



THALLIS MARTINS SOUZA

**ÓXIDO DE CROMO(III) RECUPERADO DO
RESÍDUO DE SULFOCRÔMICA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

LAVRAS - MG

2014

THALLIS MARTINS SOUZA

**ÓXIDO DE CROMO(III) RECUPERADO DO RESÍDUO DE
SULFOCRÔMICA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Adelir Aparecida Saczk

Coorientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS - MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Souza, Thallis Martins.

Óxido de cromo(III) recuperado do resíduo de sulfocrômica:
síntese, caracterização e aplicação em processos oxidativos
avançados / Thallis Martins Souza. – Lavras : UFLA, 2014.
83 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.
Orientador: Adelir Aparecida Saczk.
Bibliografia.

1. Óxido de cromo (III). 2. Azul de metileno. 3. Fotocatálise. 4.
Catálise heterogênea. 5. Resíduo químico. I. Universidade Federal
de Lavras. II. Título.

CDD – 631.417

THALLIS MARTINS SOUZA

**ÓXIDO DE CROMO(III) RECUPERADO DO RESÍDUO DE
SULFOCRÔMICA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de fevereiro de 2014.

Dra. Daniela Pereira dos Santos UFSJ

Dra. Zuy Maria Magriotis UFLA

Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis
Coorientadora

LAVRAS - MG

2014

*Aos meus pais, José Raimundo e Eunice, e à minha irmã, Alessandra, pelo amor,
incentivo e compreensão.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo infinito cuidado e sustento. Sem Ele não chegaria até aqui.

Aos meus pais e à minha irmã, por estarem presentes em todos os momentos, me dando apoio e força.

À minha orientadora, Adelir, pelos ensinamentos, paciência, compreensão e todas as oportunidades. Mas, antes de tudo, pela amizade e confiança demonstradas ao longo do tempo.

À professora Zuy, pelo acompanhamento e apoio nos trabalhos desenvolvidos.

À professora Daniela, pela disponibilidade e contribuição na avaliação deste trabalho.

À Priscila e ao Ricardo, verdadeiros amigos, pela parceria, disponibilidade e apoio na realização deste trabalho. Serei eternamente grato a vocês.

À Adrielly, pela amizade, parceria nos momentos alegres, pelas compras, risadas e também nos momentos não tão alegres e animados.

Aos amigos do Laboratório de Eletroanalítica (Nathan, Meiry, Rafael, Bianca, Maísa, Débora e Jéssica), do LGRQ (Hugo, Hέλvia, Éder e todos os alunos), pelo auxílio, bate papo e amizade, tornando o laboratório um ambiente agradável.

À Carina, ao Felipe e ao Robson, pela parceria durante esses anos, apesar de cada um ter tomado seus próprios caminhos.

Aos amigos Thalita, Eugênia, Patrícia, Lígia, Aliny, Nanny, Alan, Raquel, Cissa, Débora e Graci por tantas risadas, “gordices” e por me ajudarem a tornar mais leve as cargas de cada semana, assim como as demais amizades que fiz em Lavras.

Ao professor Paulo (UFMG), pela realização da análise de XRD.

Ao Departamento de Química, pela realização das análises de FAAS e TGA.

Ao LGRQ, onde foram realizados este trabalho e as análises de TOC e FTIR.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

*Sonhar o sonho impossível,
Sofrer a angústia implacável,
Pisar onde os bravos não ousam,
Reparar o mal irreparável,
Amar um amor casto à distância,
Enfrentar o inimigo invencível,
Tentar quando as forças se esvaem,
Alcançar a estrela inatingível:
Essa é a minha busca.*

Miguel de Cervantes em “Dom Quixote de La Mancha”

RESUMO GERAL

Neste trabalho foi tratado o resíduo de sulfocrômica gerado nas análises de matéria orgânica em solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA. O tratamento do resíduo de sulfocrômica produziu o $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que foi o precursor do Cr_2O_3 utilizado como catalisador. Este material foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X. Para avaliar a aplicabilidade do Cr_2O_3 como catalisador, foram utilizados 5,0 mL da solução do corante azul de metileno (AM) como molécula modelo nos testes de descoloração e degradação. Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando-se os processos na ausência ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) e na presença de radiação UV ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) à temperatura ambiente (25 ± 1 °C), sob agitação constante de 200 rpm. O volume de H_2O_2 , a massa de catalisador, a concentração inicial e o pH da solução de AM foram otimizados para cada processo na descoloração do corante. As condições otimizadas foram aplicadas na degradação/descoloração do corante. Os resultados mostraram que o Cr_2O_3 apresenta elevada atividade catalítica, com porcentagens de descoloração e degradação de 97% e 60%, respectivamente, em tempo de equilíbrio de 6 horas, para ambos os processos. Foram avaliados os ciclos de reutilização do catalisador e, para as concentrações de AM de 50 e 100 mg L^{-1} , foi observada descoloração superior a 80%, em 7 ciclos. Esses resultados mostraram que o tratamento do resíduo de sulfocrômica minimizou os impactos ambientais por assegurar descarte adequado, de acordo com a legislação brasileira vigente, além de recuperar o Cr_2O_3 , que se mostrou um eficiente catalisador na degradação de compostos orgânicos via processos oxidativos avançados.

Palavras-chave: Óxido de cromo (III). Azul de metileno. Fotocatálise. Catálise heterogênea. Resíduo químico.

GENERAL ABSTRACT

In this work was treated a chemical waste containing sulphochromic generated in analysis of organic matter in soil from Department of Soil Science at UFLA. This treatment produced $\text{Cr}(\text{OH})_3$, which was the precursor of Cr_2O_3 utilized as catalyst. It was characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray fluorescence, scanner electronic microscopy and X-ray diffraction. To evaluate the applicability of Cr_2O_3 as catalyst, were used 5.0 mL of the solution of methylene blue (MB) as model molecule on discoloration and degradation tests. The catalyst tests were realized in absence ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) and the presence of UV radiation ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) at room temperature ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) under constant agitation at 200 rpm. The volume of H_2O_2 , mass of catalyst, initial concentration and pH of dye were optimized for each process in the discoloration this compound. Results showed that Cr_2O_3 presented high catalytic activity with discoloration and degradation percentage of 97 and 60%, respectively, in 6 hours of equilibrium for both process. Cycles reuse of catalyst were evaluated and for the concentration of 50 AM and 100 mg L^{-1} discoloration was greater than 80% in 7 cycles. These results showed that treatment of the residue sulphochromic reduced environmental impacts ensuring adequate discard according Brazilian legislation. Furthermore it was possible recovery Cr_2O_3 which proved to be an efficient catalyst in the degradation of organic compounds by advanced oxidation process.

Keywords: Chromium (III) oxide. Methylene blue. Photocatalysis. Heterogeneous catalysis. Chemical waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fórmula estrutural do corante azul de metileno.....	24
Figura 3	Esquema de geração do radical HO [•] utilizando Cr(III) como catalisador homogêneo (BOKARE; CHOI, 2011).....	27
Figura 4	Esquema representativo da fotoativação de uma partícula do catalisador (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).....	29
Figura 5	Micrografia do Cr ₂ O ₃ recuperado com ampliação de (A) 62 vezes e (B) 773 vezes.....	46
Figura 6	Micrografia do Cr ₂ O ₃ tratado após o reuso com ampliação de (A) 62 vezes e (B) 773 vezes.....	47

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Curvas de TGA e DTA do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recuperado.....	40
Gráfico 2	Espectros de FTIR do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes tempos	41
Gráfico 3	Espectros de FTIR do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recuperado e do Cr_2O_3 sintetizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$, por 3 horas.....	42
Gráfico 4	Difratograma de raios X do Cr_2O_3 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$	49
Gráfico 5	Influência do volume de H_2O_2 na descoloração do corante azul de metileno nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B)	51
Gráfico 6	Influência da quantidade de Cr_2O_3 na descoloração do corante azul de metileno nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B)..	54
Gráfico 7	Influência da concentração inicial na descoloração do corante azul de metileno conduzido nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B)	56
Gráfico 8	Influência do pH da solução de azul de metileno na descoloração conduzida nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B)....	59
Gráfico 9	Influência da temperatura na descoloração do corante azul de metileno conduzida no processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	61
Gráfico 11	Comparação dos processos Cr_2O_3 , H_2O_2 e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B) na degradação do corante azul de metileno.....	66
Gráfico 12	Efeito do pH no tratamento de reutilização do Cr_2O_3	69
Gráfico 13	Ciclos de reuso do Cr_2O_3 na descoloração de azul de metileno nas concentrações de 50 (A), 100 (B) e 500 mg L^{-1} (C).....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais agentes oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação	26
Tabela 2	Composição de alguns elementos metálicos no resíduo de sulfocrômica e os limites máximos estabelecidos pela legislação vigente para lançamento de efluentes.....	38
Tabela 3	Composição química quantitativa elemental do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recuperado e do Cr_2O_3	44
Tabela 4	Resultados da degradação de azul de metileno relatados na literatura	64
Tabela 5	Ajuste dos resultados obtidos a 25 °C aos modelos cinéticos	68

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
ANA	Agência Nacional de Águas
POAs	Processos oxidativos avançados
UV	Ultravioleta
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
MOS	Matéria orgânica em solo
DCS	Departamento de Ciência do Solo
UFLA	Universidade Federal de Lavras
LGRQ	Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
$C_{r_{total}}$	Cromo total
FAAS	Espectrometria de absorção atômica em chama
DFC	1,5-difenilcarbazida
TGA	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
FTIR	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier
XRF	Fluorescência de raios X
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
XRD	Difratometria de raios X
TOC	Carbono orgânico total

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Recursos hídricos e poluição.....	18
2.2	Metais pesados e o meio ambiente.....	18
2.2.1	Cromo	20
2.3	Solução de sulfocrômica	21
2.4	Óxido de cromo(III).....	22
2.5	Corantes	23
2.5.1	Azul de metileno.....	24
2.6	Processos oxidativos avançados.....	26
2.6.1	Fotocatálise	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1	Resíduo de sulfocrômica.....	31
3.2	Tratamento do resíduo de sulfocrômica.....	31
3.3	Obtenção do óxido de cromo(III)	32
3.4	Caracterização do catalisador	33
3.4.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)...	33
3.4.2	Fluorescência de raios X (XRF).....	33
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	34
3.4.4	Difratometria de raios X (XRD).....	34
3.5	Cinéticas de degradação do corante azul de metileno	34
3.5.1	Descoloração do azul de metileno.....	34
3.5.2	Degradação do azul de metileno.....	35
3.6	Modelos cinéticos	36
3.7	Reutilização do catalisador.....	36
3.7.1	Influência do pH no tratamento do catalisador reutilizado.....	36
3.7.2	Influência da concentração inicial na reutilização do catalisador.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1	Tratamento do resíduo de sulfocrômica.....	38
4.2	Obtenção do óxido de cromo(III)	40
4.3	Caracterização do óxido de cromo(III) (Cr ₂ O ₃).....	43
4.3.1	Fluorescência de raios X (XRF).....	43
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	45
4.3.3	Difratometria de raios X (XRD).....	48
4.4	Cinéticas de degradação do corante azul de metileno	50
4.4.1	Descoloração do azul de metileno.....	50
4.4.1.1	Influência do volume de H ₂ O ₂	50
4.4.1.2	Influência da quantidade de Cr ₂ O ₃	53

4.4.1.3	Influência da concentração de azul de metileno.....	55
4.4.1.4	Influência do pH	58
4.4.1.5	Influência da temperatura.....	60
4.4.2	Degradação do azul de metileno.....	62
4.4.2.1	Adição de H ₂ O ₂ sob radiação UV	62
4.4.2.2	Influência da ausência de H ₂ O ₂ e de Cr ₂ O ₃	65
4.5	Modelos cinéticos	67
4.6	Testes de reutilização do catalisador	69
4.6.1	Influência do pH no tratamento do catalisador	69
4.6.2	Influência da concentração de corante nos ciclos de reuso.....	70
5	CONCLUSÕES.....	73
	REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional vivido pela humanidade, no último século, ocasionou o aumento do consumo de água para abastecer as mais variadas atividades da sociedade. Dentre essas, a atividade industrial está entre os responsáveis pelo elevado consumo, além de contribuir para a geração de efluentes que nem sempre passam por processos eficientes de tratamento.

Desse modo, a busca por tratamentos eficientes pode ter consequências econômicas que inviabilizam os resultados por onerar o produto final, fato que não atrai o setor industrial. Diante desta problemática, cabe às universidades e aos centros de pesquisa aliar-se na busca do desenvolvimento de metodologias alternativas e eficientes que ajudem a solucionar os problemas ambientais por custos menores.

A diversidade de compostos gerados nas atividades acadêmicas torna o tratamento de resíduos químicos uma importante alternativa na minimização dos impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado dessas substâncias, além de reduzir os custos com a aquisição de novos reagentes por meio da recuperação e da reutilização desses resíduos nos processos nos quais foram gerados.

Nessa perspectiva, este trabalho foi realizado com os objetivos de sintetizar e caracterizar o óxido de cromo(III) a partir do tratamento do resíduo de sulfocrômica gerado nas atividades acadêmicas da Universidade Federal de Lavras (UFLA) e avaliar sua aplicação como catalisador na degradação do corante azul de metileno.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Recursos hídricos e poluição

A água é um recurso natural renovável que tem apresentado limitações de uso devido à degradação de alguns corpos hídricos. A existência de água limpa é essencial para a manutenção dos ecossistemas aquáticos e para várias atividades humanas (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2012).

O desenvolvimento econômico experimentado pela sociedade nas últimas décadas trouxe a oportunidade de consumo de produtos diversos. Contudo, parte desse desenvolvimento foi resultado do crescimento da atividade industrial em seus mais variados setores (TYAGI; LO, 2013; MUNEER; MAUBLEU; ASIF, 2006). Dentre esses setores, os que apresentam a maior parte composta por pequenas indústrias são os curtumes, os matadouros e as tinturarias (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2012).

Apesar de o descarte de efluentes dos processos industriais ser um potencial de contaminação, deve-se considerar também o elevado volume de água consumido nesses processos. Segundo Karci (2014), a indústria têxtil gasta, em média, 3.000 m³ de água, diariamente e esse consumo pode variar de acordo com a atividade da indústria e o porte de produção. Por este motivo, metodologias de tratamento e reuso da água são fundamentais para minimizar os impactos ambientais.

2.2 Metais pesados e o meio ambiente

Desde a Antiguidade, o homem manipula os metais encontrados na natureza, o que possibilitou a produção de diversos materiais que se tornaram fundamentais para a sociedade. Entretanto, assim como qualquer atividade

antropogênica, esses processos de produção geram diversos impactos ambientais ao longo do tempo. Dessa forma, é fundamental que haja uma preocupação para que essas consequências sejam efetivamente minimizadas, uma vez que muitos desses metais são considerados de elevada toxicidade, tais como o cromo, o chumbo, o cobre, o mercúrio, o níquel, etc. (LUAN et al., 2009).

Os compostos de metais pesados são considerados substâncias persistentes no meio ambiente, tornando-se um dos principais causadores de poluição. Os processos industriais que geram resíduos que não são descartados de forma adequada ou que não tiveram um processo de tratamento adequado após a sua geração mostram-se como fontes potenciais de poluição dos recursos naturais por apresentarem essas substâncias em seus efluentes (CHUNG et al., 2014).

Diferentemente de compostos orgânicos, os metais pesados não apresentam processos de degradação química ou biológica na natureza, mas, devido às condições apresentadas no meio ambiente, podem reagir com outras substâncias, formando compostos mais estáveis e com maior mobilidade (TAPIA et al., 2010).

