degradation of caffeine using titanium dioxide photocatalyst immobilized on circular glass sheets under ultraviolet C irradiation', **Catalysts**, 10(9), pp. 1–14. doi: 10.3390/catal10090964.

Nascimento, L. E. do (2019) **Estudo da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos TiO₂-x%CeO₂ e CeO₂-x%TiO₂ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Njoya, O. *et al.* (2020) 'Performance and potential mechanism of Cr(VI) reduction and subsequent Cr(III) precipitation using sodium borohydride driven by oxalate', **Journal of Environmental Management**. Elsevier Ltd, 275, pp. 1–9. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111165.

Nunes, A. P. B. (2011) **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Oliveira, G. M. T. S. de *et al.* (2018) 'Concentrações de metais pesados nos sedimentos do lago Água Preta (Pará, Brasil)', **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 23(3), pp. 599–605. doi: 10.1590/s1413-41522018152875.

Oliveira, J. A. *et al.* (2019) 'Zn-doped Nb₂O₅ photocatalysts driven by visible-light : An experimental and theoretical study', **Materials Chemistry and Physics**. Elsevier, 228, pp. 160–167. doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.062.

Oseghe, E. O. and Ofomaja, A. E. (2018) 'Facile microwave synthesis of pine cone derived C-doped TiO₂ for the photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible-LED light', **Journal of Environmental Management**. Elsevier, 223, pp. 860–867. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.07.003.

Ou, B. *et al.* (2020) 'Efficient removal of Cr (VI) by magnetic and recyclable calcined CoFe-LDH/g-C₃N₄ via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light', **Chemical Engineering Journal**. Elsevier, 380, p. 122600. doi: 10.1016/j.cej.2019.122600.

Pereira, J. G. *et al.* (2009) 'Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos', **Química Nova**, 32(6), pp. 1661–1666.

Pineda, A. *et al.* (2020) 'Evaluation of acid properties of mechanochemically synthesized supported niobium oxide catalysts in the alkylation of toluene', **Molecular Catalysis**. Elsevier, 493, pp. 1–6. doi: 10.1016/j.mcat.2020.111092.

Pizarro San Francisco, S. G., Astudillo Julio, P. A. and Delgadillo Acevedo, A. (2019) 'Adsorción de un complejo de hierro sobre nanocristales de dióxido de titanio utilizando un residuo piridina', **Revista Colombiana de Química**, 48(1), pp. 52–58. doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v48n1.73295.

Qiu, Y. *et al.* (2020) 'Removal mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation', **Environmental Pollution**. Elsevier Ltd, 265, pp. 1–14. doi: 10.1016/j.envpol.2020.115018.

Raba-Paéz, A. M. *et al.* (2020) 'Niobium pentoxide samples with addition of manganese at different concentrations and calcination temperatures applied in the photocatalytic degradation of rhodamine B', ***Applied Sciences (Switzerland)***, 10(12), pp. 1–14. doi: 10.3390/app10124257.

Rajamanickam, D. and Shanthi, M. (2016) 'Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process', ***Arabian Journal of Chemistry***. King Saud University, 9, pp. 1859–1868. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.05.006.

Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011 (2011). Available at: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

Rocha, C. H. B. and Azevedo, L. P. de (2015) 'Avaliação da presença de metais pesados nas águas superficiais da Bacia do Córrego São Mateus, Juiz de Fora (MG), Brasil', ***Revista Espinhaço***, 4, pp. 33–44.

Rodella, C. B. (2001) ***Preparação e Caracterização de Catalisadores de V2O5 Suportados em TiO2***, Tese de doutorado. Universidade de São Paulo.

Rodrigues, M. H. de M. *et al.* (2019) 'Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ}/TiO₂ particles', ***Journal of Alloys and Compounds***, 808, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.151711.

Rodrigues, M. M. (2007) ***Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro***. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Sane, P. *et al.* (2018) 'Photocatalytic reduction of chromium (VI) using combustion synthesized TiO₂', ***Journal of Environmental Chemical Engineering***. Elsevier, 6, pp. 68–73. doi: 10.1016/j.jece.2017.11.060.

SANEAMENTO, S. N. D. I. S. (2018) ***Painel de informações sobre saneamento***. Available at: <http://www.snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/>.

