

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS
NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES DE CURTUME**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rubia Gomes Flores

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS NA DEGRADAÇÃO DE
EFLUENTES DE CURTUME**

por

Rubia Gomes Flores

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Civil.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ernando da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS NA DEGRADAÇÃO DE
EFLUENTES DE CURTUME**

elaborada por
Rubia Gomes Flores

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Civil

COMISSÃO EXAMINADORA:

Carlos Ernando da Silva, Dr.
(Presidente/Orientador)

Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr^a. (UFSC)

Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 31 de janeiro de 2008.

Dedico os méritos dessa conquista aos meus pais, Ruben e Rosália Flores, meus exemplos de vida, os quais me educaram com muito amor, sempre me incentivando a estudar, muitas vezes renunciando de seus planos em favor dos meus.

A minha irmã Rosiele Flores.

AGRADECIMENTOS

A meus pais e minha irmãzinha Rosiele, por todo amor e incentivo para que eu prosseguisse na realização dos meus sonhos.

Ao Professor Carlos Ernando pela orientação, confiança e oportunidade.

A Professora Regina Moreira pela dedicação e valiosa orientação durante o mestrado sanduíche na UFSC.

Ao meu namorado e amigo Juliano, pela paciência e companheirismo.

A minha avó que nos deixou durante o ano passado, mas que com certeza ficaria muito orgulhosa desta conquista.

Aos professores, colegas e amigos do HDS/UFSC, especialmente ao Rafinha, Claudia, Raquel, Juarez, Felipe, Fabrício, Lorenza e a Nádia pela amizade e ajuda.

Aos colegas do LEMA/UFSC, por me receberem e tornarem o desafio do mestrado sanduíche mais fácil. Principalmente pela amizade e ajuda: Rodrigo, Aziza, Tirzhá, Luciano, Elaine, Silvia, Ademir, Anderson, Thiago, Zé, Rênio, Raquel, Luana, Guilherme e Suélen. Especialmente a Ticiane, Glória, Niege e a Gean pelos conselhos e consultorias.

A Juçara pela ajuda durante a realização dos experimentos na UFSC.

Aos recentes amigos: Tati, Fernanda Paradela, Dani, Marcus, Dessa, Nani e Carol, obrigada por me ajudarem a enfrentar esta fase. Especialmente a Camila pela parceria e ajuda.

A CAPES pelo apoio financeiro do PROCAD.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram com a minha conquista e que acreditaram que eu seria capaz, o meu muito obrigada!

A Deus, pela “força”, principalmente em momentos difíceis e nas horas de decisões.

“Senhor, concedei-me capacidade
de aceitar as coisas que não posso mudar,
coragem para transformar aquilo que posso
e sabedoria para saber a diferença entre ambas.”

R. Niebuhr

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
Universidade Federal de Santa Maria

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES DE CURTUME

AUTORA: RUBIA GOMES FLORES

ORIENTADOR: CARLOS ERNANDO DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 31 de janeiro de 2008.

Este estudo investigou a aplicação de processos oxidativos avançados, homogêneos e heterogêneos, na degradação de efluentes líquidos industriais de couro sintético e real. O efluente sintético é uma solução aquosa do corante de couros Acid Orange G. O efluente real é oriundo da indústria de processamento de couro, coletado após o decantador secundário do tratamento por lodos ativados. Os experimentos foram realizados em reator fotocatalítico descontínuo em escala de laboratório. O sólido utilizado como catalisador heterogêneo é um composto comercial denominado Birm®, constituído principalmente de sílica cristalina, silicato de alumínio e dióxido de manganês. A adsorção do efluente sintético sobre o Birm® ajustou-se aos modelos de Langmuir e de Freundlich e, o sólido apresentou baixa capacidade adsorptiva. As cinéticas de degradação dos efluentes pelos processos fotoquímicos homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e heterogêneo ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Birm}^\circledast$) foram avaliadas em diferentes valores de pH, concentração de H_2O_2 e de catalisador. Os resultados estabeleceram o modelo cinético de pseudoprimeira ordem para a degradação do efluente sintético. O Birm® apresentou atividade catalítica apenas para o efluente de curtume, apesar de a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio ter ocorrido em ambos efluentes. Supõe-se que essa atividade foi potencializada pela diversidade de compostos orgânicos presentes no efluente de curtume. A degradação deste efluente também foi comprovada pelo aumento das concentrações de sulfato e nitrato.

PALAVRAS-CHAVE: Processos Oxidativos Avançados, Efluente de curtume, MnO_2 Cinética, Fotocatálise Heterogênea, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

ABSTRACT

This study investigated the application of advanced oxidative processes for the homogeneous and heterogeneous degradation of a tanning effluent. The catalytic activity of a solid oxide containing manganese was evaluated in the heterogeneous systems. The experiments were performed in a photocatalytic batch reactor in laboratory scale. The solid used was the commercial product Birm®, consisting mainly of crystalline silica, silicate, aluminum and manganese dioxide. The adsorption results using Birm® in synthetic sewage adjusted to the models of Langmuir and Freundlich and established that the adsorption capacity of the Birm® is low. The synthetic and real tannery effluents were assessed by the degradation kinetics of photochemical homogeneous ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) processes and heterogeneous ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Birm}^\circledast$) at different pH, concentration of H_2O_2 and catalyst. The degradation kinetics of the ES followed in law and kinetics order of pseudofirst showing that the Birm® presented no catalytic activity in appreciable color degradation of the synthetic effluent. But when the solid was evaluated for the degradation of the real tannery effluent, it proved to be active, with kinetics of degradation occurring more efficiently than the homogeneous system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) one. In both effluents there was a catalytic decomposition of hydrogen peroxide. However, the decomposition in ES resulted in inactive products for the catalytic oxidation or free radicals, which possibly were disabled in difusional ways and didn't react with the effluent. The increasing of the concentration of nitrate and sulfate also demonstrated a good the treatment of tanning effluent.

KEYWORDS: Advanced oxidative processes, the tannery effluent, MnO_2 kinetics, Heterogeneous photocatalytic, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 – Etapas do processamento fabril. Fonte: Pacheco (2005).	18
Figura 3-2 – Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor. Fonte: Teixeira e Jardim (2004).	30
Figura 3-3 – Níveis energéticos dos materiais. Fonte: Teixeira e Jardim (2004).	30
Figura 4-1 – Fórmula estrutural do corante Acid Orange 10. Fonte: Hobold (2007).	38
Figura 4-2 – Reator fotocatalítico descontínuo acoplado ao banho termostaticado.	41
Figura 5-1 – Imagem do catalisador obtida em microscópio eletrônico de varredura (ampliação (a) 25 x, (b) 500 x, (c) 2000 x e (d) 4000 x).	45
Figura 5-2 – Espectrometria de energia dispersiva de Raios – X (EDS) do Birm®.	46
Figura 5-3 – Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K sobre Birm®.	47
Figura 5-4 – Determinação do ponto de carga zero (pH _{pzc}) do Birm®.	48
Figura 5-5 – Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante Acid Orange 10 sobre Birm®, à 25°C. Condições experimentais: pH ₀ = 3; [Birm®] ₀ = 2 g/L, à 25°C.	50
Figura 5-6 – Cinética de peroxidação e fotodegradação do efluente sintético na presença e ausência do Birm®. Condições experimentais: pH ₀ = 3; [corante] ₀ = 200 mg/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 621,43 mg/L e [Birm®] ₀ = 2 g/L.	51
Figura 5-7 – Cinética de fotodegradação heterogênea do efluente sintético para diferentes concentrações de Birm®. Condições experimentais: [corante] ₀ = 200 mg/L; [pH] ₀ = 3; [H ₂ O ₂] ₀ = 5,76 g/L e [Birm®] ₀ = 0,5; 2 ou 6 g/L.	53
Figura 5-8 – Cinética de fotodegradação heterogênea do ES para diferentes concentrações de H ₂ O ₂ . Condições experimentais: [Birm®] ₀ = 2 g/L; pH ₀ = 3; [corante] ₀ = 200 mg/L e [H ₂ O ₂] ₀ = 124,3 mg/L, 621,43 mg/L ou 5,76 g/L.	54
Figura 5-9 – Cinética de fotodegradação heterogênea do ES para diferentes pH's. Condições experimentais: [Birm®] ₀ = 2 g/L; [corante] ₀ = 200 mg/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 621,43 mg/L em pH ₀ = 3 e 7.	55
Figura 5-10 – Cinética de fotoperoxidação homogênea e heterogênea do efluente sintético. Condições experimentais: pH ₀ = 3; [corante] ₀ = 200 mg/L; [Birm®] ₀ = 2g/L e [H ₂ O ₂] ₀ = 621,43 mg/L.	57
Figura 5-11 – Cinética homogênea e heterogênea (com diferentes sólidos contendo MnO ₂) de descolorização do efluente sintético. Condições experimentais: pH ₀ = 3; [corante] ₀ = 200 mg/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 621,43 mg/L; [Birm®] ₀ ou [MnO ₂] = 2g/L.	58
Figura 5-12 – Cinética de degradação do H ₂ O ₂ pela presença dos processos: UV/H ₂ O ₂ ; UV/H ₂ O ₂ /Birm® e UV/H ₂ O ₂ /MnO ₂ . Condições experimentais: pH ₀ = 3; [H ₂ O ₂] ₀ = 621,43 mg/L, [Birm®] ₀ = 2 g/L e [MnO ₂] ₀ = 2 g/L.	59
Figura 5-13 – Cinética de fotoperoxidação homogênea (UV/H ₂ O ₂) e heterogênea (UV/H ₂ O ₂ /MnO ₂) de descolorização do efluente sintético. Condições experimentais: pH ₀ = 3; [corante] ₀ = 200 mg/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 621,43 mg/L; [MnO ₂] = 0,5 g/L.	60
Figura 5-14 – Mudanças espectrais da condição ótima (UV/H ₂ O ₂) de degradação do efluente sintético. Condições experimentais: [corante] ₀ = 200 mg/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 641,23 mg/L e pH ₀ = 3.	61

Figura 5-15 – Cinética de degradação do efluente de curtume na presença do Birm® para diferentes parâmetros operacionais. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3$ e $[\text{Birm}^\circ]_0 = 12 \text{ g/L}$	62
Figura 5-16 – Cinética heterogênea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Birm}^\circ$) de degradação do efluente de curtume para diferentes parâmetros operacionais analisados. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3$; $[\text{Birm}^\circ]_0 = 12 \text{ g/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1163,3 \text{ mg/L}$ e relação $\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:4$	63
Figura 5-17 – Cinética de decomposição do UV_{280} para o processo heterogêneo de degradação do EC em pH 3 e 5. Condições experimentais: $[\text{Birm}^\circ]_0 = 12 \text{ g/L}$; $\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:8$ e $\text{pH} = 3$ ou 5.	64
Figura 5-18 – Cinética da UV_{280} do processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Birm}^\circ$ de degradação do EC para diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições experimentais: $\text{pH} = 3$; $[\text{Birm}^\circ]_0 = 12 \text{ g/L}$ e $\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:4$; 1:5 e 1:8.	65
Figura 5-19 – Cinética de decomposição do H_2O_2 do processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Birm}^\circ$ de degradação do EC para diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições experimentais: $\text{pH} = 3$; $[\text{Birm}^\circ]_0 = 12 \text{ g/L}$ e $\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:4$; 1:5 e 1:8.....	66
Figura 5-20 – Cinética do UV_{280} para os processos homogêneo e heterogêneo de degradação do EC para pH's 7 e 9. Condições experimentais: $[\text{Birm}^\circ]_0 = 12 \text{ g/L}$; $\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ e $\text{pH} = 7$ ou 9.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Especificação de alguns tipos de corantes segundo as classes químicas.	19
Tabela 3-2 – Classificação segundo a utilização por substrato	19
Tabela 3-3 – Caracterização do efluente da indústria de couro.....	22
Tabela 3-4 – Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.....	25
Tabela 3-5 – Constantes de geração de HO• para as reações com diferentes compostos orgânicos em água.	26
Tabela 3-6 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.	26
Tabela 4-1 – Caracterização do efluente de curtume (EC).....	39
Tabela 4-2 – Propriedades e características comerciais do Birm® (Clack Corporation).....	40
Tabela 4-3 – Propriedades e características comerciais do MnO ₂	40
Tabela 5-1 – Composição química elementar do catalisador	46
Tabela 5-2 – Parâmetros de caracterização do Birm®.	47
Tabela 5-3 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção do corante Acid Orange 10 sobre o Birm®, à 25°C.	49
Tabela 5-4 – Coeficientes cinéticos de fotodegradação do ES para diferentes concentrações de Birm®. Condições experimentais: [corante] _o = 200 mg/L; [pH] _o = 3; [H ₂ O ₂] _o = 5,76 g/L e [Birm®] _o = 0,5; 2 ou 6 g/L.	52
Tabela 5-5 – Coeficientes cinéticos de fotodegradação heterogênea do ES para diferentes concentrações de H ₂ O ₂ . Condições experimentais: [Birm®] _o = 2 g/L; [corante] _o = 200 mg/L; pH _o = 3; e [H ₂ O ₂] _o = 124,3, 621,43 ou 57600 mg/L.....	54
Tabela 5-6 – Coeficientes cinéticos de fotoperoxidação homogênea e heterogênea de descolorização do efluente sintético.	56
Tabela 5-7 – Coeficientes cinéticos das reações homogênea e heterogêneas para as condições ótimas de fotodegradação do efluente sintético. Condições experimentais pH _o = 3; [corante] _o = 200 mg/L; [H ₂ O ₂] = 621,43 mg/L; [Birm®] _o = 2 g/L e [MnO ₂] _o = 0,5 g/L.	60
Tabela 5-8 – Resultados da degradação do EC submetido aos processos homogêneos e heterogêneos variando-se pH e concentração de peróxido, para os diferentes parâmetros analíticos estudados. [Birm®] = 12 g/L.	68

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	Indústria de curtume.....	16
3.1.1	Processamento do couro.....	16
3.1.2	Utilização de corantes no processamento de peles.....	18
3.1.3	Tratamentos de efluentes de curtume.....	21
3.2	Processos oxidativos avançados.....	25
3.2.1	H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV.....	27
3.2.2	Fotocatálise heterogênea.....	29
3.2.3	MnO ₂ como semicondutor.....	32
3.3	Cinéticas das reações heterogêneas.....	35
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1	Materiais.....	37
4.1.1	Efluente Sintético (ES).....	37
4.1.2	Efluente de curtume (EC).....	39
4.1.3	Catalisadores e Reagentes.....	40
4.1.4	Foto-reator.....	41
4.2	Métodos.....	41
4.2.1	Determinações analíticas.....	41
4.2.2	Análise e caracterização do Birm®.....	42
4.2.3	Métodos Experimentais.....	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1	Caracterização do Birm®.....	45
5.2	Degradação do efluente sintético (ES).....	48
5.2.1	Adsorção do efluente sintético pelo Birm®.....	48
5.2.3	Fotoperoxidação catalítica heterogênea.....	51
5.2.4	Comparação da fotoperoxidação homogênea e heterogênea.....	55
5.3	Degradação do efluente de curtume (EC).....	61
5.3.1	Estudos preliminares.....	61
5.3.2	Fotoperoxidação catalítica heterogênea.....	63
5.3.3	Comparação da fotoperoxidação homogênea e heterogênea.....	66
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	69
6.1	Conclusões.....	69
6.2	Recomendações.....	70
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

As exigências ambientais têm aumentado e impondido a necessidade de otimização dos processos industriais. Uma das principais questões ambientais enfrentadas pelas indústrias refere-se à gestão de resíduos, tornando-se imperativo o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas, de tratamento de efluentes frente a crescente preocupação com as questões ambientais.

Um dos processos produtivos que geram significativo volume de efluentes líquidos é a indústria de couro. O volume total do efluente e a diversidade dos compostos utilizados no beneficiamento das peles são bastante variados e dependem do processo industrial. Geralmente os tratamentos de efluentes degradam a carga orgânica, mas em processos produtivos em que há geração de compostos recalcitrantes, apenas o tratamento biológico não é suficiente para destruir os compostos tóxicos.

É crescente o interesse na aplicação dos processos oxidativos avançados para a degradação de efluentes, principalmente quando há a necessidade de tratamentos complementares, que visem à remoção de poluentes específicos e/ou o aumento da eficiência do sistema. Teixeira e Jardim (2004) relataram que esta tecnologia possibilita que o composto seja destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior) através de reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas.

Dentre os POA's a fotocatalise heterogênea tem tido relevante importância. Esta tecnologia é baseada na irradiação de um catalisador, usualmente um semicondutor, que pode ser fotoexcitado e formar sítios redutores e oxidantes (Morais, 2005). A utilização de óxidos metálicos, como semicondutores em processos fotocatalíticos aplicados a efluentes líquidos, tem sido objeto de estudos. Recentemente foi reportado na literatura que catalisadores heterogêneos contendo óxidos de manganês são ativos na peroxidação de corantes (Gemeay et al., 2007), etanol (Han et al., 2007), atrazina, ácido oxálico e ácido perúvico (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). Entretanto existem divergências entre os autores quanto à atividade catalítica de óxidos de manganês, especialmente quando comparado a catalisadores férricos, comumente utilizados na oxidação avançada de compostos orgânicos. Ainda, o efeito fotoquímico da luz UV na atividade catalítica de óxidos de manganês, aplicados á efluentes de curtume não tem sido explorado.

Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho é investigar a atividade catalítica de um sólido contendo óxido de manganês, na degradação de efluentes de curtume, aplicados a processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), onde foi realizado mestrado sanduíche contemplado pelo Programa Nacional de Cooperação Acadêmica – PROCAD, com financiamento da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

Este trabalho está dividido em 6 Capítulos, e apresenta no Capítulo 2, os objetivos e metas principais relacionados à proposta de dissertação. No Capítulo 3 é apresentado o estado da arte da indústria de curtume e dos Processos Oxidativos Avançados (POA's) com ênfase nos sistemas H_2O_2 , UV/ H_2O_2 e fotocatalise heterogênea (principalmente em sólidos contendo óxidos de manganês). O Capítulo 4 apresenta os materiais e métodos com a descrição da metodologia adotada para a abordagem aos processos oxidativos avançados homogêneos (UV/ H_2O_2) e heterogêneos (UV/ H_2O_2 /catalisador), bem como o detalhamento experimental. O Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões que estão dispostos em dois subcapítulos: degradação do efluente sintético (ES) e degradação do efluente de curtume (EC). Por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões gerais e as propostas para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a atividade catalítica de um sólido contendo óxido de manganês, na degradação de efluentes de curtume, aplicados a processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos.

