

TICIANE SAUER

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME ATRAVÉS
DO PROCESSO COMBINADO DE DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA SEGUIDA POR ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO**

Florianópolis, SC

2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME ATRAVÉS DO
PROCESSO COMBINADO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA
SEGUIDA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

TICIANE SAUER

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obter o título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª.Dr^ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Co-orientador: Prof. Dr. Rer.Nat. Humberto Jorge José

Florianópolis, SC

2006

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Prudêncio e Soeli, aos meus irmãos Raquel e Rafael,
ao meu marido Juan e a toda a minha família,
que sempre esteve ao meu lado
em todos os momentos de minha vida.*

O verdadeiro sábio é um eterno aprendiz

(Autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e o Departamento de Engenharia Química e Alimentos pelo suporte técnico e colaboração científica no desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Regina, minha orientadora, pela atenção, confiança, dedicação, carinho e amizade. Pelo conhecimento transmitido e principalmente pelo exemplo de pessoa e profissional.

Ao Professor Humberto Jorge José, meu co-orientador, pela contribuição em minha tese e pelos momentos de descontração que proporcionou a mim e meus colegas.

Ao CNPq/FINEP/CTHidro pelo suporte financeiro.

Ao Edivilson Silva, secretário da Pós-Graduação, por sua atenção e competência nos momentos que precisei de sua ajuda.

Aos meus colegas e amigos do LEMA: Elis Regina, Michele, José Luiz, José Luciano-Branquinho, Vinícius, Luciano-Pretinho, Ademir-Piu-Piu e em especial minhas grandes amigas Gean Delise e Glória, parceiras de todas as horas.

Aos meus amigos e colaboradores Leonardo e André pela ajuda e apoio na realização de diversos experimentos para a conclusão desta tese.

Aos meus amigos de ontem, hoje e sempre, Gercino, Lorena, Cristina.

Ao meu marido pelo amor, carinho, compreensão e principalmente apoio e incentivo nas horas difíceis durante toda essa jornada, obrigado, te amo.

Aos meus pais e irmãos e toda minha família pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

E um agradecimento especial a Deus que guiou meus passos durante essa trajetória tão importante de minha vida.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SIMBOLOGIA	xxi
RESUMO	xxv
ABSTRACT	xxix
1.INTRODUÇÃO	02
2. OBJETIVOS	05
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	08
3.1 Indústria de Curtume.....	08
3.1.1 Processamento do couro.....	08
3.1.2 O uso de corantes no processo de tingimento.....	12
3.2 Tratamento dos efluentes.....	13
3.2.1 Caracterização do efluente.....	13
3.2.2 Tratamento Físico-Químico ou Primário.....	14
3.2.3. Tratamento biológico ou secundário.....	16
3.2.4 Tratamento pós-biológico ou terciário.....	17
3.2.5 Recuperação e reuso de água na indústria de curtume.....	18
3.2.6 Remoção de contaminantes através da adsorção.....	21
3.3 Processos avançados de oxidação.....	24
3.3.1 Fotocatálise heterogênea.....	29

3.3.1.1 Princípio da fotocatalise.....	31
3.3.1.2 Mecanismos de formação de radicais livres e degradação fotocatalítica.....	34
3.3.1.3 Cinética de degradação de compostos orgânicos através de processos fotocatalíticos heterogêneos.....	37
3.3.1.4 Importância da adsorção na degradação fotocatalítica.....	39
3.3.1.5 Efeito da adição de agentes oxidantes na degradação fotocatalítica.....	40
3.3.1.6 Transformação fotoquímica de compostos específicos.....	41
3.3.1.7 Reatores fotocatalíticos.....	48
3.3.1.7.1 Parâmetros operacionais de reatores fotocatalíticos... ..	54
3.3.1.8 Avaliação do custo do tratamento fotocatalítico heterogêneo... ..	57
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	59
4.1 Material.....	60
4.1.1 Reatores Fotocatalíticos.....	60
4.1.1.1 Reator descontínuo.....	60
4.1.1.2 Reator contínuo.....	61
4.1.2 Sistema integrado do reator fotocatalítico e coluna de adsorção.....	62
4.1.3 Catalisadores	63
4.1.4 Carvões ativados.....	64
4.1.5 Corante.....	65
4.1.6 Efluente de curtume.....	65
4.2 Métodos.....	66
4.2.1 Métodos de caracterização do efluente.....	66

4.2.1.1	Concentração de alumínio.....	66
4.2.1.2	Concentração de compostos nitrogenados.....	66
4.2.1.3	Concentração de cloretos.....	67
4.2.1.4	Concentração de cromo.....	67
4.2.1.5	Concentração de ferro.....	67
4.2.1.6	Concentração de H ₂ O ₂ residual.....	68
4.2.1.7	Determinação da concentração de sólidos totais.....	68
4.2.1.8	Concentração de sulfatos.....	68
4.2.1.9	Concentração de zinco.....	69
4.2.1.10	Cor.....	69
4.2.1.11	Demanda biológica de oxigênio (DBO ₅).....	69
4.2.1.12	Demanda química de oxigênio (DQO).....	70
4.2.1.13	pH.....	70
4.2.1.14	Turbidez.....	71
4.2.1.15	UV _{254 nm}	71
4.2.2	Toxicidade.....	71
4.2.3	Actinometria.....	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
5.1	Resultados Preliminares.....	78
5.2	Transferência de massa e degradação fotocatalítica de um corante de curtume usando TiO ₂ /UV.....	93
5.3	Processo de oxidação avançada aplicada ao efluente de curtume contendo o corante Direct Black 38 – Eliminação e cinética de degradação.....	115
5.4	Oxidação avançada do efluente de curtume em reator descontínuo.....	133
5.5	Efeito da dosagem de H ₂ O ₂ nas reações fotocatalíticas de efluente de curtume com catalisador em suspensão e suportado em malha de vidro no reator contínuo.....	159

5.6 Modelagem da filtração adsortiva de um corante de couro em uma coluna de leito fixo...	179
5.7 Processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado.....	198
6. CONCLUSÕES.....	225
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	230
8.APÊNDICE 1.....	246

ÍNDICE DE TABELAS**CAPÍTULO 3**

Tabela 3.1 – Opções de tecnologias limpas para processamento de couro.....20

Tabela 3.2 – Listas de poluentes orgânicos aquosos mineralizados pela fotocatalise.....47

Tabela 3.3 – Materiais suportados.....51

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1– Propriedades e características do dióxido de titânio.....64

Tabela 4.2 – Propriedades e características dos carvões ativados.....64

Tabela 4.3 – Informações sobre o corante utilizado.....65

CAPÍTULO 5.1

Tabela 5.1.1 – Propriedades e características do dióxido de titânio.....79

Tabela 5.1.2 – Propriedades e características dos carvões ativados.....80

Tabela 5.1.3 – Caracterização do efluente.....81

Tabela 5.1.4 – Concentração de nitrato, nitrito e sulfeto para os diferentes carvões.....90

CAPÍTULO 5.2

Tabela 5.2.1 – Informações sobre o corante (Direct Black 38).....95

Tabela 5.2.2 – Resultados obtidos para a adsorção do corante sobre TiO₂ que usa o modelo teórico de difusão no filme e poro (pH 2.5).....102

CAPÍTULO 5.3

- Tabela 5.3.1** – Características físico-químicas do efluente real de curtume..... 118
- Tabela 5.3.2** – Degradação do corante, Direct Black 38, em solução aquosa pela fotólise direta. (Concentração inicial = 300 mg L⁻¹, tempo de residência = 3 horas, pH = 2,5)..... 121
- Tabela 5.3.3** – Remoção de DQO, DBO₅, N-NH₄⁺ e mortalidade da *Artemia salina* antes e depois do tratamento TiO₂ /UV no reator contínuo. * 126

CAPÍTULO 5.4

- Tabela 5.4.1** - Caracterização do efluente..... 136
- Tabela 5.4.2** - Porcentagem de peróxido residual após a reação durante 4 horas em função da concentração inicial de H₂O₂..... 140

CAPÍTULO 5.5

- Tabela 5.5.1** – Caracterização dos efluentes..... 161

CAPÍTULO 5.6

- Tabela 5.6.1** – Informações sobre o corante, Direct Black 38..... 182
- Tabela 5.6.2** – Caracterização química e textural dos adsorventes..... 186
- Tabela 5.6.3** – Parâmetros usados para simular as curvas de rupturas para a remoção de corante no carvão ativado e carvão adsorvente..... 192

CAPÍTULO 5.7

- Tabela 5.7.1** – Características do corante Direct Black 38..... 198
- Tabela 5.7.2** – Caracterização química e textural do adsorvente..... 199
- Tabela 5.7.3** – Porcentagem de remoção de DQO, Cor e N-NH₄⁺ para os processos testados..... 220
- Tabela 5.7.4** – Quantidades retidas na coluna de adsorção (q = mg/g)..... 221

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 3

- Figura 3.1** - Caminhos dos elétrons e vacâncias dentro de uma partícula de titânio na presença do aceptor (A) e moléculas doadoras (D) (Herrmann, 1999).....31
- Figura 3.2** - Diagrama da banda de energia de uma partícula de TiO_2 (Herrmann, 1999)..32
- Figura 3.3** - Representação esquemática de equipamentos baseados na oxidação fotocatalítica.....52
- Figura 3.4** – Reator tubular solar (Alfano et al., 2000).....53