Santana, Í. L. (2016) ***Reciclagem de eletrodo positivo de baterias de íon-Li exauridas utilizando ácido cítrico como lixiviador e precursor na formação de eletroquímica de Co(OH)₂/Co₃O₄/LiCoO₂ e química de Co₃O₄/LiCoO₂ e LiCoO₂***. Universidade Federal do Espírito Santo.

Santana, J. da S. (2013) ***Determinação de contaminantes emergentes e mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal***. Universidade de Brasília.

Santos, A. J. dos *et al.* (2019) 'Niobium oxide catalysts as emerging material for textile wastewater reuse: Photocatalytic decolorization of azo dyes', ***Catalysts***, 9, pp. 1–15. doi: 10.3390/catal9121070.

Santos, S. G. S. *et al.* (2019) 'Intensifying heterogeneous TiO₂ photocatalysis for bromate reduction using the NETmix photoreactor', ***Science of the Total Environment***. Elsevier B.V., 664, pp. 805–816. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.045.

Schmal, M. (2011) **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia.

Schommer, V. A. *et al.* (2019) 'Remoção de cromo hexavalente de água utilizando lodo ativado da indústria química como adsorvente', **Revista de Ciências Exatas Aplicadas e Tecnológicas**, 11(3), pp. 37–49. doi: 10.1139/cjce-2019-0215.

Scroccaro, K. I. (2013) **Desenvolvimento de catalisador de heteropoliácido suportado em sílica para reação de esterificação**. Universidade Federal do Paraná.

Shi, L. *et al.* (2020) 'Preparing copper catalyst by ultrasound-assisted chemical precipitation method', **Ultrasonics Sonochemistry**. Elsevier B.V., 64. doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105013.

Shrivastava, K. C. *et al.* (2020) 'Remediation of chromium(VI) ions as chromium oxide xerogel via gamma-radiolysis of aqueous waste discharge', **Separation and Purification Technology**. Elsevier B.V., 236. doi: 10.1016/j.seppur.2019.116291.

Shubo, T. (2003) **Sustentabilidade do abastecimento e da qualidade da água potável urbana**. Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz.

Silva, A. S. B. da (2018) **Desenvolvimento de ferramentas computacionais para análise de perfis de difração de raios X**. Universidade de São Paulo.

Silva, G. T. S. T. da *et al.* (2019) 'Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction', **Applied Catalysis B: Environmental**. Elsevier, 242, pp. 349–357. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.017.

Silva, J. B., Rodrigues, J. A. J. and Nono, M. do C. de A. (2008) **Caracterização de materiais catalíticos**, *Qualificação (Doutorado)*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

Silva, K. V. (2018) 'Auditoria ambiental: vantagens e desvantagens', **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade**, 13(17), pp. 19–32.

Souza, A. K. R., Morassuti, C. Y. and Deus, W. B. de (2018) 'Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores', **Acta Biomédica Brasiliensia**, 9(3), pp. 95–106. doi: 10.18571/acbm.189.

Souza, E. E. S. (2009) **Degradação Fotocatalítica De Derivados De Petróleo Em Águas Subterrâneas : Estudo Da Influência Do Etanol**. Universidade Tiradentes.

Souza, W. B. de *et al.* (2018) 'Mapeamento e avaliação da potabilidade de água proveniente de fontes alternativas de captação na cidade de Astolfo Dutra', **Águas Subterrâneas**, 32(3), pp. 1–7. doi: 10.14295/ras.v32i3.29179.

Sturt, N. R. M., Vieira, S. S. and Moura, F. C. C. (2019) 'Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification', **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Elsevier, 7, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.jece.2018.102866.