2.2 Objetivos específicos

- caracterizar o sólido contendo óxido de manganês;
- investigar a capacidade de adsorção do corante Acid Orange 10 sobre o sólido utilizado;
- estudar a cinética de degradação do efluente sintético através da fotoperoxidação catalítica heterogênea, na presença do Birm®, avaliando o efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e de catalisador;
- estudar a cinética de degradação do efluente sintético através do processo homogêneo H_2O_2/UV , avaliando o efeito do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio;
- comparar as condições ótimas de degradação do efluente sintético para os processos homogêneos e heterogêneos e estabelecer se há atividade catalítica do Birm®;
- estudar os processos de fotoperoxidação heterogênea de degradação do efluente de curtume, avaliando o efeito do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio,
- comparar os processos homogêneo e heterogêneo de degradação do efluente de curtume em diferentes valores de pH's.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado o estado da arte sobre a indústria de curtume e os processos oxidativos avançados. Para a indústria de curtume serão abordadas as características do setor, a importância econômica, os processos empregados na produção do couro, a utilização de corantes e o tratamento de efluentes. No que tange aos POA's, será dado ênfase aos sistemas H_2O_2 , UV/ H_2O_2 e a fotocatalise heterogênea principalmente de sólidos contendo óxidos de manganês.

3.1 Indústria de curtume

De uma forma geral, couro é uma pele animal que passou por processos de limpeza, de estabilização (dada pelo curtimento) e de acabamento, para várias utilizações futuras (Braille e Cavalcante, 1993).

O perfil da utilização de couro no mundo tem apresentado mudanças significativas nas duas últimas décadas. Em 1980 cerca de dois terços do total de couros empregados era destinado à fabricação de calçados, sendo que na década de 90 este valor caiu 45%, porém, em contrapartida o emprego de couros para estofamento cresceu significativamente (SENAI, 2003).

Segundo Costa (2002), a produção mundial de couro passou de 291,4 milhões de peles em 1990 para 323,29 milhões de peles em 2001 e no Brasil, em idêntico período, passou de 22 milhões para 33,5 milhões de peles, com aumento de 52 %.

Segundo Scapini (2007), para que a pele animal seja transformada em material imputrescível são necessárias mais de vinte reações químicas e a utilização de aproximadamente 600 litros de água por pele processada.

3.1.1 Processamento do couro

O processo de transformação da pele em couro é geralmente dividido em três etapas: ribeira, curtimento e acabamento. Na etapa de ribeira ocorre a preparação por processos químicos e mecânicos. No curtimento ocorre a regularização mecânica da espessura,

neutralização e recurtume, tingimento, engorduramento, secagem e amaciamento. O acabamento é essencialmente mecânico, onde se confere as características pretendidas de aspecto, elasticidade, toque e macieza.

Os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total das etapas de processos, sendo classificados em (Pacheco, 2005):

- curtume integrado: realiza todas as operações, desde o couro cru até o totalmente acabado.
- curtume “wet blue”: processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo ou descanso/enxugamento após o curtimento. “Wet blue” é devido ao aspecto úmido e azulado do couro após o curtimento.
- curtume de semi-acabado: utiliza o couro “wet blue” como matéria-prima e o transforma em couro semi-acabado, também chamado de “crust”.
- curtume de acabamento: transforma o couro “crust” em couro acabado. Correspondendo as etapas de cavaletes ou estiramento ou secagem até o final (estoque/expedição de couros acabados). Os curtumes que processam o “wet blue” até o seu acabamento final, também podem ser classificados nessa categoria.

Os principais resíduos gerados no acabamento de couros são os efluentes e as emissões atmosféricas, onde cerca de 10% da tinta de acabamento é perdida para o efluente, (SENAI, 2007).

Na Figura 3-1 é apresentado o fluxograma simplificado do processo fabril de uma indústria de curtume, informando os pontos de utilização de água e de emissão e coleta de efluentes. É comum nas plantas de tratamento industriais que todo o efluente, inclusive o esgoto sanitário, seja coletado e enviado a estação de tratamento.

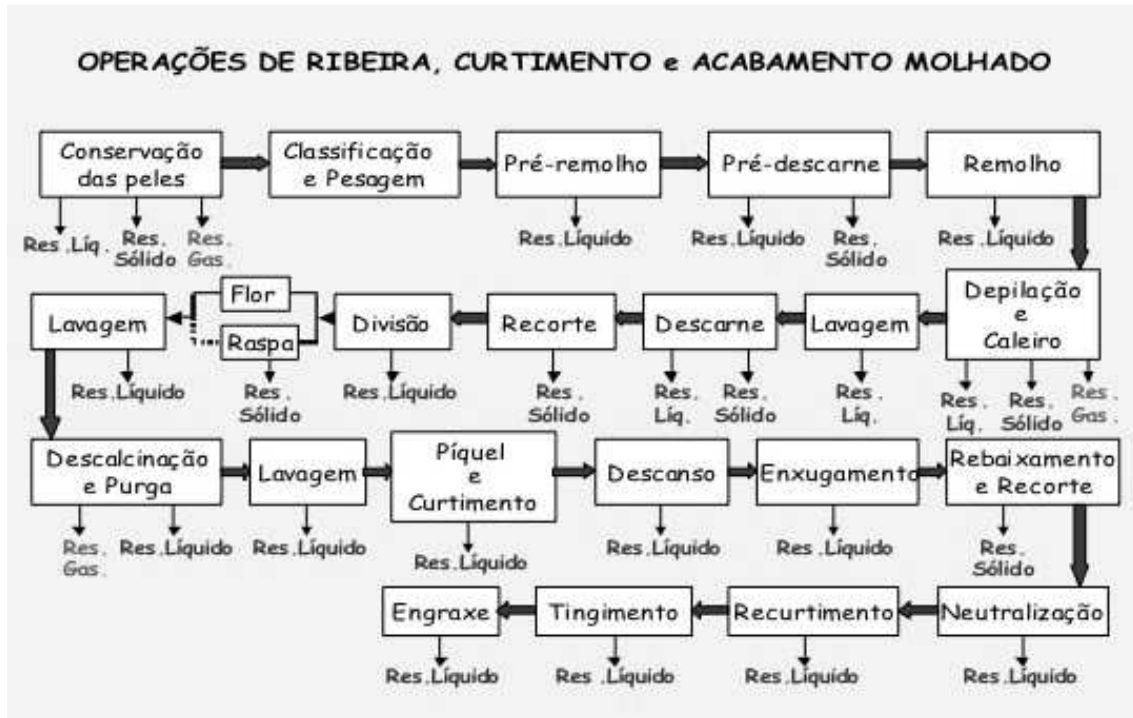


Figura 3-1 – Etapas do processamento fabril. Fonte: Pacheco (2005).

Os efluentes líquidos são gerados principalmente nas operações de ribeira, sendo os banhos residuais de depilação e caleiro responsáveis por 70% da DBO, 75% da DQO e 85% da carga total poluidora (Leão e Vieira, 1997).

3.1.2 Utilização de corantes no processamento de peles

Uma das principais características do efluente de curtume é a presença de cor residual ocasionada pela utilização de corantes, empregados principalmente na etapa de tingimento.

Os corantes são compostos orgânicos capazes de colorir substrato têxtil, de forma que a cor seja relativamente sólida à luz e a tratamentos úmidos.

A disponibilidade comercial de corantes é grande e para uma melhor organização e identificação o Colour Index (CI), publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, estabeleceu uma lista de nomes e números que designam os diversos tipos de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos existentes no mercado mundial.

Os corantes compreendem dois componentes – chaves: o grupo cromóforo responsável pela cor e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. A fixação da molécula do corante

às fibras geralmente é feita em solução aquosa ocorrendo basicamente por adsorção, retenção mecânica, ligação iônica ou covalente (Machado, 2007).

O Colour Index classificou os corantes e pigmentos de acordo com as estruturas químicas (26 tipos) e com as aplicações a que se destinam (20 tipos), conforme Tabela 3-1 e (ABIQUIM, 2007).

Tabela 3-1 – Especificação de alguns tipos de corantes segundo as classes químicas.

Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos

Fonte: ABIQUIM (2007).

Tabela 3-2 – Classificação segundo a utilização por substrato

Classe	Principais campos de aplicação
Corantes	
Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais, fibras sintéticas, lã
Azóicos	Fibras naturais, fibras sintéticas
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel
Diretos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Reativos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Pigmentos Orgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plásticos
Pigmentos Inorgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plásticos

Fonte: ABIQUIM (2007).

Entre os corantes mais utilizados pela indústria de couro destacam-se os: ácidos, diretos, básicos, reativos e azóicos (Guaratini e Zanoni, 2000; Araújo, 2002).

Os ácidos são corantes aniônicos e solúveis em água. Geralmente apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular e tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas interagindo com o par de elétrons do nitrogênio.

Os diretos (ou substantivos), também são aniônicos e constituem uma classe de corantes que são solúveis em água e se ligam às fibras através de interações de Van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes que contêm mais de um grupo azo, sendo similar à constituição dos corantes ácidos.

Os corantes básicos são catiônicos, solúveis em solução aquosa e dividem-se em diversas classes químicas como: azo, antraquinona, triazina, oxima, acridina e quinolina.

Os reativos são bastante solúveis em água e formam ligação do tipo covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupo amino das poliaminas. Existem numerosos corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.

Segundo Machado (2007), os corantes azóicos (Azo) são caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio ($-N=N-$), que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante.

Os azo-aromáticos constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente, representando cerca de 60% dos corantes utilizados (Kunz et al., 2002). Atualmente têm recebido relevante interesse de estudos devido à possibilidade de se biotransformarem em aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (Guaratini e Zanoni, 2000).

A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamentos convencionais, normalmente lodos ativados, (Dallago et al., 2005) empregados pela maioria das indústrias de curtume.

Os corantes, quando presentes nos corpos receptores, restringem a passagem da radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica a estes ecossistemas (Kunz et al., 2002).

3.1.3 Tratamentos de efluentes de curtume

A etapa de tratamento de efluentes é sempre uma parte preocupante e bastante onerosa para a indústria. Em muitos processos produtivos os compostos e resíduos gerados estão presentes como misturas, dificultando a caracterização e o tratamento.

Um dos processos produtivos que geram significativo volume de efluentes é a indústria de couro. Pacheco (2005) reportou que são gerados cerca de 31,9 m³ de rejeito líquido por tonelada de couro processado no Brasil, sendo que em 2001 a produção brasileira foi estimada em 33 milhões.

O volume total do efluente e a diversidade dos compostos utilizados no processamento das peles são bastante variados e dependem de cada planta industrial, assim condicionando, o tratamento a ser empregado pelas empresas.

Segundo Braile (1993), os efluentes de curtume são caracterizados pela grande quantidade de material putrescível (proteínas, sangue, fibras musculares), substâncias tóxicas ou potencialmente tóxicas (sais de cromo, sulfeto de sódio, cal livre, compostos arsenicais) e pela alta demanda química e bioquímica de oxigênio.

Schrank (2003) e Sauer (2006) caracterizaram efluentes líquidos de diferentes plantas industriais de processamento de couro, conforme Tabela 3-3, e evidenciaram essas peculiaridades dos efluentes de curtume, assim como, ao fato do rejeito líquido apresentar características inerentes a metodologia utilizada no processamento de couro. Essa diversidade dificulta ainda mais o tratamento, tornando-se uma preocupação cada vez mais iminente para o desempenho ambiental das empresas processadoras de pele.

No processo de fabricação do couro são adicionados, dependendo da fase e da tecnologia empregada, ácidos, bases, sais, curtentes, tensoativos, engraxantes, corantes, recurtentes, agentes auxiliares, dentre outros (Pacheco, 2005).

As características dos efluentes industriais são inerentes à composição das matérias primas, das águas de abastecimento e do processo industrial. A concentração dos poluentes nos efluentes é função das perdas no processo ou pelo consumo de água.

Tabela 3-3 – Caracterização do efluente da indústria de couro.

Parâmetro	Efluente (mg/L)*	Efluente (mg/L)**
pH	--	7 - 8
DQO	2365	3000
COT	820	--
COD	720	--
DBO ₅	1010	--
NH ₄ ⁺	172	--
NO ₃ ⁻	0	--
SO ₄ ²⁻	6800	2500
S ⁻²	--	2,36
Cl ⁻	2380	3082

Fonte: * Schrank (2003), ** Sauer (2006).

São muitos os tipos de tratamento de efluentes líquidos, sendo que a escolha do processo deve ser determinada levando-se em consideração as vantagens e desvantagens de cada um, através da avaliação de parâmetros como: eficiência, segurança, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido, impactos no meio receptor, dentre outros (Von Sperling, 1996).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser, basicamente, divididos em dois grupos: os métodos baseados na transferência de fases (precipitação, coagulação, floculação dentre outros) e os chamados processos oxidativos, baseados na destruição de poluentes.

O desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos, devido ao aumento da conscientização e rigidez das questões ambientais.

Nas plantas de tratamento de efluentes líquidos, gerados no processo produtivo dos curtumes, têm sido empregado, principalmente, o sistema de lodos ativados, o qual tem se mostrado bastante eficiente na diminuição das cargas orgânicas (Ribas et al., 2000).

Segundo Class e Maia (1994), as etapas usualmente empregadas pelas indústrias de curtume para o tratamento de seus efluentes, são:

3.1.3 Tratamento primário

O tratamento primário tem como principal objetivo atuar nas características físico-químicas (teor de sólidos, turbidez, gordura e DBO, toxidez, dentre outras) do efluente, permitindo ao tratamento secundário (ou biológico) operar em melhores condições.

Para tanto, geralmente são empregadas as seguintes etapas: gradeamento; remoção de óleos e graxas (caixa de gordura); peneiramento; homogeneização e/ou equalização (mistura dos diversos banhos a fim de torná-los uniformes e sob constante agitação); correção do pH e coagulação; floculação e separação dos flocos.

O tanque de homogeneização funciona também como tanque de acúmulo em situações isoladas como, por exemplo, quando existem altas descargas de resíduo líquido ou quando há necessidade de reciclo de um efluente que não tenha atingido os padrões de lançamento.

3.1.3 Tratamento secundário

O tratamento secundário age principalmente na remoção da matéria orgânica e de alguns nutrientes, atuando somente nos compostos biodegradáveis.

Os processos envolvidos nesse tipo de tratamento são conduzidos de modo a acelerar os mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente em corpos receptores.

Por envolver fenômenos biológicos, este tipo de processo depende também de alguns fatores físico-químicos do meio (como temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido) que são responsáveis pelo desenvolvimento dos microrganismos do sistema.

As etapas geralmente empregadas no tratamento secundário são: lagoa aerada/lodo ativado, decantação secundária e centrifugação. A primeira delas é constituída basicamente por uma lagoa com reatores biológicos seguida de um decantador secundário, com reciclo parcial do lodo biológico. Na decantação secundária parte do lodo é bombeado novamente para a lagoa, com o excesso encaminhado à centrífuga. Na centrifugação o lodo é desaguado mecanicamente.

No tratamento secundário há a necessidade de uma concentração ideal de nutrientes (como nitrogênio e fósforo) para o desenvolvimento adequado dos microrganismos.

3.1.3 Tratamento terciário

A utilização do tratamento terciário em curtumes na prática não é muito comum. No entanto, existem diversos estudos a respeito da aplicação de tratamentos complementares às operações realizadas, que visem à remoção de poluentes específicos que eventualmente não tenham atingido os padrões de emissão e/ou o aumento da eficiência dos processos utilizados.

Scapini (2007), avaliou a utilização da osmose reversa e da troca iônica no tratamento de efluentes de uma indústria de curtume, relatando serem satisfatórios ambos os métodos. Porém, o processo que empregou a osmose reversa apresentou maior eficiência, com redução de 70% dos índices de alguns parâmetros e completa remoção em outros (cromo, DBO_5 e sólidos suspensos). Enquanto que a troca iônica atingiu completa degradação da DBO_5 e redução de até 40% dos outros contaminantes.

Sauer (2006), avaliou o uso de oxidação fotocatalítica heterogênea com catalisadores em suspensão e suportado em malha de vidro de dióxido de titânio (TiO_2), em efluente de curtume e observou que a remoção da cor (88% de remoção) e da aromaticidade foram significativas com o uso do catalisador em suspensão. No entanto, a biodegradabilidade do efluente após 4 horas de tratamento com catalisador em suspensão aumentou, enquanto que com o suportado diminuiu. Porém, sob idênticas condições experimentais o uso do catalisador em suspensão mostrou-se mais eficiente do que o suportado.

Schrank (2003) avaliou os processos de ozonização (O_3), degradação fotocatalítica (TiO_2/UV), degradação fotoquímica ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e o processo Fenton, no tratamento de efluente da indústria do couro e relatou que todos os processos aplicados resultaram em oxidação parcial e mineralização acompanhados da diminuição da DBO_5 . Porém, expôs que a toxicidade permaneceu constante e que a biodegradabilidade não apresentou aumento após os tratamentos estudados.

Embora alguns estudos apresentem melhorias na qualidade do efluente, sabe-se de uma maneira geral, que a eficiência de cada processo é inerente às condições de operação da estação de tratamento e da composição do efluente a ser tratado. Por outro lado, os custos elevados envolvidos na adoção destas práticas são os principais empecilhos para a implantação destas tecnologias.

3.2 Processos oxidativos avançados

Cada vez mais é crescente o interesse na aplicação dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes. Esta tecnologia possibilita que o composto não apenas seja transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior), através de reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas (Teixeira e Jardim, 2004).

