



## Estudo preliminar da Redução do Cromo (VI) utilizando catalisador de $Nb_2O_5$

### Preliminary study of Chromium (VI) Reduction using $Nb_2O_5$ catalyst

Marcelo Augusto Auwerter<sup>1</sup>, Arthur Mariani Silva<sup>2</sup>, Maria Eduarda K. Fuziki<sup>3</sup>, Giane Gonçalves Lenzi<sup>4</sup>

#### RESUMO

Neste estudo, o catalisador  $Nb_2O_5$  foi aplicado no processo fotocatalítico para redução do Cromo. Cr(VI) é um composto classificado como altamente tóxico e frequentemente encontrado em efluentes de curtumes industriais. As técnicas utilizadas para a caracterização do material fotocatalítico foram: difração de raios X, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS). Os resultados indicaram que o Nióbio sem tratamento térmico se apresenta como um material amorfo. Além disso, superfície do catalisador tem uma morfologia rugosa e porosa. Visando isso a presente pesquisa propõe o estudo envolvendo a redução do cromo através de fotocatalise utilizando o nióbio. Os resultados demonstram que embora não seja um marco significativo, houve uma degradação de 5% em um tempo de 30 minutos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Redução do Cromo, Fotocatálise Heterogênea, Nióbio.

#### ABSTRACT

In this study, the  $Nb_2O_5$  catalyst was applied in the photocatalytic process to reduce Chromium. Cr(VI) is a compound classified as highly toxic and frequently found in effluents from industrial tanneries. The techniques used to characterize the photocatalytic material were: X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). The results indicated that Niobium without heat treatment appears as an amorphous material. Furthermore, the catalyst surface has a rough and porous morphology. With this in mind, this research proposes a study involving the reduction of chromium through photocatalysis using niobium. The results demonstrate that although not a significant milestone, there was a 5% degradation in a time of 30 minutes.

**KEYWORDS:** Chromium Reduction, Heterogeneous Photocatalysis, Niobium.

#### INTRODUÇÃO

O cromo (Cr) é um metal de transição com número atômico 24, conhecido por suas formas trivalentes estáveis (III) e hexavalentes (VI), sendo esta última altamente tóxica e relacionada a mutações no DNA humano (Almeida et al., 2019; Shanker et al., 2005; Wise et al., 2012). Sua contaminação de solos e corpos d'água muitas vezes resulta de efluentes industriais inadequadamente descartados, como no caso dos curtumes, tornando essa indústria uma das mais poluentes (Sawalha et al., 2019).

<sup>1</sup> Marcelo Augusto Auwerter. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: marceloauwerter@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 8225716775257473.

<sup>2</sup> Arthur Mariani Silva. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: arthurmarianisilva@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2524850887802681

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. E-mail: mariafuziki@gmail.com. ID Lattes: 1216201337200705

<sup>4</sup> Docente no Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: gianeg@utfpr.edu.br. ID Lattes: 6021910491013265.



Além do curtimento, o cromo é usado em outros processos industriais, como revestimento de metais e preservação de madeira, e pesquisas estão sendo conduzidas para encontrar métodos de eliminação, redução e degradação do cromo hexavalente. Isso inclui o uso de nanomateriais, eletrocoagulação, tratamento biológico e precipitação química (Almeida et al., 2018; Nithya et al., 2019; Un et al., 2017; Mamais et al., 2016; Sun et al., 2006).

Neste contexto, o estudo se concentra na avaliação preliminar da viabilidade de usar o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) para reduzir o cromo hexavalente ( $\text{Cr VI}$ ). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um semicondutor com propriedades semelhantes ao  $\text{TiO}_2$ , amplamente utilizado em atividades fotocatalíticas. Ele é conhecido por sua estabilidade química, atoxicidade e valor de band gap próximo ao do  $\text{TiO}_2$  (3,4 eV).

Este trabalho também investiga as propriedades do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por meio de várias técnicas de caracterização.