Embora a contaminação da água por metais pesados seja preocupante, a principal fonte de transporte dessas substâncias se dá por via aérea, em gases ou adsorvido em material particulado em suspensão. Isso aumenta a área de contaminação, intensificando os impactos no ecossistema (BAIRD, 2002).

Por esta razão, os metais pesados causam grande preocupação por desencadarem contaminação que abrange todos os níveis da cadeia alimentar, seja pela alta concentração existente no ambiente (bioacumulação) ou pela acumulação do contaminante à medida que sobe o nível trófico (biomagnificação) (YANG et al., 2014; YIN et al., 2008).

2.2.1 Cromo

O cromo é um metal de transição, pertencente ao grupo 6, de número atômico 24 e massa atômica 51,996. Apresenta estado de oxidação que varia de -2 a +6, sendo os mais encontrados na natureza Cr(0), Cr(III) e Cr(VI), tanto no ar, na água e no solo, neste último presente em concentrações que variam de 10 a 50 mg kg⁻¹, dependendo das características do solo (KARAK; BHAGAT, 2010). O cromo é utilizado em diversas aplicações na indústria, como no tratamento de couro e da madeira, na produção de pigmentos e nas rotas de síntese orgânica (BOKARE; CHOI, 2011).

O Cr(III) é a espécie mais estável, porém, apresenta pouca mobilidade na natureza, pelo fato de formar óxido insolúvel ou complexos cineticamente inertes com componentes do solo (SHRIVER; ATKINS, 2008). Por outro lado, ele é considerado um micronutriente por controlar os níveis de glicose no sangue, tendo importante atuação no tratamento de diabetes *mellitus* (LI et al., 2012; MOHAMED et al., 2006).

Entretanto, estudos concluíram que, em concentrações elevadas, esta espécie pode causar danos à molécula de DNA, intensificando os efeitos carcinogênicos e mutagênicos pelo fato de ser oxidado a Cr(VI) por outras moléculas orgânicas no meio intracelular, o que representa uma preocupação nos níveis de Cr(III) no qual os indivíduos estarão expostos (PETERSON et al., 2008; SUWALSKY et al., 2008).

O Cr(VI) é a espécie com o maior estado de oxidação do cromo e é conhecido por ser um eficiente agente redutor. Os compostos de Cr(VI) mais utilizados apresentam as espécies aniônicas cromato (CrO₄²⁻) e dicromato (Cr₂O₇²⁻). Contudo, o Cr(VI) apresenta elevada toxicidade frente às demais espécies, sendo difundido, principalmente, por processos industriais. (VAIOPOULOUA; GIKAS, 2012).

Devido ao elevado potencial de contaminação dos recursos naturais e às suas diversas interações com os organismos vivos, ocasionando efeitos deletérios, a Comunidade Europeia estabeleceu a redução do descarte de qualquer espécie de cromo em efluentes até 2020. Por este motivo, pesquisas que buscam minimizar as concentrações de cromo em efluentes têm sido estimuladas, a fim de atender às exigências ambientais e econômicas (LI et al., 2014).

2.3 Solução de sulfocrômica

A dissolução de $K_2Cr_2O_7$ ou $Na_2Cr_2O_7$ em H_2SO_4 concentrado resulta em uma solução de forte caráter oxidante. Esta solução, denominada sulfocrômica, é largamente utilizada como agente oxidante nas análises de matéria orgânica no solo (MASTROLONARDO et al., 2013; GONZALEZ et al., 2008), na determinação da demanda química de oxigênio em amostras de água (BARROS et al., 2010) e na indústria, onde tem sido empregada no tratamento de superfícies (PERSIN; MOLENAT, 2002).

A solução de sulfocrômica apresenta como indicador o próprio estado de oxidação do cromo, uma vez que, na forma de Cr(VI), apresenta coloração vermelho-alaranjado e, quando é reduzido a Cr(III), sua coloração torna-se verde. Sua aplicação depende do caráter oxidante, ou seja, que ainda haja a forma hexavalente disponível para realizar as reações de oxirredução.

Pelo fato de apresentar Cr(VI) em sua composição, a solução de sulfocrômica representa uma ameaça à vida dos seres vivos situados no ecossistema, caso seja descartada de forma inadequada (TAPIA et al., 2010).

2.6 Óxido de cromo(III)

O óxido de cromo(III), Cr_2O_3 , é um sólido verde que tem estrutura cristalina trigonal e temperatura de fusão de $2.435\text{ }^\circ\text{C}$ (GIBOT; VIDAL, 2010; BURNS; BURNS, 1975). Apresenta as principais aplicações na indústria como pigmento (LIANG et al., 2014; ABREU; TOFFOLI, 2009), sensor de gases, células de energia solar, catalisador e suporte de baterias de lítio (AGHAIE-KHAFRI; LAFDANI, 2012), além de diminuir a corrosão do aço a altas temperaturas, devido à elevada estabilidade térmica e química (CRUZ-ESPINOZA et al., 2012).

Segundo Anandam e Rajendran (2014), o Cr_2O_3 apresenta elevado valor de *bandgap* (3,4 eV), o que tem sido responsável pelo aumento de estudos deste material aplicado em processos de fotodegradação.

As principais rotas de síntese do Cr_2O_3 são decomposição térmica do CrO_3 ; redução de dicromato básico, seguida de decomposição térmica do CrOOH e decomposição térmica do $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. De acordo com Zhang et al. (2014), este último processo apresenta a vantagem sobre os demais por gerar como subproduto apenas H_2O , ou seja, com menor impacto ambiental. O material sintetizado por esta rota pode apresentar um ligeiro escurecimento, se comparado com o Cr_2O_3 comercial.

Em estudo realizado por Magalhães et al. (2007), o uso de cromo suportado em magnetitas ocasionou aumento da atividade catalítica na degradação do H_2O_2 , pelo fato de haver intermediários de cromo em estados de oxidação superiores (4+ e 6+). Além disso, outro fator a ser levado em consideração é a formação do Cr_2O_3 , que se mostrou altamente disperso na superfície do catalisador, estando diretamente relacionado com a formação do radical $\text{HOO}\cdot$, conforme mecanismo proposto pelos autores.

2.4 Corantes

Os corantes, quando dissolvidos, apresentam a característica de alterar a coloração de soluções. Os primeiros relatos do uso dessas substâncias reportam há mais de 4.000 anos, pois foram encontrados vestígios de índigo na mumificação egípcios. Até o século XIX, a maioria dos corantes tinha aplicação em pequena escala e eram de origem natural, sendo extraídos de plantas, insetos ou moluscos. Em 1856, o químico inglês William Perkin sintetizou a mauveína, o primeiro corante sintético a ser produzido em larga escala (GUPTA; SUHAS, 2009).

Atualmente, estima-se que sejam produzidos, anualmente, mais de 1 milhão de toneladas de corantes orgânicos, dos quais cerca de 50.000 toneladas são perdidas durante os processos de aplicação e manipulação, principalmente pelas indústrias têxteis (SENAPATI et al., 2011). O elevado volume de efluente gerado pode ser explicado pela perda de até 50% desses corantes no processo de fixação nas fibras (SALLEH et al., 2011).

Do total de efluentes gerados no processo de fixação, cerca de 30% entram em contato com o meio ambiente sem passar por qualquer tipo de tratamento e, assim, alteram padrões de qualidade ambientais, principalmente o de corpos hídricos (HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013). As principais consequências da emissão destes efluentes são o aumento da turbidez que ocasiona a diminuição da atividade fotossintética pela diminuição da penetração da radiação solar e o aumento da toxicidade, já que alguns corantes podem causar danos ao sistema nervoso e ao reprodutivo, em humanos, além de apresentar propriedade mutagênica e carcinogênica (SALLEH et al., 2011; ANSARI; MOSAYEBZADEH, 2010).

O descarte de efluentes contendo corantes é um grave problema ambiental que deve ser solucionado, uma vez que menos da metade deles é

biodegradável e, em concentração acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, tornam a água imprópria para consumo (ABDALLAH; TAHA, 2012).

As moléculas de corantes apresentam dois grupos característicos: um grupo cromóforo, responsável pela coloração que, geralmente, apresenta os radicais imino, tiocarbonil, etenil, nitroso, nitro e azo, e um grupo auxócromo que, além de intensificar a coloração do grupo cromóforo, permite melhor fixação do corante nas fibras, aumentando a solubilidade em meio aquoso. Os radicais mais comuns deste grupo são amino, carboxílico, sulfonil e hidroxil (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Os corantes do tipo azo pertencem ao grupo de corantes sintéticos mais utilizados pela indústria, participando de até 70% das aplicações em couro, cosméticos, embalagens e tinturaria, dentre outras (RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011).

2.4.1 Azul de metileno

O azul de metileno (AM) apresenta fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Figura 1). É um corante sintético, aromático, heterocíclico, catiônico, com forte absorção no espectro de UV-visível no intervalo de comprimento onda entre 609 e 668 nm. As principais aplicações são no tingimento de algodão, na tintura de cabelos e na coloração de papel (ABDALLAH; TAHA, 2012; OZ; LORKE; PETROIANU, 2009).

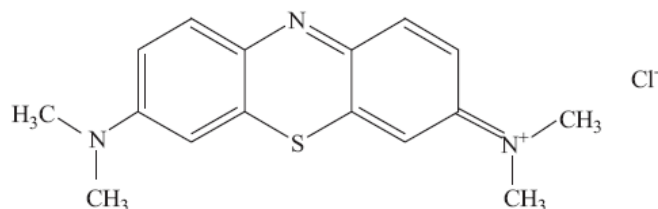


Figura 1 Fórmula estrutural do corante azul de metileno

O AM também tem sido utilizado no estudo de reações fotodinâmicas, pois, devido às suas propriedades eletroquímicas, auxilia no desenvolvimento de células fotovoltaicas e em eletrodos modificados quimicamente. Pode ser considerado um indicador redox, em virtude de seu comportamento eletroquímico, uma vez que o AM pode ser reduzido a leucometileno, que é incolor (NICOLAI et al., 2002).

Com relação à toxicidade do AM, sabe-se que, em doses elevadas (aproximadamente 500 mg) e com administração intravenosa, os principais efeitos são náuseas, dores abdominais, cianose, sudorese, cefaleia e confusão mental. Estudos têm mostrado que, no caso de crianças e de recém-nascidos expostos ao AM, há uma tendência de desenvolverem descoloração da pele, fotossensibilidade e anemia (AUERBACH et al., 2010).

Entretanto, Yusim et al. (2007) reportaram importantes casos da aplicação de alguns corantes azuis, inclusive o AM, no monitoramento da oxigenação durante intervenções cirúrgicas e Oz, Lorke e Petroianu (2009) mostraram que, em doses controladas, o AM permitiu avanço significativo no tratamento do mal de Alzheimer.

Na temática ambiental, o AM é utilizado como molécula modelo na avaliação da eficiência de diversos processos na remoção de corantes em efluentes, tais como processos oxidativos avançados (NOUBACTEP, 2009), adsorção (AUTA; HAMEED, 2014), floculação (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012), processos eletroquímicos (SAPAWÉ et al., 2012) e separação em membranas (MADAENI; JAMALI; ISLAMI, 2011), além de processos combinados (POURAN; RAMAN; DAUD, 2014; KADIROVA et al., 2013), dentre outros.

2.5 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido uma eficiente alternativa para o tratamento de efluentes orgânicos, pois, inicialmente, geram os radicais oxigenados hidroperoxil (HOO^\bullet), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e hidroxil (HO^\bullet), provenientes do meio aquoso, do oxigênio dissolvido ou do uso de H_2O_2 (PARK et al., 2013; SILLANPÄÄ; KURNIAWAN; LO, 2011). Dentre esses, o HO^\bullet é o mais reativo e o que apresenta o maior potencial de oxidação, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 Principais agentes oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação

Oxidantes	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxil (HO^\bullet)	2,80
Oxigênio molecular (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,67
Hidroperoxil (HOO^\bullet)	1,42

Fonte: adaptado de Babuponnusami e Muthukumar (2013) e Fioreze, Santos e Schmachtenberg (2014)

No processo de degradação dos poluentes orgânicos ocorre a oxidação destes a CO_2 e H_2O , embora outros compostos de baixo peso molecular e menor toxicidade possam ser gerados, tais como aldeídos, ácidos carboxílicos ou compostos inorgânicos (HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013).

Diversos metais de transição, como Fe(II), Fe(III), Ag(I), Ni(II) e Co(II), têm sido estudados na geração dos radicais HO[•] a partir dos agentes oxidantes H₂O₂, KHSO₅, K₂S₂O₈ na degradação de contaminantes orgânicos em água (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004).

Bokare e Choi (2011) estudaram o Cr(III) como catalisador homogêneo na degradação de alguns compostos orgânicos a partir da geração de diferentes espécies de cromo como intermediários e propuseram o mecanismo de produção de radical HO[•] a partir da adição de H₂O₂ em meio ácido (Figura 3).

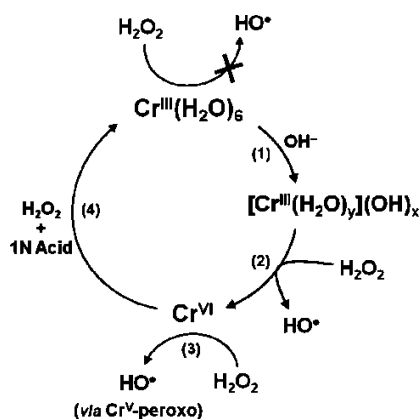


Figura 3 Esquema de geração do radical HO[•] utilizando Cr(III) como catalisador homogêneo (BOKARE; CHOI, 2011)

De acordo com a Figura 3, o radical HO[•] é gerado em quatro etapas no ciclo de oxirredução do Cr(III)/Cr(VI). Na primeira, há a hidrólise do complexo Cr(H₂O)₆, formado pela interação das moléculas de água do meio com a solução de Cr(NO₃)₂ utilizada como precursora de íons Cr(III) para atuar como catalisador. Na segunda etapa ocorre a oxidação do Cr(III) a Cr(VI), em reação tipo-Fenton na presença de H₂O₂. Na terceira etapa há a formação do radical HO[•] pela decomposição de H₂O₂, reação mediada pela hidrólise do complexo Cr(V)-

peroxo. E, na última etapa, acontece a regeneração do Cr(III) pela redução do Cr(VI) mediada pelas moléculas de H_2O_2 .

Os POAs podem ser classificados, de acordo com a fase reativa, em homogêneos e heterogêneos, e com os métodos de geração de HO^\bullet , em químicos, eletroquímicos, sonoquímicos e fotoquímicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013).

Uma vantagem dos POAs é a variedade de aplicação com a combinação de processos diferentes, como o fotoeletro-Fenton e o sonoeletro-Fenton. Outros métodos e técnicas associadas têm sido inseridos nos POAs para otimização dos resultados, seja por radiação ionizante, micro-ondas ou técnicas de plasma pulsado (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013). Além disso, os POAs podem ser utilizados em conjunto com os tratamentos biológicos, a fim de minimizar o tempo desses tratamentos, favorecendo também a biodegradabilidade dos efluentes (BRITO; SILVA, 2012).

No processo de fotodegradação é comum utilizar-se a irradiação solar como fonte de radiação UV. A vantagem dessa fonte é o baixo custo energético, porém, ela é limitada, devido à variação da potência solar durante o dia, às estações do ano e à localização geográfica (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013).