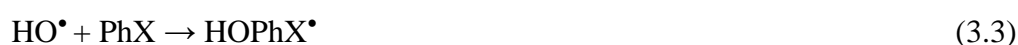
Os radicais hidroxilas podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes (como ozônio e peróxido de hidrogênio), semicondutores (como o dióxido de titânio e o óxido de zinco) e/ou irradiação ultravioleta (Mansilla et al., 1997). Estes radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V que é inferior apenas ao do flúor (Tabela 3-4).

Tabela 3-4 – Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxil (HO [•])	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical peridroxil (HO ₂ [•])	1,7

Fonte: Legrini et al. (1993).

Morais (2005), descreveu que a oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX e PhX) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar, como representado nas equações 3.1 a 3.3.



Andreozzi et al. (1999) descreveram que a geração do radical hidroxila pode ser realizada de diferentes formas, dependendo do processo empregado. No entanto, a eficiência dos POA's é inerente à geração dos radicais hidroxilas, uma vez que estes condicionam o poder oxidante (Dezotti, 2003).

Os radicais hidroxila (forte oxidantes) têm vida curta e são responsáveis pela oxidação de vários componentes (Teixeira e Jardim, 2004). O sucesso dos POA's é devido principalmente aos elevados valores das constantes de geração de HO* (Tabela 3-5).

Tabela 3-5 – Constantes de geração de HO* para as reações com diferentes compostos orgânicos em água.

Compostos orgânicos	K (m¹s⁻¹)
Acetilenos	10 ⁸ a 10 ⁹
Álcóois	10 ⁸ a 10 ⁹
Aldeídos	10 ⁹
Alcanos	10 ⁶ a 10 ⁹
Aromáticos	10 ⁸ a 10 ¹⁰
Ácidos carboxílicos	10 ⁷ a 10 ⁹
Cetonas	10 ⁹ a 10 ¹⁰

Fonte: Cater e Others (1990), Dussert (1997) apud EPA (1998).

Os POA's podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos. Os heterogêneos ocorrem em sistema polifásico na presença de catalisadores sólidos, enquanto que os homogêneos, em apenas uma fase. Os principais sistemas de POA's são apresentados na Tabela 3-6.

Tabela 3-6 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Tipos
Homogêneos	H ₂ O ₂ ; O ₃ ; Fenton; ultrassom (combinados ou não de UV); UV, feixe de elétrons
Heterogêneos	H ₂ O ₂ /Sc; H ₂ O ₂ /Sc/UV

Sc = semicondutor sólido (TiO₂, ZnO, MnO₂)

Os sistemas heterogêneos geralmente utilizam-se de semicondutores sólidos que aumentam a velocidade de reação para atingirem o equilíbrio químico, sem sofrerem alteração química (Ciola, 1981).

Diferentemente de alguns sistemas homogêneos, os heterogêneos têm como principal vantagem evitar a adição de produtos químicos assim como a recuperação do catalisador.

3.2.1 H₂O₂ e H₂O₂/UV

O H₂O₂ é um oxidante muito eficiente e em solução se decompõe formando dois radicais HO•, quando utilizado junto à radiação ultravioleta, conforme equação 3.4, extensivamente documentada.



Geralmente lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (com pico de emissão em 254 nm), são utilizadas como fonte de radiação ultravioleta para sistemas fotoassistidos. Estas lâmpadas não representam a melhor escolha para um processo H₂O₂/UV, porque têm máxima absorção UV pelo H₂O₂ a 220 nm (EPA, 1998). Quando este agente oxidante é exposto a esse comprimento de onda, se decompõe em radical hidroxil com rendimento quântico igual a um, ou seja, para todo fóton absorvido um radical HO• é formado (Dantas, 2005). Sendo assim, o emprego de elevadas concentrações de H₂O₂ é inerente à utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio (EPA, 1998).

No entanto, este composto fotoreativo sofre interferência negativa na produção de HO• quando utilizado em excesso. Alnaizy e Akgerman (2000) mostraram que o processo tornou-se menos eficiente provavelmente pela autodecomposição de H₂O₂ em HO•₂ (com menor poder oxidante) e água, conforme equação 3.5.



O H₂O₂ tem várias aplicações devido às suas propriedades, sendo imperativo a indução do seu uso a uma ação seletiva (Dezotti, 2003). Assim, controlando-se temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores, este pode ser utilizado para

oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável (Mattos et al., 2003).

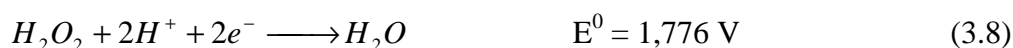
Se for utilizado em meio ácido, o peróxido de hidrogênio é um poderoso agente oxidante e uma potente fonte de geração de radicais livres, porém em soluções alcalinas é estável e se decompõe em água e oxigênio molecular, conforme Equação 3.6.



Legrini et al. (1993) descreveram que a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio, Equação 3.7, aumenta à medida que o pH atinge o valor do pKa (11,7), assim como com o acréscimo da temperatura (Mattos et al., 2003).



O peróxido de hidrogênio pode reagir com a matéria orgânica presente na água por mecanismos diretos e indiretos, podendo se comportar tanto como agente oxidante como redutor na reação direta, conforme Equações 3.8 e 3.9, respectivamente (Mambrim Filho, 1999):



São muitos os mecanismos propostos para a quebra do H_2O_2 que descrevem diferentes rotas de degradação da matéria orgânica. Esta diversidade evidencia as interferências sofridas pelo sistema, inerente as condições operacionais como: temperatura, pH, concentração de peróxido de hidrogênio e presença ou ausência de matéria orgânica e/ou contaminantes.

Andreozzi et al. (2002) relataram algumas reações paralelas que acontecem à degradação do substrato (Equações 3.10 a 3.12). Os radicais hidroxilas gerados podem atacar diretamente o substrato S, oxidando-o a S^* (3.10), ou o próprio peróxido de hidrogênio, devido ao excesso de oxidante, pode levar a formação de radicais hidroperoxil (HO_2^\bullet), conforme Equação 3.5. Assim como, o radical hidroperoxil pode reagir com o H_2O_2 formando radicais hidroxilas (Equação 3.11), que podem gerar mais H_2O_2 .



3.2.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise estuda as reações catalíticas que ocorrem sob o efeito da luz. Não existe uma definição única para fotocatalise, ela pode ser: a catálise das reações da fotoquímica, a fotoativação de catalisadores, a ativação fotoquímica de processos catalíticos (Sauer, 2002). Enfim, fotocatalisadores são substâncias que interferem nas reações químicas, baixando a energia de ativação e conseqüentemente aumentando a velocidade da reação.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (Nogueira e Jardim, 1997). Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas, a banda de valência (BV) de menor energia (onde os elétrons não possuem movimentos livres) e a banda de condução (BC) de maior energia (onde os elétrons são livres para se moverem, produzindo condutividade elétrica) (Dezotti, 2003). A região entre elas é chamada de “band-gap”.

A absorção de fótons com energia superior à de “band-gap”, é necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de menor energia para a de maior, gerando assim, um par elétron/lacuna (e-/h+) (EPA (1998); Teixeira e Jardim (2004), Dezotti (2003)). A Figura 3-2 representa o mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.

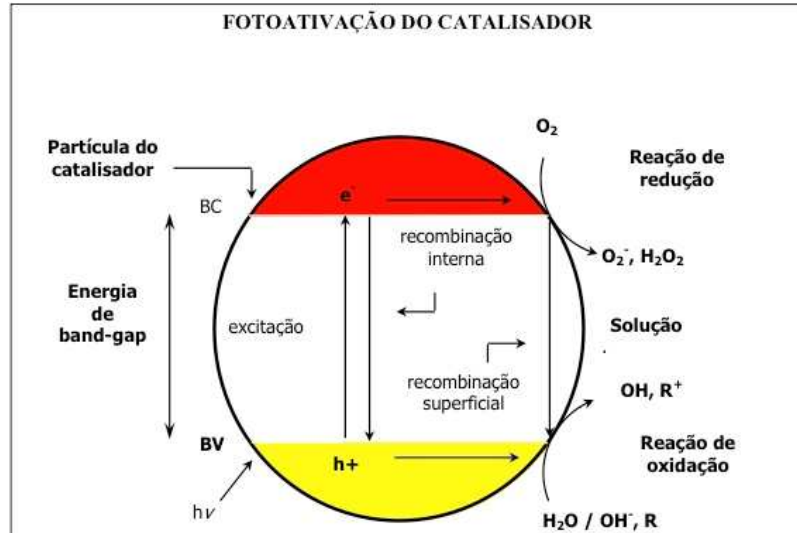


Figura 3-2 – Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor. Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Quanto à condutividade elétrica, os sólidos são caracterizados por: condutores, semicondutores e isolantes (Figura 3-3). Os semicondutores são sólidos que têm condutividade elétrica entre as dos condutores e as dos isolantes, contendo uma descontinuidade de energia entre as bandas. Porém, os elétrons em algumas condições podem superá-las apresentando condutividade elétrica (Teixeira e Jardim, 2004). Nos isolantes a descontinuidade de energia é muito grande, não ocorrendo à promoção eletrônica, enquanto que nos condutores, não ocorrem, porque os níveis de energia são contínuos.

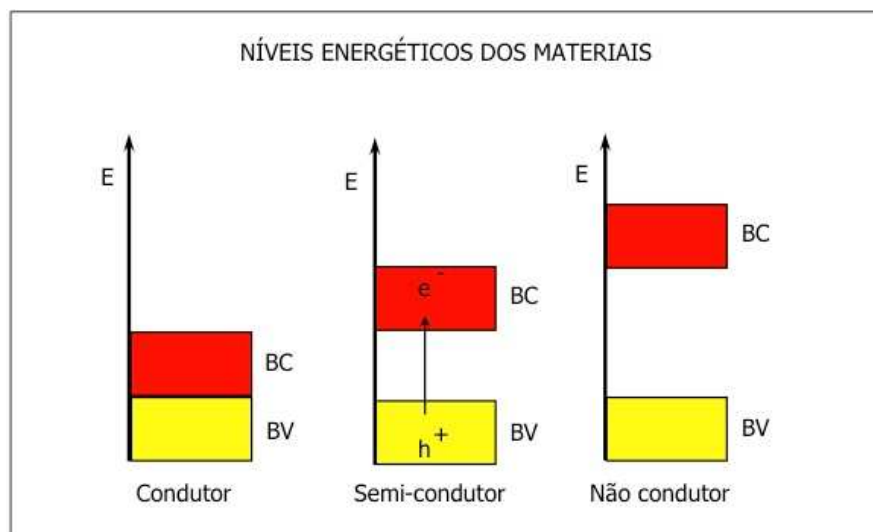
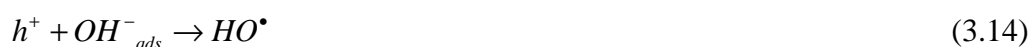


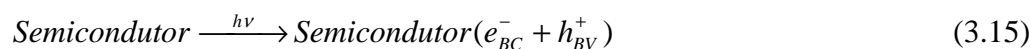
Figura 3-3 – Níveis energéticos dos materiais. Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

As características oxidantes do radical hidroxila, gerado por ação da lacuna (Equação 3.13) e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula de catalisador, possam ser oxidadas até completa mineralização (Peralta-Zamora et al., 1997).

As lacunas fotogeradas podem oxidar a molécula orgânica ou, reagir com OH^- ou H_2O oxidando-as a HO^\bullet , Equações 3.13 e 3.14 (Machado, 2007 e Castanho et al., 2006).



Outras espécies altamente oxidantes (como radicais de água oxigenada) são responsáveis pela fotodecomposição heterogênea nos substratos orgânicos, sendo alguns desses mecanismos mostrados nas Equações 3.15 a 3.19 (Machado, 2007 e Castanho et al., 2006).

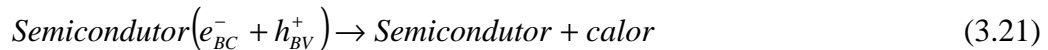


A degradação também pode ocorrer pelo considerável poder redutor dos elétrons fotogerados, que podem reagir com elétrons aceptores (por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água) gerando radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), conforme Equação 3.20 (Cordeiro et al., 2004; Castanho et al., 2006).

O oxigênio apresenta uma importante função como seqüestrador de elétrons, ao impedir a recombinação do par e^-/h^+ (Nogueira e Jardim, 1998).



A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, que pode resultar na liberação de calor, Equação 3.21 (Nogueira e Jardim, 1998).



3.2.3 MnO₂ como semicondutor

A utilização de óxidos metálicos como semicondutores em processos catalíticos aplicados a tratamentos de efluentes líquidos, tem sido reportada na literatura. Segundo Dezotti (2003), os óxidos metálicos semicondutores mais utilizados como catalisadores são: TiO₂, ZnO e CdS, sendo o TiO₂ o mais eficiente.

Mambrim Filho (1999), relatou que metais como: manganês, ferro, cobre e cobalto catalisam a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio via mecanismos de radicais livres em cadeia. As Equações 3.22 e 3.23 são propostas de mecanismos que mostram a ação desses metais na decomposição do H₂O₂ (Haber e Weiss, 1934; Weiss, 1947 e Barb et al., 1949 apud Mambrim Filho, 1999):



onde M e M⁺, representam estados reduzidos e oxidados desses metais.

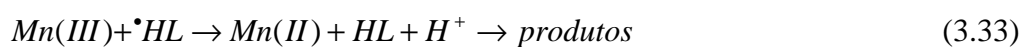
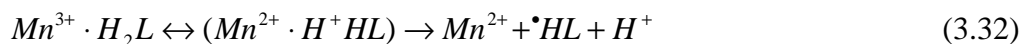
Os óxidos de manganês têm sido empregados como compostos que exibem considerável capacidade catalítica em reações: de oxido-redução (Qu e Ge, 2004), na peroxidação de corantes (Gemeay et al., 2007); etanol (Han et al., 2007); atrazina, ácido oxálico e ácido perúvico (Kasprzyk-Hordern et al., 2003).

Qu e Ge (2004) reportaram a eficiência catalítica do MnO₂ na degradação do corante Acid Red B (H₂L) por irradiação ultrasônica, tendo este apresentado descolorização

inversamente proporcional ao aumento do pH, com protonação da superfície do óxido e do corante de acordo com as Equações 3.24 a 3.27:



A oxidação de compostos orgânicos na presença de óxidos de manganês, segundo Stone (1987 apud Qu e Ge 2004), pode ser descrita pela difusão desses compostos para a superfície das partículas, formando primeiramente um complexo, seguido da troca de elétrons na superfície do MnO_2 . A alta quantidade de manganês (II) conduziu à estabilização do manganês (III) em meio ácido (forte reagente oxidante) e a subseqüentes reações Stone (1987 apud Qu e Ge 2004), conforme Equações 3.28 a 3.33:



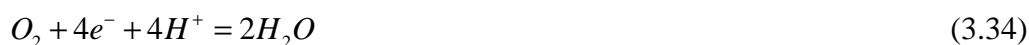
Gemeay et al. (2007) reportaram que o processo de oxidação na presença de catalisadores contendo MnO_2 ocorre com a transferência de elétron de forma cíclica, tendo

início pela transferência de um elétron do catalisador de MnO_2 para o H_2O_2 , produzindo radicais HO^\bullet ou, de um elétron do H_2O_2 para o catalisador produzindo radicais HO_2^\bullet .

A eficiência da atividade dos catalisadores é inerente à capacidade que estes têm em decompor o H_2O_2 em radicais hidroxilas, que depende em grande parte, das características da superfície do catalisador. Para escolha e determinação da capacidade do catalisador (óxidos metálicos), o conhecimento das propriedades físicas (superfície, densidade de volume dos poros, porosidade, poros de distribuição, resistência mecânica, pureza, disponibilidade comercial, dentre outras) e químicas (estabilidade química) é imperativo para o melhor entendimento dos mecanismos que ocorrem sobre as superfícies heterogêneas (Kasprzyk-Hordern et al., 2003).

Óxidos de manganês também têm sido empregados a fotocatalise heterogênea. A reatividade fotoquímica de óxidos de manganês é resultante das excitações eletrônicas do “band-gap” do semiconductor. A banda de valência de óxidos de manganês consiste em orbitais ocupados juntamente no 2p do oxigênio e 3d do manganês, e a banda de condução em orbitais desocupados no 3d do manganês (Sherman, 2005).

A reatividade fotoquímica em óxidos de manganês implica que o gap (E_g) entre a banda de valência e a banda de condução deve ser menor do que 3.1 eV (400nm) (Sherman, 2005). Com a absorção de $E > E_g$ ocorre à geração de uma lacuna (h^+) na banda 2p do oxigênio, assim como a geração de um elétron (e^-) na banda de condução 3d do manganês. Se o potencial eletroquímico da banda de valência for superior ao da meia reação (Equação 3.34), a lacuna na banda de valência poderá oxidar a água adsorvida (Equação 3.35) (Sherman, 2005):



Na banda de condução o manganês está localizado no orbital 3d, enquanto que na banda de valência está essencialmente o oxigênio na 2p, assim conseqüentemente para promover um elétron da banda de condução acontece à redução do Mn^{4+} a $\text{Mn}^{2+/3+}$ e a oxidação do O^{2-} .

Embora seja comprovada a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação de diferentes compostos, alguns entraves condicionam a utilização desta

tecnologia em grande escala. Dentre as principais limitações estão: a necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresenta um “band-gap” correspondente à região ultravioleta; a dificuldade na penetração da radiação no meio de reação e a retirada dos sólidos catalisadores do sistema (Kunz et al., 2002).

Assim, estudos têm sido voltados ao desenvolvimento de fotocatalisadores com maior eficiência (dopagem), que possam ser imobilizados em materiais a de baixo custo e que sejam passíveis de ativação por luz solar.

3.3 Cinéticas das reações heterogêneas

Equações de velocidade ou leis de velocidade determinadas pelos experimentos cinéticos, mostram a variação da concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo (a velocidade) como uma função matemática da constante de velocidade (ou da constante cinética), especificada por k , e da concentração (C) de cada espécie molecular que participa da reação.

A ordem da reação pode ser determinada por diferentes métodos, sendo alguns deles: os métodos diferenciais, integrais, de meias-vida, de velocidades iniciais e de regressão linear ou não-linear. Os métodos diferencial e integral são utilizados principalmente para experimentos realizados em reatores em batelada (Fogler, 2002). O método integral será detalhado nesta dissertação, por ter sido utilizado como forma de análise dos dados obtidos.