## METODOLOGIA

### CARACTERIZAÇÃO

#### Difração de raios X:

A amostra foi medida em um Difratorômetro Rigaku-Denki com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a uma tensão de 140 V e corrente de 40 mA. Assim, o padrão obtido foi comparado com os cartões do conjunto de dados de difração do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS):

O Equipamento para esta análise foi um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA 3 LMU-TESCAN com resolução de 3,0 nm, filamento de 30 kV, detectores SE e BSE retráteis, baixo vácuo (500 Pa), diâmetro interno da câmara de 230 mm e porta de abertura de 148 mm, 5 eixos platina compucêntrica, motorizada e com movimentos X: 80mm, Y: 60mm e Z: 47mm. Para a análise EDS foi utilizado o mesmo equipamento do MEV, porém equipado com um detector EDS, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 130 eV (Oxford).

#### TESTES FOTOCATALÍTICOS:

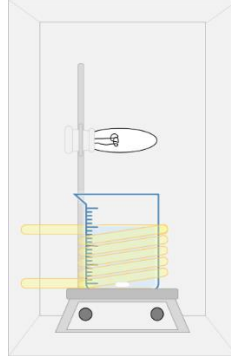
O estudo teve como objetivo reduzir o cromo a partir de uma solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em água ultra pura (20mg/L). O pH da solução foi ajustado usando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes níveis de pH (2,0, 3,0 e 5,0). Um catalisador de nióbio puro (sem tratamento térmico) foi adicionado à solução a uma concentração de 0,5g/L para realizar a catálise heterogênea.

Os testes começaram com um período de 30 minutos de adsorção para atingir o equilíbrio adsorção/dessorção. A mistura foi agitada em um reator de 600 mL com agitação magnética e mantida a 15°C. A radiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W, sem o bulbo de vidro externo para evitar interferências.



Amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (5, 10, 15 e 30 minutos de fotocatalise) após os 30 minutos iniciais de adsorção. Essas amostras passaram por centrifugação a 6000 rpm por 5 minutos. A concentração foi medida através da absorbância usando um espectrofotômetro UV-Vis a um comprimento de onda de 355 nm, e a concentração foi calculada com base na Lei de Beer, que relaciona concentração e absorbância. O sistema experimental é representado na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática da câmara fotocatalítica.



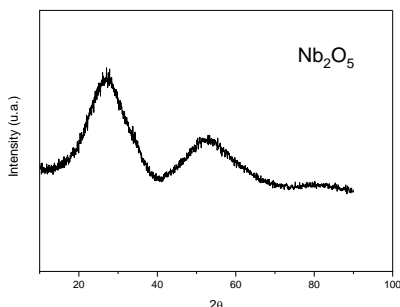
Fonte: Autoria Própria (2023).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### CARACTERIZAÇÃO

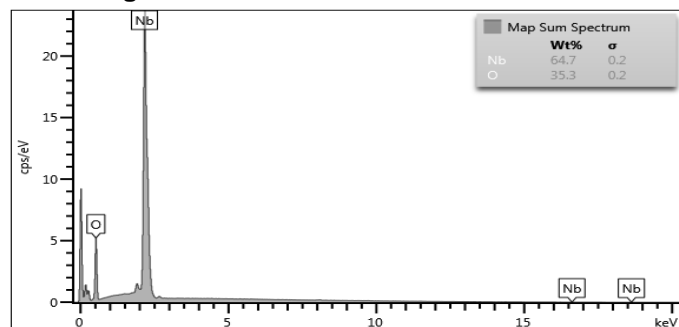
Os resultados de difração de raios X, do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sem tratamento térmico, é apresentado na Fig. 2. O resultado indica que o catalisador apresenta uma estrutura amorfa. Apesar de não indicar fases cristalinas, o que ocorre apenas após o tratamento térmico, de acordo com a literatura, quando ocorre a calcinação do catalisador, ocorre a diminuição da área superficial específica. O catalisador não calcinado apresenta uma área superficial de  $182 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , enquanto calcinado a  $873\text{K}$  apresenta uma área de apenas  $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Figura 2 - DRX da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