- Sun, M. *et al.* (2015) 'Redox Conversion of Chromium(VI) and Arsenic(III) with the Intermediates of Chromium(V) and Arsenic(IV) via AuPd/CNTs Electrocatalysis in Acid Aqueous Solution', ***Environmental Science & Technology***, 49, pp. 9289–9297. doi: 10.1021/acs.est.5b01759.
- Teixeira, C. P. de A. B. and Jardim, W. de F. (2004) 'Caderno temático - Processos Oxidativos Avançados', in ***Caderno Temático***. Campinas - SP, pp. 1–83.
- Usha, N. *et al.* (2015) 'Niobium pentoxide (Nb₂O₅) thin films: rf Power and substrate temperature induced changes in physical properties', ***Optik - International Journal for Light and Electron Optics***. Elsevier GmbH., 126(19), pp. 1945–1950. doi: 10.1016/j.ijleo.2015.05.036.
- Wang, Z., Murugananthan, M. and Zhang, Y. (2019) 'Graphitic carbon nitride based photocatalysis for redox conversion of arsenic (III) and chromium (VI) in acid aqueous solution', ***Applied Catalysis B: Environmental***. Elsevier, 248, pp. 349–356. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.02.041.
- Wei, Y. *et al.* (2019) 'Roles of different humin and heavy-metal resistant bacteria from composting on heavy metal removal', ***Bioresource Technology***. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122375.
- Wetchakun, K., Wetchakun, N. and Sakulsermsuk, S. (2019) 'An overview of solar / visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂ - and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors', ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 71, pp. 19–49. doi: 10.1016/j.jiec.2018.11.025.
- Xu, J., Zhang, T. and Zhang, J. (2020) 'Photocatalytic degradation of methylene blue with spent FCC catalyst loaded with ferric oxide and titanium dioxide', ***Scientific Reports***. Nature Publishing Group UK, 10(1), pp. 1–10. doi: 10.1038/s41598-020-69643-2.
- Yang, J. K. *et al.* (2012) 'Photocatalytic removal of Cr(VI) with illuminated TiO₂', ***Desalination and Water Treatment***, 46(1–3), pp. 375–380. doi: 10.1080/19443994.2012.677564.
- Yang, Q. L. *et al.* (2011) 'La₂Ti₂O₇: An efficient and stable photocatalyst for the photoreduction of Cr(VI) ions in water', ***Desalination***. Elsevier B.V., 266, pp. 149–153. doi: 10.1016/j.desal.2010.08.018.
- Yasmina, M. *et al.* (2014) 'Treatment heterogeneous photocatalysis ; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂', ***Energy Procedia***. Elsevier B.V., 50, pp. 559–566. doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.068.
- Yurdakal, S. *et al.* (2019) '(Photo)catalyst Characterization Techniques', in ***Heterogeneous Photocatalysis***, pp. 87–152. doi: 10.1016/b978-0-444-64015-4.00004-3.

Zakaria, W. F. W. *et al.* (2020) 'Visible-light driven photodegradation of phenol over niobium oxide-loaded fibrous silica titania composite catalyst', ***Journal of Chemical Technology and Biotechnology***, 95(10), pp. 2638–2647. doi: 10.1002/jctb.6523.

Zawadzki, P., Kudlek, E. and Dudziak, M. (2020) 'Titanium(IV) Oxide Modified with Activated Carbon and Ultrasounds for Caffeine Photodegradation: Adsorption Isotherm and Kinetics Study', ***Journal of Ecological Engineering***, 21(8), pp. 137–145. doi: 10.12911/22998993/126985.

Zhang, L. *et al.* (2020) 'Efficient removal of Cr(VI) from water by the uniform fiber ball loaded with polypyrrole: Static adsorption, dynamic adsorption and mechanism studies', ***Chemosphere***. Elsevier Ltd, 248. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126102.

APÊNDICE A - CR (VI) REDUCTION BY PHOTOCATALYTIC PROCESS: Nb₂O₅ AN ALTERNATIVE CATALYST – JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

Journal of Environmental Management 268 (2020) 110711



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Journal of Environmental Management

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jenvman>



Research article

Cr (VI) reduction by photocatalytic process: Nb₂O₅ an alternative catalyst

T.G. Josué^{a,*}, L.N.B. Almeida^b, M.F. Lopes^a, O.A.A. Santos^b, G.G. Lenzi^a

^a Federal University of Technology - Paraná – Departament of Chemical Engineering, Monteiro Lobato Avenue, Km 04, Ponta Grossa, Paraná, 84016-210, Brazil