2.5.1 Fotocatálise

A degradação de efluentes contendo corantes, pesticidas ou outros compostos orgânicos submetidos à irradiação solar é um processo lento que pode levar alguns dias para a completa mineralização. Quando o processo natural é convertido a um processo catalítico em que o catalisador é submetido a uma fonte de irradiação (fotocatálise), o processo de degradação pode ser, então, otimizado,

promovendo a mineralização dos compostos orgânicos de forma mais rápida e eficiente (SOLÍS-CASADOS et al., 2013).

O uso dos óxidos de semicondutores na fotocatalise heterogênea tem se mostrado muito eficaz no tratamento de poluentes. A fotoexcitação das partículas do semicondutor faz com que o elétron seja excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando elétron-lacuna na BV (Figura 4).

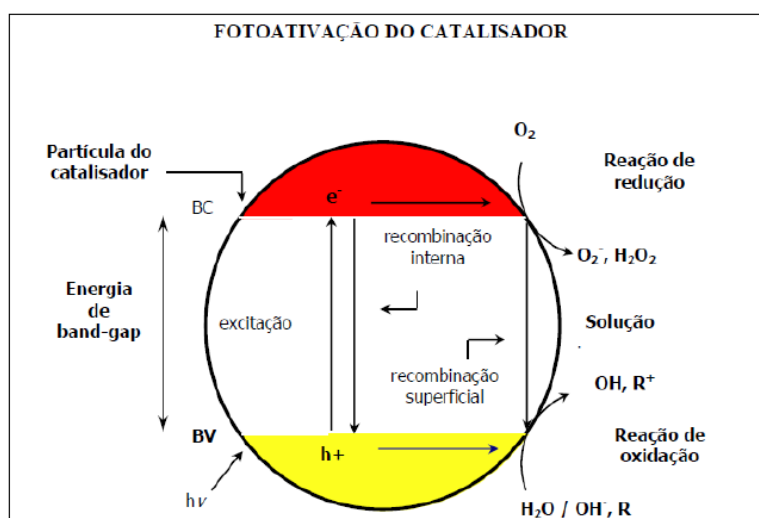


Figura 4 Esquema representativo da fotoativação de uma partícula do catalisador (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)

O potencial gerado entre a BC e a BV, chamado de *bandgap*, apresenta potencial positivo, entre 2,0 e 3,5 V, e é capaz de gerar os radicais HO[•] a partir de moléculas de água (equação 1) ou de H₂O₂ adsorvidas na superfície do semicondutor, originando o processo de oxidação dos poluentes na superfície da partícula do semicondutor fotoexcitado (AUGUGLIARO et al., 2006).



Um dos semicondutores mais utilizados é o dióxido de titânio (TiO_2), devido às suas propriedades oxidantes na degradação de poluentes orgânicos, à elevada hidrofobicidade, à estabilidade química e à durabilidade, além de baixo custo, toxicidade reduzida e transparência à luz visível (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Diversos estudos têm sido desenvolvidos para aumentar a variedade de catalisadores eficientes e de baixo custo para aplicação direta na fotocatalise. Mohamed, Ahmed e Khairou (2014) sintetizaram nanoestruturas de NiWO_4 que, devido às suas propriedades eletroquímicas e elevada estabilidade superficial, apresentaram eficiência catalítica de 92,5% de degradação do corante AM (25 mg L^{-1}), na presença de fonte de radiação UV de 120 W de potência.

A partir do couro de curtume, Colmenares et al. (2014) desenvolveram um método de carbonização do couro residual suportado com Cr_2O_3 para a degradação de fenol. Os resultados mostraram eficiência de degradação superior a 50%, em 4 horas de contato, sendo maior que a fotodegradação na presença de TiO_2 , que foi de 25%. Segundo os autores, os resultados são promissores e a iniciativa é investigar os testes fotocatalíticos sob irradiação de luz visível.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Resíduo de sulfocrômica

O resíduo de sulfocrômica utilizado neste trabalho foi gerado nas análises de determinação de matéria orgânica em solo (MOS) feitas pelo Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), e recolhida pelo Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ).

O resíduo era constituído por duas fases: uma aquosa, contendo $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 e outra sólida, proveniente das amostras de solo. Foram utilizados 20,0 L desse resíduo, que apresentava pH 2,0 e coloração vermelho-alaranjada.

3.2 Tratamento do resíduo de sulfocrômica

O resíduo de sulfocrômica foi filtrado a vácuo e ao sobrenadante foi adicionado $NaHSO_3$ sólido, até a completa mudança de coloração para verde. Em seguida, o pH foi ajustado para 8, com adição de solução de $NaOH$ 50,0% (m/v), para a formação do hidróxido de cromo ($Cr(OH)_3$). A solução foi mantida em repouso por 8 horas e, após esse período, foi filtrada a vácuo.

Para avaliar a eficiência deste tratamento, foram armazenadas alíquotas do resíduo inicial de sulfocrômica e do sobrenadante tratado, para a determinação das concentrações dos elementos metálicos Cr (cromo total e Cr(VI)), Zn, Fe, Cd, Pb, Cu e Mn. Este procedimento foi realizado no intuito de atender aos parâmetros definidos para lançamento de efluentes pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) n°. 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011).

Para determinar a concentração de cromo total (Cr_{total}), uma alíquota de 40,0 μ L do resíduo de sulfocromica foi diluída em 250,0 mL de água deionizada e, para os demais elementos, foram utilizados 10,0 mL do resíduo e diluídos em 100,0 mL de água deionizada.

Os elementos metálicos em análise foram determinados por absorção atômica em chama (FAAS), em equipamento Spectra AA 110 Varian e, para a construção das curvas analíticas, foram utilizadas as soluções estoque em água deionizada de $K_2Cr_2O_7$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $MnSO_4$ na concentração de 100 $mg L^{-1}$ e $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ na concentração de 200 $mg L^{-1}$.

As curvas analíticas foram obtidas por regressão linear, com coeficientes de correlação linear superiores a 0,990 e os intervalos das concentrações empregadas foram de 0,50 a 4,0 $mg L^{-1}$ ($K_2Cr_2O_7$); de 0,10 a 2,0 $mg L^{-1}$ ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$); de 0,20 a 5,0 $g L^{-1}$ ($FeCl_3$); 0,10 a 3,0 $mg L^{-1}$ ($Cd(NO_3)_2$); 0,50 a 6,0 $mg L^{-1}$ ($Pb(NO_3)_2$); 0,20 a 2,0 $mg L^{-1}$ ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e de 0,20 a 2,0 $mg L^{-1}$ ($MnSO_4$). As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Foliar do Departamento de Química da UFLA.

A determinação de Cr(VI) foi realizada utilizando-se 5,0 mL da solução diluída do resíduo e 3,0 mL da solução de 1,5-difenilcarbazida (DFC) (0,30 g de DFC em 49,0 mL de acetona e 1,0 mL de H_2SO_4 10,0% em água (v/v)). O produto formado foi o complexo Cr(II)-difenilcarbazona, de coloração violeta, analisado em espectrofotômetro FEMTO 800 XI, em 540 nm.

A partir da solução estoque de $K_2Cr_2O_7$ (99%, Merck®) 100 $mg L^{-1}$, foi construída curva analítica nas concentrações de concentrações de 0,10 a 10,0 $mg L^{-1}$. As análises foram realizadas no LGRQ.

3.3 Obtenção do óxido de cromo(III)

A obtenção do Cr_2O_3 foi realizada pela calcinação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recuperado, em forno mufla, a $800\text{ }^\circ\text{C}$, por 3 horas, sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O Cr_2O_3 foi peneirado na fração de 200 mesh e armazenado para caracterizações e testes catalíticos.

As análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas em analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH, em faixa de temperatura entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de N_2 a 30 mL min^{-1} , sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFLA.

3.4 Caracterização do catalisador

3.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recuperado e do Cr_2O_3 sintetizado nas temperaturas de $200\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$, foram realizadas em equipamento Bruker Vertex 70V, em faixa espectral entre 4.000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Os materiais foram analisados utilizando pastilhas de KBr (2 mg de amostra para 200 mg KBr). As análises foram realizadas no LGRQ.

3.4.2 Fluorescência de raios X (XRF)

A análise elementar por fluorescência de raios X (XRF) foi realizada em equipamento Shimadzu XRF 1800, com fonte de radiação de Rh, voltagem de 40 kV e corrente de 95 mA. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi realizada em equipamento Quantax X Flash 5010 Bruker. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, usando fita de carbono dupla face e, em seguida, cobertas com uma fina camada de carbono em evaporador (Balzers SCD 050). As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura no Departamento de Fitopatologia da UFLA.

3.4.4 Difratometria de raios X (XRD)

As análises de difratometria de raios X (XRD) foram realizadas em equipamento Phillips modelo PW 1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com scanning de 6 a 80° e velocidade de varredura correspondente a 6°s⁻¹. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.5 Cinéticas de degradação do corante azul de metileno

3.5.1 Descoloração do azul de metileno

Para as cinéticas de descoloração do corante AM foram utilizados 5,0 mL da solução do corante e realizadas em batelada sob agitação constante de 200 rpm, em incubadora tipo *shaker*, sendo monitoradas em intervalo de tempo de 15 minutos a 24 horas. A concentração remanescente de AM foi determinada no equipamento FEMTO 800XI, em comprimento de onda de 662 nm.

Alguns parâmetros foram otimizados, tais como presença de radiação UV ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e sua ausência ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$); volume de H_2O_2 (50, 75 e 100

μL), massa de catalisador (25, 50 e 75 mg), concentração inicial de AM (25, 50, 75, 100, 500 e 1.000 mg L^{-1}), pH da solução de AM (2, 3 e 4) e temperatura (25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C) apenas no processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Nos ensaios realizados no processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 20 W, como fonte de radiação UV.

A porcentagem de descoloração foi determinada pela equação 2.

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

em que C_i e C_t são a concentração inicial e final do corante AM, em mg L^{-1} , respectivamente.

Após os ensaios, as soluções contendo o catalisador foram armazenadas para análises posteriores.

Para analisar a perda de catalisador por lixiviação, a concentração de Cr_{total} foi determinada por FAAS, ao final de cada cinética. Os experimentos foram realizados no LGRQ.

3.5.2 Degradação do azul de metileno

Para avaliar a degradação do corante AM foi realizada uma cinética de 24 horas nas condições otimizadas no item 3.5.1. As concentrações de carbono orgânico total (TOC) foram determinadas em equipamento Shimadzu TOC-VCPH, sob fluxo de ar sintético de 150 mL min^{-1} e pressão de 200 kPa. A porcentagem de remoção de TOC foi determinada pela equação 2. As análises foram realizadas no LGRQ.

3.6 Modelos cinéticos

As cinéticas de descoloração e degradação do AM nas condições otimizadas foram ajustadas aos modelos de ordem zero (equação 3), primeira (equação 4) e segunda (equação 5) ordens.

$$C_t = C_0 - k_0 t$$

(3)

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t}$$

(4)

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$$

(5)

em que C_t é a concentração, em mg L^{-1} , de AM em um determinado tempo t , em minutos; C_0 é a concentração inicial, em mg L^{-1} , de AM e k_0 , k_1 e k_2 são as constantes de velocidade, sendo k_0 e k_1 dados em min^{-1} e k_2 , em $\text{mg}^{-1} \text{L min}^{-1}$.

3.7 Reutilização do catalisador

As soluções resultantes da otimização dos parâmetros no item 3.5.1 foram filtradas a vácuo e o catalisador foi seco em estufa, a 80°C , por 4 horas. Em seguida, este material foi armazenado para estudos de reutilização.

3.7.1 Influência do pH no tratamento do catalisador reutilizado

Foi avaliada a influência do pH no tratamento do catalisador nas seguintes condições: pH 2 (ajustado com HCl concentrado), pH 7 (água deionizada) e pH 10 (ajustado com solução de NaOH 3,0 mol L⁻¹). Mantiveram-se 10,0 mL de cada solução em diferentes condições de pH em contato com 1,0 g de Cr₂O₃, sendo submetidos a tratamento em ultrassom (Ultracleaner 750A, 25 kHz de frequência) por 30 minutos.

Após o tratamento, para evitar a perda de material a cada etapa, as soluções contendo o catalisador foram colocadas em placa de Petri, para secagem em estufa, por 4 horas, a 80 °C.

Uma massa de 75 mg de Cr₂O₃ tratado foi mantida em contato por 24 horas sob agitação de 200 rpm, à temperatura ambiente (25±1 °C) com solução de AM 25 mg L⁻¹ (pH 3) e 75 µL de H₂O₂ 30,0% (v/v). As concentrações remanescentes de AM foram determinadas em espectrofotômetro em 662 nm, para otimizar a condição de pH no tratamento do catalisador na descoloração do corante.

3.7.2 Influência da concentração inicial na reutilização do catalisador

Após a otimização do pH no item 3.7.1, foram avaliados os ciclos catalíticos para a solução do corante AM nas concentrações de 50, 100 e 500 mg L⁻¹, nos processos Cr₂O₃/H₂O₂ e Cr₂O₃/H₂O₂/UV por 24 horas, à temperatura ambiente (25±1 °C). Foram utilizadas as mesmas condições otimizadas no item 3.5.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Tratamento do resíduo de sulfocrômica

A composição dos elementos Cr, Zn, Fe, Cd, Pb, Cu e Mn no resíduo de sulfocrômica foi determinada por FAAS e as concentrações estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 Composição de alguns elementos metálicos no resíduo de sulfocrômica e os limites máximos estabelecidos pela legislação vigente para lançamento de efluentes

Elementos	Concentração (mg L ⁻¹)	Limite máximo* (mg L ⁻¹)
Cr	5,145	Cr(III) 1,0 Cr(VI) 0,10
Zn	2,389	5,0
Fe	1,803	15
Cd	<0,10	0,20
Pb	<0,50	0,50
Cu	<0,20	1,0
Mn	<0,20	1,0

* Conforme Resolução CONAMA n°. 430/2011

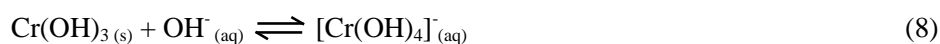
Por meio da análise da Tabela 2, observou-se que o resíduo apresentava concentração de Cr superior ao limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA n°. 430/2011 e apenas os elementos Zn e Fe foram quantificados por

FAAS no resíduo de sulfocrômica. A presença destes pode ser atribuída à composição das amostras de solo provenientes das análises de MOS. Entretanto, essas concentrações ficaram abaixo do recomendado pela legislação vigente para lançamento de efluentes.

A concentração de Cr(VI) no resíduo de sulfocrômica foi de 3,648 mg L⁻¹. Por este motivo, o tratamento deste resíduo consistiu em reduzir o Cr(VI) a Cr(III) com a adição de NaHSO₃ e, assim, minimizar a toxicidade (equação 6).



Após a mudança de coloração para verde, pela formação do íon Cr(III), o pH da solução foi ajustado para 8, com NaOH 50,0% (m/v), para que este íon fosse removido na forma de Cr(OH)₃ (equação 7), pois, nesta condição, apresenta menor solubilidade. Se a solução apresentasse pH maior que 8, haveria a formação do complexo solúvel de [Cr(OH)₄]⁻ (equação 8), inviabilizando a separação via filtração (VOGEL, 1981).



A solução contendo o precipitado foi mantida em repouso por 24 horas, antes da filtração. Com esse procedimento foi possível recuperar 152,6 g de Cr(OH)₃ em 20,0 L de resíduo.