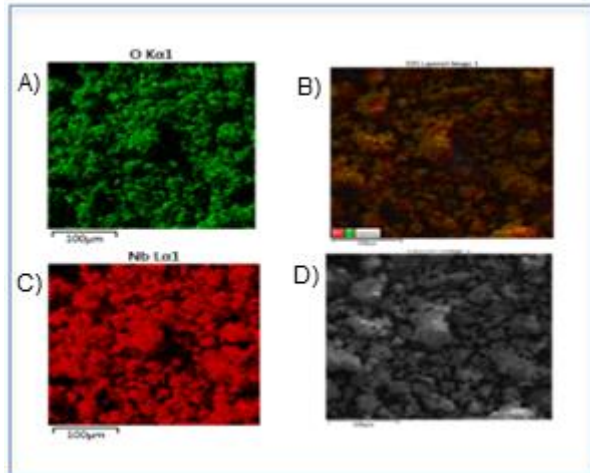
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 3 - Gráfico EDS amostra de nióbio



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4 – Quadro de caracterização MEV e EDS.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 5 – Amostra de nióbio



Fonte: Autoria própria (2023).

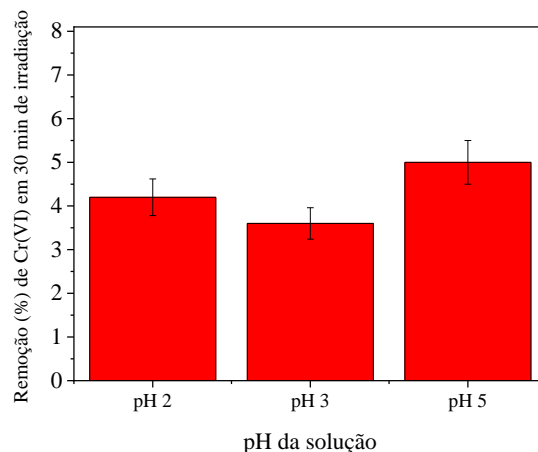
A partir dos resultados obtidos com as caracterizações realizadas, MEV e EDS, constatou-se que o material possui uma superfície rugosa e porosa (Figura 4b). Além disso, pode-se verificar que é composto pelos elementos Oxigênio e predominantemente Nióbio que compõe aproximadamente 64% da superfície (EDS – Fig.4 c). Uma amostra de nióbio é indicada na figura 5.

O band gap do nióbio é indicado na literatura como sendo 3,45 eV, este resultado indica que é um valor acima do valor obtido para o TiO<sub>2</sub> (3,2 eV). Sendo este um fator importante, pois quanto maior o *band gap*, maior é a energia necessária para o elétron ir da banda de condução para a banda de valência.

#### Testes Fotocatalíticos Preliminares

O resultado preliminar para a redução do Cromo (VI) é apresentado na Fig. 4.

Figura 5 – Gráfico de resultados preliminares da redução de cromo (VI).



Fonte: Autoria própria (2023).



Os resultados foram similares para as diferentes condições estudadas (pH 2,3 e 5) em um tempo de 30 min de reação. É descrito na literatura que o pH ácido favorece a reação de redução de Cr(VI), isto devido que neste meio (ácido) o composto é mais solúvel e com maior poder de percolação. Além disso, nas reações fotocatalíticas, a primeira etapa da reação é a adsorção da molécula poluente na superfície do fotocatalisador. Essa etapa de adsorção é influenciada pelos radicais hidroxila formados ( $\text{OH}\bullet$ ), que por sua vez dependem do pH da solução. Em reações ácidas, a superfície de catalisadores como o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tende a ser carregado positivamente, o que pode, por atração eletrostática, facilitar a adsorção do ânion cromato nos catalisadores e assim prosseguir com a reação de fotocatalise (Khalil et al., 1998). Apesar de não ser uma redução expressiva, em torno de 5%, o intuito foi verificar se existia a atividade catalítica, o que foi comprovado.

## CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que o nióbio possui uma estrutura amorfa, com a superfície rugosa e porosa, o que o possivelmente proporciona uma alta área superficial. Os testes fotocatalíticos comprovaram a atividade fotocatalítica do catalisador, sendo necessário realizar um estudo sobre a influência de aditivos, concentração de catalisador, concentração inicial de cromo (VI), entre outros.

## Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro para este trabalho, ao C2MMA e à Central de Análises - CA pelas análises realizadas, e à Empresa Brasileira de Mineração e Metalurgia – CBMM pela doação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Joana.C.et al. *Chromium removal from contaminated waters using nanomaterials - a review. TrAC Trends in Analytical Chemistry*. V.118, p.277–291, setembro 2019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.005>.

AMJAD, Um et al. *MgO and Nb2O5 Oxides Used as Supports for Ru-Based Catalysts for the Methane Steam Reforming Reaction. Catalysis Today*, v.257, p.122–130, novembro 2015. doi:10.1016/j.cattod.2015.02.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586115000875>. Acesso em: 20 de setembro de 2023.

LOPES, Osvaldo.F.; Paris, E.C.; Ribeiro, C. *Synthesis of Nb2O5 Nanoparticles through the Oxidant Peroxide Method Applied to Organic Pollutant Photodegradation: A Mechanistic Study*.



**Applied Catalysis B: Environmental**, v.144, p.800–808, janeiro 2014.

doi:10.1016/j.apcatb.2013.08.031. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337313005316>. Acesso em: 20 de setembro de 2023.

MAMAIS, Daniel et al. *Biological groundwater treatment for chromium removal at low hexavalent chromium concentrations*. **Chemosphere**. v.152, p.238–244, junho 2016

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.124>.

NITHYA, K. et al. *Algal Biomass Waste Residues of Spirulina platensis for chromium adsorption and modeling studies*. **Journal Environmental Chemical Engineering**. v.7, p.103273, outubro 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103273>.

SAWALHA, Hassan et al. *Wastewater from leather tanning and processing in Palestine: characterization and management aspects*. **Journal of Environmental Management**. v.251, p109596, dezembro 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109596>.

SHANKER, Arun K. et al. *Chromium toxicity in plants*. **Environment International**. v.31, p.739–753, julho 2005. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.003>.

SUN, Jing-Mei., Li, F., Huang, J., 2006. *Optimum pH for Cr 6p Co-removal with mixed Cu2p , Zn2p , and Ni2p precipitation*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.45, p1557–1562, janeiro 2006. DOI:10.1021/ie050956o. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie050956o>. Acesso em: 20 de setembro de 2023.

TANABE, Kozo. *Application of Niobium Oxides as Catalysts*. **Catalysis Today**, v.8, n.1, p.1–11, outubro 1990. doi:10.1016/0920-5861(90)87003-L. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/092058619087003L>. Acesso em: 20 de setembro de 2023.

UN, Umran.T., Onpeker, S.E., Ozel, E. *The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic pigments from the resulting sludge*. **Journal of Environmental Management**. v.200, p.196–203, setembro 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.075>.

WISE, Sandra S., Pierce, J., Sr, W. *Chromium and genomic stability*. **Mutation research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Matagenesis**. v.733, p.78–82, maio 2012. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2011.12.002>.

YAN, Junging et al. *Nb2O5/TiO2 Heterojunctions: Synthesis Strategy and Photocatalytic Activity*. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.152–153, p.280–288, junho 2014. doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.049. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337314000691>. Acesso em: 20 de setembro de 2023.

YAO, Qi et al. *Mechanism and effect of hydroxylterminated dendrimer as excellent chrome exhausted agent for tanning of pickled pelt*. **Journal of Cleaner Production**. v.202, p.543–552, novembro 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.164>.