Para a determinação da ordem da reação, pelo método integral, primeiramente supõe-se uma determinada ordem e integra-se a equação diferencial usada para modelar o sistema em batelada (Fogler, 2002). Se a ordem assumida estiver correta, o gráfico determinado a partir da integração dos dados de concentração/tempo, deve ser linear.

Se a reação é de primeira ordem, a integração da equação resultante da combinação do balanço molar com a lei da velocidade de reação (Equação 3.34), para $C_A = C_{A0}$ e $t = 0$, será (Equação 3.35) (Fogler, 2002):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (3.34)$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad (3.35)$$

Conseqüentemente, a inclinação de um gráfico $[\ln (C_{A0}/C_A)]$ em função do tempo é linear, com inclinação k .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização deste trabalho, composta pela definição dos procedimentos experimentais e dos sistemas de processos oxidativos avançados aplicados aos efluentes de curtume.

4.1 Materiais

4.1.1 Efluente Sintético (ES)

O efluente sintético compõe-se de uma solução aquosa contendo um corante comumente empregado na indústria de curtume. As soluções foram feitas sem o tratamento prévio deste. A caracterização do corante foi realizada por Hobold (2007) através dos seguintes ensaios: espectroscopia de infravermelho – IV, espectroscopia eletrônica e determinação da constante de dissociação.

Espectroscopia no infravermelho - IV

O espectro de infravermelho do corante apresentou bandas entre 900 a 650 cm^{-1} que fornecem informações sobre hidrocarbonetos aromáticos. Essas bandas resultam da deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel. Bandas de deformação angular no plano aparecem na região de 1300 a 1000 cm^{-1} . Vibrações de esqueleto envolvendo a deformação axial de ligações carbono-carbono do anel aparecem como dubletes em 1500 – 1400 cm^{-1} .

A banda de absorção próxima a 710-675 cm^{-1} indica a presença de derivados de benzeno. As bandas de deformação axial do C-H de aromáticos ocorrem entre 3100 e 3000 cm^{-1} . O espectro de infravermelho mostra bandas fracas de combinação e harmônicas na região de 2000 a 1650 cm^{-1} , característico do modo de substituição do anel.

As vibrações de deformação axial do C-H e vibrações de esqueleto para hidrocarbonetos aromáticos polinucleares ocorrem nas mesmas regiões de compostos

aromáticos mononucleares. Entretanto, derivados do naftaleno mostram bandas de absorção na região entre $810\text{-}785\text{ cm}^{-1}$, devido às deformações angulares fora do plano de C-H.

A banda em 3446 cm^{-1} mostra a deformação axial O-H. Estes grupos podem apresentar pontes de hidrogênio e bandas aparecem entre $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

A frequência de grupos sulfonatos aparece próxima a 1055 cm^{-1} . Vibrações na região de $700\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à deformação axial das ligações C-S.

Estrutura do corante

O corante utilizado é classificado como do grupo azo, sendo um monoazo com: -OH e $\text{-SO}_3\text{Na}$ como auxócromos. É conhecido como Orange G (ou 2G) e de acordo com Colour Index, denominado por Acid Orange 10 e CAS 1936-15-8, sua fórmula estrutural é $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2 \cdot 2\text{Na}$ e a massa molecular é $452,4\text{ g/mol}$ (Hobold, 2007). A fórmula estrutural do Acid Orange 10 é mostrada na Figura 4-1.

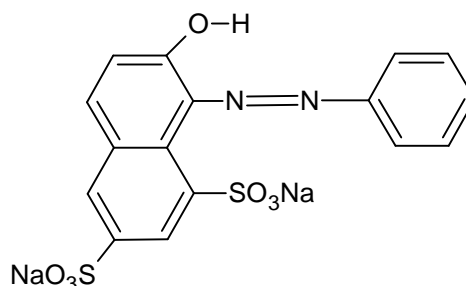


Figura 4-1 – Fórmula estrutural do corante Acid Orange 10. Fonte: Hobold (2007).

Espectroscopia eletrônica - UV-Vis

As características de absorção das moléculas orgânicas na região do ultravioleta dependem das transições eletrônicas que podem ocorrer e dos efeitos do ambiente em que estão os átomos sobre as transições. O Acid Orange 10 apresenta absorções características em $434\text{ e }262\text{ nm}$ devido à transição $n\text{-}\pi^*$ e $\pi\text{-}\pi^*$ do cromóforo $\text{N}=\text{N}$.

Determinação da constante de dissociação

A determinação do pKa apresentou valor de 8,823357, indicando que em pH 8,8 50% do corante contido na solução estará dissociado e o restante em sua forma não dissociada. Em meio ácido, devido ao excesso de prótons, a molécula do corante estará na sua forma não-dissociada.

4.1.2 Efluente de curtume (EC)

O Efluente de Curtume (EC) foi fornecido por uma indústria de couro do Estado de Santa Catarina. Por ser uma indústria de grande porte do setor coureiro, são encontradas praticamente todas as etapas do processo fabril detalhadas na Figura 3-1. A Estação de Tratamento de Efluentes dessa indústria coleta todos os tipos de efluentes gerados no processo industrial, sendo este constituído de vários produtos químicos e tipos de corantes.

O efluente utilizado foi coletado após a saída do decantador secundário do tratamento biológico por lodos ativados. Após a coleta, o efluente foi armazenado em recipientes de PVC e mantido sob refrigeração a 4°C. Para as análises experimentais todo EC foi previamente filtrado através de papel filtro para filtração de precipitados finos (J. Prolab). A caracterização do efluente de curtume é mostrada na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 – Caracterização do efluente de curtume (EC).

Parâmetro	Efluente
DQO (mg/L)	290
Sulfato (mg/L)	405
Nitrato (mg/L)	13
Cromo total (mg/L)	0,05
UV 254 (nm)	1,533
UV 280 (nm)	1,849
Cor (mg L ⁻¹ Pt.Co)	224,93

4.1.3 Catalisadores e Reagentes

Foram utilizados dois sólidos com óxido de manganês para a realização deste trabalho, sendo denominados de Birm® e de MnO₂ (VETEC - Indústria Química Fina Ltda). Ambos foram utilizados sem tratamento prévio.

O Birm® fornecido pela Clack Corporation (USA) é empregado como meio filtrante em processos de tratamento de água, para a remoção de ferro e manganês. É comercializado como catalisador de oxidação de Fe⁺²/Fe⁺³ na presença de oxigênio (Clack Corporation). Os dados do fabricante estão especificados na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 – Propriedades e características comerciais do Birm® (Clack Corporation).

Propriedade	Valores
Tamanho efetivo (mm)	0,48
Coefficiente de uniformidade	2,7
Densidade (g/cm ³)	2,0
% em peso de dióxido de manganês	7-15
% peso de silicato de alumínio	15-40
% em peso de sílica cristalina	40-70

O outro sólido utilizado foi o dióxido de manganês de pureza analítica. As características do comerciante estão especificadas na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 – Propriedades e características comerciais do MnO₂.

Propriedade	Valores
% em pó de oxido de manganês IV	90-95
% de ferro	0,3
% de dióxido de silício (SiO ₂)	3
Peso molecular	86,94
Insolúvel	HCl

Foi utilizado peróxido de hidrogênio (30% w/w) (Nuclear). Todos os demais reagentes eram de pureza analítica.

4.1.4 Foto-reator

Os testes foram conduzidos em reator fotocatalítico descontínuo (Figura 4-2), em escala de laboratório. O reator é constituído de um béquer de vidro de borossilicato com 500 mL de volume, tampa confeccionada em Tecnil com quatro aberturas centrais as quais possibilitam a adaptação da fonte de irradiação, a colocação de um termômetro, de um eletrodo de pH e ponto de coleta de amostras. O sistema de irradiação consiste de uma fonte artificial de radiação ultravioleta, sendo composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, sem o bulbo de vidro original e protegido por um bulbo de quartzo. O reator é encamisado e utilizou-se um banho termostatzado (Quimis) para manter o sistema reacional isotérmico (25°C). A homogeneidade do efluente no interior do reator era obtida pela utilização de agitador magnético.

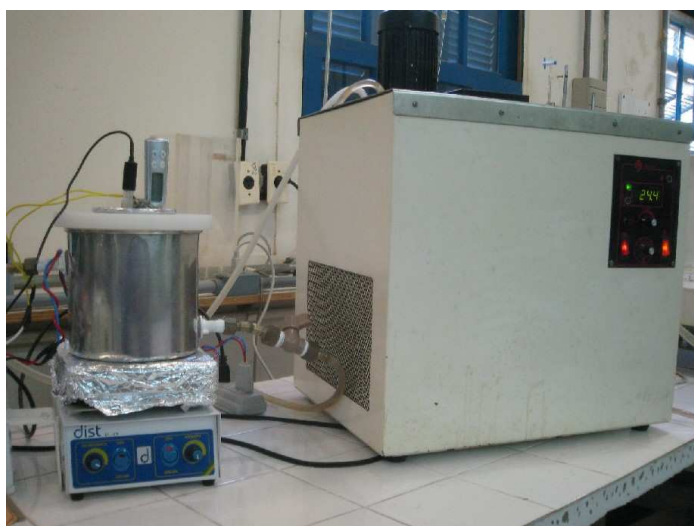


Figura 4-2 – Reator fotocatalítico descontínuo acoplado ao banho termostatzado.

4.2 Métodos

4.2.1. Determinações analíticas

Os parâmetros analíticos utilizados neste trabalho foram: compostos aromáticos, cor verdadeira, pH, DQO e peróxido residual. Todos os procedimentos foram realizados segundo metodologia descrita por Standard Methods (APHA, 1995).

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Micronal B474), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

As análises de DQO do efluente de curtume foram realizadas através do método colorimétrico de Refluxo Fechado. A correção da DQO, devido à presença de peróxido de hidrogênio, foi realizada de acordo com o proposto por Kang et al. (1998), conforme Equação 4.1:

$$DQO_{H_2O_2} = 0,4591.[H_2O_2] - 3,24.10^{-5}.[H_2O_2]^2 \quad (4.1)$$

Para determinação de cor verdadeira, as amostras foram previamente filtradas em membrana PVDF 0,22µm (Millipore) e analisadas espectrofotometricamente (Shimadzu UV 1650C - Japão). No efluente sintético foi realizada a leitura do comprimento de onda de máxima absorvância ($\lambda_{\text{máx}} = 444 \text{ nm}$), obtida pela curva de calibração no espectrofotômetro UV-vis (UV-1650 PC, Shimadzu). No efluente de curtume, a cor foi determinada pelo Método Platina-Cobalto (455 nm).

As análises dos compostos aromáticos no efluente de curtume foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV 1650C (Shimadzu - Japão). As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 280 nm (UV_{280}), onde é minimizada a interferência do peróxido de hidrogênio residual (Ravikumar e Gurol, 1994).

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi determinada através do método iodométrico (Kolthoff, 1920).

4.2.2 Análise e caracterização do Birm®

A caracterização do Birm® foi realizada através dos seguintes ensaios: microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDAX, Philips XL-30), composição química por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS), área BET e distribuição de tamanho médio de poros (Autosorb AS 1 Chemisorb Instruments) e Ponto de Carga Zero (pHpcz). As análises foram realizadas no departamento de engenharia mecânica da UFSC.

Para a determinação do ponto de carga zero (pHpcz) do Birm®, adicionou-se 50 mL de solução NaCl 0,01 M em erlenmeyers e ajustou-se o pH entre valores que variaram de 2 a 12, com soluções de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M. Posteriormente, 0,15 g de Birm® foram

adicionadas e o sistema foi mantido sob agitação constante e temperatura ambiente por 48 horas. Plotava-se o gráfico, pH_{final} versus pH_{inicial} e o ponto onde a curva encontra-se com a linha pH_{final} é o valor do pH_{pcz} (Faria et al., 2004).

4.2.3 Métodos Experimentais

Isoterma de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando o método estático à temperatura constante ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Soluções aquosas do corante Acid Orange 10 (500 mL) em diferentes concentrações (na faixa de 20 a 200 ppm) foram colocadas em frascos contendo 12 g/L de Birm® ou 0,5 g/L de MnO₂ sob agitação em banho termostaticado. O pH reacional foi mantido em 3 pela adição de H₂SO₄ ou NaOH.

Após 48 horas de contato, alíquotas de cada solução eram retiradas, centrifugadas, filtradas em membranas de PVDF 0,22µm (Millipore) e medidas espectrofotometricamente (Espectrofotômetro UV-vis, Modelo 1650C, Shimadzu, Japão) no comprimento de onda de máxima absorção do corante ($\lambda_{\text{máx}} = 444 \text{ nm}$).

A quantidade de corante adsorvida pelo sólido, q_e (mg.g^{-1}), foi calculada através do balanço de massa (Equação 4.2):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (4.2)$$

onde C_0 e C_e (mg.L^{-1}) são, respectivamente, as concentrações iniciais e de equilíbrio do corante na fase líquida, V o volume de solução (em litros) e W a massa de sólido (em gramas).

Reações homogêneas (H₂O₂, UV e UV/H₂O₂)

Os ensaios de peroxidação ocorreram em reator de 500 mL sob temperatura de 25°C e agitação magnética constante. Inicialmente adicionava-se ao reator o efluente (sintético ou de

curtume) e ajustava-se o pH. Após, colocava-se peróxido de hidrogênio em concentração desejada e em intervalos regulares de tempo, específicos para cada ensaio, alíquotas de efluente eram retiradas e analisadas.

Os experimentos com radiação ultravioleta ocorreram em fotoreator descontínuo de 500 mL, sob temperatura de 25°C e agitação magnética constante. Primeiramente, ligava-se o fotoreator com água destilada, para o aquecimento da lâmpada. Após, trocava-se à água destilada pelo efluente (sintético ou de curtume) e ajustava-se o pH do meio reacional. Em período de tempo especificado, para cada teste, alíquotas de efluente eram retiradas e analisadas.

As reações com UV/H₂O₂ ocorreram da mesma forma que o processo com radiação ultravioleta, sendo este sistema acrescido de peróxido de hidrogênio (em concentrações desejadas) após ajuste do pH do meio reacional.

Processo fotoquímico heterogêneo – UV/H₂O₂/sólido

As reações heterogêneas ocorreram da mesma forma que o sistema UV/H₂O₂, porém antes de ser colocado o peróxido de hidrogênio adicionava-se o sólido (Birm® ou MnO₂, em concentrações desejadas) e ajustava-se o pH, com a utilização de H₂SO₄ e/ou NaOH. Em seguida, o peróxido de hidrogênio em concentrações estipuladas, era adicionado. Em intervalos de tempo, específicos para cada experimento, alíquotas eram retiradas e analisadas.

Para todos os experimentos realizados foi feito o tratamento dos dados experimentais de acordo com o método integral, conforme Fogler (2002).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Birm®

A caracterização do Birm® foi realizada através dos seguintes ensaios: microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL-30), composição química pela Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS), área BET e distribuição de tamanho médio de poros (Autosorb AS 1 Chemisorb Instruments) e Ponto de Carga Zero (pHpzc).

A análise morfológica do catalisador é mostrada na Figura 5-1 onde se observa a presença de partículas pequenas de óxido de manganês aglomeradas aderidas ao sólido, assim como observado por Ouvrard et al. (2005). As partículas apresentam algumas características lamelares, observáveis às maiores ampliações, embora formas ligeiramente arredondas sejam predominantes.

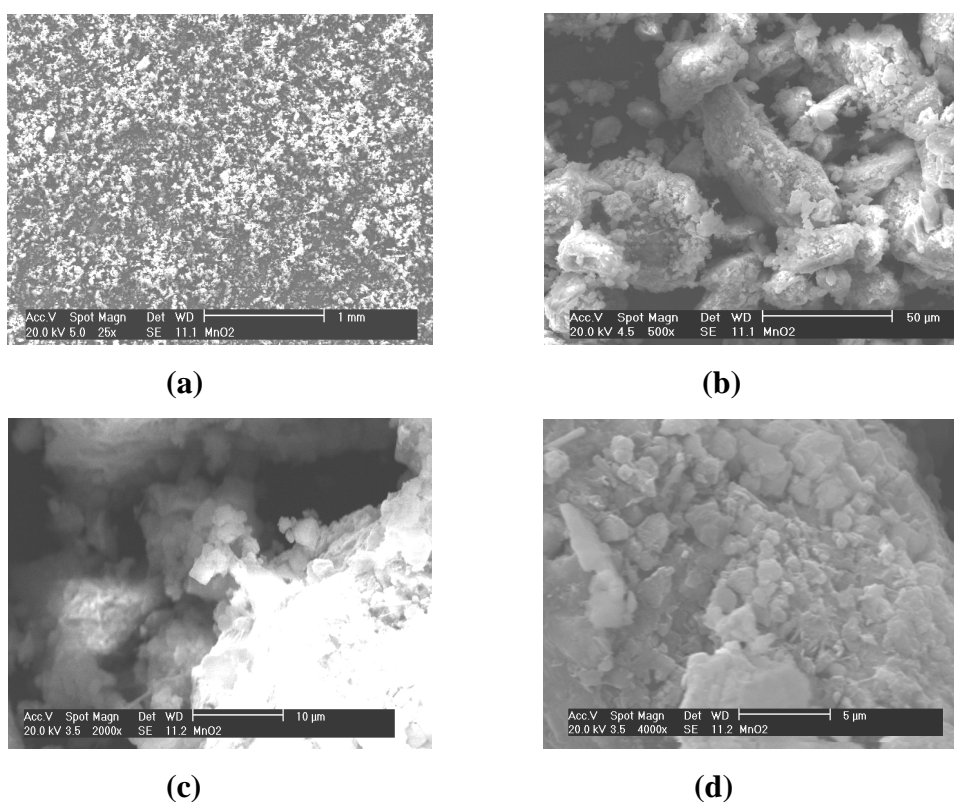


Figura 5-1 – Imagem do catalisador obtida em microscópio eletrônico de varredura (ampliação (a) 25 x, (b) 500 x, (c) 2000 x e (d) 4000 x).