Após este tratamento, foram determinadas no sobrenadante as concentrações de Cr_{total} por FAAS e de Cr(VI) por reação fotocolorimétrica, e ambos os resultados apresentaram-se abaixo dos limites de quantificação, ou seja, menores que 0,10 mg L⁻¹. O resultado foi satisfatório, pois a concentração de

cromo foi inferior ao limite máximo regulamentado pela legislação vigente (BRASIL, 2011) e o descarte pode, então, ser feito na rede de esgoto.

4.2 Obtenção do óxido de cromo(III)

Por meio das análises de TGA e DTA realizadas com o $\text{Cr}(\text{OH})_3$, foi possível estabelecer a temperatura de calcinação ideal para a obtenção do óxido de cromo(III) (Gráfico 1).

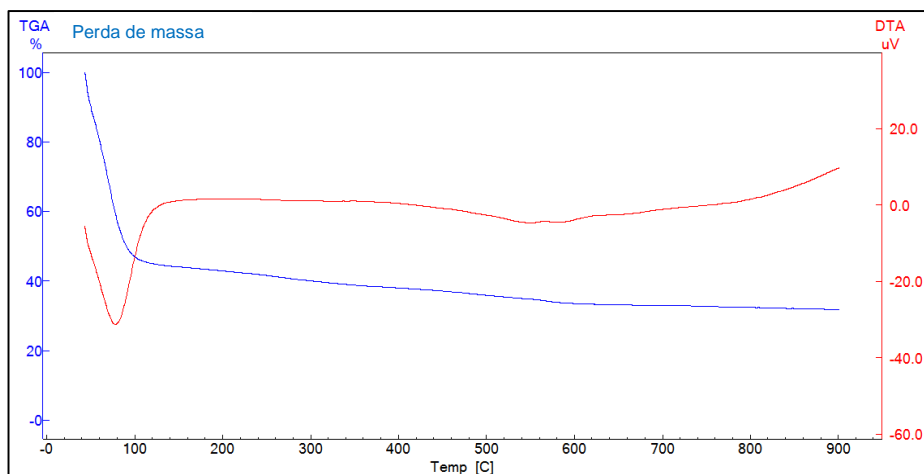
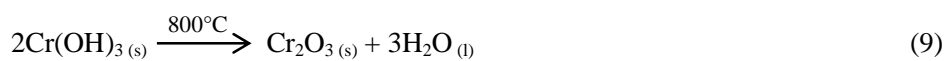


Gráfico 1 Curvas de TGA e DTA do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recuperado

O Gráfico 1 mostra que o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ apresentou expressiva perda de massa (55%) no intervalo de 25 a 100 °C, relacionada à perda de moléculas de água e outra pequena perda de massa (18%) entre 100 e 600 °C, devido à formação do Cr_2O_3 (equação 9). Dessa forma, foi estabelecida a temperatura de calcinação de 800 °C.



Foi avaliado o tempo de calcinação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e este parâmetro foi definido após os resultados das análises de FTIR (Gráfico 2).

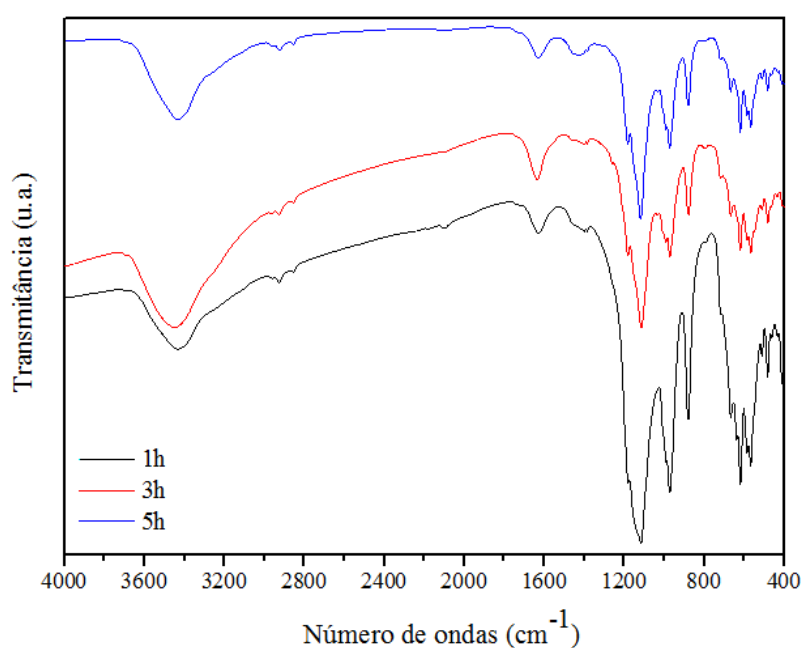


Gráfico 2 Espectros de FTIR do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ calcinado a 800°C , em diferentes tempos

Pela análise do Gráfico 2 observou-se que houve pouca influência do tempo de calcinação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nos espectros. Entretanto, quando comparados os tempos de 1 hora e 3 horas, observou-se maior definição das bandas situadas entre 1.000 e 1.200 cm^{-1} , para o tempo de 3 horas.

Os tempos de 3 horas e 5 horas apresentaram pouca diferença na definição das bandas e, por razão do menor gasto energético, o tempo de 3 horas foi escolhido para a calcinação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

No Gráfico 3 mostram-se os espectros de FTIR do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e do Cr_2O_3 sintetizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$, por 3 horas.

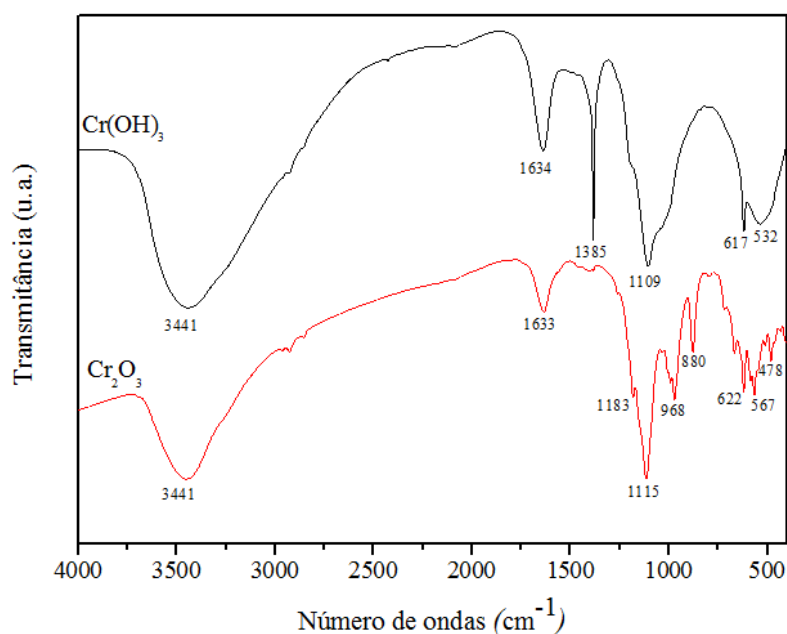


Gráfico 3 Espectros de FTIR do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recuperado e do Cr_2O_3 sintetizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$, por 3 horas

A análise comparativa das amostras revelou uma redução na intensidade das bandas localizadas em 3.441 cm^{-1} , que está associada ao estiramento O-H da molécula de água quimissorvida, e em 1.633 cm^{-1} , devido à deformação angular. A banda em 880 cm^{-1} do Cr_2O_3 está associada às oscilações de torção das moléculas de água aprisionadas no material (PEI et al., 2014).

A banda em 1.115 cm^{-1} do espectro do Cr_2O_3 apresentou características da vibração da ligação Cr-O-Cr. Os desdobramentos de bandas em valores inferiores a 700 cm^{-1} podem ser atribuídos aos estiramentos do metal presente no material, inferindo que houve alteração no material de partida (PEI et al., 2013).

4.3 Caracterização do óxido de cromo(III) (Cr_2O_3)

4.3.1 Fluorescência de raios X (XRF)

Foi realizada a análise de XRF do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e do Cr_2O_3 para determinar a composição química desses materiais e avaliar se houve ou não alteração na composição após o processo de calcinação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ para a obtenção do Cr_2O_3 .

Na Tabela 3 apresenta-se a composição química quantitativa do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recuperado e do Cr_2O_3 .

Tabela 3 Composição química quantitativa elementar do Cr(OH)_3 recuperado e do Cr_2O_3

Elemento	Porcentagem em massa (%)	
	Cr(OH)_3 recuperado	Cr_2O_3
Cr	36,98	34,00
Na	31,71	28,82
P	10,08	16,32
S	9,883	9,076
Fe	4,312	5,959
K	3,973	4,575
Cl	1,634	ND
Ca	0,6636	0,5178
Al	0,3165	0,1883
Mg	0,2185	0,2529
Si	0,1953	0,1617
Zn	0,0427	0,0741
Cu	ND	0,0503

ND: não determinado

Os dados da Tabela 3 permitem inferir que o Cr(OH)_3 recuperado apresentou a característica esperada de Cr como constituinte principal. Entretanto, pelo fato de a técnica de XRF ser limitada na determinação dos elementos de número atômico maior que 10, as porcentagens dos outros elementos são superestimadas, como, por exemplo, do Na, pois, para a precipitação do Cr(OH)_3 , foi utilizada solução de NaOH 50,0% (m/v). A presença dos demais elementos pode ser atribuída às características do resíduo de sulfocrômica, sobretudo nas amostras de solo analisadas.

Além disso, foi possível observar que não houve grandes diferenças na composição química elementar do Cr_2O_3 e do $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ambos apresentaram Cr como elemento em maior porcentagem de massa e os demais elementos podem ser atribuídos ao processo de tratamento do resíduo de sulfocrômica (no caso do Na) e às características do resíduo, com traços de elementos provenientes das amostras de solo (demais elementos).

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Foi realizada a SEM para conhecer a estrutura do Cr_2O_3 recuperado e do Cr_2O_3 após o tratamento para reuso, como mostrado nas Figuras 5 e 6.

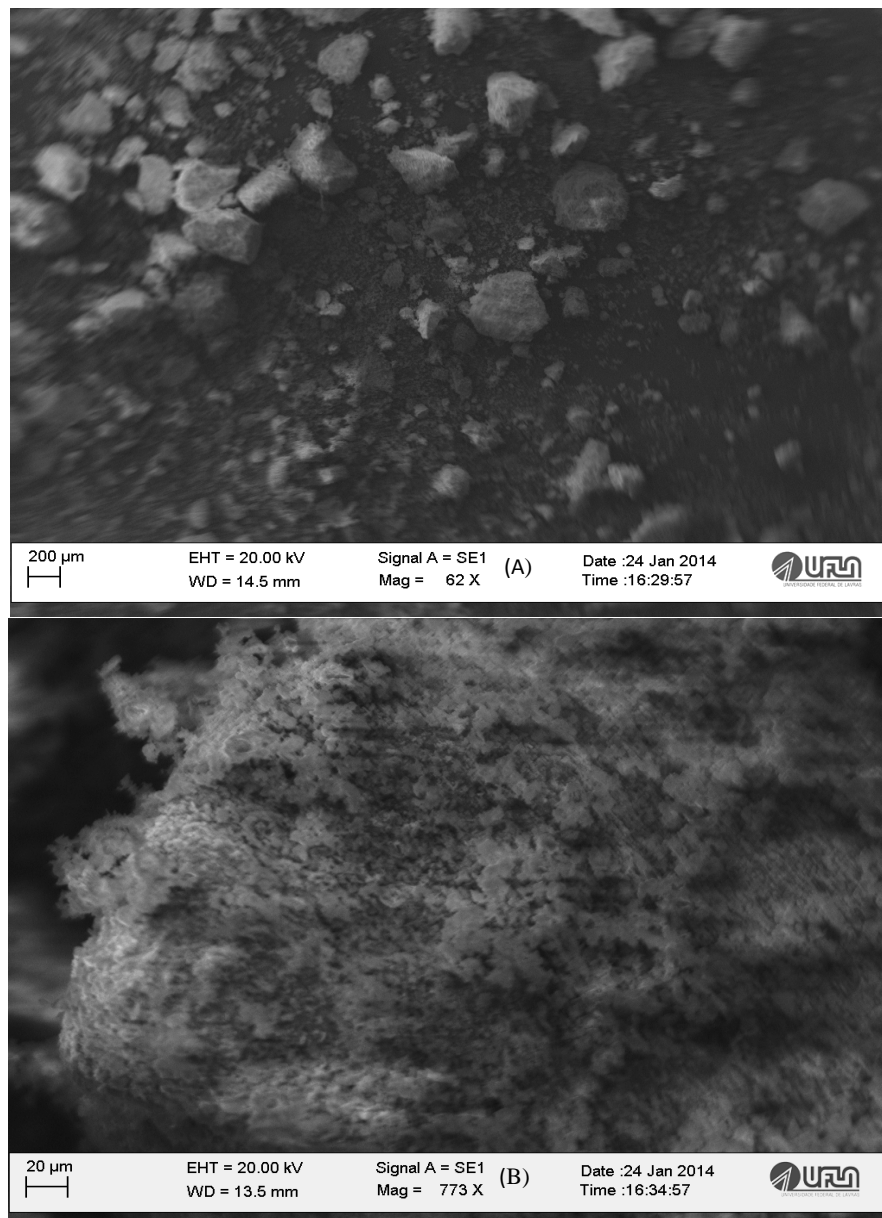


Figura 5 Micrografia do Cr_2O_3 recuperado com ampliação de (A) 62 vezes e (B) 773 vezes

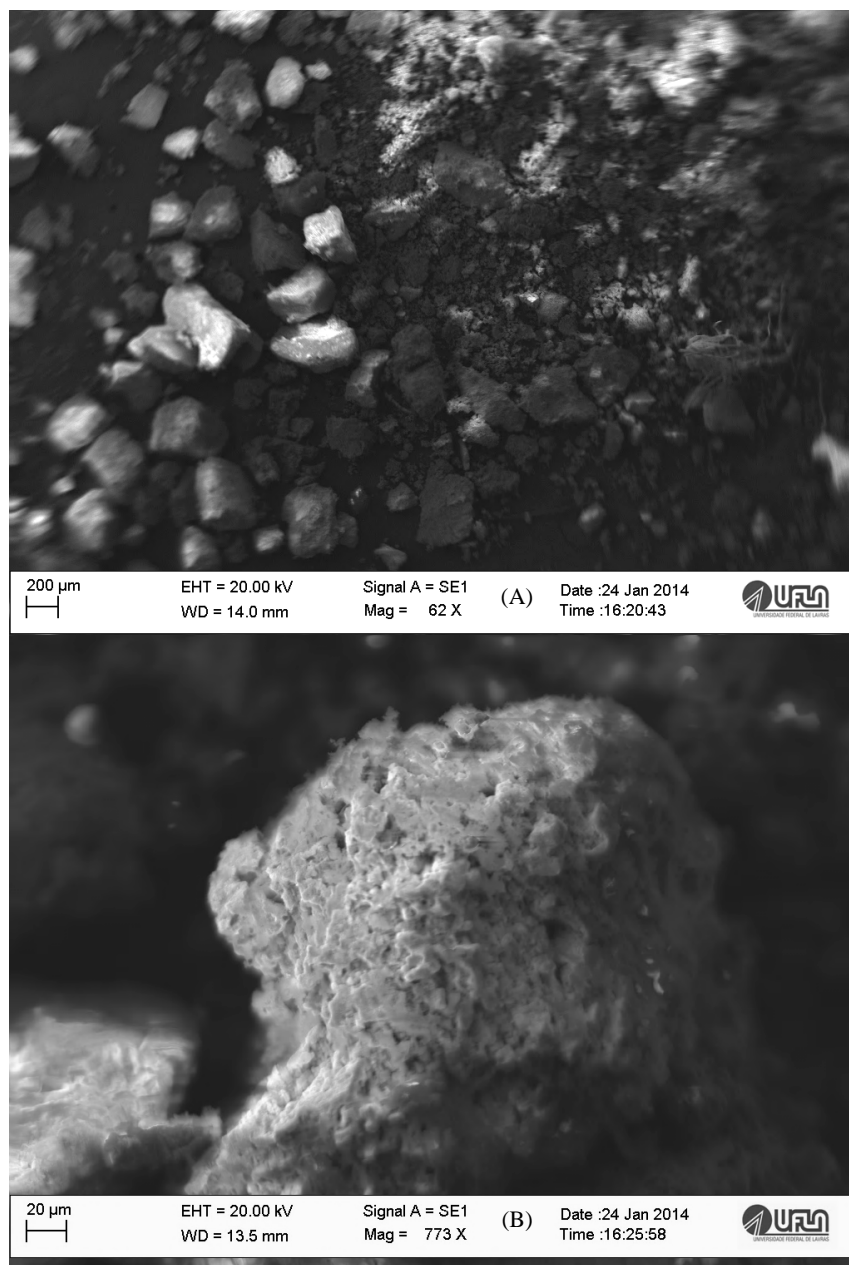


Figura 6 Micrografia do Cr_2O_3 tratado após o reuso com ampliação de (A) 62 vezes e (B) 773 vezes

Na Figura 5 mostra-se que o Cr_2O_3 recuperado é um sólido poroso e as partículas não apresentam tamanho uniforme. Essa porosidade torna a aplicação do Cr_2O_3 recuperado um catalisador promissor, uma vez que os processos catalíticos dependem da área superficial do catalisador, no qual se encontram os sítios ativos (GROVER; SINGH; PAL, 2013; BARAN; ADAMEK; MAKOWSKI, 2008).