CAPÍTULO 4

- Figura 4.1** – Esquema do sistema utilizado para reator descontínuo (Sauer et al., 2002).....61
- Figura 4.2** – Esquema do sistema utilizado para o reator fotocatalítico contínuo.....61
- Figura 4.3** – Esquema integrado do reator fotocatalítico seguido por adsorção em coluna de carvão ativado.....62
- Figura 4.4** – Catalisadores utilizados (a) em pó, (b) em pellets e (c) suportado em malha de vidro.....63
- Figura 4.5** – Microcrustáceo *Artemia salina* após a eclosão.....72
- Figura 4.6** – Esquema da placa multipoços utilizada.....72

CAPÍTULO 5.1

- Figura 5.1.1** – Análise morfológica do catalisador suportado em malha de vidro (Matrix) antes da reação (a) e depois da reação (b).....82
- Figura 5.1.2** – Superfície lateral do pellet TiCat C (Hombikat): (a) x 1000; (b) x 8000.....83
- Figura 5.1.3** – Corte transversal do pellet TiCat C (Hombikat): (a) x 1000; (b) x 8000.....84
- Figura 5.1.4** - Composição química do pellet TiCat-C.....85

Figura 5.1.5 – Avaliação da DQO durante a cinética de fotodegradação do efluente para as três formas de catalisadores testados.....	86
Figura 5.1.6 – Avaliação da DQO em três dosagem de catalisador TiO ₂ P25, 1, 2 e 4 g.L ⁻¹	87
Figura 5.1.7 – Comportamento da concentração de sulfeto, antes e depois da reação de fotodegradação com o TiO ₂ P25.....	88
Figura 5.1.8 – Remoção da DQO do efluente pré-tratado com os três catalisadores, após a adsorção sobre o carvão ativado Hidrocarbon (a); Comparação entre a adsorção sobre carvões A e B (b).....	89

CAPÍTULO 5.2

Figura 5.2.1 – Isoterma de adsorção do corante sobre o TiO ₂ (pH 2,5; Temperatura 25°C). Os pontos em círculo correspondem aos dados experimentais e a linha corresponde ao modelo de Langmuir.....	98
Figura 5.2.2 – Cinética de adsorção do corante sobre o TiO ₂ (1 g L ⁻¹) para pH 2.5 com diferentes concentrações iniciais de corante, (círculos – dados experimentais; linhas– modelo teórico).....	103
Figura 5.2.3 – Cinética de descolorização para diferentes concentrações iniciais de corante no (a) Reator descontínuo equipado com lâmpada UV de 80 watts de potência; e no (b) Reator contínuo equipado com lâmpada UV de 15 watts de potência. (as linhas representam o modelo cinético de pseudo-primeira ordem; pH 2,5, T=25°C; [TiO ₂]= 1g L ⁻¹).....	104
Figura 5.2.4 – Espectro UV-Vis do corante, Direct Black 38, como uma função do tempo de radiação. (pH: 2,5 ; [TiO ₂]: 1 g L ⁻¹ ; C ₀ : 200 ppm).....	106
Figura 5.2.5 – Índice UV ₂₅₄ nm como uma função do tempo de residência obtido no reator contínuo (Lâmpada UV-15 watts; pH =2.5; C ₀ =190 ppm, Temperatura=25°C, [TiO ₂]=1g.L ⁻¹).....	107
Figura 5.2.6 – Espectros FTIR do TiO ₂ sob diferentes tratamentos: (a) após a adsorção do corente e tempo de reação t=0; (b) coletado após 3.7 horas de reação.....	108

CAPÍTULO 5.3

- Figura 5.3.1** – Estrutura química do corante, Direct Black 38.....117
- Figura 5.3.2** – Remoção de DQO, cor e N-NH_4^+ dos tratamentos UV, TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (tempo de residência = 3 horas; concentração inicial de corante = 300 mg L^{-1} ; $\text{pH} = 2.5$; concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)...
.....123
- Figura 5.3.3** – Cinética de descolorização para diferentes concentrações iniciais de corante no reator contínuo (As linhas representam o modelo cinético de pseudo primeira ordem; $\text{pH} 2,5$, $T=25^\circ\text{C}$; $[\text{TiO}_2]= 1 \text{ g L}^{-1}$).....124
- Figura 5.3.4** – Tempo em função da DQO (a), intensidade da cor (b), e aromaticidade (c), durante a oxidação do $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do efluente real usando diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 ($\blacktriangle = 1.8 \text{ g L}^{-1}$, $\blacksquare = 0.9 \text{ g L}^{-1}$, $\triangle = 0.6 \text{ g L}^{-1}$, $\circ = 0.3 \text{ g L}^{-1}$) para $\text{pH} 2,5$127
- Figura 5.3.5**– Efeito da concentração de peróxido na velocidade de oxidação inicial de DQO durante o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do efluente de curtume real a $\text{pH} 2,5$129

CAPÍTULO 5.4

- Figura 5.4.1** – Cinética de remoção de DQO utilizando diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e pH inicial 2.5: (a) catalisador em suspensão $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$ (b) catalisador imobilizado.....139
- Figura 5.4.2** – Porcentagem de peróxido residual após a reação durante 4 horas em função da concentração inicial de H_2O_2141
- Figura 5.4.3** – Remoção da cor em função do tempo para o catalisador em suspensão (a) e suportado em malha de vidro (b).....142
- Figura 5.4.4** – Cinética de remoção de compostos aromáticos: (a) utilizando catalisador em suspensão; (b) utilizando catalisador suportado em malha de vidro.....142
- Figura 5.4.5** – Concentração de amônia no efluente tratado durante 4 horas com diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio em $\text{pH} 2.5$: (a) catalisador em suspensão; (b) catalisador suportado em malha de vidro.....144

Figura 5.4.6 – Efeito da concentração de nitrato em função da concentração de peróxido de hidrogênio para o catalisador em suspensão (a) e suportado em malha de vidro (b).....	144
Figura 5.4.7 – Efeito da biodegradabilidade em função da concentração de peróxido de hidrogênio para o catalisador em suspensão (a) e suportado em malha de vidro (b).....	145
Figura 5.4.8 – Toxicidade em função da concentração de peróxido de hidrogênio para o processo com o catalisador em suspensão (a) e suportado em malha de vidro (b).....	146
Figura 5.4.9 – Remoção da DQO em função do tempo para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).....	148
Figura 5.4.10 – Concentração de amônia em função da concentração de H ₂ O ₂ para pH 2,5 e pH 10, após 4 horas de reação.....	149
Figura 5.4.11 – Concentração de nitrato em função da concentração de H ₂ O ₂ para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).....	150
Figura 5.4.12 – Cinética de descolorização fotocatalítica do efluente de curtume utilizando TiO ₂ em suspensão e diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (a) pH _{inicial} = 2,5; (b) pH _{inicial} =10.....	151
Figura 5.4.13 – Comportamento da aromaticidade para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).....	152
Figura 5.4.14 - Efeito da biodegradabilidade em função da concentração de peróxido de hidrogênio para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).....	153
Figura 5.4.15 – Efeito da toxicidade para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).....	153
 CAPÍTULO 5.5	
Figura 5.5.1 – Esquema do reator fotocatalítico contínuo.....	162
Figura 5.5.2 – Remoção de DQO em função da carga orgânica inicial (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, [TiO ₂] _{suspensão} : 1g L ⁻¹).....	165
Figura 5.3.3 – Porcentagem de H ₂ O ₂ residual em função da carga orgânica inicial (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, [TiO ₂] _{suspensão} : 1g L ⁻¹).....	166
Figura 5.5.4 – Remoção da cor para os dois tipos de catalisadores testados (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, [TiO ₂] _{suspensão} : 1g L ⁻¹).....	167

Figura 5.5.5 – Remoção dos compostos aromáticos .(Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, $[\text{TiO}_2]_{\text{suspensão}}: 1\text{ g L}^{-1}$).....	168
Figura 5.5.6 – Efeito do H_2O_2 na concentração de amônia para os dois catalisadores testados: Malha - efluente I, (b) Malha - efluente II e (c) Suspensão - efluente III (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, $[\text{TiO}_2]_{\text{suspensão}}: 1\text{ g L}^{-1}$).....	169
Figura 5.5.7 – Efeito do H_2O_2 na concentração de nitrato para os dois catalisadores testados: Malha – efluente I, (b) Malha – efluente II e (c) Suspensão - efluente III (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, $[\text{TiO}_2]_{\text{suspensão}}: 1\text{ g L}^{-1}$).....	171
Figura 5.5.8 – Efeito da biodegradabilidade em função da concentração inicial de peróxido de hidrogênio para o catalisador em malha – efluente I (a) e para o catalisador em suspensão – efluente III (b) (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, $[\text{TiO}_2]: 1\text{ g L}^{-1}$).....	173
Figura 5.5.9 – Toxicidade em função da concentração de peróxido de hidrogênio para o processo com catalisador em malha - efluente I (a) e em malha – efluente II (b) e para o catalisador em suspensão (c) (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, $[\text{TiO}_2]_{\text{suspensão}}: 1\text{ g L}^{-1}$).....	174