O espectro de energia dispersiva de Raios-X do Birm® é ilustrado na Figura 5-2 e sua composição química elementar especificada na Tabela 5-1. Esses resultados comprovam que os principais componentes do Birm® são os mesmos especificados pelo comerciante, sendo o sólido constituído principalmente de: silicato de alumínio, sílica cristalina e dióxido de manganês (Tabela 4-2).

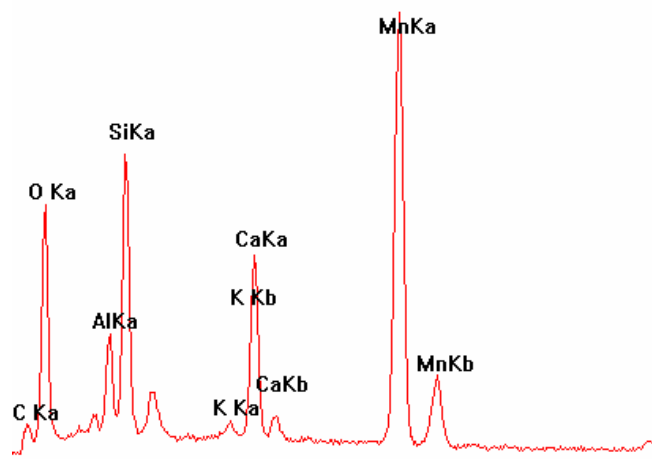


Figura 5-2 – Espectrometria de energia dispersiva de Raios – X (EDS) do Birm®.

Tabela 5-1 – Composição química elementar do catalisador

Elemento	%
Mn	21,88
O	28,44
Si	21,64
C	7,22
Al	7,16
Ca	12,11

Os resultados de adsorção física do nitrogênio a 77K são apresentados na Figura 5-3 onde se observa uma isoterma definida do Tipo IV, com ocorrência de histerese típica de sólidos mesoporosos, e forma característica de sólidos com mesoporos do tipo fenda (Ciola, 1981).

Os resultados da caracterização do sólido são apresentados na Tabela 5-2, onde se observa baixa área superficial para o Birm® devido ao pequeno volume de microporos. Zhang et al. (2006) sintetizaram catalisadores, contendo óxido de manganês, por calcinação e pelo método hidrotérmico e encontraram área BET máxima de $16,17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor semelhante

ao do Birm®. Mesmo com baixa área superficial, comprovaram atividade catalítica na decomposição de peróxido de hidrogênio na presença deste sólido.

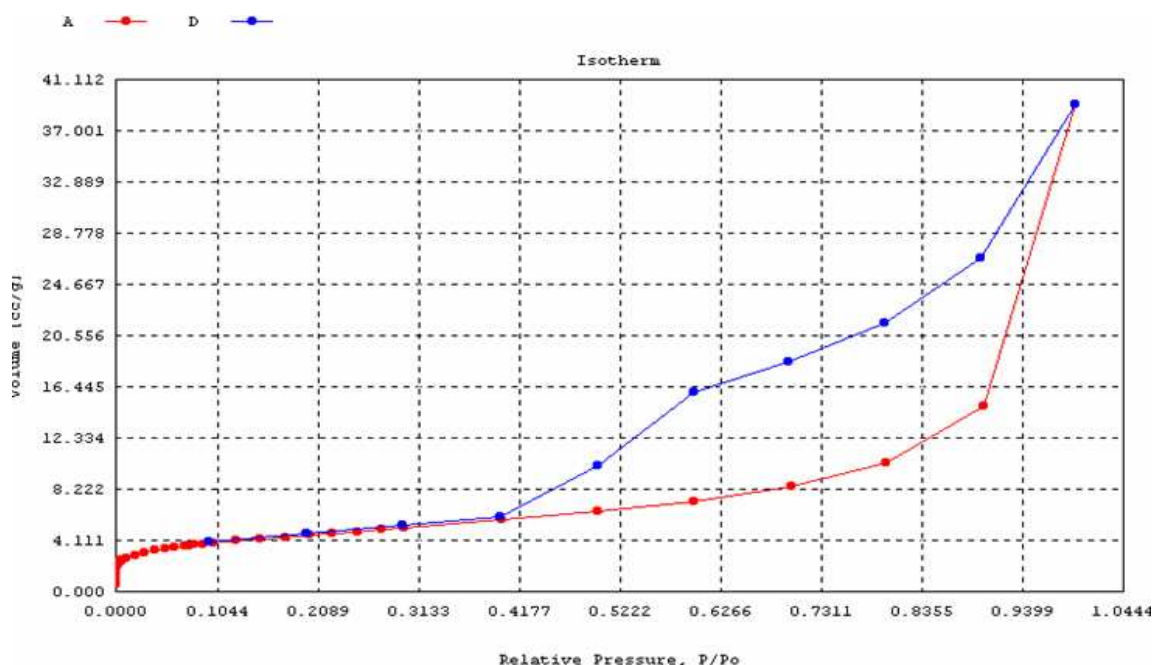


Figura 5-3 – Isotherma de adsorção de N₂ a 77 K sobre Birm®.

Tabela 5-2 – Parâmetros de caracterização do Birm®.

Parâmetro	Valor
Área BET (m ² .g ⁻¹)	16
Volume de microporos (cm ³ . g ⁻¹)	6,0x10 ⁻²
Tamanho do poro (Å)	150

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do Birm® é representada na Figura 5-4, sendo o pH_{pcz} de 10,4. Andreozzi et al. (1996) encontraram valores de 4,74 e 5,6, enquanto Qu e Ge (2004) encontraram 7,5 para o ponto de carga zero dos óxidos de manganês. A variação dos valores do pH_{pcz} indicam que fatores como o método de síntese, a presença de impurezas no óxido metálico e o tratamento térmico, influenciam esta variável.

No caso do Birm®, o valor encontrado pode ser explicado pela presença de uma substancial quantidade de silicato de alumínio, que desempenha basicidade quando em suspensão. Entretanto, o elevado valor do pH_{pcz} do Birm® indica que este sólido é adequado para adsorver compostos aniônicos numa ampla faixa de pH (< 10,4), uma vez que nessas condições a carga residual líquida na superfície do sólido será positiva.

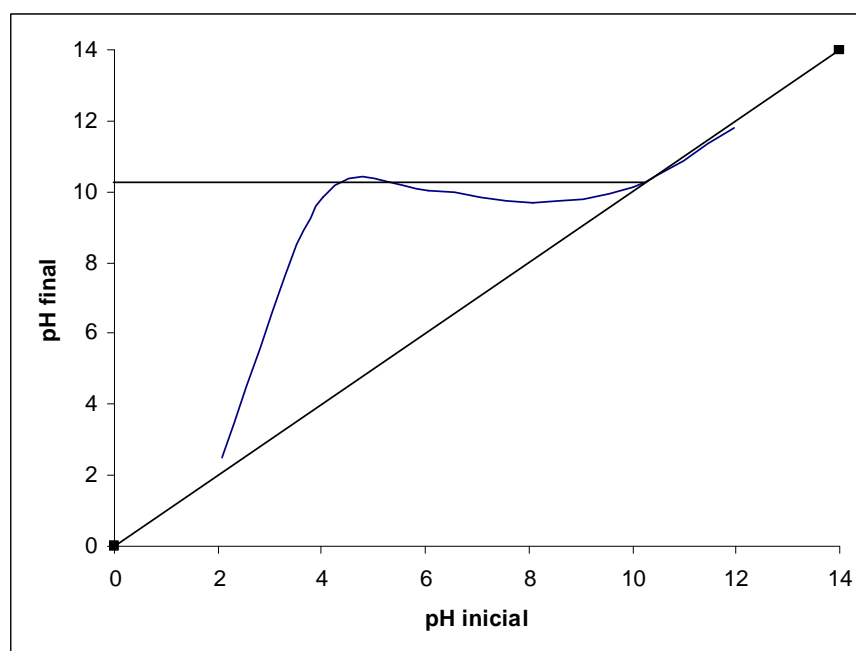


Figura 5-4 – Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do Birm®

5.2 Degradação do efluente sintético (ES)

5.2.1 Adsorção do efluente sintético pelo Birm®

Para avaliar a atividade catalítica do Birm® primeiramente realizou-se uma abordagem da capacidade adsorptiva deste sólido sobre o efluente sintético, composto por uma solução aquosa do corante Acid Orange 10.

O equilíbrio de adsorção do efluente sintético sobre Birm® foi determinado em pH 3 à 25°C de temperatura. Utilizou-se esse pH porque é vastamente reportado na literatura que a adsorção é favorecida a baixos pH's. Este valor também é adequado porque em pH 3 a superfície do catalisador tem carga residual positiva, favorecendo a adsorção das moléculas aniônicas do corante ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$).

A isoterma de equilíbrio do corante sobre o catalisador Birm® ajustou-se tanto aos modelos de Langmuir como ao de Freundlich, conforme Figura 5-5. Os parâmetros dos modelos são especificados na Tabela 5-3 e definidos pelas equações 5.1 e 5.2, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (5.1)$$

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.2)$$

Onde q_e é a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g); q_m a massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg/g); K a constante experimental relacionada à energia de adsorção (1/mg) para Langmuir e a capacidade de adsorção para Freundlich; C_e a concentração de equilíbrio do soluto (mg/L) e $1/n$ a constante experimental que representa a intensidade de adsorção.

Entende-se que ambos os modelos ajustaram-se satisfatoriamente bem aos dados experimentais de adsorção do corante Acid Orange 10 sobre o Birm®, uma vez que o modelo de Langmuir descreve a quantidade adsorvida na monocamada, enquanto Freundlich a adsorção correspondente a compostos heterogêneos, o qual o Birm® é constituído. No entanto, apesar de matematicamente ambos modelos se enquadrarem, fisicamente a adsorção seria melhor ajustada ao modelo de Freundlich.

Tabela 5-3 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção do corante Acid Orange 10 sobre o Birm®, à 25°C.

Modelo	Birm®
	$q_m = 5,139 \text{ mg/g}$
Modelo Langmuir	$b = 0,012 \text{ L/mg}$ $R^2 = 0,98$
	$K = 0,237$
Modelo Freundlich	$n = 0,531$ $R^2 = 0,98$

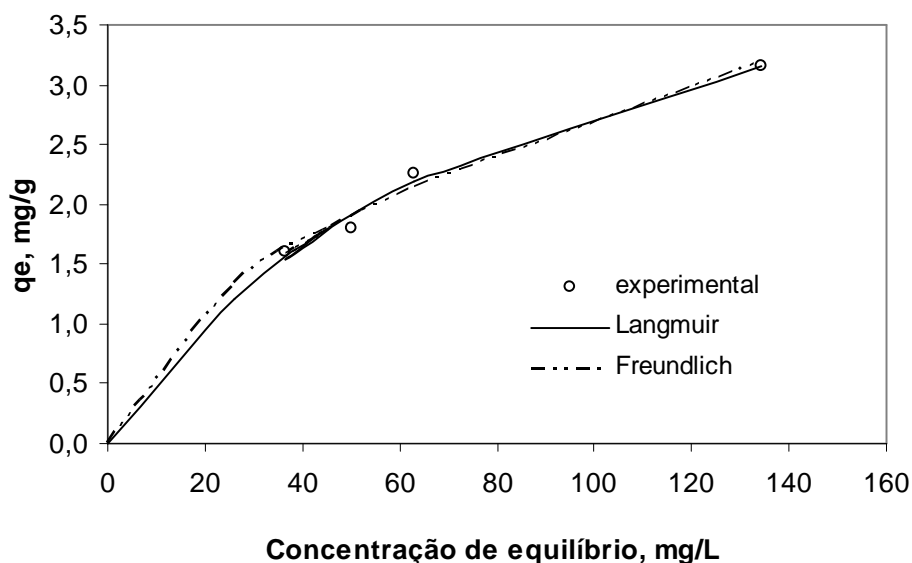


Figura 5-5 – Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante Acid Orange 10 sobre Birm®, à 25°C. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3$; $[\text{Birm}^\circ]_0 = 2 \text{ g/L}$, à 25°C.

A capacidade de adsorção do Birm® é baixa, mesmo em pH ácido, quando comparada àquela de carvões ativados, como por exemplo, o sólido sintetizado por El-Sharkawy et al. (2007) com capacidade máxima de adsorção da monocamada de 166 mg/g do azul de metileno. Entretanto, atingiu valores semelhantes aos encontrados por sólidos catalisadores comumente utilizados na degradação fotocatalítica (Guillard, 2003).

A baixa capacidade adsorptiva do Birm® sugere que a sua utilização na degradação catalítica de efluentes possa ser realizada sem tratamento prévio, indicando que a eficiência do tratamento será devido aos processos oxidativos.

5.2.2 Estudos preliminares

Determinada a capacidade adsorptiva do Birm®, e sendo essa muito baixa, passou-se a investigar este sólido para aplicação catalítica no efluente sintético, sem a necessidade de submetê-lo anteriormente a adsorção.

Os resultados da Figura 5-6 mostram a cinética de descolorização do efluente sintético através da peroxidação e fotoperoxidação na presença e ausência do Birm®. Observa-se que o ES submetido apenas ao peróxido de hidrogênio, praticamente não apresentou degradação de cor, o que era esperado uma vez que este composto, sem catalisador ou sem radiação ultravioleta, é estável e não se decompõe em 2 horas de reação, em condições ácidas. A

reação de peroxidação na presença do Birm®, também não apresentou degradação significativa e mostrou baixa capacidade adsorviva desse sólido, uma vez que a quantidade degradada do Acid Orange 10 foi de 4,7 mg/g, valor compatível com a quantidade adsorvida.

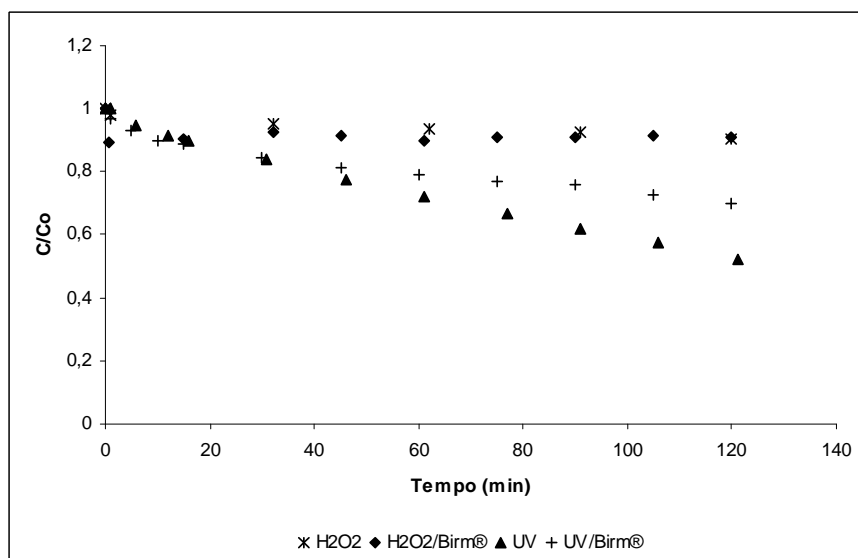


Figura 5-6 – Cinética de peroxidação e fotodegradação do efluente sintético na presença e ausência do Birm®. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3$; $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 621,43 \text{ mg/L}$ e $[\text{Birm®}]_0 = 2 \text{ g/L}$.

A cinética de degradação do efluente sintético pela luz UV resulta em lenta degradação e com velocidade de reação maior do que a dos sistemas sem utilização de luz ultravioleta. A velocidade de reação do sistema UV/Birm®, após 40 minutos, é menor do que somente sob irradiação UV, devido à presença das partículas sólidas que impedem a homogênea irradiação da solução aquosa.

5.2.3 Fotoperoxidação catalítica heterogênea

Como as cinéticas dos sistemas individuais não apresentaram degradação efetiva do efluente sintético, foram investigadas as condições ótimas de descolorização pelo sistema heterogêneo UV/H₂O₂/Birm®, sob diferentes valores de pH, concentração de catalisador e de peróxido de hidrogênio.

Efeito da concentração de Birm®

As cinéticas de fotoperoxidação heterogênea de remoção de cor do ES com diferentes dosagens de Birm®, estão representadas na Figura 5-7 e seus coeficientes cinéticos na Tabela 5-4.

O efeito da concentração do catalisador foi avaliado para concentrações de 0,5, 2 e 6 g/L de Birm®. A constante cinética de pseudo-primeira ordem (k_1) diminuiu de 0,249 para 0,155 min^{-1} , quando a dosagem do sólido aumentou de 0,5 para 6,0 g/L. Este resultado indica que, ao contrário do esperado, o Birm® não apresenta efeito catalítico importante na degradação do corante. Por outro lado, o aumento de concentração de catalisador provoca diminuição da transparência do meio reacional, diminuindo a distância para penetração da luz UV, sendo este efeito, a principal causa da diminuição da velocidade da reação com o aumento da concentração de sólido.

Tabela 5-4 – Coeficientes cinéticos de fotodegradação do ES para diferentes concentrações de Birm®. Condições experimentais: $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg/L}$; $[\text{pH}]_0 = 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,76 \text{ g/L}$ e $[\text{Birm}^\circledast]_0 = 0,5; 2 \text{ ou } 6 \text{ g/L}$.