A fim de comparação dos materiais, na Figura 6 apresenta-se a micrografia do Cr_2O_3 após o reuso e o tratamento ultrassônico em pH 10. Pode-se observar que este tratamento foi eficiente na manutenção dos poros característicos do catalisador, viabilizando esse tratamento para a reutilização do material.

4.3.3 Difractometria de raios X (XRD)

Por meio da análise de XRD foi possível elucidar as fases constituintes do catalisador (Gráfico 4).

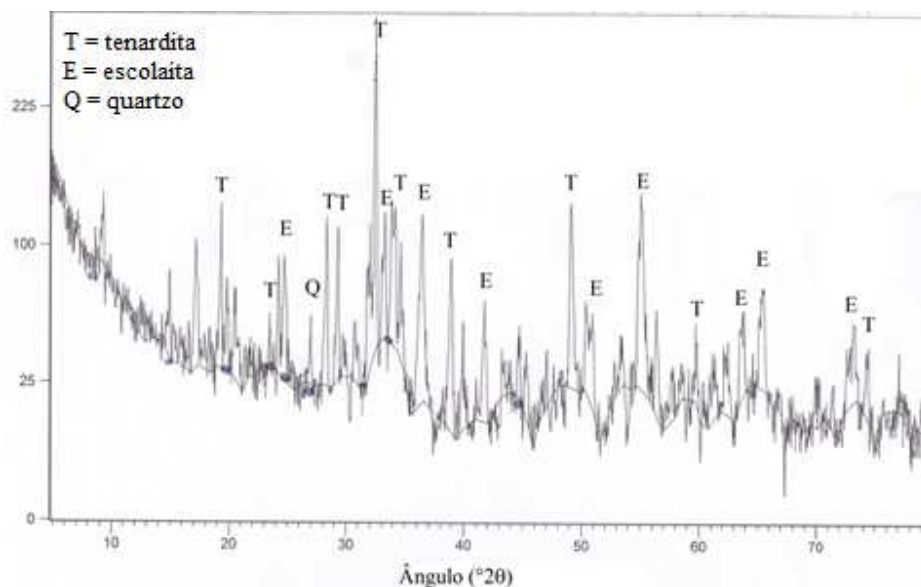


Gráfico 4 Difratoograma de raios X do Cr_2O_3 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$

Com base no Gráfico 4, foi possível observar que o Cr_2O_3 apresentou, em sua estrutura, as características de duas fases cristalinas correspondentes aos minerais escolaíta e tenardita, que foram identificadas em maior abundância no material.

A fase correspondente ao Cr_2O_3 foi observada com a identificação dos picos referentes à escolaíta que, de acordo com Cruz-Espinosa e colaboradores (2012), tem sido utilizada, dentre outras funções, como catalisador em reações de oxidação.

A tenardita é um mineral de Na_2SO_4 anidro termodinamicamente mais estável que as outras fases deste composto em temperaturas superiores a $32,4\text{ }^\circ\text{C}$ (YU; OGUCHI, 2013). A presença da fase deste mineral no Cr_2O_3 recuperado pode ser atribuída a duas fontes. A primeira pode ser reportada à composição do resíduo de sulfocrômica, o qual é constituído por H_2SO_4 e $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dissolvido. A segunda refere-se ao tratamento do resíduo de sulfocrômica,

quando se utiliza NaHSO_3 como agente redutor, tendo como produtos os íons Na^+ e SO_4^{2-} dissolvidos no meio aquoso (equação 6).

4.4 Cinéticas de degradação do corante azul de metileno

4.4.1 Descoloração do azul de metileno

4.4.1.1 Influência do volume de H_2O_2

Os resultados da influência do volume de H_2O_2 (50, 75 e 100 μL) no processo de descoloração do corante AM realizado à temperatura ambiente (25 ± 1 $^\circ\text{C}$), com 50 mg de Cr_2O_3 em contato com solução de corante de 25 mg L^{-1} em pH 3, são mostrados no Gráfico 5.

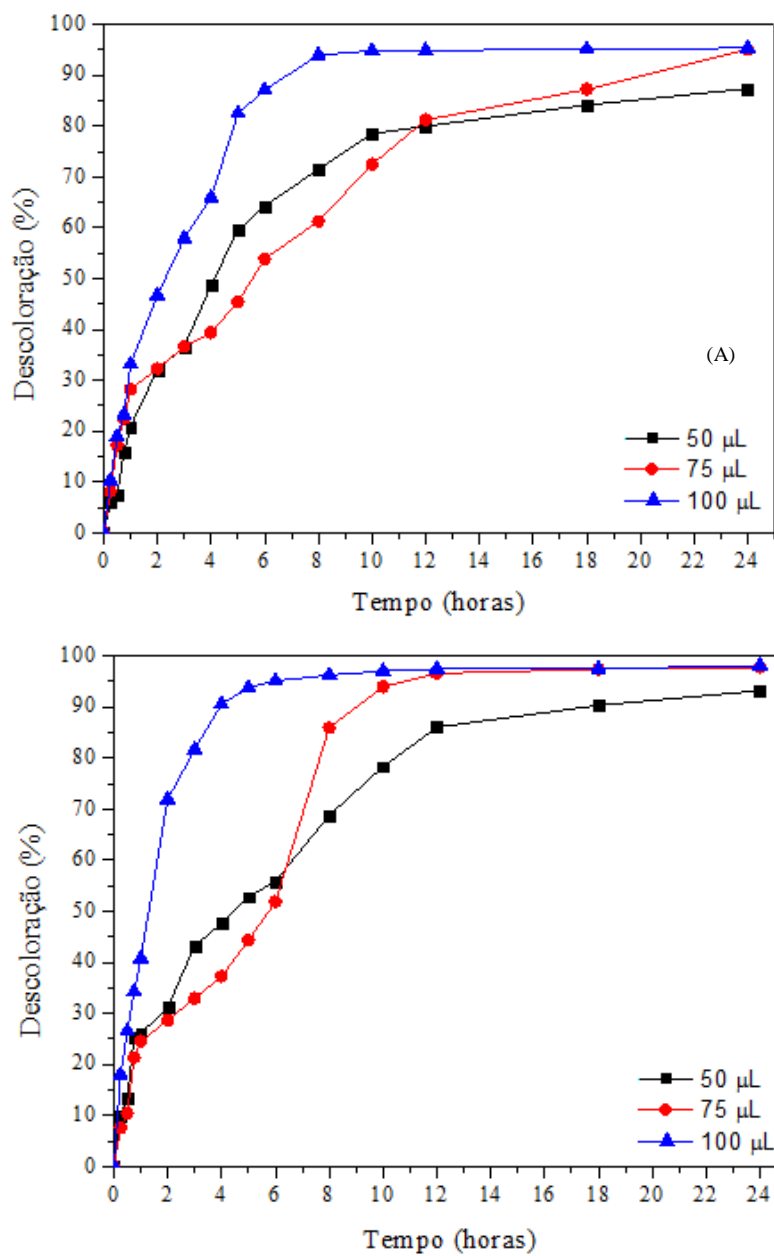


Gráfico 5 Influência do volume de H₂O₂ na descoloração do corante azul de metileno nos processos Cr₂O₃/H₂O₂ (A) e Cr₂O₃/H₂O₂/UV (B)

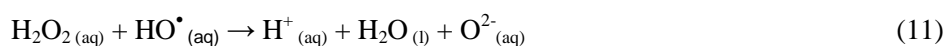
Pela análise do Gráfico 5 observa-se que, para o processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, um aumento no volume de H_2O_2 de 75 μL para 100 μL não modificou a concentração de equilíbrio, porém, houve diferença no tempo de equilíbrio, que foi atingido mais rapidamente quando se adicionou volume maior de H_2O_2 . Visando atender às exigências econômicas e ambientais pelo menor consumo de reagente, foi escolhido o volume de 75 μL para o processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Entretanto, para o processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, verificou-se que a porcentagem de descoloração foi maior quando se adicionou volume de 100 μL de H_2O_2 , o que ocasionou uma diminuição do tempo de equilíbrio quando comparado com as demais condições (50 e 75 μL).

Foi observado que o aumento na porcentagem de descoloração com o aumento do volume de H_2O_2 adicionado pode ser atribuído à maior geração de radicais HO^\bullet . Esse fator ocasionou alteração no tempo de equilíbrio para o processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, que foi de 8 horas, sendo inferior ao processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, que foi de 10 horas. O fenômeno observado se encontra relacionado ao fato de a radiação UV permitir a fotólise das moléculas de H_2O_2 (equação 10) (GUIMARÃES; MANIERO; ARAUJO, 2012).



Como são produzidas quantidades superiores de radicais HO^\bullet no processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, verificou-se que os mesmos podem combinar com moléculas de H_2O_2 (equação 11) e dificultar, desse modo, a degradação das moléculas do corante AM (EGERTON; PURNAMA, 2014).



Dessa maneira, os volumes de H_2O_2 otimizados para os processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram de 75 e 100 μL , respectivamente.

4.4.1.2 Influência da quantidade de Cr_2O_3

No Gráfico 6 são mostrados os resultados da influência da quantidade de Cr_2O_3 (25, 50 e 75 mg) no processo de descoloração do corante AM. A descoloração foi realizada à temperatura ambiente (25 ± 1 °C), empregando-se solução de AM 25 mg L^{-1} em pH 3 e adição de 75 e 100 μL de H_2O_2 30,0% (v/v) aos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente.

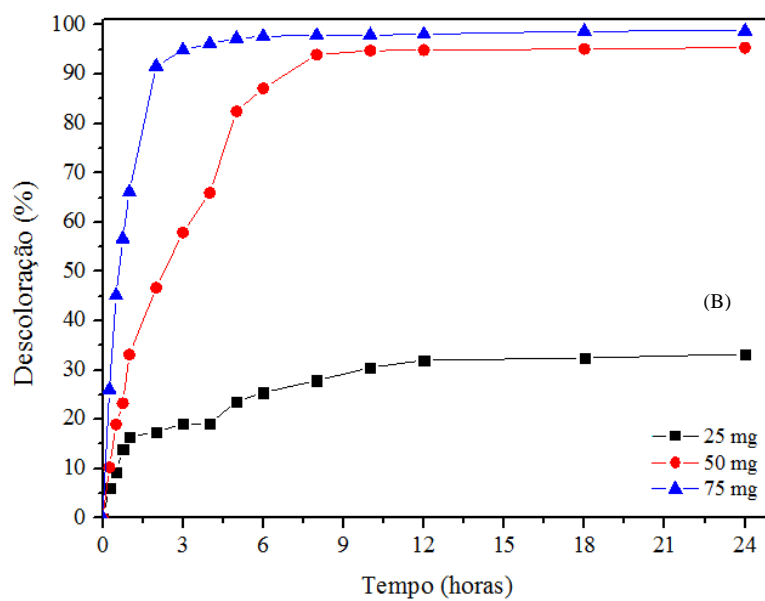
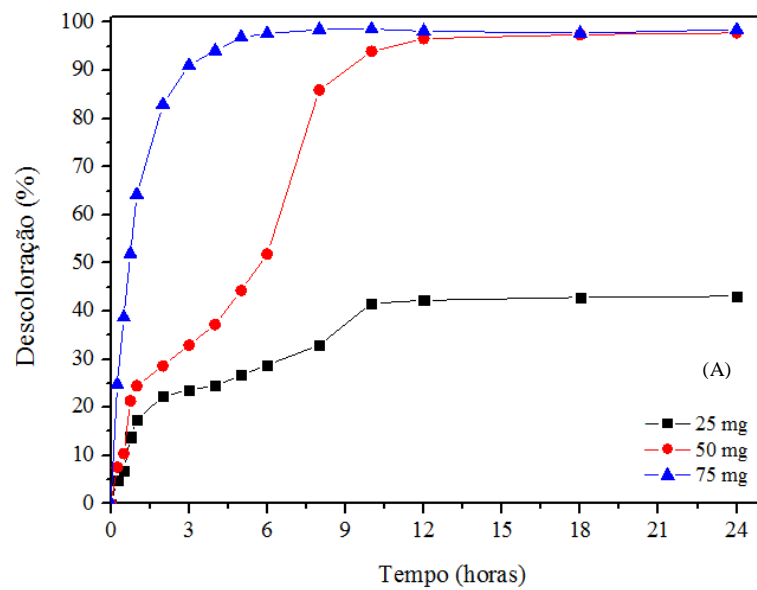


Gráfico 6 Influência da quantidade de Cr_2O_3 na descoloração do corante azul de metileno nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B)

De acordo com a análise do Gráfico 6, pode-se verificar que as eficiências dos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aumentaram gradualmente com o aumento da quantidade de catalisador.

O fenômeno observado pode ser justificado pelo fato de que o aumento na massa de catalisador ocasiona maior exposição aos sítios ativos na superfície do catalisador que, por sua vez, se mostra associado ao aumento da taxa de formação dos radicais HO^\bullet , considerados responsáveis pela degradação das moléculas do corante AM (HARRAZ et al., 2014). Assim, a quantidade de Cr_2O_3 otimizada foi de 75 mg, para ambos os processos.

4.4.1.3 Influência da concentração de azul de metileno

No Gráfico 7 são mostrados os resultados da influência da concentração inicial de AM (25, 50, 75, 100, 500 e 1000 mg L^{-1}) em pH 3 no processo de descoloração. O experimento foi realizado à temperatura ambiente (25 ± 1 °C) com adição de 75 e 100 μL de H_2O_2 30,0% (v/v) nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente, e 75 mg de Cr_2O_3 .