CAPÍTULO 5.6

Figura 5.6.1 – Esquema do sistema experimental.(1 - Reservatório da solução aquosa, 2- Bomba peristáltica, 3- Coluna, 4- Espectrofotômetro UV-vis, 5 – Computador).....	183
Figura 5.6.2 – Micrografias SEM das amostras: (a) Carvão adsorvente; (b) Carvão ativado.	185
Figura 5.6.3 – Curvas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão adsorvente (a) e carvão ativado (b).....	187
Figura 5.6.4 – Isoterma de adsorção de corante no carvão adsorvente (a) e carvão ativado (b).....	188

Figura 5.6.5 – Curvas de ruptura para a remoção do corante no carvão adsorvente, usando diferentes concentrações iniciais de corante:(a) 49,8 mg L ⁻¹ , (b) 74,7 mg L ⁻¹ ,(c) 98,4 mg L ⁻¹ (Símbolo: dados experimentais; Linha: resultados simulados).....	190
Figura 5.6.6 – Curvas de ruptura para a remoção do corante no carvão ativado, usando diferentes concentrações iniciais de corante: (a) 96 mg L ⁻¹ , (b) 144 mg L ⁻¹ , (c) 192,8 mg L ⁻¹ , (d) 242,1 mg L ⁻¹ , (e) 270,8 mg L ⁻¹ (Símbolos: dados experimentais, Linhas: resultados simulados).....	191
 CAPÍTULO 5.7	
Figura 5.7.1 – Sistema reacional combinado do reator fotocatalítico seguido por adsorção em coluna de carvão ativado.....	200
Figura 5.7.2 – Remoção da DQO (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5).....	202
Figura 5.7.3 – Remoção da cor através da fotólise direta, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5).....	202
Figura 5.7.4 – Avaliação da DQO para o processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 44,86g, pH = 2,5, Cor _{inicial} = 3600 mg/L Pt-Co).....	203
Figura 5.7.5 – Remoção da cor através do processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 44,86g, pH = 2,5, Cor _{inicial} = 3600 mg/L Pt-Co).....	204
Figura 5.7.6 – Avaliação do N-NH ₄ ⁺ na fotólise direta (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5).....	205
Figura 5.7.7 – Avaliação do N-NH ₄ ⁺ através do processo sem e com pré-tratamento (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 44,86g, pH = 2,5, Cor _{inicial} = 3600 mg/L Pt-Co).....	205
Figura 5.7.8 – Remoção de DQO antes e depois do tratamento com H ₂ O ₂ /UV, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração inicial de H ₂ O ₂ = 20 mg/L).....	206
Figura 5.7.9 – Avaliação da DQO para o processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 42,79 g, pH 2,5, Cor _{inicial} = 3600 mg/L Pt-Co).....	207

Figura 5.7.10 – Remoção da cor através da fotodegradação direta com H ₂ O ₂ , (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração inicial de H ₂ O ₂ = 20 mg/L).....	208
Figura 5.7.11 – Remoção da cor através do processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 42,79 g, pH 2,5, Cor _{inicial} = 1950 mg/L Pt-Co).....	208
Figura 5.7.12 – Concentração de H ₂ O ₂ durante o processo de adsorção com pré-tratamento.	209
Figura 5.7.13 – Avaliação do N-NH ₄ ⁺ através da fotodegradação direta com H ₂ O ₂ , (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração inicial de H ₂ O ₂ = 20 mg/L).....	209
Figura 5.7.14 – Avaliação do N-NH ₄ ⁺ através do processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 42,79 g, pH 2,5, Cor _{inicial} = 1950 mg/L Pt-Co)....	210
Figura 5.7.15 – Avaliação da DQO na fotocatalise heterogênea, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO ₂ = 1 g/L).....	211
Figura 5.7.16 – Avaliação da DQO para o processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 42,79 g, pH 2,5, Cor _{inicial} = 2595 mg/L Pt-Co).....	211
Figura 5.7.17 – Remoção da cor através da fotocatalise, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO ₂ = 1 g/L).....	212
Figura 5.7.18 – Remoção da cor através do processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 42,79 g, pH 2,5, Cor _{inicial} = 2595 mg/L).....	213
Figura 5.7.19 – Plote 1-(Cor/Cor _{inicial}) versus o tempo para o processo de adsorção sem e com pré-tratamento.....	213
Figura 5.7.20 - Avaliação do N-NH ₄ ⁺ na fotocatalise, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO ₂ = 1 g/L).....	214
Figura 5.7.21 – Avaliação do N-NH ₄ ⁺ através do processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m _{carvão} = 42,79 g, pH 2,5, Cor _{inicial} = 2595 mg/L Pt-Co)....	214

Figura 5.7.22 – Avaliação da DQO no processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO_2 = 1 g/L, concentração inicial de H_2O_2 = 20 mg/L)...	215
Figura 5.7.23 – Avaliação da DQO para o processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., $m_{\text{carvão}} = 42,37$ g, $[\text{TiO}_2] = 1$ g/L, pH = 2,5, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 210$ mg/L Pt-Co).....	216
Figura 5.7.24 – Remoção da cor no processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO_2 = 1 g/L, concentração inicial de H_2O_2 = 20 mg/L)...	217
Figura 5.7.25 – Remoção da cor através do processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., $m_{\text{carvão}} = 42,37$ g, $[\text{TiO}_2] = 1$ g/L, pH = 2,5, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 210$ mg/L Pt-Co).....	218
Figura 5.7.26 - Avaliação do N-NH_4^+ no processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO_2 = 1 g/L, concentração inicial de H_2O_2 = 20 mg/L)...	219
Figura 5.7.27 – Avaliação do N-NH_4^+ através do processo sem e com pré-tratamento (Q = 20 mL/min., $m_{\text{carvão}} = 42,37$ g, $[\text{TiO}_2] = 1$ g/L, pH = 2,5, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 210$ mg/L Pt-Co).....	219

SIMBOLOGIA

A	Espécie aceptora de elétrons
Abs	absorbância
ads	Adsorvido
b	Constante de equilíbrio de Langmuir
C	Concentração do substrato
C_0	Concentração inicial do substrato
C_B	Concentração do corante na fase aquosa no tempo t
C_{c0}	Concentração do soluto na entrada da coluna
C_e	Concentração do corante na fase aquosa no equilíbrio
C_i	Concentração do corante na fase aquosa dentro da partícula
C_{ie}	Concentração inicial no custo de energia
C_{fe}	Concentração final no custo de energia
C_S	Concentração do corante na superfície do sólido
C_{WP}	Parâmetro de Weisz-Prater
D	Espécie doadora de elétrons
DBO_5	Demanda biológica de oxigênio, 5 dias
D_{da}	Coefficiente de dispersão axial
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetiva
D_i	Diâmetro
D_M	Difusividade molecular
DQO	Demanda química de oxigênio
d	Largura da cubeta
dp	diâmetro
e-	Elétrons fotogerados
e^-_{BC}	Elétrons na banda de condução.
E	Energia liberada

E_i	Energia
E	Erro
EE/O	Energia elétrica requerida
G	Energia bad gap
HO•	Radical hidroxil
h ν	Irradiação UV
h ⁺	Vacâncias fotogeradas
h ⁺ _{BV}	Vacâncias na banda de valência
k	Constante pseudo-primeira ordem
k _s	Coefficiente de transferência de massa interna
k _v	Constante da velocidade da reação
K _{eq}	Constante de equilíbrio de adsorção
K _f	Coefficiente de transferência de massa no filme hidrodinâmico ao redor da partícula
L	Altura do leito
L _i	Comprimento
L-H	Modelo de Langmuir-Hinshelwood
M	Espécie iônica metálica
N	Centro neutro
p ⁺	Fotovacâncias
P	Potência da lâmpada
Pe	Número de Peclet
PM	Peso molecular
POA	Processos oxidativos avançados
q	Quantidade de soluto adsorvido na superfície sólida em equilíbrio com a quantidade de soluto na fase líquida.

q^*	Concentração adsorvida no equilíbrio.
q_e	Concentração de corante na fase sólida no equilíbrio.
\bar{q}_i	Concentração média adsorvida.
q_m	Capacidade de cobertura da monocamada.
q_0	Quantidade máxima de corante adsorvido na fase sólida.
Q	Vazão
r	Velocidade de desaparecimento do substrato orgânico.
r_0	Velocidade inicial de desaparecimento do substrato orgânico.
r_p	Posição radial em relação ao centro da partícula.
$-r$	Velocidade de degradação fotocatalítica.
R	Molécula orgânica
Re	Número de Reynolds
R_p	Raio da particular
RH	Substância orgânica
SC	Semicondutor
t	Tempo
t_{st}	Tempo estequiométrico
T	Temperatura
V_0	Volume do efluente
V_L	Volume do leito
V_m	Volume Molar
V_1	Volume para análise da solução actinométrica irradiada
V_2	Volume total da solução actinométrica irradiada
V_3	Volume do balão volumétrico da alíquota irradiada
x	Coordenada axial adimensional
z	Coordenada axial do leito

Letras Gregas

λ	Comprimento de onda
θ	Tempo adimensional
Θ	Fração superficial coberta
Θ	Rendimento quântico
τ	Tortuosidade
μ	Viscosidade
ϕ	Constante ($H_2O = 2,27$)
ε_e	Coefficiente de extinção do complexo de ferro
ε_p	Porosidade da partícula
ε	Porosidade do leito
ρ	Massa específica
ρ_p	Gravidade específica do sólido
ρ_s	Densidade do sólido
v	Velocidade intersticial

RESUMO

Efluentes de curtume são caracterizados pela elevada cor e DQO, concentração de sais dissolvidos e a presença de sais dissolvidos e a presença de vários metais. Em geral, os processos físico-químicos convencionais não são suficientes para alcançar os parâmetros de lançamento de efluentes e novos processos têm sido propostos.