Birm® (g/L)	K_{1st}, min^{-1} (10^{-1})	R^2
0,5	2,49	0,9921
2	2,29	0,9871
6	1,55	0,9797

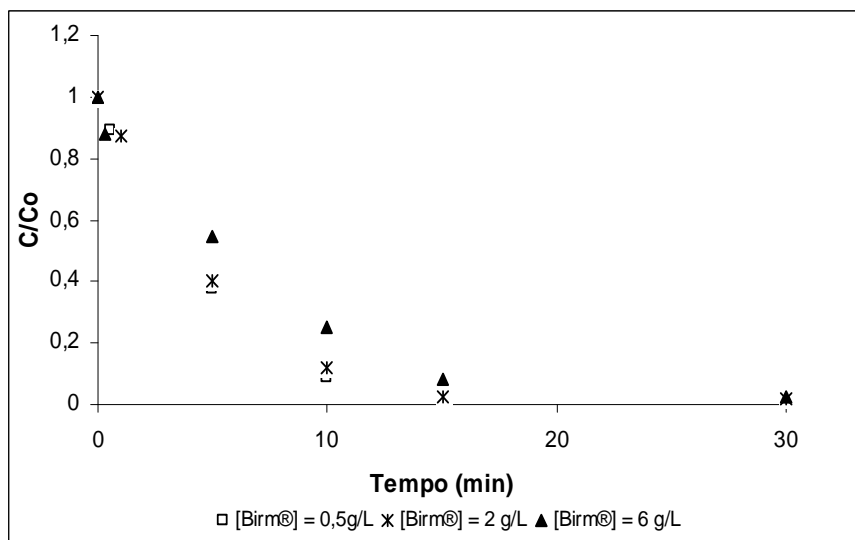


Figura 5-7 – Cinética de fotodegradação heterogênea do efluente sintético para diferentes concentrações de Birm®. Condições experimentais: [corante]₀ = 200 mg/L; [pH]₀ = 3; [H₂O₂]₀ = 5,76 g/L e [Birm®]₀ = 0,5; 2 ou 6 g/L.

Para as concentrações de 0,5 e 2 g/L de catalisador a eficiência de degradação foi praticamente a mesma, conforme Tabela 5-4, e alcançou cerca 85% de remoção de cor em apenas 10 minutos de reação. A partir dos 15 minutos, os resultados mostram a completa descolorização do efluente sintético para as diferentes concentrações de Birm® empregadas.

Efeito da concentração de H₂O₂

A influência da concentração de peróxido de hidrogênio na velocidade da descolorização foi avaliada na faixa de 124 a 5760 mg/L, Figura 5-8. O aumento da concentração de H₂O₂ de 124 para 621,4 mg/L causou aumento da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da decomposição do corante, mas o aumento não foi proporcional, indicando ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio (*n*) diferente de 1 (Equação 5.3).

$$-r = k [H_2O_2]^n \cdot [corante] \quad (5.3)$$

Quando presente em excesso ([H₂O₂] = 5760 mg/L) observou-se o efeito negativo do H₂O₂, como tem sido frequentemente relatado na literatura (Alnaizy e Akgerman, 2000), devido ao seqüestro de radicais •OH causado pelo excesso de peróxido de hidrogênio.

Para as condições experimentais testadas, a melhor velocidade de reação foi obtida com 621,43 mg/L, a qual alcançou completa descolorização em cerca de 11 minutos com constante de velocidade reacional de $3 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, conforme Tabela 5-5.

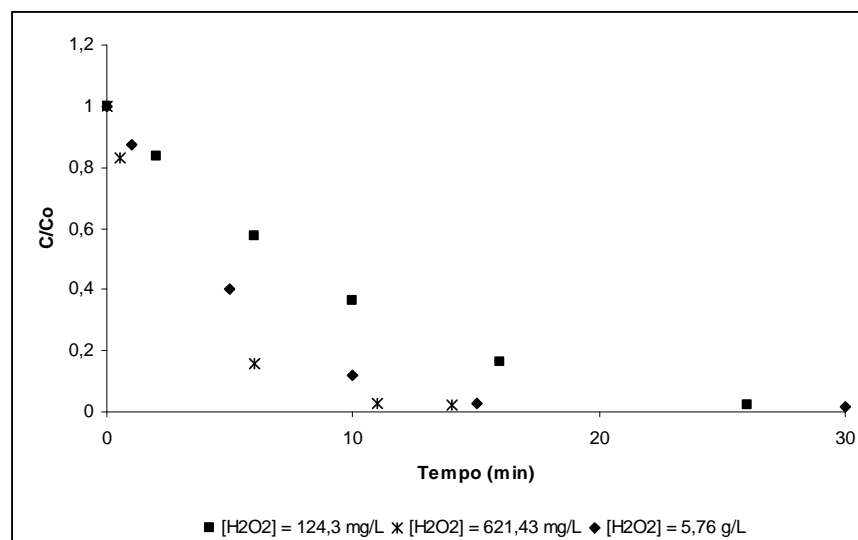


Figura 5-8 – Cinética de fotodegradação heterogênea do ES para diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições experimentais: $[\text{Birm}^\circ]_0 = 2 \text{ g/L}$; $\text{pH}_0 = 3$; $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg/L}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 124,3 \text{ mg/L}$, $621,43 \text{ mg/L}$ ou $5,76 \text{ g/L}$.

Tabela 5-5 – Coeficientes cinéticos de fotodegradação heterogênea do ES para diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições experimentais: $[\text{Birm}^\circ]_0 = 2 \text{ g/L}$; $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_0 = 3$; e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 124,3$, $621,43$ ou 57600 mg/L .

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mg/L)	K_{1st}, min^{-1} (10^{-1})	R^2
124,3	1,08	0,9896
621,43	3,00	0,9877
5760	2,29	0,9871

Efeito do pH

A Figura 5-9 mostra a eficiência de remoção de cor no ES para distintos valores de pH (3 e 7) na presença do Birm[®]. Os valores investigados demonstraram pequena diferença nas velocidades de reações, sendo a descolorização ligeiramente mais rápida para o pH ácido com coeficiente cinético de $3,0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, enquanto que em 7 a reação atingiu $2,0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. Este fato pode ser explicado possivelmente porque no meio reacional ácido, mais sítios do sólido

estarão carregados positivamente, favorecendo uma maior interação com as moléculas aniônicas do corante. Observa-se que em 11 minutos de reação a descoloração é praticamente completa para os dois sistemas.

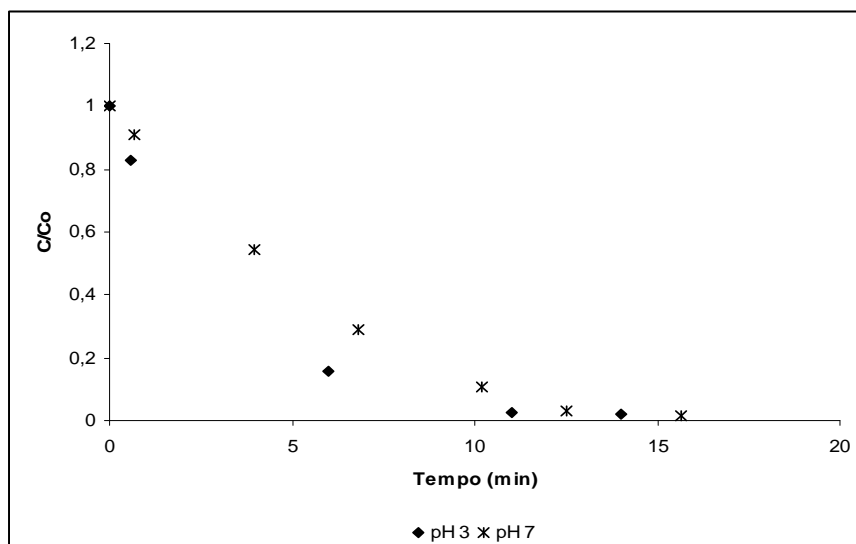


Figura 5-9 – Cinética de fotodegradação heterogênea do ES para diferentes pH's. Condições experimentais: $[Birm^{\circledR}]_0 = 2 \text{ g/L}$; $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 621,43 \text{ mg/L}$ em $\text{pH}_0 = 3$ e 7.

5.2.4 Comparação da fotoperoxidação homogênea e heterogênea

O efluente sintético foi submetido ao tratamento pelo sistema homogêneo (UV/H₂O₂), sob as mesmas condições operacionais testadas (pH e concentração de peróxido de hidrogênio) para o heterogêneo. A Tabela 5-6 mostra os coeficientes cinéticos de descolorização do efluente sintético pelos sistemas homogêneo e heterogêneo, para diferentes valores de pH e concentrações de peróxido de hidrogênio.

Observa-se na Tabela 5-6, que a melhor condição experimental do processo homogêneo de descolorização do efluente sintético, ocorreu em pH 3 com 621,43 mg/L de peróxido de hidrogênio.

Tabela 5-6 – Coeficientes cinéticos de fotoperoxidação homogênea e heterogênea de descolorização do efluente sintético.

pH	[H ₂ O ₂] ₀ mg/L	Birm® (g/L)	k _{1st} , min ⁻¹ (10 ⁻¹)	R ²
3	5760	--	2,54	0,9859
3	5760	2	2,29	0,9871
3	124,3	--	2,07	0,9547
3	124,3	2	1,08	0,9896
3	621,43	--	3,28	0,9852
3	621,43	2	3,00	0,9871
7	621,43	--	2,51	0,9707
7	621,43	2	2,01	0,9761

Estabelecidas as condições ótimas operacionais, submeteu-se o efluente sintético a fotoperoxidação homogênea (UV/H₂O₂) e heterogênea (UV/H₂O₂/Birm®), para comparação dos diferentes sistemas e determinação da cinética de descolorização mais eficiente, conforme resultados mostrados na Figura 5-10. Nos processos homogêneos, assim como nos heterogêneos, a degradação do efluente sintético ajustou-se ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Observa-se na Tabela 5-6 que, sob as mesmas condições experimentais, os processos homogêneos são mais eficientes do que os heterogêneos. A diminuição da concentração de corante alcançou mais de 75% em 5 minutos de reação e a descolorização foi completa, em apenas 11 minutos, conforme mostra Figura 5-10, que compara os sistemas homogêneos e heterogêneos de degradação do efluente sintético.

Assim, a degradação observada pode ser atribuída ao sistema homogêneo, já que o sólido Birm® é pouco efetivo na reação, uma vez que resultou em semelhante velocidade de degradação ao processo H₂O₂/UV.

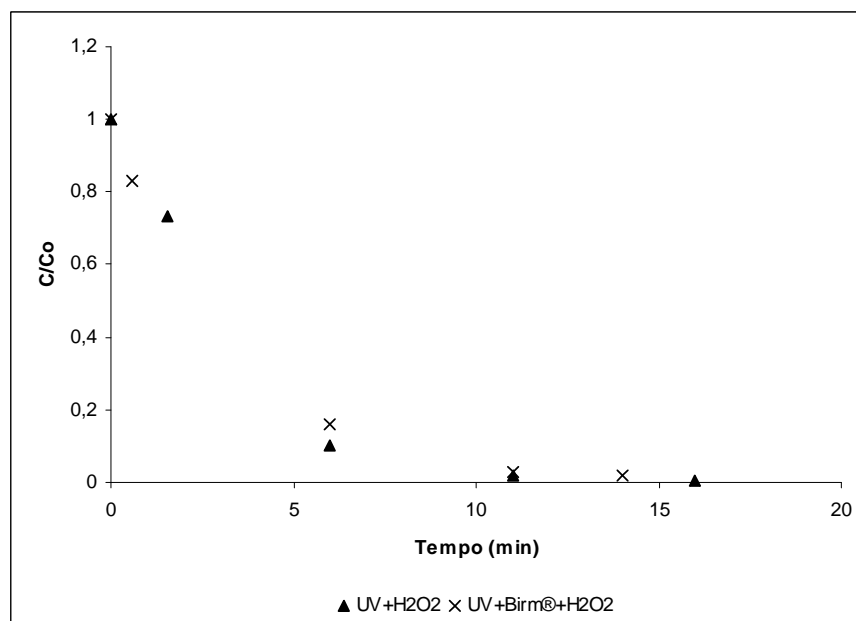


Figura 5-10 – Cinética de fotoperoxidação homogênea e heterogênea do efluente sintético. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3$; $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg/L}$; $[\text{Birm}^\circ]_0 = 2 \text{ g/L}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 621,43 \text{ mg/L}$.

Como a utilização do Birm® não apresentou efeito catalítico apreciável possivelmente pelo fato deste sólido ser muito heterogêneo, a descolorização do efluente sintético foi avaliada na presença de um composto puro de óxido de manganês.

A cinética de degradação do ES na presença de MnO_2 foi investigada e comparada aos processos heterogêneo utilizando Birm® (UV/ H_2O_2 /Birm®) e homogêneo (UV/ H_2O_2), conforme mostra

Figura 5-11.

O sistema na presença de MnO_2 apresentou cinética de degradação inferior aos demais processos investigados (UV/ H_2O_2 e UV/ H_2O_2 /Birm®). Entretanto, a estabilidade da descolonização após 15 minutos de reação pode ser atribuída ao fato de o MnO_2 decompor rapidamente o H_2O_2 , acarretando na não geração de radicais hidroxila durante toda a reação e, conseqüentemente, estabilizando a degradação do ES.

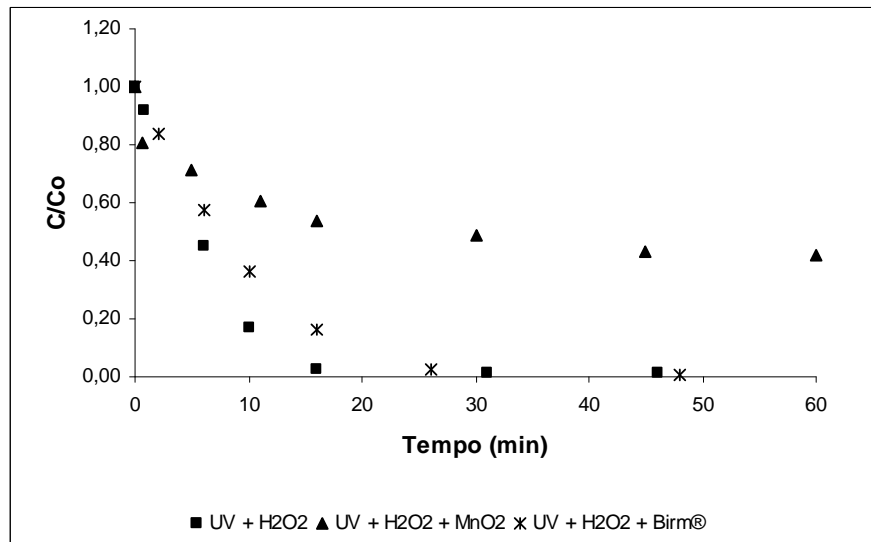


Figura 5-11 – Cinética homogênea e heterogênea (com diferentes sólidos contendo MnO_2) de descolorização do efluente sintético. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3$; $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 621,43 \text{ mg/L}$; $[\text{Birm}^\circ]_0$ ou $[\text{MnO}_2] = 2 \text{ g/L}$.

A Figura 5-12 mostra a decomposição do H_2O_2 para os sistemas $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Birm}^\circ$ e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$ em $\text{pH } 3$. O processo heterogêneo na presença de MnO_2 apresentou decomposição do H_2O_2 superior aos demais, sustentando a capacidade que este sólido tem, em decompor rapidamente o peróxido de hidrogênio (Figura 5-12). Assim, com a provável ausência de doadores e aceptores de elétrons a energia armazenada acaba sendo dissipada em poucos segundos pela recombinação entre as cargas, levando a não degradação do efluente, uma vez que o processo passou a ocorrer apenas pela ação da luz UV.

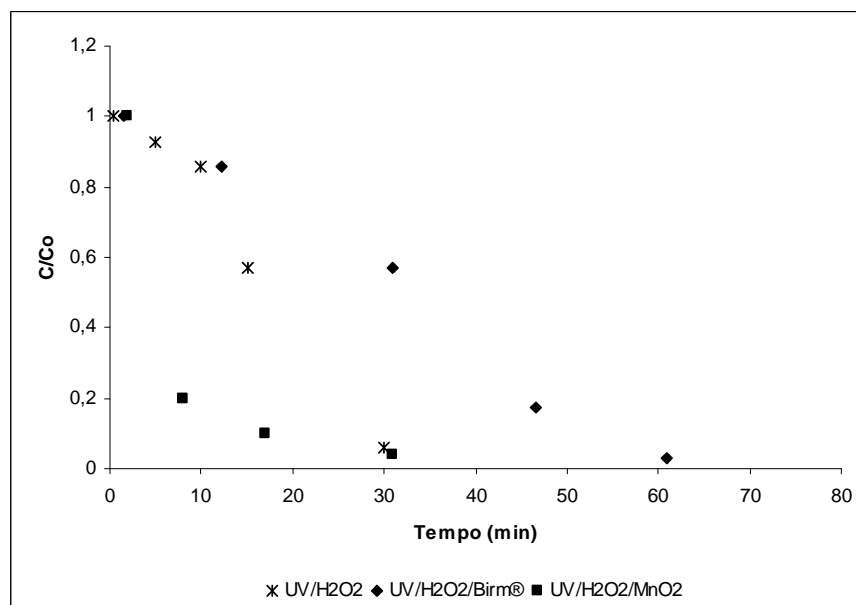


Figura 5-12 – Cinética de degradação do H_2O_2 pela presença dos processos: UV/ H_2O_2 ; UV/ H_2O_2 /Birm® e UV/ H_2O_2 /MnO₂. Condições experimentais: $pH_0 = 3$; $[H_2O_2]_0 = 621,43$ mg/L, $[Birm®]_0 = 2$ g/L e $[MnO_2]_0 = 2$ g/L.

Como a decomposição ocorreu muito rápida, possivelmente com tempo insuficiente para a degradação do efluente, a concentração do MnO₂ foi diminuída para melhor avaliar a eficiência catalítica deste sólido na descolorização do Acid Orange 10. A Figura 5-13 mostra as cinéticas de degradação homogênea e heterogênea (na presença de 0,5 g/L de MnO₂) do efluente sintético.

A avaliação dos processos heterogêneos, para diferentes concentrações de MnO₂, apresentou diferença significativa na degradação do efluente. Na reação com menor massa de MnO₂ a velocidade de degradação foi superior, atingindo a descolorização completa do efluente sintético em cerca de 25 minutos de reação, enquanto que no sistema com maior concentração ($[MnO_2] = 2$ g/L), a cinética de degradação se estabilizou aos 15 minutos, sem que a descolorização do ES fosse completa (Figura 5-11 – Cinética homogênea e heterogênea (com diferentes sólidos contendo MnO₂) de descolorização do efluente sintético. Condições experimentais: $pH_0 = 3$; $[corante]_0 = 200$ mg/L; $[H_2O_2]_0 = 621,43$ mg/L; $[Birm®]_0$ ou $[MnO_2] = 2$ g/L. Figura 5-11).