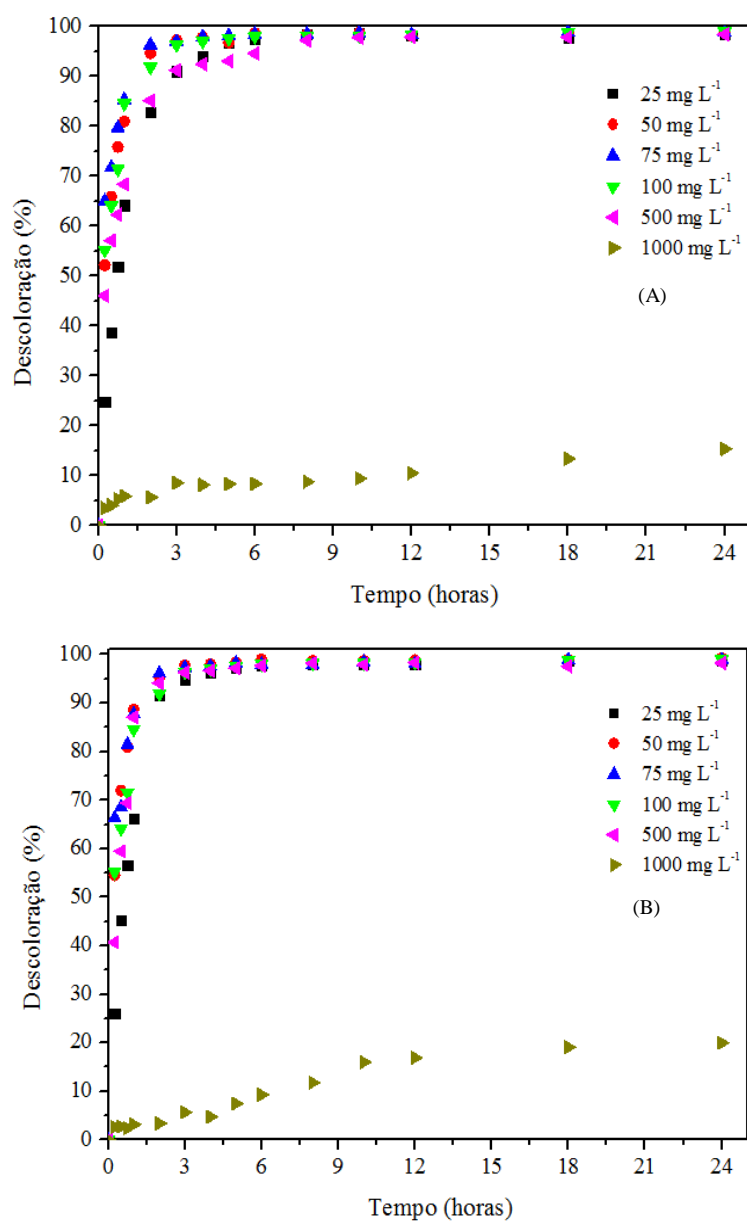


Gráfico 7 Influência da concentração inicial na descoloração do corante azul de metileno conduzido nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B)

De acordo com abordagens encontradas na literatura, e de modo geral, pode-se dizer que a concentração inicial de corante é apontada como um parâmetro influenciável nos processos de descoloração e degradação. Na análise do Gráfico 7, verificou-se que o processo de remoção da cor do corante foi bastante promissor, uma vez que contou com eficiências superiores a 95%, para as concentrações iniciais situadas no intervalo de 25 mg L⁻¹ a 500 mg L⁻¹.

As maiores remoções de cor nessa faixa de concentração podem estar associadas com a interação das moléculas do corante com os radicais HO[•], a qual tende a aumentar com o aumento da concentração de corante.

Entretanto, pode-se observar que, nos processos Cr₂O₃/H₂O₂ e Cr₂O₃/H₂O₂/UV, a concentração do corante AM correspondente a 1.000 mg L⁻¹ foi menos eficiente. De acordo com Harraz et al. (2014), o fator crucial que controla os processos de descoloração do corante AM consiste na formação de radicais HO[•] na superfície do catalisador, bem como a interação dos mesmos com as espécies do corante.

Como a concentração inicial do corante aumentou significativamente quando a concentração inicial passou para 1.000 mg L⁻¹, pode-se presumir que uma quantidade superior de moléculas de corante seria adsorvida na superfície do catalisador e, então, a geração dos radicais HO[•] poderia ser reduzida, já que a maioria dos sítios ativos estaria coberta por moléculas do corante (HARRAZ et al., 2014).

Além disso, para o processo Cr₂O₃/H₂O₂/UV, os resultados encontrados na literatura reportam que elevadas concentrações de corante afetariam de maneira negativa na penetração da radiação UV na solução, dificultando, desse modo, o processo de descoloração ou degradação. Pode-se, ainda, inferir que, em altas concentrações, as moléculas do corante podem absorver uma quantidade significativa de luz que seria, então, necessária para a irradiação da superfície do

catalisador, diminuindo, desse modo, a eficiência no processo catalítico (RAHMANI; AHMADPOUR; ZEBARJAD, 2012).

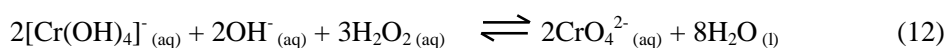
Ainda de acordo com Rahmani, Ahmadpour e Zebarjad (2012), os sítios ativos na superfície do catalisador durante os POAs poderiam ter atingido a saturação com o aumento da concentração de corante, o que torna o processo inviável dentro do ponto de vista ambiental.

Com esses resultados, a concentração do corante AM otimizada foi de 500 mg L^{-1} , para ambos os processos.

4.4.1.4 Influência do pH

Um fator importante que deve ser levado em consideração quando se emprega um catalisador contendo cromo é a especiação deste elemento nas condições a serem empregadas.

Nos processos estudados neste trabalho, inicialmente foi excluída a possibilidade de aplicação do Cr_2O_3 em pH superior a 7, pois, com a adição de H_2O_2 nessas condições, há a formação de espécies de Cr(VI) (equação 12), que é indesejável, do ponto de vista cinético e ambiental.



Os resultados da influência do pH (2, 3 e 4) no processo de descoloração da solução do corante AM 500 mg L^{-1} , realizado à temperatura ambiente (25 ± 1 °C), com adição de 75 e 100 μL de H_2O_2 30,0% (v/v) nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente, e 75 mg de Cr_2O_3 , são mostrados no Gráfico 8.

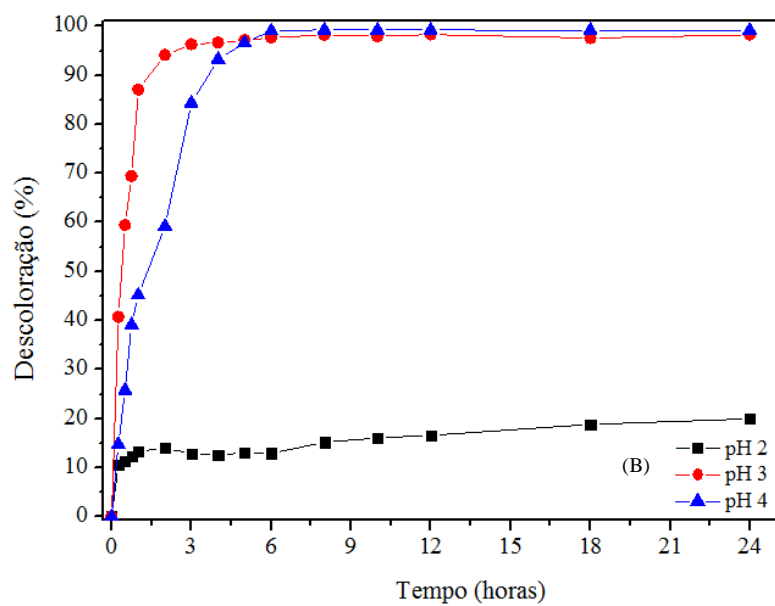
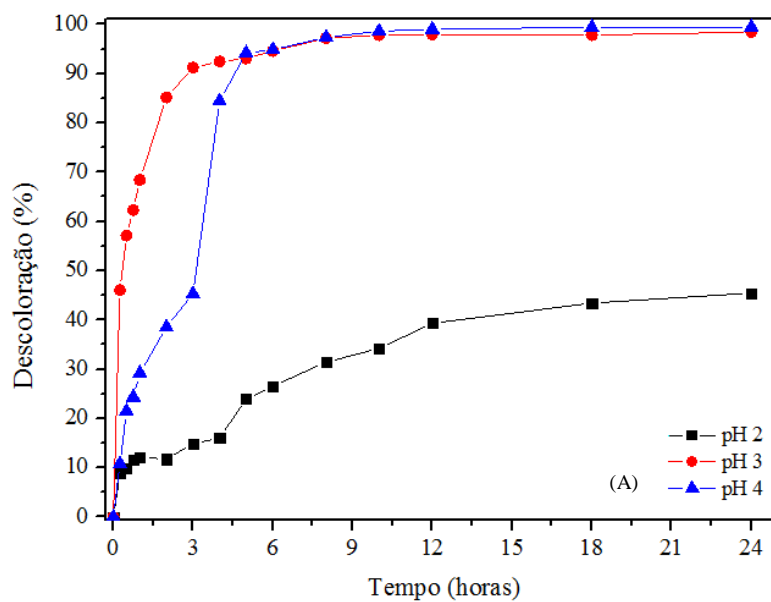


Gráfico 8 Influência do pH da solução de azul de metileno na descoloração conduzida nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B)

No processo de tratamento da água, o pH é um dos parâmetros mais importantes, o qual deve ser constantemente levado em consideração. Para o processo que envolve a descoloração dos corantes, o pH afeta a formação de espécies oxidantes, como os radicais HOO^\bullet e HO^\bullet .

Foi observado, no Gráfico 8, que, nos processos estudados, a porcentagem de descoloração do corante AM em pH 2 foi inferior, se comparada com as demais condições de pH. A menor remoção de cor neste pH pode estar associada com a competição pelos sítios catalíticos entre os íons H^+ e as moléculas do corante AM, de caráter catiônico.

Na condição de pH 4 da solução de AM, as remoções percentuais, no equilíbrio, foram de 44% e 17%, para os processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente. Portanto, pelo fato de ambos os processos terem apresentado o tempo de equilíbrio menor frente às demais condições de pH estudadas, a condição de pH 3 foi estabelecida como ideal.

4.4.1.5 Influência da temperatura

No Gráfico 9 mostra-se o resultado da influência da temperatura (25 °C, 35°C, 45 °C e 55 °C), no processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, para a descoloração da solução de AM 500 mg L⁻¹ em pH 3, com adição de 75 µL de H_2O_2 30,0% (v/v) e em contato com 75 mg de Cr_2O_3 .

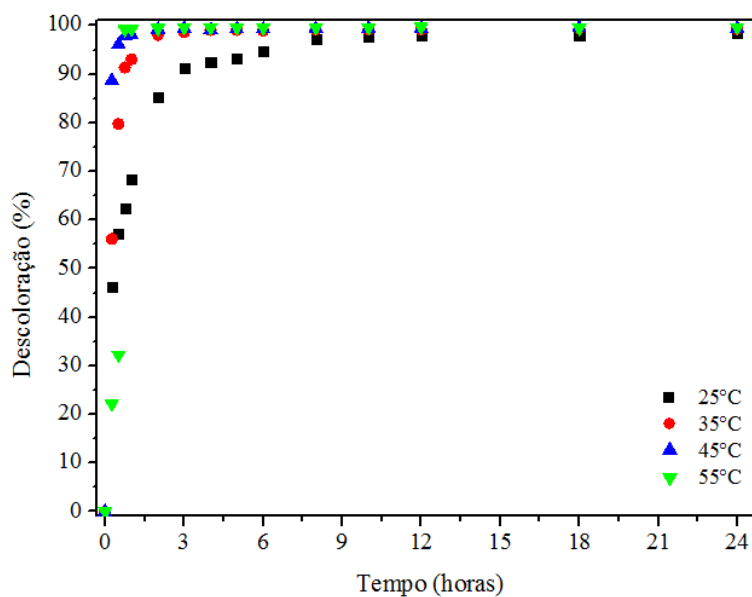


Gráfico 9 Influência da temperatura na descoloração do corante azul de metileno conduzida no processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Dentre os parâmetros analisados, pode-se inferir que a influência da temperatura é considerada complicada, pelo fato de a mesma afetar a viscosidade, a tensão superficial, a solubilidade e a pressão de vapor dos solutos (GENG; THAGARD, 2013).

Nesse sentido, verifica-se, pela análise dos resultados apresentados no Gráfico 9, que a descoloração realizada no processo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ não se mostrou dependente da temperatura, já que as eficiências se mostraram semelhantes e próximas a 98%, nos respectivos tempos de equilíbrio.

Entretanto, vale salientar que o processo conduzido em diferentes temperaturas apresentou perfis cinéticos distintos, no qual se verifica que o tempo de equilíbrio passou de 9 horas, no processo conduzido na temperatura em 25 °C, para 1 hora, quando a temperatura foi modificada para 55 °C. O fenômeno observado pode estar associado com a diminuição da viscosidade e tensão

superficial (GENG; THAGARD, 2013). Esses fatores favoreceriam a difusão das moléculas do corante e sua possível interação com os radicais HO[•] produzidos ao longo do processo em estudo.

4.4.2 Degradação do azul de metileno

4.4.2.1 Adição de H₂O₂ sob radiação UV

A fim de se obter informações sobre a capacidade de mineralização do corante AM por meio dos processos catalíticos empregando Cr₂O₃, foram realizadas cinéticas, à temperatura ambiente (25±1 °C), monitoradas no intervalo de tempo de 15 minutos a 24 horas e as concentrações remanescentes foram determinadas pela análise de TOC.

As cinéticas foram realizadas com 5,0 mL de solução de AM 500 mg L⁻¹, em pH 3, em contato com 75 mg de Cr₂O₃ e adição de 75 e 100 µL de H₂O₂ 30,0% (v/v) nos processos Cr₂O₃/H₂O₂ e Cr₂O₃/H₂O₂/UV, respectivamente. Os resultados foram comparados com as cinéticas de descoloração e são mostrados no Gráfico 10.