A oxidação fotocatalítica heterogênea pode ser utilizada para tratar este tipo de efluente, mas a literatura tem demonstrado que as reações na superfície do catalisador $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{UV}$ são lentas e compostos parcialmente oxidados podem ser formados e aumentar a toxicidade do efluente após o tratamento. Assim, é necessário avaliar parâmetros cinéticos e de transferência de massa na oxidação fotocatalítica heterogênea de modo a alcançar maiores taxas de reação. Além disso, o aumento de toxicidade do efluente tratado por este método pode ser contornada pela aplicação de processos terciários, como por exemplo a adsorção.

Este trabalho teve como objetivo estudar os parâmetros de processo no tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado.

Na parte inicial do trabalho foram realizados ensaios preliminares com o objetivo de avaliar os diferentes catalisadores de TiO_2 (pó, pellets e suportado em malha de vidro) e diferentes carvões ativados comerciais que seriam utilizados no decorrer do trabalho. Os resultados mostraram a superioridade da eficiência do catalisador em suspensão sobre os demais catalisadores na degradação do efluente de curtume devido às limitações por transferência de massa e diminuição da exposição da área superficial à luz UV. Para avaliar a importância da transferência de massa, foi estudado o efeito da adsorção em relação ao processo de oxidação fotocatalítica heterogênea. O efeito da adsorção na reação fotocatalítica e os coeficientes de transferência de massa foram avaliados para determinar a etapa controladora da reação indicando que não há limitações difusionais na reação de oxidação do corante Direct Black 38, utilizado como composto modelo. O equilíbrio de adsorção foi descrito de acordo com o modelo de Langmuir, e a capacidade de cobertura da

monocamada foi de 154 mg de corante por grama de TiO₂. A cinética de adsorção foi elucidada usando o modelo de difusão no filme e no poro, e os resultados mostraram que a difusão do corante no filme ao redor da partícula foi mais rápida que a difusão interna. A descolorização fotocatalítica foi descrita de acordo com um modelo de pseudo-primeira ordem e a constante da velocidade mostrou-se dependente da intensidade da irradiação UV. As constantes da velocidade encontradas foram de $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $4,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ usando intensidade de radiação de $2,64 \times 10^{-3} \text{ Einstein min}^{-1}$ e $1,64 \times 10^{-4} \text{ Einstein min}^{-1}$, respectivamente.

A avaliação dos processos oxidativos avançados foi realizada usando reator contínuo e em batelada utilizando um efluente de curtume contendo o corante Direct Black 38. O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na cinética de degradação foi avaliada e mostrou que a velocidade de degradação aumentou com a concentração de H₂O₂ até o valor máximo de 600 mg/L. O excesso de H₂O₂ foi prejudicial porque o peróxido atua como um seqüestrador de radical hidroxil, competindo com os sítios ativos do TiO₂. A cor da solução aquosa contendo o corante Direct Black 38 foi eficientemente removida através do tratamento UV, mas a oxidação somente pode ser encontrada nos tratamentos: H₂O₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV ou TiO₂/UV. A remoção de DQO aumentou na ordem dos tratamentos UV < H₂O₂/UV < TiO₂/H₂O₂/UV < TiO₂/UV e a alta remoção de cor foi encontrada para todos os tratamentos. A toxicidade do bio-ensaio com *Artemia salina* realizado em paralelo mostrou um aumento na toxicidade após os tratamentos de POA do efluente de curtume.

A eficiência da degradação fotocatalítica foi avaliada para os dois reatores utilizando o TiO₂ em suspensão e imobilizado em fibra de vidro. No reator descontínuo os resultados mostraram que mesmo usando a concentração ótima de H₂O₂, usando o catalisador em suspensão, a concentração residual de peróxido é ainda elevada após 4 horas de reação. A remoção de cor foi de 88% com o uso do catalisador em suspensão após 4 horas de reação a pH 2,5. Houve um aumento na concentração de amônia após o tratamento fotocatalítico, o que pode estar associado ao aumento na toxicidade do efluente tratado. A biodegradabilidade aumentou para o efluente tratado com o catalisador em suspensão enquanto para o efluente tratado com catalisador imobilizado a biodegradabilidade diminuiu. Sob idênticas condições experimentais, o uso do catalisador em suspensão

mostrou-se mais eficiente do que o catalisador imobilizado, requerendo menor consumo de H_2O_2 e conseqüentemente resultando em menor concentração de peróxido residual após 4 horas de tratamento.

No reator contínuo foi avaliado o efeito da dosagem de H_2O_2 nas reações fotocatalíticas de efluente de curtume com catalisador em suspensão e suportado em malha de vidro. Os experimentos foram realizados em pH 2,5, com a concentração de peróxido de hidrogênio na faixa de 0-3000 $mg L^{-1}$. A adição de peróxido de hidrogênio resultou eficiência de tratamento para o catalisador em malha na concentração de 750 $mg L^{-1}$ e 1800 $mg L^{-1}$ para o catalisador em suspensão, promovendo uma remoção de DQO de 54,19% e 24,33% , respectivamente. A combinação $TiO_2/H_2O_2/UV$ foi efetiva na descolorização para ambos catalisadores alcançando 65,4% de remoção na cor para o catalisador imobilizado em fibra de vidro e 50,68% para o catalisador em suspensão. A degradação dos compostos aromáticos foi confirmada pela diminuição do índice UV_{280} chegando a uma remoção de 92% utilizando o catalisador TiO_2 suportado em malha.

A capacidade de adsorção de um carvão adsorvente com alta concentração de óxido de ferro foi comparada com um carvão ativado comercial na remoção de um corante de couro de uma solução aquosa. Os resultados mostraram que a remoção de cor ocorreu devido à adsorção e precipitação do corante na superfície dos sólidos. O equilíbrio de adsorção foi descrito de acordo com o modelo linear para o carvão adsorvente e a constante de equilíbrio foi de 0,02 $L g^{-1}$. O equilíbrio de adsorção do carvão ativado exibiu um comportamento típico da isoterma de Langmuir e a cobertura da monocamada foi bastante superior a do carvão adsorvente e resultou em 24,33 $mg g^{-1}$. Um modelo matemático foi proposto para descrever a dinâmica da remoção de cor usando leito fixo, considerando que a remoção de cor foi devido à adsorção e a precipitação do corante no adsorvente.

A aplicação do processo combinado, fotocatalise seguida por adsorção, foi investigado usando o corante Direct Black 38 como composto modelo, o catalisador em suspensão e o carvão ativado comercial com alta capacidade adsortiva. A degradação fotocatalítica foi realizada em reator contínuo usando TiO_2 (P25-Degussa) como catalisador (1 g/L) e H_2O_2 como agente oxidante. O processo de adsorção foi avaliado numa coluna de adsorção com carvão ativado comercial (Norit PK 35), sem separação prévia do catalisador.

Foram avaliados os parâmetros de DQO, Cor, N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻. A maior remoção de DQO (81,82%) ocorreu para o tratamento TiO₂/UV, seguido em ordem de eficiência pelos tratamentos TiO₂/H₂O₂/UV, H₂O₂/UV e UV. Todos os tratamentos foram eficazes na remoção de cor e N-NH₄⁺. Os resultados mostraram-se efetivos quando a fotocatalise foi utilizada como pré-tratamento seguida por um processo de adsorção em carvão ativado indicando que o processo combinado pode ser uma alternativa aos processos de tratamento de efluentes de difícil tratabilidade.

ABSTRACT

Tannery wastewaters are characterized by the concentration of several key parameters such as color, COD, dissolved solids and the presence of several metals. Usually, the conventional physico-chemical or biological processes are not sufficient to achieve the parameters required by legislation and advanced processes are being proposed.

Heterogeneous photocatalytic oxidation can be used to treat tannery wastewaters, but the literature has demonstrated that the chemical reactions that occur on the catalyst TiO₂ surface are very slow and partially oxidized compounds can be formed, resulting in an increase in the toxicity of the wastewater treated by this process. Thus, it is necessary to evaluate the kinetics and mass transfer parameters in the heterogeneous photocatalytic reactions in order to achieve a high reaction rate. Also, the increase in the toxicity of treated wastewater may be controlled using tertiary processes, such as adsorption.

The main objective of this thesis is to evaluate the process parameters in the combined process of heterogeneous photocatalytic oxidation followed by adsorption by activated carbon.