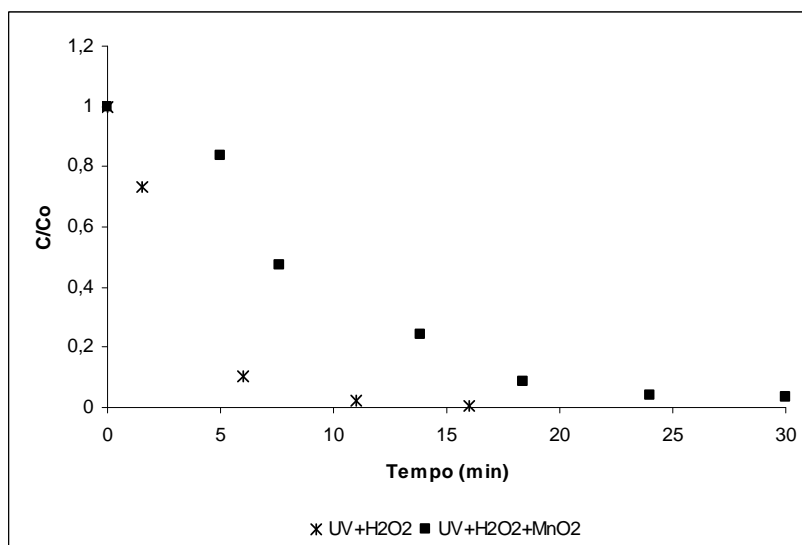


Figura 5-13 – Cinética de fotoperoxidação homogênea (UV/H₂O₂) e heterogênea (UV/H₂O₂/MnO₂) de descolorização do efluente sintético. Condições experimentais: pH₀ = 3; [corante]₀ = 200 mg/L; [H₂O₂]₀ = 621,43 mg/L; [MnO₂] = 0,5 g/L.

Mesmo a utilização de menor concentração de MnO₂ não resultou em aumento da degradação do ES, em relação ao processo homogêneo UV/H₂O₂. Os coeficientes cinéticos são especificados na Tabela 5-7 e mostram que a maior degradação do efluente sintético ocorreu com o sistema homogêneo UV/H₂O₂, o qual atingiu completa descolorização em 10 minutos de reação.

Tabela 5-7 – Coeficientes cinéticos das reações homogênea e heterogêneas para as condições ótimas de fotodegradação do efluente sintético. Condições experimentais pH₀ = 3; [corante]₀ = 200 mg/L; [H₂O₂] = 621,43 mg/L; [Birm®]₀ = 2 g/L e [MnO₂]₀ = 0,5 g/L.

[Birm®] ₀ mg/L	[MnO ₂] ₀ (mg/L)	k _{1st} , min ⁻¹ (10 ⁻¹)	R ²
--	0,5	1,20	0,9732
2	--	3,00	0,9877
--	--	3,28	0,9852

Assim, a degradação observada pode ser atribuída ao sistema homogêneo, já que o Birm® também se mostrou pouco efetivo na reação, uma vez que resultou em semelhante velocidade de degradação ao processo H₂O₂/UV.

A condição ótima de descolorização do efluente sintético (sistema homogêneo - UV/H₂O₂), foi acompanhada pela varredura na região do espectro visível em função do

tempo, como é apresentado na Figura 5-14. As bandas de absorção características do Acid Orange 10, 261 e 434 nm Hobold (2007), desapareceram após 6 minutos de reação. Como no decorrer do processo não houve formação de novas bandas, tornou-se uma evidência conclusiva a destruição dos grupos cromóforos do corante, pelo processo homogêneo (UV/H₂O₂) empregado, acarretando na completa descolorização do efluente sintético.

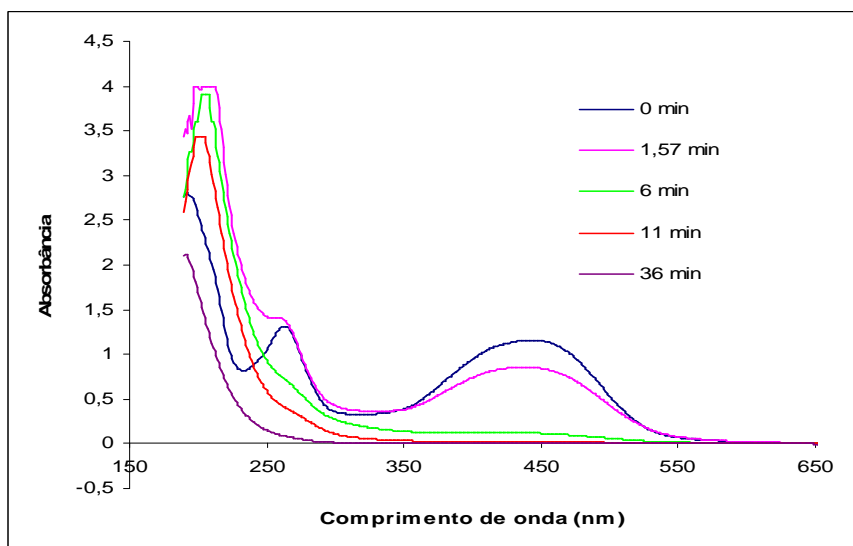


Figura 5-14 – Mudanças espectrais da condição ótima (UV/H₂O₂) de degradação do efluente sintético. Condições experimentais: [corante]₀ = 200 mg/L; [H₂O₂]₀ = 641,23 mg/L e pH₀ = 3.

5.3 Degradação do efluente de curtume (EC)

Foram realizados experimentos para determinar a eficiência de degradação do efluente de curtume, pelos processos homogêneo (UV/H₂O₂) e heterogêneo (UV/H₂O₂/Birm®). Os resultados foram avaliados através das análises de cor real, compostos aromáticos (UV₂₈₀) e decomposição do H₂O₂. Para o sistema homogêneo também foi estudada a DQO de degradação do efluente. O UV₂₈₀, característico da presença de compostos aromáticos, foi o parâmetro selecionado para avaliar a eficiência de degradação do efluente de curtume pelos diferentes processos, uma vez que este apresentou maior reprodutividade de resultados.

5.3.1 Estudos preliminares

Primeiramente foram realizados estudos preliminares utilizando o Birm® e o sistema H_2O_2 /Birm®, para determinação da degradação do efluente de curtume, mostrados nas Figura 5-15 e Figura 5-16, respectivamente.

Apenas pela presença do Birm® não foi possível degradar o efluente de curtume, uma vez que nenhum dos parâmetros avaliados apresentou cinética de degradação efetiva, ratificando que o Birm®, assim como no efluente sintético, não apresentou capacidade adsortiva.

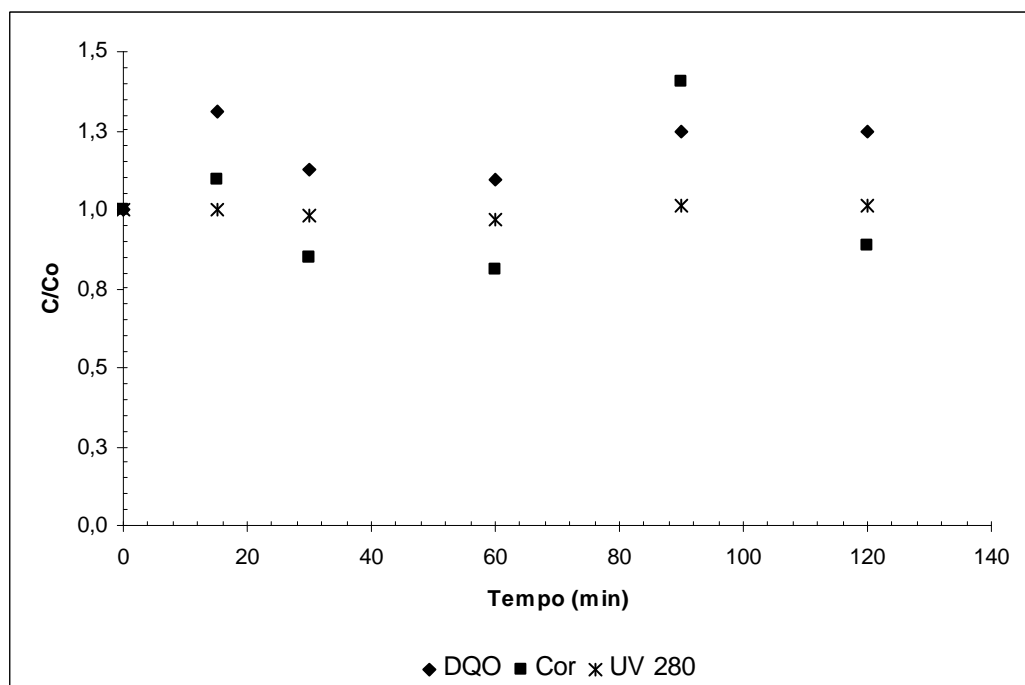


Figura 5-15 – Cinética de degradação do efluente de curtume na presença do Birm® para diferentes parâmetros operacionais. Condições experimentais: $pH_0 = 3$ e $[Birm®]_0 = 12 \text{ g/L}$.

A adição do peróxido de hidrogênio ao processo na presença do Birm®, é mostrada na Figura 5-16, onde o sistema foi investigado a uma relação $DQO:H_2O_2$ de 1:4 em pH 3.

O processo H_2O_2 /Birm® também não promoveu degradação dos parâmetros analisados, o que era esperado, uma vez que no efluente sintético a descolorização também não ocorreu. Entretanto, constata-se que o peróxido de hidrogênio atingiu completa decomposição em 120 minutos, ressaltando a possibilidade de o Birm® atuar na decomposição deste composto. A relação $DQO:H_2O_2$ de 1:4 preliminarmente mostrou-se

adequada, uma vez que a concentração de peróxido de hidrogênio foi suficiente por toda a reação.

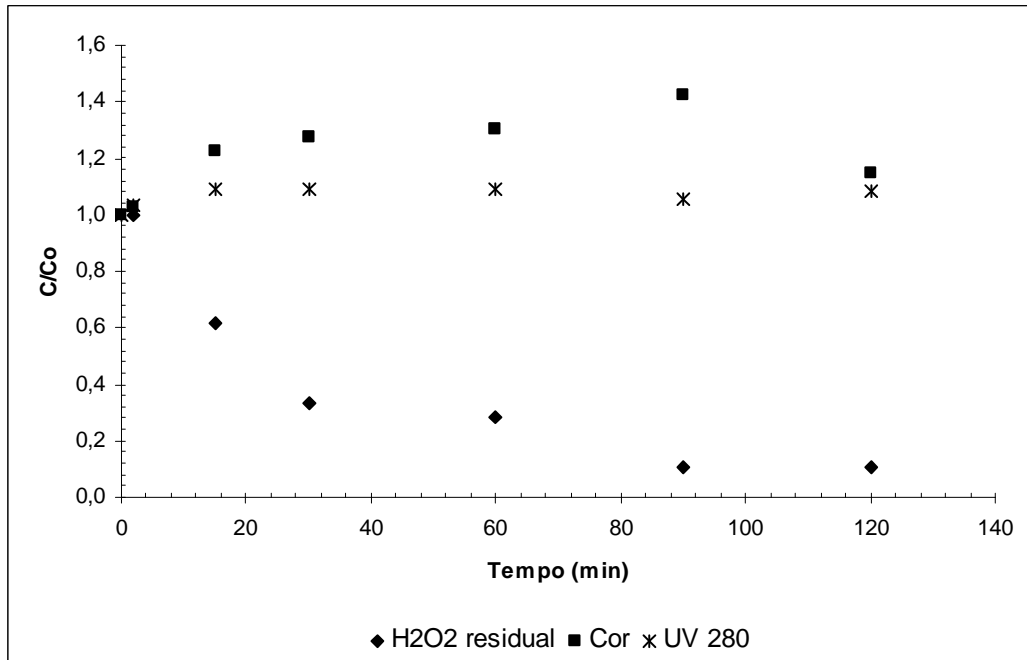


Figura 5-16 – Cinética heterogênea (H₂O₂/Birm®) de degradação do efluente de curtume para diferentes parâmetros operacionais analisados. Condições experimentais: pH₀ = 3; [Birm®]₀ = 12 g/L; [H₂O₂] = 1163,3 mg/L e relação DQO:H₂O₂ = 1:4.

5.3.2 Fotoperoxidação catalítica heterogênea

A utilização combinada da radiação ultravioleta com peróxido de hidrogênio e o catalisador, como já foi documentado anteriormente, acelera consideravelmente a oxidação da matéria orgânica.

A cinética do UV₂₈₀ de fotodegradação heterogênea do EC para os pH's 3 e 5, é mostrada na Figura 5-17. Observa-se que em aproximadamente uma hora de reação, o sistema UV/H₂O₂/Birm® degradou completamente. Cabe ressaltar, que apesar de não ser o que se esperava, a reação mostrou-se independente dos valores de pH's estudados, uma vez que a cinética de degradação mostrou-se praticamente a mesma para os diferentes experimentos, indicando que para uma melhor avaliação dessa variável, o ideal é que a reação fosse submetida à pelo menos mais um pH neutro e um básico.

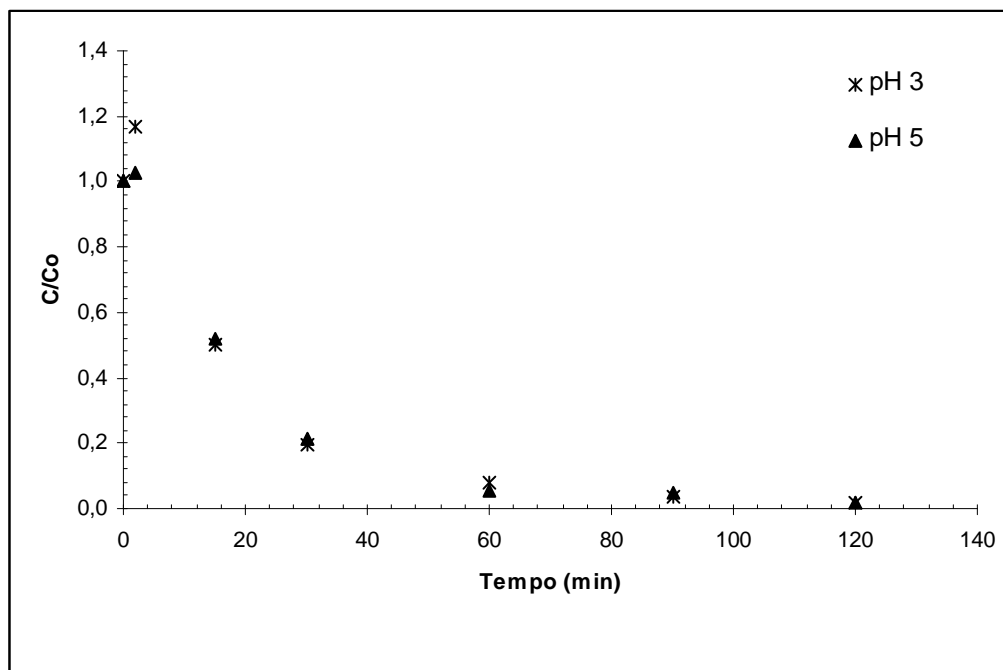


Figura 5-17 – Cinética de decomposição do UV₂₈₀ para o processo heterogêneo de degradação do EC em pH 3 e 5. Condições experimentais: [Birm®]₀ = 12 g/L ; DQO:H₂O₂ = 1:8 e pH = 3 ou 5.

A cinética de fotoperoxidação catalítica heterogênea (UV/H₂O₂/Birm®) de degradação do EC é mostrada na Figura 5-18, sob diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio.

Como já foi reportado, a concentração de H₂O₂ tem uma condição ótima, onde a utilização superior não acarreta aumento da eficiência de processo, devido ao sequestro dos radicais hidroxil que se encontram em excesso. A condição ótima de degradação do efluente de curtume é atribuída a relação DQO:H₂O₂ de 1:5. Ambos os processos com maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (1:5 e 1:8), alcançaram completa degradação do EC em 90 minutos de reação.

Para a menor concentração de peróxido de hidrogênio, a degradação dos compostos aromáticos aconteceu em duas etapas. A primeira com maior velocidade de degradação do EC, alcançando aproximadamente 70% de decomposição em uma hora, e a segunda, com a reação de degradação estabilizada a partir de 60 minutos, com degradação de apenas mais 10% em 120 minutos de reação.

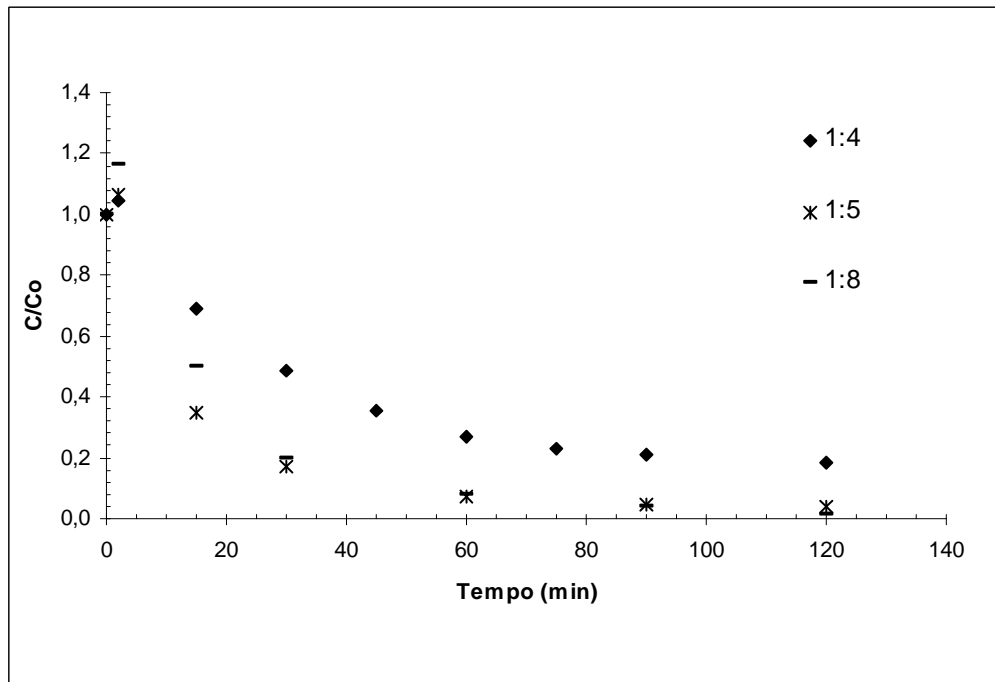


Figura 5-18 – Cinética da UV₂₈₀ do processo UV/H₂O₂/Birm® de degradação do EC para diferentes concentrações de H₂O₂. Condições experimentais: pH = 3; [Birm®]₀ = 12 g/L e DQO:H₂O₂ = 1:4; 1:5 e 1:8.