^b State University of Maringá - Departament of Chemical Engineering, 5790 Colombo Avenue, Maringá, Paraná, 87020-900, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
Chromium
Heterogeneous photocatalysis
Nb₂O₅
Calcination
Heavy metal

ABSTRACT

In this study, Nb₂O₅ catalyst was applied in the photocatalytic process for the Chromium reduction. Cr (VI) is a compound classified as highly toxic and often found in industrial tannery effluents. The techniques used for the photocatalytic material characterization were: X-ray diffraction, Specific surface area (B.E.T method), photoacoustic spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Energy Spectrometry (EDS). A comparison between Nb₂O₅ and TiO₂ (widely used in photocatalytic reactions) indicated that Nb₂O₅ has 20% more Cr (VI) reduction than TiO₂. Tests carried out with Nb₂O₅ calcined at 500 °C and with non-calcined Nb₂O₅ showed that the heat treatment did not favor the reaction. Parameters such as pH, radiation intensity, initial concentration of Cr (VI) and amount of catalyst were studied. The results indicated that the acid (pH 2), emitted radiation intensity (250 W), initial concentration Cr (VI) at 10 mg L⁻¹ and 1.5 g L⁻¹ Nb₂O₅ non-calcined are the process optimal conditions. In addition, the reuse tests for Nb₂O₅ in consecutive cycles four, were realized. Photostability was maintained at approximately 90% for all cycles when Nb₂O₅ calcined was used. On the other hand, when using Nb₂O₅ non-calcined reduced by 21% during the four tests. This behavior is possibly due to the greater adsorption capacity of the non-calcined material. Making the Nb₂O₅ catalyst attractive for considering larger scale tests.

1. Introduction

Chromium (Cr) is classified as a transition metal whose atomic number is 24, melting point 1907 °C and boiling 2672 °C. In the environment chromium can be found most commonly in stable trivalent forms (III) which is less toxic and hexavalent (VI) considered the most toxic form (Almeida et al., 2019; Shanker et al., 2005; Wise et al., 2012). Hexavalent chromium is usually bound to oxygen in the form of chromates or dichromate (Shanker et al., 2005) and is considered a carcinogen because it acts by causing mutations in the human DNA sequence (Wise et al., 2012). Chromium can often be responsible for the contamination of soils and bodies of water, this happens mainly due to the inadequate discharge of industrial effluents in which, previously, during the manufacturing process of a certain product the substance was used, as it is the case of tanneries (Sawalha et al., 2019).

Chrome tanning is commonly used to give leather greater thermal stability, comfortable feel and specific properties; however the general residue has significant amounts of this metal, which makes it a highly toxic effluent and ranks the tannery industry as one of the most polluting

(Yao et al., 2018).

Shanker et al. (2005), reports that in addition to tanning chrome can be used during metal coating processes, electroplating, wood preservation among others, yet the leather industry is still the main source of chrome release into the environment (Shanker et al., 2005). According to Almeida et al. (2019) chromium is among the most toxic trace elements released to surface and groundwater (Almeida et al., 2019). Chromium is highly toxic, and once released into the environment can interfere with plant growth and development. (Shanker et al., 2005).

Recently, there has been a growing number of published articles reporting the toxicity of Chromium, which has, in parallel, increased the search for alternatives to water treatment containing toxic substances (Almeida et al., 2019). In this context, research is carried out in order to identify techniques that can eliminate, reduce and degrade contaminants such as hexavalent chromium. How examples of studies include chromium sorption with nanomaterials (Almeida et al., 2019; Du et al., 2018; Nithya et al., 2019), electrocoagulation in chromium-containing water treatment (Un et al., 2017), anaerobic and aerobic system biological treatment (Mamais et al., 2016) and chemical precipitation (Sun

* Corresponding author.

E-mail addresses: tatiana.gjosue@gmail.com (T.G. Josué), beraldolariana@gmail.com (L.N.B. Almeida), mylenalopes@outlook.com (M.F. Lopes), onelianadreo@hotmail.com (O.A.A. Santos), gjanegoncaves@hotmail.com (G.G. Lenzi).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110711>

Received 8 November 2019; Received in revised form 20 April 2020; Accepted 4 May 2020

Available online 14 May 2020

0301-4797/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.