Preliminary tests were carried out in order to evaluate three different forms of TiO₂ (powder, supported in a glass mesh and pellets) and different commercial activated carbons. TiO₂ powder in suspension proved to be the best option for the application of TiO₂ in the photocatalytic oxidation of tannery wastewater due to the mass transfer restrictions and poor illumination of TiO₂ supported or in pellets. The effects of the adsorption on the photocatalytic reaction and the mass transfer coefficients were evaluated using a dye extensively used by tannery industries as a model compound (Direct Black 38). The adsorption equilibrium was described according to the Langmuir model and the monolayer coverage of the dye on the TiO₂ P25 surface is 154 mg.g⁻¹. The adsorption kinetics was elucidated using the film and pore diffusion model and the results showed that the film diffusion rate is higher than the pore diffusion rate. The kinetics of the photocatalytic decolorization obeys a pseudo-first order kinetic law and the kinetic constant increases with the irradiation intensity, and resulted in 3.6 x 10⁻³ min⁻¹ and 4.4 x 10⁻³ min⁻¹ for a UV

irradiation intensity of 2.64×10^{-3} Einstein min^{-1} and 1.64×10^{-4} Einstein min^{-1} , respectively.

Advanced oxidation processes (AOP) were evaluated in continuous and batch reactors, using the dye Direct Black 38 as a model compound. The effect of the hydrogen peroxide concentration on the kinetics of tannery wastewater degradation was evaluated and the results showed that the degradation rate increases as the H_2O_2 increases until 600 mg.L^{-1} . Excessive H_2O_2 was detrimental to the degradation because H_2O_2 also acts as a hydroxyl radical scavenger and competes for the active sites of TiO_2 . Color removal can be achieved by direct photolysis, but the COD decrease was not observed by direct photolysis. On the other hand, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ or TiO_2/UV treatments resulted in both color and COD removal in the order $\text{UV} < \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} < \text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} < \text{TiO}_2/\text{UV}$. The toxicity of the treated wastewater using the bioassay *Artemia salina* increased due to the formation of toxic and partially oxidized compounds.

The efficiency of the photocatalytic degradation was evaluated in two different reactors, using TiO_2 in suspension or immobilized in a glass mesh. The addition of hydrogen peroxide increased the reaction kinetics, but a high H_2O_2 residual concentration was found after 4 hours of reaction. The color removal was nearly 90% using TiO_2 in suspension at pH 2.5, after 4 hours of reaction in the batch reactor, and the formation of ammonium due to the photocatalytic degradation of tannery wastewater was observed. The biodegradability of treated wastewater increased after treatment using TiO_2 in suspension. Under identical experimental conditions, TiO_2 in suspension was shown to be more suitable to achieve high degradation with low consume of hydrogen peroxide than TiO_2 immobilized in a glass mesh.

In the continuous reactor, the effect of H_2O_2 dosage on the kinetics of tannery degradation, using TiO_2 in suspension or immobilized, was evaluated. The addition of hydrogen peroxide increased the efficiency of the treatment. The treatment $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ resulted in high color and aromaticity removal for both TiO_2 immobilized in a glass mesh and in suspension. Due to the increase in the toxicity of the wastewater treated by AOP, post-treatment using adsorption was evaluated.

The adsorption capacity of an adsorbent carbon with high iron oxides content was compared to that of commercial activated carbon, in removing a leather dye in aqueous solution. The results showed that the color removal occurs due to adsorption and precipitation of the dye on the solid surface. The equilibrium for the adsorption of the dye on the adsorbent carbon surface was described according to a linear model and the equilibrium constant is 0.02 L g^{-1} . The equilibrium of the adsorption of the leather dye onto commercial activated carbon showed a Langmuir behavior and the monolayer coverage is 24.33 mg.g^{-1} . A mathematical model was proposed to describe the dynamics of the dye adsorbent in a fixed bed column, considering that the color removal is a result of adsorption and precipitation.

The application of the combined process, heterogeneous photocatalytic degradation followed by adsorption, was evaluated using the dye Direct Black 38 as a model compound, and a commercial activated carbon. The experimental conditions used in the continuous reactor were adjusted to achieve high degradation, according to the previous results. Commercial activated carbon was selected due to its high adsorption capacity. In the combined process COD, color, N-NH_4^+ and N-NO_3^- were measured. The highest COD removal (82%) was measured in the treatment TiO_2/UV , followed by the treatments $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and UV. All treatments were efficient for color and ammonium removal. Partially oxidized compounds formed by photocatalytic oxidation are also adsorbed on the activated carbon surface.

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento das discussões sobre impacto ambiental causado pelo descarte dos resíduos industriais tem levado a uma fiscalização mais severa no que diz respeito às leis ambientais. O adequado tratamento de efluentes está relacionado à proteção ambiental e tem sido discutida a redução dos custos de produção através da redução da geração desses efluentes utilizando tecnologias limpas.

A indústria do couro é um setor importante para a economia no Brasil (Revista Química e Derivados, 2004) e também um dos setores industriais que produzem efluentes com grande carga poluente. Com aproximadamente 400 empresas, os curtumes brasileiros são, na sua maioria, médias e pequenas empresas familiares, constituídos há mais de 30 anos, utilizando equipamentos antigos e processos semi-artesanais. Os estados que mais exportam couros no Brasil são Rio Grande do Sul, São Paulo e Paraná (Claas e Maia, 1994; Abicouro, 2005).

Entre as áreas do setor industrial de couro que necessitam de mais desenvolvimento e pesquisas estão, a redução da carga poluidora do efluente e o tratamento de efluentes com menor geração de lodo. A presença de grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos, como proteínas de baixa biodegradabilidade, surfactantes, sulfeto, cromo e corantes não biodegradáveis é característica desses efluentes líquidos (Abicouro, 2005). Por essas características, os efluentes de curtumes são altamente tóxicos para os vários tipos de microorganismos presentes nos processos biológicos.

No mundo, cerca de 800 toneladas/dia de corantes são lançadas ao meio ambiente pelas indústrias de couros, têxteis e de papel e celulose, principalmente na forma dissolvida ou suspensa em água, causando um grande problema ambiental. Os processos atuais de tratamento de efluentes são capazes de remover somente metade desses corantes (Choy et al., 2004).

O tratamento de efluentes de curtume tem sido uma questão muito importante para o controle da poluição em países produtores de couro devido à presença de substâncias nocivas. Os curtumes são caracterizados por utilizarem uma quantidade elevada de água no processamento de couro, gerando assim, grandes volumes de efluentes líquidos contendo grandes quantidades de compostos orgânicos e inorgânicos.

A utilização de tecnologias limpas para reuso e reciclagem de efluentes sólidos e líquidos da indústria leva a diminuição da quantidade de efluentes industriais, além de evitar que substâncias poluidoras sejam liberadas no meio ambiente.

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia avançada para tratamento e purificação da água, e tratamento de efluentes industriais e tem mostrado bons resultados no tratamento de efluentes da indústria têxtil (Balcioglu e Arslan (1997); Pouliaus e Tsachpinis (1999)), da indústria de papel e celulose (Cesconetto (2002); Perez et al. (1998)) e efluentes contendo pesticidas (Moctezuma et al.(1999); Chiarenzelli et al.(1995)). É um processo em que a iluminação de um óxido semiconductor, produz elétrons foto-excitados (e^-) e vacâncias carregadas positivamente (h^+). A foto-excitação das partículas do semiconductor pela luz UV muda o estado de energia dos elétrons da banda de valência do sólido para a banda de condução (Sökmen e Özkan, 2002) gerando assim radicais hidroxil altamente reativos e não seletivos, oxidam poluentes orgânicos diluídos nos efluentes industriais de difícil tratabilidade (Gallard e Laat, 2000) como, herbicidas, pesticidas, aromáticos, polímeros e corantes.

Através da fotocatalise é possível degradar matéria orgânica e reduzir quimicamente matéria inorgânica, uma vez que a matéria orgânica pode ser completamente mineralizada a CO_2 , H_2O e outros ânions inorgânicos. Íons metálicos presentes no efluente e as espécies orgânicas podem ser reduzidos e oxidados simultaneamente pelos elétrons e vacâncias fotogerados. Uma vez que os dois processos são meia-reação redox da fotocatalise, estes podem ser influenciados sinergicamente.

Alguns estudos têm mostrado que os produtos da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos podem ser mais tóxicos do que os compostos inicialmente presentes no efluente, o que torna necessário um estudo aprofundado sobre a toxicidade dos efluentes tratados através desta técnica (Konstantinou and Albanis, 2003). Além disso, outro assunto que merece atenção é a forma de utilização do catalisador. O catalisador em suspensão tem a vantagem de apresentar uma maior área superficial com relação ao sistema imobilizado, mas a recuperação do catalisador se faz necessária. Por outro lado, o sistema imobilizado

não tem esse problema, porém a fixação do catalisador em suportes sólidos pode reduzir a sua atividade superficial.