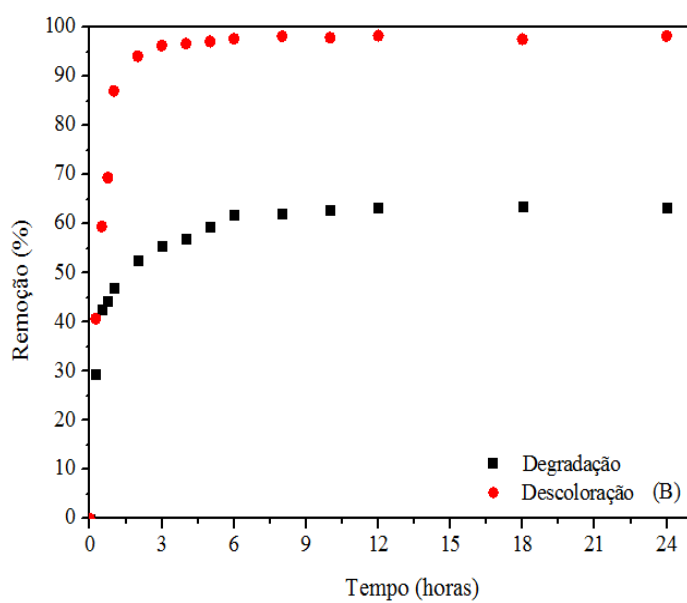
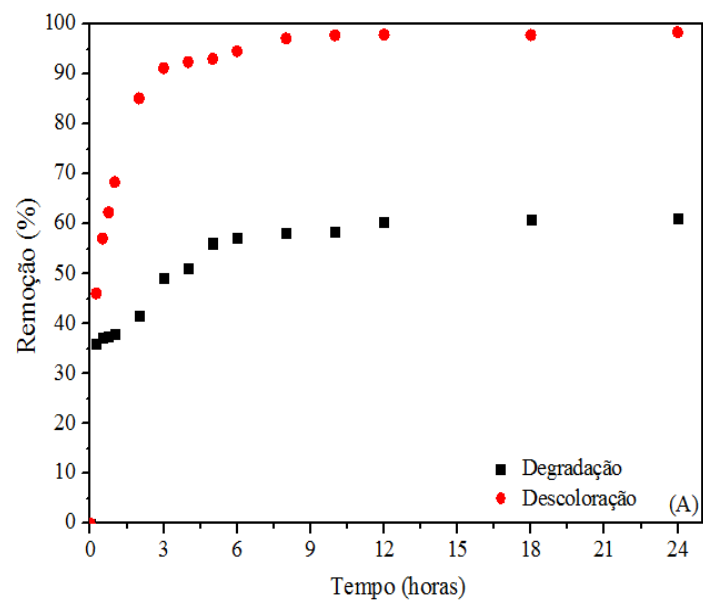


Gráfico 10 Cinéticas de degradação e descoloração do corante azul de metileno nos processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (A) e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B)

Os dados do Gráfico 10 demonstraram que os processos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentaram mineralização de 55% e 65%, respectivamente, do corante AM 500 mg L^{-1} , em 12 horas, enquanto, no mesmo período, houve 97% de remoção de cor. O resultado foi satisfatório, quando comparado com outros tipos de catalisadores utilizados em outros trabalhos (Tabela 4).

Tabela 4 Resultados da degradação de azul de metileno relatados na literatura

Catalisador	Degradação (%)	Tempo de equilíbrio (min)	Concentração de AM (mg L^{-1})	Referências
$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/$ Na_2SO_4	20	25	100	Reddy e colaboradores (2013)
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	60	15	160	Mohamed e Al-Esaimei (2006)

Pelos dados da Tabela 4, observa-se que os dois processos apresentaram menor tempo de equilíbrio na degradação do AM, se comparados com este trabalho. Entretanto, as concentrações de AM foram de 100 e 160 mg L^{-1} , inferiores à concentração empregada, que foi de 500 mg L^{-1} .

Dessa forma, pode-se inferir que o Cr_2O_3 apresentou elevada eficiência catalítica também para soluções mais concentradas de AM, tornando-o um promissor catalisador para aplicação em POAs. Além disso, Reddy e colaboradores (2013) utilizaram um reator de plasma não térmico com descarga de barreira dielétrica para degradar o corante AM e Mohamed e Al-Esaimei

(2006) sintetizaram V_2O_5 suportado em TiO_2 . Essas condições aumentam os custos dos processos, limitando a utilização em escala industrial, enquanto o Cr_2O_3 foi obtido por meio do tratamento de efluentes e foram utilizados reagentes que possibilitaram subprodutos de baixa toxicidade para o meio ambiente.

4.4.2.2 Influência da ausência de H_2O_2 e de Cr_2O_3

Foi comparada, ainda, a influência dos processos realizados sem adição de H_2O_2 , na ausência e na presença de radiação UV (Cr_2O_3 e Cr_2O_3/UV) e sem contato com o catalisador, na ausência e na presença de radiação UV (H_2O_2 e H_2O_2/UV), na degradação do corante AM.

Nos processos Cr_2O_3 e Cr_2O_3/UV foi utilizada massa de 75 mg de Cr_2O_3 e, nos processos H_2O_2 e H_2O_2/UV , foram adicionados 75 e 100 μL de H_2O_2 30,0% (v/v), respectivamente. Os resultados dos processos são mostrados no Gráfico 11, para solução de AM 500 mg L^{-1} , em pH 3.

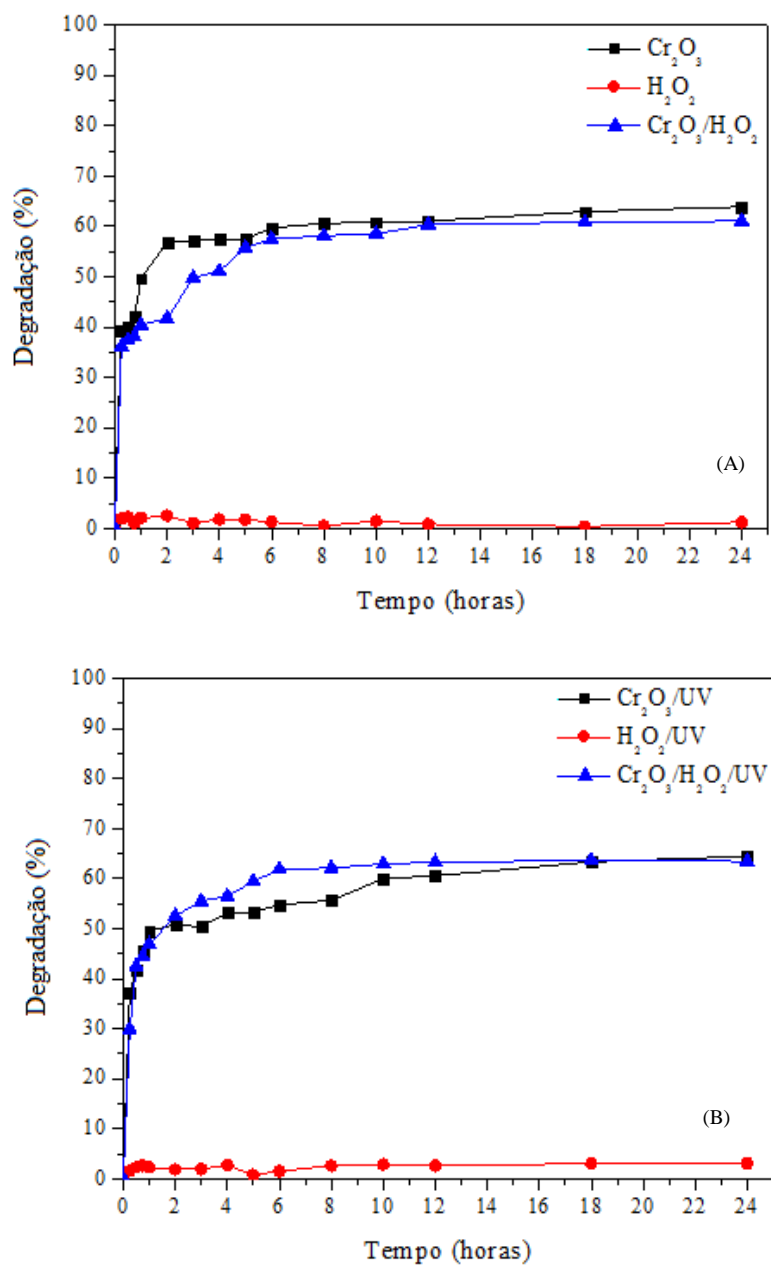


Gráfico 11 Comparação dos processos Cr₂O₃, H₂O₂ e Cr₂O₃/H₂O₂ (A) e Cr₂O₃/UV, H₂O₂/UV e Cr₂O₃/H₂O₂/UV (B) na degradação do corante azul de metileno

Por meio da análise do Gráfico 11, é possível observar que as reações de degradação do corante AM são dependentes apenas do contato com o Cr_2O_3 , ou seja, os processos de degradação do corante conduzidos sem a adição de H_2O_2 apresentaram porcentagens de degradação semelhantes às dos processos em que houve adição de H_2O_2 , cerca de 60% e 65%, para os processos na ausência e na presença de radiação UV, respectivamente.

Isso pode ser atribuído à elevada capacidade do Cr_2O_3 em produzir os radicais HO^\bullet a partir da H_2O , e a adição de H_2O_2 não aumenta significativamente a geração de HO^\bullet , a ponto de ocasionar aumento na taxa de degradação ou diminuição do tempo de equilíbrio. Estes resultados mostram que o Cr_2O_3 apresenta elevada eficiência catalítica para reações de degradação conduzidas sem adição de H_2O_2 e na ausência de radiação UV, o que permite diminuir os gastos com adição de reagente e com a manutenção de uma fonte artificial de radiação UV.

4.5 Modelos cinéticos

Os resultados das cinéticas de descoloração e degradação do corante AM foram ajustados aos modelos cinéticos de zero, primeira e segunda ordem, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 Ajuste dos resultados obtidos a 25 °C aos modelos cinéticos

Modelo cinético	Descoloração		Degradação	
	Cr ₂ O ₃ /H ₂ O ₂	Cr ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Cr ₂ O ₃ /H ₂ O ₂	Cr ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
Ordem zero				
r	0,5454	0,4467	0,5678	0,5460
C ₀ (mg L ⁻¹)	179,4	154,7	187,8	174,1
k ₀ (min ⁻¹)	0,1922	0,1702	7,517x10 ⁻²	7,182x10 ⁻²
Primeira ordem				
r	0,9740	0,9950	0,7215	0,6585
C ₀ (mg L ⁻¹)	451,9	492,2	198,1	186,1
k ₁ (min ⁻¹)	2,040x10 ⁻²	2,970x10 ⁻²	7,000x10 ⁻⁴	8,000x10 ⁻⁴
Segunda ordem				
r	0,9960	0,9895	0,7833	0,7374
C ₀ (mg L ⁻¹)	493,9	509,0	211,1	204,0
k ₂ (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	8,897x10 ⁻⁵	1,000x10 ⁻⁴	5,816x10 ⁻⁶	7,840x10 ⁻⁶

Pelos resultados da Tabela 5 é possível observar que a maioria dos processos ajustou-se ao modelo de segunda ordem, exceto a descoloração realizada pelo processo Cr₂O₃/H₂O₂/UV, que seguiu o modelo de primeira ordem, embora o valor do coeficiente de correlação (r) estivesse próximo ao valor do modelo de segunda ordem.

Com esses resultados, pode-se inferir que a velocidade de descoloração no processo Cr₂O₃/H₂O₂/UV é diretamente proporcional à concentração inicial do corante AM, enquanto, para os demais, a velocidade da reação é dependente do quadrado da concentração.

4.6 Testes de reutilização do catalisador

4.6.1 Influência do pH no tratamento do catalisador

No Gráfico 12 mostram-se os resultados do tratamento do Cr_2O_3 , realizado em diferentes condições de pH, na descoloração do corante AM, conforme relatado no item 3.7.1.

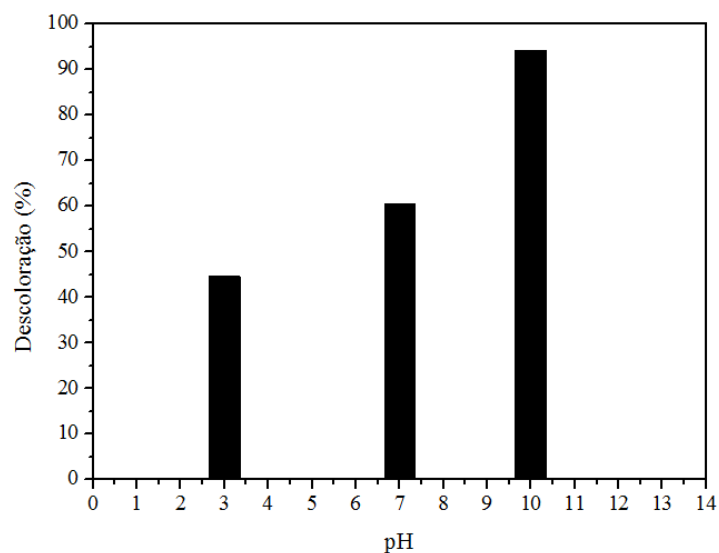


Gráfico 12 Efeito do pH no tratamento de reutilização do Cr_2O_3

Por meio da análise do Gráfico 12, foi observado aumento da descoloração do corante AM, quando o Cr_2O_3 foi tratado em solução de pH mais elevado. Este resultado pode ser atribuído à adsorção de moléculas de AM na superfície do catalisador, uma vez que, no processo catalítico, empregou-se a solução de corante em pH 3. Dessa forma, o tratamento em pH 10 favoreceu a

remoção de possíveis moléculas adsorvidas, liberando os sítios ativos para outros ciclos catalíticos.

4.6.2 Influência da concentração de corante nos ciclos de reuso

Os testes de reutilização do catalisador foram realizados à temperatura ambiente, por 24 horas, nas condições de volume de H_2O_2 , massa de Cr_2O_3 e pH otimizados anteriormente, e a separação do catalisador foi realizada por filtração a vácuo.

Foram avaliadas diferentes concentrações da solução de AM, a fim de verificar a aplicabilidade do catalisador. No Gráfico 13 mostram-se os ciclos de reutilização do Cr_2O_3 , em diferentes concentrações do corante AM.

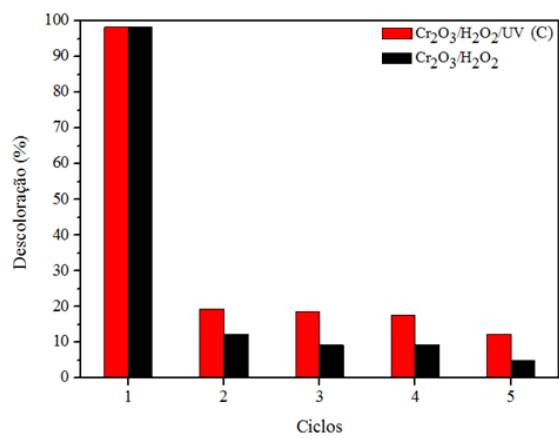
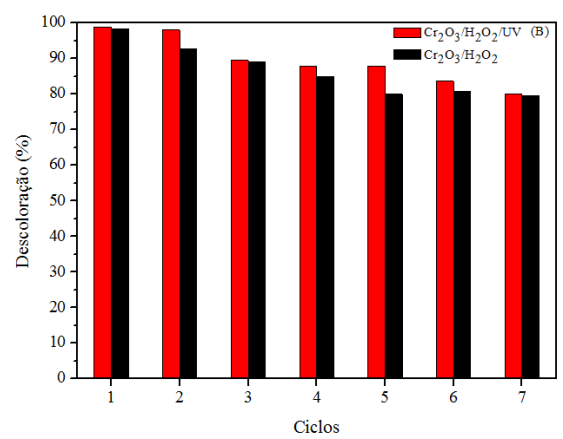
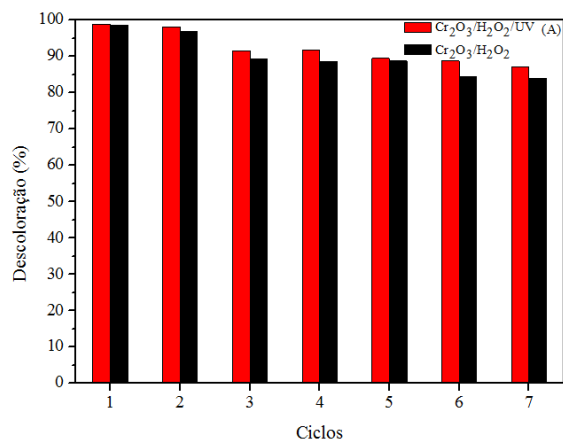


Gráfico 13 Ciclos de reuso do Cr_2O_3 na descoloração de azul de metileno nas concentrações de 50 (A), 100 (B) e 500 mg L^{-1} (C)

Os resultados mostrados no Gráfico 13 mostram que a eficiência catalítica ficou acima de 80% de descoloração para ambos os processos estudados. Foi possível reutilizar o material por, pelo menos, 7 ciclos, em soluções com concentração de AM de 50 e 100 mg L^{-1} .