A Figura 5-19 mostra a decomposição do H₂O₂ em diferentes concentrações, onde se observa sua completa degradação após 60 minutos de reação, para a relação 1:4 de DQO:H₂O₂. Indicando que a degradação dos compostos aromáticos não foi completa pelo fato de o H₂O₂ ter sido totalmente consumido, uma vez que a reação passou a ocorrer apenas pela presença da radiação ultravioleta e do Birm®. Para as outras condições experimentais, a concentração de peróxido de hidrogênio foi suficiente por toda a reação.

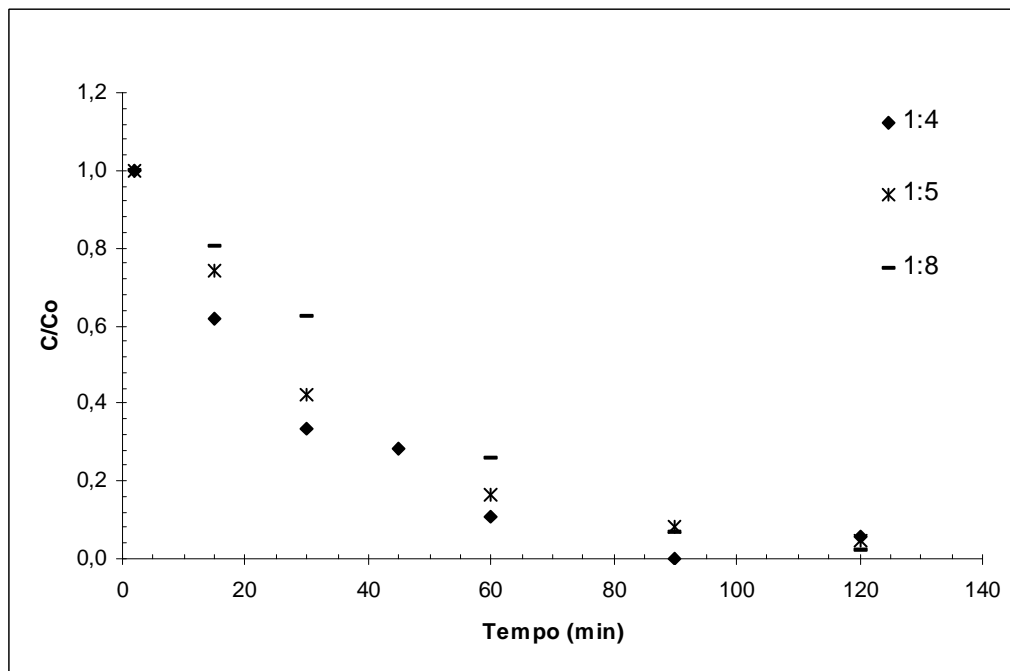


Figura 5-19 – Cinética de decomposição do H_2O_2 do processo UV/ H_2O_2 /Birm® de degradação do EC para diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições experimentais: pH = 3; [Birm®]₀ = 12 g/L e DQO: H_2O_2 = 1:4; 1:5 e 1:8.

5.3.3 Comparação da fotoperoxidação homogênea e heterogênea

A Figura 5-20 mostra a degradação do efluente de curtume para os sistemas homogêneo e heterogêneo em pH's 9 e 7. Os processos heterogêneos apresentaram cinética de degradação, nas mesmas condições, superiores ao homogêneos (H_2O_2 /UV).

Observa-se que a cinética de degradação do EC é maior para o pH 9 na presença do Birm®, indicando atividade catalítica na degradação do efluente. A atividade do Birm® verificada no EC pode ser favorecida pela presença de diferentes constituintes orgânicos e inorgânicos deste efluente. Assim como, pela possibilidade de reações entre a forma dissociada do peróxido de hidrogênio (HO_2^-) com radicais hidroxil ser mais rápida do que o peróxido de hidrogênio, quando empregadas em pH's elevados (Schrank, 2003).

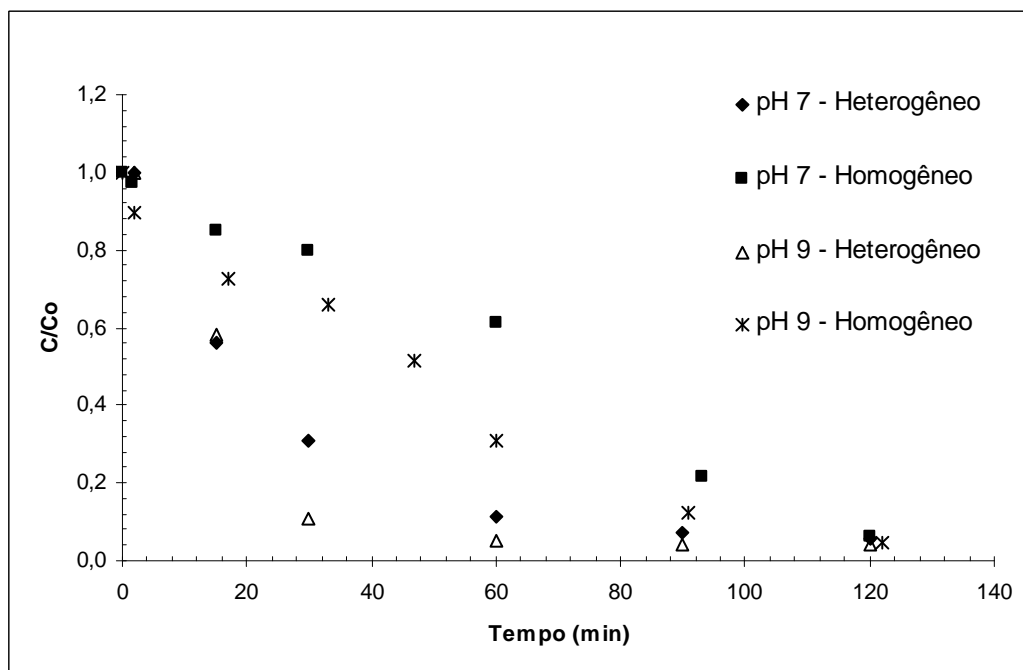


Figura 5-20 – Cinética do UV₂₈₀ para os processos homogêneo e heterogêneo de degradação do EC para pH's 7 e 9. Condições experimentais: [Birm®]₀ = 12 g/L ; DQO:H₂O₂ = 1:2 e pH = 7 ou 9.

Na Tabela 5-8 são listados os resultados dos diferentes processos (UV/H₂O₂/Birm® e UV/H₂O₂) empregados na degradação do efluente de curtume, avaliados sobre diferentes parâmetros.

As análises de degradação do EC dos sistemas homogêneos, que permitiram determinação da DQO, apresentaram decréscimo no valor deste parâmetro em cerca de 73 e de 65%, respectivamente para os pH's 9 e 3.

A Tabela 5-8 também evidencia o aumento similar da concentração de sulfato após o tratamento com os processos oxidativos avançados. Este resultado indica que houve oxidação de compostos orgânicos ou inorgânicos contendo enxofre. Como observado por Schrank (2003), a presença de íons sulfeto, surfactantes e de corantes contendo enxofre acarreta a oxidação desses compostos em sulfatos. O aumento da concentração de nitrato também indica a degradação dos compostos nitrogenados presente no efluente de curtume.

A Tabela 5-8 mostra que a cor foi significativamente degradada para os diferentes processos, atingindo completa degradação em uma hora de reação para o melhor procedimento experimental (pH=9, [Birm®] = 12 g/L; relação DQO:H₂O₂ = 1:2). A concentração alcançada para todos os procedimentos está em acordo com o estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL, 2005) que é de 75 mg Pt/L, para o lançamento de efluentes em corpos receptores Classe II. Condição que foi possível com o tratamento terciário utilizando

POA, uma vez que o efluente após o tratamento secundário tinha cor residual de 224,93 mg/L¹Pt.Co.

Tabela 5-8 – Resultados da degradação do EC submetido aos processos homogêneos e heterogêneos variando-se pH e concentração de peróxido, para os diferentes parâmetros analíticos estudados. [Birm®] = 12 g/L.

Parâmetro	EC	UV/H ₂ O ₂ /Birm®						UV/H ₂ O ₂							
		3		5		7		3		5		7		9	
pH															
DQO:H ₂ O ₂		1:4	1:5	1:8	1:8	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
DQO (mg/L)	290,82	na	na	na	na	na	na	na	120,90	0	0	0	0	105,73	105,73
Sulfato (mg/L)	405	2550	2725	2450	3150	2625	2450	2450	2450	2300	na	na	na	na	na
Nitrato (mg/L)	13	22,5	30	27,5	25	30	32,5	25	25	25	na	na	na	na	na
UV 254 (nm)	1,533	0,514	0,159	0,093	0,072	0,316	0,307	0,067	0,067	0,719	0,262	0,262	0,262	0,416	0,416
UV 280 (nm)	1,849	0,309	0,067	0,028	0,032	0,128	0,084	0,026	0,026	0,408	0,118	0,118	0,118	0,094	0,094
Cor (mg L ⁻¹ Pt.Co)	224,93	38,29	23,93	4,79	38,29	4,79	0	0	33,50	0,023	0,007	0,007	0,007	0,009	0,009
							*	*							

* zerou em 60 minutos
na = não avaliado

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 Conclusões

Conclui-se através do presente trabalho que o Birm® não apresenta atividade catalítica apreciável na descolorização do efluente sintético. Entretanto, mostrou-se ativo no efluente de curtume, com cinética de degradação mais eficiente que a do sistema homogêneo (H_2O_2/UV). Em ambos os efluentes verificou-se a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio.

A seguir apresentam-se as seguintes conclusões:

- As análises de caracterização mostraram que o Birm® é constituído principalmente de silicato de alumínio, sílica cristalina e óxido de manganês. Possui baixa área superficial e elevado valor do ponto de carga zero;
- A capacidade de adsorção do Birm® é baixa e apresenta isoterma de equilíbrio de adsorção ajustada tanto ao modelo de Langmuir como ao de Freundlich;
- As cinéticas de degradações dos processos fotoquímicos homogêneo e heterogêneo do efluente sintético obedeceram a lei cinética de pseudoprimeira ordem e apresentaram comportamento semelhante em relação ao valor de pH e concentração de peróxido de hidrogênio;
- O principal mecanismo de degradação de cor do efluente sintético é devido à reação em fase homogênea por ação do H_2O_2 sob luz UV;
- O processo heterogêneo de degradação do EC mostrou-se independente dos valores de pH's estudados (3 e 5) e diretamente proporcional a concentração do peróxido de hidrogênio;
- O processo homogêneo (H_2O_2/UV) de degradação do efluente de curtume mostrou-se dependente do pH, apresentando maior eficiência de tratamento do UV_{280} em pH 3;
- A atividade catalítica do Birm® apresentada na degradação do efluente de curtume, pode ter sido favorecida supostamente pela presença de outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente.

6.2 Recomendações

- Investigar melhor as reações heterogêneas de sólidos contendo óxido de manganês na fotodegradação catalítica de efluentes de curtume a fim de propor os mecanismos de degradação;
- Estudar a síntese de sólidos contendo óxido de manganês para aplicação em processos oxidativos avançados na degradação de efluentes sintéticos e reais;
- Avaliar o custo/benefício da fotocatalise utilizando radiação ultravioleta.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Indústria Química – ABIQUIM. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp>. Acesso em: 10 mai. 2007.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Advances in Environmental Research**, 4, 233-244, 2000.

AMORIN, C.C. **Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R., Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery, **Catal. Today**, 53, 51-59, 1999.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; TUFANO, V. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. **Applied Catalysis A: General**, 138, 75-81, 1996.

ANDREOZZI, R., D'APUZZO, A., MAROTTA, R.. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v 36, n. 19, p 4691-4698, 2002.

APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed., Publication office American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, 1995.

ARAÚJO, R.N. **Degradação do corante Azul Reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e Foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BRAILE, P.M; CAVALCANTE, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 18. ed. São Paulo: CETESB, 764 pg. 1993.

BRASIL, Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as

condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providencias. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 13 out. 2007.

CASTANHO, M.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, 29, n. 5, 983-989, 2006.

CLACK CORPORATION. Disponível em: <<http://www.clackcorp.com/water/pdf/birm.pdf>>. Acesso em 30 mai de 2007.

CLASS, I.C.; MAIA, R.A.M. **Manual Básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994, 664 p.

CIOLA R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Edusp, 1981, 377 p.

COSTA, A.B. da. Estudo da competitividade de cadeias integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio. Nota Técnica Final. Núcleo de Economia Industrial e da Tecnologia (UNICAMP-IE-NEIT), Campinas, 2002.

CORDEIRO, A.C.S.; LEITE, S.G.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia Coli* e *Pseudomonas sp.* **Química Nova**, 27, no. 5, 689-694, 2004

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, 433-437, 2005.

DANTAS, T.L.P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em Efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, RJ, 2003.

EL-SHARKAWY E.A.; SOLIMAN AFAF Y.; AL-AMER KAWTHR M. Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 310, 498-508, 2007.

EPA, 1998 EPA US. **Field applications of in situ remediation technologies: chemical oxidation.** Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC, US, pp. 1–31, 1998.

FARIA, P.C.C.; ORFAO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, 38, 2043-2052, 2004.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas.** Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002, 892 p.

GEMEAY A.H.; EL-SHARKAWY R.G.; MANSOUR I.A.; ZAKI A.B. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites and their catalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, 308, 385–394, 2007.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, n.1, 71-78, 2000.

GUILLARD C.; LACHHEB H. HOUAS A.; KSIBI M.; ELALLOUI M.E.; HERRMANN J.M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 158, 27-36, 2003.

HAN Y.; CHEN F.; ZHONG Z.; RAMESH K.; CHEN L.; JIAN D.; LING W.W. Complete oxidation of low concentration ethanol in aqueous solution with H₂O₂ on nanosized Mn₃O₄/SBA-15 catalyst. **Chemical Engineering Journal** 134, 276–281, 2007.

HOBOLD, J.P. **Utilização de dióxido de manganês como catalisador na degradação oxidativa de corante.** 2007. 55 f. Trabalho de conclusão de Curso de Graduação Química Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

QU, J.; GE, J. Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**. 47, 133-140, 2004.

KANG, Y.W.; CHO, M.J.; HWANG, K.Y. Correction of Hydrogen Peroxide Interference on Standard Chemical Oxygen Demand Test. **Water Research**, v. 33, 1247-1251, 1998.

KASPRZYK-HORDERN B.; ZIOLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental** 46, 639–669, 2003 .

KOLTHOFF, I. M. Chem. Weekblad, 17-197, 1920.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 25, No. 1, 78-82, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Rev.**, n. 93, 671-698, 1993.

LEÃO, M. M. D.; VIEIRA, M. R. Redução da Carga Poluidora Gerada em Curtumes através de Melhorias no Processo Industrial. In 19^o. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1997, Salvador / BA. **Anais do 19^o. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 1997. p. 691-700.

MACHADO, L.L. Utilização de Compósito de Carvão/ Fe₂O₃ e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2007.

MAMBRIM FILHO, O. **Estudos cinéticos das reações de compostos modelos de lignina com peróxido de hidrogênio**. 1999. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências). Curso de Pós-Graduação em Química, UNICAMP, Campinas, 1999.

MANSILLA, H.D.; YEDER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J. BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Wat. Sci. Tech.**, v.35, n.4, p. 273-278, 1997.

MATTOS, I.J.; SHIRAISHI, K.A; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, 26, n. 3, 373-380, 2003.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 229 f. Tese (Doutorado em Química). Curso de Pós-Graduação em Química, UFPR, Curitiba, 2005.

NOGUEIRA, F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, 21, n. 1, 69-72, 1998.

OUVRARD, S.; DONATO, de P.; SIMONNOT, M.O.; BEGIN S. Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 69, 2715-2724, 2005.

PACHECO, J. W. F. Curtumes. São Paulo – SP. Disponível em <<http://www.crq4.org.br/downloads/curtumes.pdf>>. Acesso em: 9 ago. 2006. São Paulo : CETESB, 2005. 76 p.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, 20, 186-190, 1997.

RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. **Environmental Science Technologic**, v. 28, p. 394-400, 1994.

RIBAS, M.L.O.; KRIEGER, E.I.F.; MARKS, M.I; PAZ, A.M.A.S.; ESPINOZA, M.W. Atuação da Fundação Estadual de Proteção Ambiental - FEPAM/RS nas indústrias do ramo de couros, peles e produtos similares. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2000, IX SILUBESA. **Anais do 11º Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 2000, p. 2878-2887.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. 2006. 279 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2006.

SCAPINI, L. **Avaliação do desempenho da osmose reversa e da troca iônica para tratamento de efluente de curtume (Aimoré Couros Ltda – Encantado) visando a reutilização da água**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais). Curso de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais, UNISC, Santa Cruz do Sul, 2007.

SCHRANK, S.G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de Processos Avançados de Oxidação**. 2003. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SHERMAN, D.M. Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 69, No. 13, pp. 3249–3255, 2005.

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI. Disponível em <http://www.couro.senai.br/index_apresent.htm>. Acesso em: 27 ago. 2007.

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI. Produção mais limpa no processamento de couro vacun. Porto Alegre, 33 pg, 2003.

TEIXEIRA, C.P. de A.B.; JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgotos**. 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

ZHANG, W.; YANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, Y.; WEN, X.; YANG, S. Large-scale synthesis of β -MnO₂ nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye. **Catalysis Communications** 7, 408-412, 2006.