Para aplicações industriais, a combinação do processo fotocatalítico heterogêneo seguido por adsorção em carvão ativado poderia ser uma forma segura de tratamento de efluentes, uma vez que os compostos não degradados fotocataliticamente poderiam ser adsorvidos pelo carvão ativado proporcionando assim um efluente tratado com maior eficácia e com controle da toxicidade dos efluentes tratados, alcançando os limites de disposição final exigidos pela legislação.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é estudar o processo combinado de degradação fotocatalítica de efluentes de curtumes seguida pela adsorção em carvão ativado utilizando TiO_2 e carvões com diferentes características.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a degradação fotocatalítica da matéria orgânica presente nos efluentes líquidos de curtumes utilizando catalisadores comerciais: TiO_2 em suspensão, TiO_2 suportado em malha de vidro e TiO_2 peletizado, em reator descontínuo.
- Determinar os parâmetros de processo no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume, em reator descontínuo: cinética da reação, efeito da adição de peróxido de hidrogênio.
- Avaliar o processo contínuo de degradação fotocatalítica utilizando catalisadores comerciais: tempo de residência, efeito da adição de peróxido de hidrogênio.
- Estudar os processos de oxidação avançada $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para tratar uma solução aquosa contendo um corante de couro e um efluente real de curtume utilizando reator contínuo e em batelada.
- Comparar a eficiência da degradação fotocatalítica do efluente de curtume em diferentes pH's e concentrações iniciais de H_2O_2 , num reator descontínuo com TiO_2 em suspensão e imobilizado em malha de fibra de vidro.
- Avaliar o efeito do peróxido de hidrogênio na eficiência da degradação fotocatalítica do efluente de curtume, comparando a utilização de um catalisador em suspensão e um catalisador imobilizado em fibra de vidro num reator contínuo.
- Avaliar a toxicidade de efluentes tratados através do processo fotocatalítico heterogêneo utilizando o bioensaio com *Artemia salina*.

- Selecionar um carvão ativado adequado, com elevada capacidade adsortiva, para o tratamento terciário de efluentes de curtumes parcialmente degradados através da fotocatalise heterogênea.
- Avaliar o processo de adsorção como tratamento terciário, utilizando carvão ativado granular em leito fixo.
- Analisar a viabilidade técnica do processo fotocatalítico em combinação com a adsorção em carvão ativado, após o tratamento primário.
- Realizar estudo preliminar da viabilidade econômica da aplicação do tratamento fotocatalítico, considerando os custos de tratamento, custo do reator, custo do catalisador, custo de energia elétrica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria de Curtume

A indústria de couro tem hoje uma importância relevante na economia brasileira. Em 2004, o Brasil exportou 26.883.165 de unidades de couro (bovinos, suínos, caprinos e ovinos), dos quais 26.371.869 de origem bovina, 20% a mais que em 2003. Representando US\$ 1.255.754.697, dos quais US\$ 1.241.190.420 de couros bovinos. Incluindo couro de equídeos, répteis, peles de outros animais e aparas e couro reconstituído, o valor total chega a US\$ 1.293.146.254. Este valor, comparado com o total de 2003 – US\$ 1.062.002.894 – resulta em 22% de crescimento no valor exportado (Revista Courobusiness, 2005).

O processamento de couro é uma importante atividade em muitos países que são dependentes da agro-economia. Estima-se que cerca 1,7 trilhões de m² de couro são produzidos anualmente no mundo com valor estimado em aproximadamente US\$ 70 bilhões (Rao et al., 2003).

3.1.1 Processamento do couro

O processamento do couro pode variar de curtume para curtume dependendo do tipo de produto final a ser obtido, mas a produção em batelada é ainda o sistema empregado na maioria dos curtumes. O sistema consiste na utilização de fulões (grandes recipientes cilíndricos, normalmente de madeira), cujas dimensões variam de 1 a 5 metros de altura e largura, com capacidades variando de alguns quilogramas até 20 toneladas ou mais, e com rotação de 2 a 12 rpm, de acordo com o processo (Jost, 1996). Em geral, o processamento do couro pode ser descrito através das seguintes etapas (Claas e Maia, 1994):

- *Conservação das peles*, que tem a finalidade de evitar a decomposição e conservá-la nas melhores condições possíveis. A conservação se baseia na desidratação das peles, impossibilitando assim o desenvolvimento de bactérias e a ação enzimática. Um dos agentes mais utilizados para a conservação das peles é o sal, que quando usado em condições e quantidades adequadas, mantém a pele em boas condições por um ou mais anos.

- Pré-remolho é o processo que visa a lavagem do sal, como preparação ao pré-descarne, e reposição de parte da água das peles. A quantidade de água utilizada é de aproximadamente 200% em relação à massa de peles que será tratada e a duração do processo depende do estado de conservação das peles, podendo variar de 10 minutos a 1 hora.
- Pré-descarne é uma operação mecânica, que tem por finalidade cortar da parte inferior da pele, resíduos de gordura, restos de carne ou fibras.
- Remolho tem por finalidade repor o teor de água apresentado pelas peles, limpá-las eliminando impurezas aderidas aos pelos, bem como extrair proteínas e materiais interfibrilares. O período de remolho depende do tipo de conservação da pele, podendo durar até 48 horas.
- Depilação e caleiro é um processo que utiliza cal e sulfeto de sódio e tem como principal objetivo remover os pelos e o sistema epidérmico, além de preparar as peles para as operações posteriores. Este é um processo considerado extremamente poluidor.
- Descarne tem por finalidade eliminar os resíduos ainda restantes no couro após o pré-descarne. A carnaça é o resíduo oriundo desta operação.
- Recorte é uma operação que visa aparar a pele e remover apêndices.
- Divisão é o processo em que a pele é dividida em duas camadas, a camada superficial denominada flor e a camada inferior denominada crosta ou raspa.

- Desencalagem tem como objetivo a remoção de substâncias alcalinas. Essas substâncias podem se encontrar depositadas ou quimicamente combinadas. O volume do banho é de 20 a 30% de água em relação à massa das peles. Os produtos desencalantes utilizados são os sais amoniacais, bissulfito de sódio ou ácidos fracos.
- Purga é um processo de limpeza da estrutura fibrosa por ação enzimática. As enzimas, geralmente proteolíticas, destroem materiais queratinosos degradados, gorduras, bulbos pilosos e outros. Normalmente esse processo é realizado no mesmo banho da desencalagem e pode durar de 45 a 90 minutos.
- Píquel tem como objetivo preparar as fibras colágenas para penetração dos agentes curtentes, utilizando cloreto de sódio, ácido sulfúrico e 60 a 100% de água, em relação à massa de peles do processo.
- Curtimento é o processo de transformação das peles em material estável e imputrescível. Podem ser utilizados curtentes orgânicos, como os taninos vegetais, aldeídos e parafinas sulfocloradas, ou curtentes inorgânicos, com os sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro.
- Enxugamento é uma operação mecânica que visa remover o excesso de água dos couros. É realizado em máquina de enxugar. Após o enxugamento os couros são deixados em repouso por um determinado tempo para readquirir a espessura normal.
- Rebaixamento é uma operação mecânica cujo objetivo é de igualar a espessura dos couros.
- Neutralização é a etapa de eliminação dos ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral ou formados durante o armazenamento. Utilizam-se produtos

auxiliares suaves sem proporcionar prejuízo das fibras e da flor do couro. Os agentes de neutralização podem ser sais de ácidos fracos (bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e bórax), agentes complexantes (polifosfatos, acetatos, formiatos) ou sais de tanino sintético (na forma de sais de amônio ou de sódio). O volume de banho varia de 80 a 100%.

- *Recurtimento* é o processo que visa completar o curtimento e dar as características finais ao couro. Pode ser realizado em curtentes minerais (sais de cromo, alumínio e zircônio) ou curtentes vegetais (tanino de mimosa, tanino de quebracho e o tanino do castanheiro). O volume de banho usado normalmente é de 100 a 150% sobre a massa de peles no processo.
- *Tingimento* é a operação que tem como objetivo dar cor ao couro. São utilizados corantes de caráter químico aniônico e catiônico. Para alta penetração do corante o processo usa 30% de água sobre a massa de couros, enquanto que, para tingimentos leves, o volume pode variar de 50 a 100%.
- *Engraxe* tem como objetivo evitar a aglutinação das fibras do couro durante a secagem, através do envolvimento com óleos de origem animal, vegetal ou mineração. O percentual de óleo no engraxe varia conforme o óleo utilizado. O volume do banho varia de 50 a 100% (Claas e Maia, 1994).

As operações de pré-acabamento e acabamento que dão seqüência ao processamento do couro são de igual importância do processamento em si, pois conferem ao mesmo, as características finais como maciez, toque, elasticidade, brilho, cor e certas propriedades físico-mecânicas (Jost, 1996). Estas operações envolvem a secagem, condicionamento, recorte, lixamento, eliminação do pó de lixamento, acabamento, prensagem e medição da área do material.

Quanto ao consumo de água, a indústria do couro se caracteriza por consumir grande quantidade nos processos, pois muitas etapas de tratamento da pele se realizam em fase aquosa. Cerca de 30 a 40 litros de água são necessários por quilograma de pele processada. As operações de pré-curtimento consomem aproximadamente 15 a 22 litros de água/kg de pele processada; a operação de curtimento consome 1 e 2 litros/kg, e o pós-curtimento 2 e 4 litros/kg de pele processada. As lavagens contribuem com 11,5 a 13 litros/kg da água usada para processamento. Consumos maiores de água, de 50 litros de água/kg de pele processada, podem ocorrer devido ao uso ineficiente da água (Revista química e derivados, 2005).