Foi observado que em cada ciclo de reuso houve pouca perda de massa do catalisador, visto que a concentração remanescente de Cr_{total} em cada ciclo, determinada por FAAS, ficou abaixo do limite de quantificação, ou seja, menor que 0,10 mg L^{-1} .

Esses resultados foram satisfatórios, pois a regeneração do catalisador com elevada atividade catalítica é uma condição extremamente importante quando a aplicação desse tipo de material é estimulada para aplicação em larga escala.

Entretanto, na concentração de 500 mg L^{-1} , foi observada redução da eficiência catalítica após o segundo ciclo. Esses resultados podem ser explicados pela maior competição pelos sítios ativos na superfície do material, devido ao aumento da concentração de corante.

Outro fator para a diminuição da atividade catalítica é o tratamento ultrassônico em meio básico, que pode não ter sido eficiente para elevadas concentrações de corante. Assim, estudos com outras metodologias de tratamento para essas condições devem ser desenvolvidos.

5 CONCLUSÕES

Os resultados do tratamento de 20,0 L do resíduo de sulfocrômica mostraram-se satisfatórios quanto às concentrações de cromo descartadas, uma vez que ficaram abaixo do limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011, o que permite inferir que a metodologia de redução do Cr(VI) e a precipitação de Cr(OH)₃ recuperaram a maior quantidade possível desse elemento, obtendo 152,6 g desse composto.

O processo de síntese do Cr₂O₃ a partir da calcinação a 800 °C, por 3 horas, do Cr(OH)₃ recuperado foi eficiente e as caracterizações mostraram baixos teores de impurezas.

Além disso, o Cr₂O₃ apresentou eficiência catalítica de 97% e 60% na descoloração e na degradação da solução de 500 mg L⁻¹ do corante AM, respectivamente, no tempo de 12 horas.

Não foram observadas diferenças significativas nos processos Cr₂O₃/H₂O₂ e Cr₂O₃/H₂O₂/UV de descoloração e degradação. Esse resultado permite inferir que, utilizando-se uma lâmpada de 20 W como fonte de radiação UV, não foi verificado aumento na eficiência catalítica, apenas uma diminuição no tempo de equilíbrio. Assim também, a adição de H₂O₂ não aumenta significativamente o processo de degradação do corante AM, ou seja, a eficiência na degradação está relacionada com a quantidade de Cr₂O₃ em contato com a solução de corante. Este fato permite minimizar os custos no processo de tratamento de corante via POAs, por diminuir os gastos com a adição de reagentes e com a utilização de uma fonte artificial de radiação UV.

A utilização do Cr₂O₃ como catalisador heterogêneo em POAs mostrou-se promissora com os resultados dos testes de reutilização, no qual foi possível obter

eficiência catalítica de 80%, em 7 ciclos de uso, na descoloração do corante AM, nas concentrações de 50 e 100 mg L⁻¹.

Com esses resultados, conclui-se que os processos de tratamento, recuperação e aplicação dos compostos de cromo foram eficazes na minimização dos impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado do resíduo de sulfocrômica, agregando valor na reutilização desses compostos no tratamento de outros tipos de resíduos, contribuindo para diminuir os custos com a aquisição de novos reagentes.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Avaliar outras metodologias de tratamento para reutilização do catalisador em elevadas concentrações de corante.

Tornar o processo de síntese do Cr₂O₃ a partir do resíduo de sulfocrômica uma rotina no LGRQ para o tratamento de resíduos orgânicos via POAs.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, R.; TAHA, S. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigatus*. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 195-196, p. 69-76, July 2012.

ABREU, M. A.; TOFFOLI, S. M. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. **Ceramics International**, Faenza, v. 35, n. 6, p. 2225-2234, Aug. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil**: 2012. Brasília: ANA, 2012.

AGHAIE-KHAFRI, M.; LAFDANI, M. H. K. A novel method to synthesize Cr_2O_3 nanopowders using EDTA as a chelating agent. **Powder Technology**, Lausanne, v. 222, p. 152-159, May 2012.

ANANDAN, K.; RAJENDRAN, V. Studies on structural, morphological, magnetic and optical properties of chromium sesquioxide (Cr_2O_3) nanoparticles: synthesized via facile solvothermal process by different solvents. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Amsterdam, v. 19, n. 1, p. 136-144, Mar. 2014.

ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 54, n. 3, p. 155-163, Dec. 2004.

ANSARI, R.; MOSAYEBZADEH, Z. Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole. **Journal of the Iranian Chemical Society**, Irã, v. 7, n. 2, p. 339-350, June 2010.

AUERBACH, S. S. et al. Toxicity and carcinogenicity studies of methylene blue trihydrate in F344N rats and B6C3F1 mice. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 48, n. 1, p. 169-177, Jan. 2010.

AUGUGLIARO, V. et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, Amsterdam, v. 7, n. 4, p. 127-144, Dec. 2006.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 237, p. 352-361, Feb. 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 1, p. 557-572, Mar. 2013.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARAN, W.; ADAMEK, E.; MAKOWSKI, A. The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 145, n. 2, p. 242-248, Dec. 2008.

BARROS, A. R. et al. Biohydrogen production in anaerobic fluidized bed reactors: effect of support material and hydraulic retention time. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 35, n. 8, p. 3379-3388, Apr. 2010.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Advanced oxidation process based on the Cr(III)/Cr(VI) redox cycle. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 45, n. 21, p. 9332-9338, Nov. 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 92, 16 maio 2011. p. 89.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiânia, v. 3, n. 1, p. 37-47, 2012.

BURNS, V. M.; BURNS, R. G. Mineralogy of chromium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 39, n. 6-7, p. 903-910, 1975.

CHUNG, S. G. et al. Modified composites based on mesostructured iron oxyhydroxide and synthetic minerals: a potential material for the treatment of various toxic heavy metals and its toxicity. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 267, p. 161-168, Feb. 2014.

COLMENARES, J. C. et al. Unprecedented photocatalytic activity of carbonized leather skin residues containing chromium oxide phases. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 150-151, p. 432-437, May 2014.

CRUZ-ESPINOZA, A. et al. Synthesis of microporous eskolaite from Cr(VI) using activated carbon as a reductant and template. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 374, p. 321-324, May 2012.

EGERTON, T. A.; PURNAMA, H. Does hydrogen peroxide really accelerate TiO₂ UV-C photocatalyzed decolouration of azo-dyes such as Reactive Orange 16. **Dyes and Pigments**, London, v. 101, p. 280-285, Mar. 2014.

ELSHARBINY, A. S. Adsorption kinetics and mechanism of acid dye onto montmorillonite from aqueous solutions: Stopped-flow measurements. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 83-84, p. 56-62, Oct. 2013.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abr. 2014.

GENG, M.; THAGARD, S. M. The effects of externally applied pressure on the ultrasonic degradation of Rhodamine B. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 20, n. 1, p. 618-625, Jan. 2013.

GIBOT, P.; VIDAL, L. Original synthesis of chromium (III) oxide nanoparticles. **Journal of the European Ceramic Society**, Paris, v. 30, n. 4, p. 911-915, Mar. 2010.

GONZALEZ, M. H. et al. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, n. 2-3, p. 252-256, Nov. 2008.

GROVER, I. S.; SINGH, S.; PAL, B. The preparation, surface structure, zeta potential, surface charge density and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures of different shapes. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 280, p. 366-372, Sept. 2013.

GUIMARAES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAUJO, R. N. de. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, London, v. 110, p. 33-39, Nov. 2012.

GUPTA, V. K.; SUHAS, S. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, June 2009.

HARRAZ, F. A. et al. Magnetic nanocomposite based on titania-silica/cobalt ferrite for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Ceramics International**, Faenza, v. 40, n. 1, p. 375-384, Jan. 2014.

HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 49, n. 1, p. 31-44, Sept. 2013.

KADIROVA, Z. C. et al. Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 284, p. 72-79, Nov. 2013.

KARAK, T.; BHAGAT, R. M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: a review. **Food Research International**, Barking, v. 43, n. 9, p. 2234-2252, Nov. 2010.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenoethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: the state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, Oxford, v. 99, p. 1-18, Mar. 2014.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent: a review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 128, p. 949-963, Oct. 2013.

LI, F. et al. Comparing anti-hyperglycemic activity and acute oral toxicity of three different trivalent chromium complexes in mice. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 50, n. 5, p. 1623-1631, May 2012.

LI, J. et al. Removal of trivalent chromium in the complex state of trivalent chromium passivation wastewater. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 236, p. 59-65, Jan. 2014.

LIANG, S. T. et al. Colour performance investigation of a Cr₂O₃ green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH. **Ceramics International**, Faenza, v. 40, n. 3, p. 4367-4373, Apr. 2014.

LUAN, J. et al. Translocation and toxicity assessment of heavy metals from circulated fluidized-bed combustion of oil shale in Huadian, China. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 2-3, p. 1109-1114, July 2009.

MADAENI, S. S.; JAMALI, Z.; ISLAMI, N. Highly efficient and selective transport of methylene blue through a bulk liquid membrane containing Cyanex

301 as carrier. **Separation and Purification Technology**, New York, v. 81, n. 2, p. 116-123, Sept. 2011.

MAGALHÃES, F. et al. Cr-containing magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: the role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 332, n. 1, p. 115-123, Nov. 2007.

MASTROLONARDO, G. et al. Effects of fire on soil organic matter quality along an altitudinal sequence on Mt. Etna, Sicily. **Catena**, Amsterdam, v. 110, p. 133-145, Nov. 2013.

MOHAMED, A. A. et al. A novel kinetic determination of dissolved chromium species in natural and industrial waste water. **Talanta**, London, v. 70, n. 2, p. 460-467, Sept. 2006.

MOHAMED, M. M.; AHMED, S. A.; KHAIROU, K. S. Unprecedented high photocatalytic activity of nanocrystalline $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$ hetero-junction towards dye degradation: Effect of template and synthesis conditions. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 150-151, p. 63-73, May 2014.

MOHAMED, M. M.; AL-ESAIMI, M. M. Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO_2 and sulfated TiO_2 (rutile) catalysts: Degradation of methylene blue dye. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, Amsterdam, v. 255, n. 1-2, p. 53-61, Aug. 2006.

MUNEER, T.; MAUBLEU, S.; ASIF, A. Prospects of solar water heating for textile industry in Pakistan. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 10, n. 1, p. 1-23, Feb. 2006.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO_2 photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, Amsterdam, v. 13, n. 3, p. 169-189, Sept. 2012.

NICOLAI, S. H. D. et al. Electrochemical and spectroelectrochemical (SERS) studies of the reduction of methylene blue on a silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 527, n. 1-2, p. 103-111, May 2002.

NOUBACTEP, C. Characterizing the discoloration of methylene blue in $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}$ systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 1, p. 79-87, July 2009.

OZ, M.; LORKE, D. E.; PETROIANU, G. A. Methylene blue and alzheimer's disease. **Biochemical Pharmacology**, New York, v. 78, n. 8, p. 927-932, Oct. 2009.

PANIC, V. V.; VELICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: kinetics, equilibrium study and image analysis. **Separation and Purification Technology**, New York, v. 122, p. 384-394, Feb. 2014.

PARK, H. et al. Surface modification of TiO_2 photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, Amsterdam, v. 15, n. 1, p. 1-20, June 2013.

PEI, Z. et al. Controlled synthesis of large-sized Cr_2O_3 via hydrothermal reduction. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 93, p. 377-379, Feb. 2013.

PEI, Z. et al. Hydrothermal synthesis of large sized sphere - Like polyhedrons of Cr_2O_3 under the assistance of surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). **Materials Letters**, Amsterdam, v. 116, p. 215-218, Feb. 2014.

PERSIN, F.; MOLENAT, J. Recycling sulphochromic solutions after a surface treatment. **Russian Journal of Electrochemistry**, New York, v. 38, n. 8, p. 930-932, 2002.

PETERSON, R. L. et al. Isolation of a novel chromium(III) binding protein from bovine liver tissue after chromium(VI) exposure. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 102, n. 4, p. 833-841, Apr. 2008.

PETZER, A.; HARVEY, B. H.; PETZER, J. P. The interactions of azure B, a metabolite of methylene blue, with acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase. **Toxicology and Applied Pharmacology**, New York, v. 274, n. 3, p. 488-493, Feb. 2014.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 64, p. 24-35, Feb. 2014.

RAHMANI, E.; AHMADPOUR, A.; ZEBARJAD, M. Tribological properties of multilayer nanostructure TiO₂ thin film doped by SiO₂. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Dordrecht, v. 63, n. 1, p. 65-71, July 2012.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, Amsterdam, v. 276, n. 1-3, p. 13-27, Aug. 2011.

REDDY, P. M. K. et al. Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 217, p. 41-47, Feb. 2013.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, Amsterdam, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, Oct. 2011.

SAPAWA, N. et al. Isomorphous substitution of Zr in the framework of aluminosilicate HY by an electrochemical method: evaluation by methylene blue decolorization. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 125, p. 311-323, Aug. 2012.

SENAPATI, K. K. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in water using CoFe₂O₄-Cr₂O₃-SiO₂ fluorescent magnetic nanocomposite. **Journal of**

Molecular Catalysis a-Chemical, Amsterdam, v. 346, n. 1-2, p. 111-116, July 2011.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILLANPÄÄ, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W.-H. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). **Chemosphere**, Oxford, v. 83, n. 11, p. 1443-1460, June 2011.

SOLIS-CASADOS, D. et al. Malachite green degradation in simulated wastewater using Ni-x:TiO₂ thin films. **Fuel**, London, v. 110, p. 17-22, Aug. 2013.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, Amsterdam, v. 269, n. 1-3, p. 1-16, Mar. 2011.

SUWALSKY, M. et al. Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 102, n. 4, p. 842-849, Apr. 2008.

TAPIA, J. et al. Study of the content of cadmium, chromium and lead in bivalve molluscs of the Pacific Ocean (Maule Region, Chile). **Food Chemistry**, London, v. 121, n. 3, p. 666-671, Aug. 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2004.

TYAGI, V. K.; LO, S.-L. Sludge: a waste or renewable source for energy and resources recovery. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 25, p. 708-728, Sept. 2013.

VAIOPOULOU, E.; GIKAS, P. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: a review. **Water Research**, New York, v. 46, n. 3, p. 549-570, Mar. 2012.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, London, v. 93, n. 1, p. 154-168, Jan. 2012.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

YANG, J. et al. Comprehensive risk assessment of heavy metals in lake sediment from public parks in Shanghai. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 102, p. 129-135, Apr. 2014.

YIN, X. et al. Animal excrement: a potential biomonitor of heavy metal contamination in the marine environment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 399, n. 1-3, p. 179-185, July 2008.

YU, S.; OGUCHI, C. T. Is sheer thenardite attack impotent compared with cyclic conversion of thenardite-mirabilite mechanism in laboratory simulation tests. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 152, n. 1, p. 148-154, Jan. 2013.

YUSIM, Y. et al. Blue dyes, blue people: the systemic effects of blue dyes when administered via different routes. **Journal of Clinical Anesthesia**, Stoneham, v. 19, n. 4, p. 315-321, June 2007.

ZHANG, H. L. et al. Preparation and color performance control of Cr₂O₃ green pigment through thermal decomposition of chromium hydroxide precursor. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 117, p. 244-247, Feb. 2014.