3.1.2 O uso de corantes no processo de tingimento

Mais de 100.000 tipos diferentes de corantes são comercialmente disponíveis e 700.000 toneladas são produzidos anualmente em todo mundo. Aproximadamente 50% desses corantes são do tipo azo, caracterizados pela dupla ligação $-N=N-$. Corantes do tipo azo são muito utilizados no tingimento de vários materiais naturais e sintéticos (Chacón et al., 2006) e causam particular preocupação ambiental devido ao grande consumo mundial, além de seus produtos de degradação, como aminas aromáticas tóxicas, e sua baixa taxa de remoção durante os tratamentos convencionais (Domínguez et al., 2005).

Os corantes mais utilizados na indústria de couros são os corantes ácidos, básicos, diretos e reativos. O uso desses corantes, no processo de tingimento da indústria de couro, proporcionam cor intensa e aumento na toxicidade dos efluentes, liberados no final do processo, que em grande escala causam uma poluição ambiental de alto risco (Forgacs et al., 2004). Por esse motivo devem receber atenção especial no processo de tratamento de efluentes.

3.2 Tratamento dos efluentes

O tratamento de efluentes de curtume tem sido um assunto muito importante para o controle da poluição em países produtores de couro devido aos pesados poluentes contidos em seus efluentes. As diferentes operações e processos de fabricação de couro resultam na produção de diferentes efluentes líquidos. Uma variação no volume do resíduo líquido terá efeito significativo nas concentrações dos poluentes.

3.2.1 Caracterização do efluente

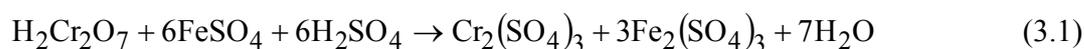
A tecnologia de produção é muito importante em muitos aspectos na determinação da característica do efluente. Os produtos químicos usados no processo de produção determinam o tratamento necessário, bem como as unidades de tratamento empregado. Além de geralmente conter muito sal, os principais produtos que afetam a qualidade do efluente de curtume são: sulfato, cromo, fungicida, solventes, diferentes tipos de corante e materiais de acabamento (Kabdasli et al., 1993). A carga orgânica também diz respeito a DQO na faixa de 3000 a 10000 mg L⁻¹ e DBO₅ de 1000 a 4000 mg L⁻¹ (Reemtsma e Jekel, 1997).

Um dos principais contaminantes do efluente de curtume é o cromo. O cromo ocorre em dois estados de oxidação na natureza, Cr (III) e Cr (VI). O cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno. Por outro lado, o Cr (III) é facilmente precipitado ou adsorvido em uma variedade de substratos orgânicos e inorgânicos para pH neutro ou alcalino (Schrank et al., 2002). A importância ambiental desse processo provém de uma variedade de fontes industriais que geram Cr (VI), como indústrias de obtenção de cromo, eletrônica, metalúrgica, madeira e com destaque para as indústrias de tinta e pigmento, têxteis e curtumes. Essas aplicações representam cerca de 85% do uso industrial do Cr (VI), havendo outras aplicações como preservação da madeira, catalisadores, etc, (Aguado et al., 1991).

A concentração de Cr (VI) no efluente gerado pelos curtumes encontra-se na faixa de 10-200 ppm. Esses efluentes devem ser tratados e a concentração de Cr (VI) reduzida

porque sua presença afeta o processo de nitrificação de ambientes aquáticos e produz um aumento substancial de matéria orgânica. A máxima concentração de Cr (VI) permitido pelas leis ambientais varia para os diferentes países. Este limite é usualmente estabelecido em 0,05 ppm (Aguado et al., 1991). No Brasil, segundo a Resolução do CONAMA N° 357 de 17 de março de 2005 (Conama, 2005), é permitido o lançamento de efluentes em corpos de água com uma concentração de 0,5 mg/L de cromo total.

Os tratamentos convencionais existentes para a remoção de Cr (VI) são baseados na redução para Cr (III), que pode ser então separado pela precipitação em pH básico (Aguado et al., 1991). Essa redução é usualmente realizada pela adição de sulfito ácido de sódio (Eq. 3.0) ou sulfato ferroso (Eq. 3.1).



A redução com sulfito ácido de sódio é dependente do pH. A reação é instantânea quando o pH é menor que 2,5, e por essa razão o pH deve ser rigidamente controlado até o valor crítico pH= 3,3 para rápida redução do Cr (VI). A redução do Cr (VI) com sulfato ferroso é eficiente quando o pH é ajustado para menor do que 6 (Aguado et al., 1991).

Nos dois casos, a adição de sais inorgânicos no tratamento de efluentes contribui para o aumento da salinidade, que já é elevada nesse tipo de efluente.

3.2.2 Tratamento Físico-Químico ou Primário

O tratamento primário constitui a base de todo processo depurador de efluentes líquidos gerados no processo produtivo de um curtume. O efluente bruto que chega ao tanque de homogeneização, independente ou não de reciclagens, constitui um líquido extremamente complexo quanto ao percentual que cada banho ocupa em relação ao volume

total de efluentes gerados diariamente. Uma grande variedade de constituintes como sais, bases e ácidos inorgânicos, tensoativos, amins, proteínas, aminoácidos, álcoois, ácidos carboxílicos, ácidos graxos, lipídios, enzimas, polímeros, solventes orgânicos, compostos aromáticos, metais como Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , Al^{3+} , pigmentos e uma série de outros compostos, em menor concentração, constituem o efluente a ser tratado (Claas e Maia, 1994).

Outro fator de suma importância, que deve ser levado em consideração, são as características físico-químicas que apresentam grandes diversidades durante o tratamento desse efluente como pH, potencial redox, teor de sólidos, turbidez, alcalinidade, acidez, tensão superficial, condutividade, cor, dureza, demanda química (DQO) e biológica de oxigênio (DBO), entre outras.

Em geral, o tratamento físico-químico de efluentes de curtumes caracteriza-se pelos seguintes processos unitários (Claas e Maia, 1994):

- Gradeamento tem a finalidade de separar do efluente, materiais grosseiros como pedaços de couro, carnaças, corpos sólidos no geral, que poderiam criar problemas como desgaste das bombas ou obstruções em tubulações nas etapas posteriores.
- Remoção de óleos e graxas através de operações de separação líquido-líquido, para o caso dos óleos, e sólido-líquido, para o caso das graxas.
- Peneiramento através do uso de dispositivos mecânicos, que atuam como filtro pela simples passagem do efluente a ser peneirado através de uma chapa metálica perfurada.
- Homogeneização em um tanque de equalização, que tem papel fundamental no tratamento físico-químico, pois todos os banhos gerados no processo produtivo convergem para o tanque de homogeneização. No tanque de homogeneização é estritamente necessário o emprego ininterrupto de um mecanismo de agitação e mistura.

- Correção do pH e coagulação para preparar o efluente homogeneizado para as etapas posteriores. O valor ideal do pH é aquele no qual a coagulação se dá em tempo relativamente curto, com formação de flocos grandes e um clarificado límpido. O pH ótimo depende do coagulante utilizado e do tipo do efluente a ser tratado. Os coagulantes mais utilizados são sulfato de alumínio, ferroso, férrico e o cloreto férrico.
- Floculação é a operação complementar da coagulação, que visa agregar as partículas coloidais neutralizadas, tornando-as maiores e de maior peso. É realizada através da adição de moléculas de cadeia longa como polímeros, cujas subunidades são ionizáveis (polieletrólitos), produzindo a união de partículas por adsorção e formação de pontes.
- Separação dos flocos formados na etapa anterior através de processo de decantação ou de flotação com ar dissolvido.

3.2.3. Tratamento biológico ou secundário

Após o tratamento primário, que proporciona uma grande redução da toxicidade, o efluente passa pelo tratamento secundário que é parte essencial do sistema depurador dos efluentes líquidos gerados pelas indústrias de curtume. Nessa etapa, apesar da complexidade e dos altos índices de eficiência de remoção da carga poluidora obtida no sistema primário, o efluente ainda não oferece boas condições de ser autodepurado pelos corpos receptores.

O tratamento secundário, por envolver fenômenos biológicos, depende também dos fatores físico-químicos do meio. A temperatura, o pH e a concentração de oxigênio dissolvido influenciam diretamente no desenvolvimento dos microorganismos envolvidos no sistema.

Entre os sistemas secundários ou biológicos aplicáveis a curtumes pode-se citar lagoas de estabilização, lagoas anaeróbias, lagoas aeradas, lodos ativados, leitos percoladores, biodigestores anaeróbios, sistemas biológicos mistos (Claas e Maia, 1994).

Os efluentes de curtume apresentam grande quantidade de matéria orgânica e o processo biológico anaeróbio torna-se favorecido por conduzir a uma baixa produção de lodo.

Alguns autores têm estudado o tratamento biológico de efluentes de curtume. Genschow et al. (1996) apresentaram estudos sobre a remoção de sulfato. Rinzema et al. (1994) estudaram a inibição da digestão anaeróbia através dos microorganismos acetogênicos e metanogênicos. Scavino e Soubes (1997) descrevem que o cromo presente nos efluentes de curtume é um importante agente tóxico aos microorganismos encontrados no sistema anaeróbio. Porém, no geral, poucos autores têm publicado material específico sobre a depuração biológica de efluentes da indústria de curtimento.

3.2.4 Tratamento pós-biológico ou terciário

O tratamento terciário é aplicado quando se deseja remover determinados grupos de substâncias que não são removidas nos sistemas de tratamento convencionais (primário e secundário). Dentre essas substâncias pode-se citar alguns íons (cloretos, sódio e cálcio), ou substâncias como corantes dissolvidos e complexos orgânicos. Além disso, o sistema terciário também é aplicado na eliminação de microorganismos indesejáveis, como organismos patogênicos, coliformes, etc (Claas e Maia, 1994).

Dentre os tipos de tratamento terciário se encontram:

- Troca iônica: serve para eliminar compostos orgânicos como fenóis, aminas, etc.
- Processos com membrana: eliminam compostos orgânicos e inorgânicos:

- Microfiltração: retém microorganismos e partículas.
 - Ultrafiltração: retém compostos orgânicos com alto peso molecular.
 - Nanofiltração: retém compostos inorgânicos.
 - Osmose inversa: elimina compostos inorgânicos.
 - Eletrodialise: elimina compostos inorgânicos.
-
- Adsorção em carvão ativado.
 - Arraste com vapor ou ar.
 - Processos de oxidação química.
 - Incineração.
 - Desinfecção.

Poucos são os sistemas de tratamento terciário aplicados aos efluentes da indústria de curtume. Alguns sistemas ainda se encontram em fase experimental. Lagoas de polimento, precipitação química de polimento, a filtração como alternativa para eliminação de sólidos suspensos em efluentes biológicos, adsorção em carvão ativado, resinas de troca iônica, osmose reversa (ou ultrafiltração), eletrodialise, lagoas de manutenção, são exemplos de alguns sistemas de tratamento terciário para efluentes de curtume. A utilização de membranas possibilitaria o reaproveitamento de grande quantidade de água e a recirculação de vários agentes químicos utilizados nos curtumes (Cassano et al. 2001), entretanto o custo para implementação desse tratamento, muitas vezes, é proibitivo.

3.2.5 Recuperação e reuso de água na indústria de curtume

Produção limpa é a contínua aplicação de uma estratégia integrada à prevenção ambiental aplicada a processos, produtos e serviços de maneira a aumentar a eco-eficiência e reduzir riscos humanos e ambientais. Algumas produções limpas envolvem modificações

para processos e sistemas existentes, outros envolvem novos métodos de produção (Abbasi e Abassi, 2004).

A reutilização da água é hoje um assunto de fundamental importância, uma vez que até bem pouco tempo atrás, era um bem considerado inesgotável e hoje, sabe-se que essa afirmação não é verdadeira. Os curtumes se caracterizam por consumir grande quantidade de água e conseqüentemente grande geração de efluentes, com grande potencial poluidor. Por esse motivo, tem-se a necessidade de desenvolver novas tecnologias ou ainda melhorar e otimizar as técnicas e métodos existentes (Rao et al., 2003).

A prevenção ou redução de fontes de poluição através de medidas de controle de processos tem ganhado importância na indústria de couro. O atual tratamento de fim de tubo não é uma estratégia adequada para encontrar normas e padrões para águas tratadas. Estratégias para prevenção da poluição e controle precisam ser integradas aos processos limpos. O reuso de soluções gastas (após a remoção de materiais indesejados) forma uma parte integral da estratégia do controle do processo. O objetivo é obter um descarte de resíduos zero ou próximo de zero (Rao et al., 2003).

A implementação progressiva de tecnologias limpas pelos curtumes depende dos seguintes fatores (Rao et al., 2003):

- a) provar a redução de emissão de carga em termos de quantidade e qualidade;
- b) benefício econômico para os curtumes através da melhora da qualidade, redução de custo e economia de material;
- c) facilidade de aplicação com o mínimo adicional e de investimentos;
- d) vantagem industrial na melhora do posicionamento ambiental no mercado global.

Várias tecnologias limpas no processamento de couro são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Opções de tecnologias limpas para processamento de couro.

Processos	Implementação de melhorias
Pré-Remolho	Desalinização mecânica Desalinização manual improvisada
Remolho	Remolho contra-corrente Uso de enzima no remolho
Caleiro	Processo enzimático de remoção de pelos Reciclagem do licor de cal
Desencalagem	Desencalagem baseado em ácido orgânico Desencalagem baseado em dióxido de carbono Reciclagem do licor de desencalagem
Píquel	Reciclagem do licor de píquel Sistema de píquel em ácido orgânico livre de sal.
Curtimento ao cromo	Exaustão do curtimento ao cromo Recuperação e reuso do cromo, reciclagem do cromo Uso do ciclo fechado do píquel

Fonte: Rao e colaboradores (2003).

Na indústria de couro, as principais unidades de operação que requerem maior atenção no controle da poluição são o remolho, o caleiro, a ribeira e o curtimento.

Para diminuir os problemas e os custos de operação e também economizar a quantidade de produtos químicos e a água utilizada reduzindo a poluição são necessários:

- a) reciclagem e reuso dos banhos gastos;
- b) otimização/racionalização da água requerida para cada operação

Adotando essas técnicas, consideráveis quantidades de água podem ser conservadas em cada operação. Rao e colaboradores (2003) discutem as diferentes estratégias que podem ser adotadas para introdução de produção limpa aos curtumes. Empregando metodologias de conservação da água com tecnologias limpas pode-se promover a redução

da quantidade de água e produtos químicos utilizados no processo, conseqüentemente reduzir a produção de efluente e acima de tudo promover a redução de custos do processo.

3.2.6 Remoção de contaminantes através da adsorção

A adsorção de poluentes de soluções aquosas é um método atrativo de tratamento de efluente industrial desde que produza uma água tratada de alta qualidade. A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Mezzari, 2002).

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos (Foust, 1980). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação.

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalentes à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido.

Vários são os fatores que afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura (Foust et al., 1980). A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorbabilidade. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior.

O carvão ativado tem sido extensivamente reconhecido pela capacidade de adsorver impurezas do ar e da água. Os carvões ativados têm uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição de tamanhos de poros, área superficial e volume de poros.

Os poros do carvão ativado são divididos em microporos ($< 20\text{Å}$), mesoporos ($20-500\text{ Å}$) e macroporos ($>500\text{Å}$). Os microporos são formados por fissuras devido à remoção completa ou parcial das lamelas gráficas durante a ativação da estrutura microcristalina do carbono ou devido ao alinhamento não paralelo dessas camadas. Os mesoporos têm formas menos regulares e compreendem os vazios entre os cristalitos onde se localizavam os compostos voláteis e carbono não-grafitizado. Os macroporos também apresentam formas irregulares (Soares, 1998).

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na preparação de carvões em geral. Geralmente, carvões ativados são principalmente microporosos, mas os mesoporos e macroporos, em aplicações em fase líquida, são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula. Vários aspectos devem ser considerados na caracterização de carvões, além da distribuição do tamanho de poros, como a análise quantitativa de grupos funcionais expostos na superfície externa, avaliação da capacidade de adsorção e determinação da heterogeneidade energética. Tem sido observado que o tamanho de poros, que fornecem a maior capacidade de adsorção, se correlacionam com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de pequenas moléculas se relaciona com o volume microporoso e a adsorção de moléculas grandes se correlaciona mais diretamente com mesoporos e macroporos (Soares, 1998).

A distribuição de tamanho dos poros do carvão influencia significativamente a capacidade de adsorção. Vários pesquisadores estudaram a adsorção de corantes no carvão ativado (Lin, 1993; Sankar et al., 1999) e têm apontado que a presença de mesoporos junto com microporos aumenta a capacidade de adsorção do carvão, especialmente moléculas grandes de adsorbato, sugerindo que a distribuição do tamanho do poro decide a aplicação adequada do carvão ativado. Contudo, deve ser notado que não apenas propriedades

porosas, mas também as propriedades químicas superficiais do carvão ativado têm efeito na adsorção na fase líquida (Nakagawa et al., 2004).

Além do carvão ativado comercial, muitos pesquisadores têm relatado nos últimos anos, o uso de carvões alternativos nos processos de remoção de metais e compostos orgânicos. Nesses casos, novos adsorventes são produzidos pela deposição controlada de óxido de ferro em um suporte poroso objetivando aumentar a capacidade adsorptiva através da área e carga superficial do óxido de ferro (Lai et al., 2000; Nikolaidis et al., 2003; Moreira et al., 2004a; Moreira et al., 2004b; Xu e Axe, 2005).

Na adsorção em coluna de leito fixo, o líquido entra e sai continuamente da coluna, retendo os contaminantes até atingir a saturação. Contudo, o equilíbrio completo não é estabelecido até que o estágio entre o soluto na solução e a quantidade adsorvida chegue a um equilíbrio dinâmico (Rajagopal e Kapaor, 2001).

O princípio básico da coluna de adsorção deve minimizar a concentração do soluto no efluente tratado, baixando para o limite permitido ambientalmente, além de minimizar o consumo de adsorvente. (Rajagopal e Kapaor, 2001))

Os parâmetros que devem ser levados em consideração durante o projeto de uma coluna são: altura do leito de adsorvente; tempo de residência na coluna; área superficial do adsorvente; taxa ótima da partícula adsorvente/diâmetro da coluna; e a pressão dentro da coluna.

Para projetar uma coluna de adsorção para a remoção de contaminantes numa corrente fluida, é necessário avaliar:

- a isoterma de equilíbrio;
- determinação da quantidade e tipo de contaminantes na corrente a ser purificada;
- a cinética de adsorção;
- selecionar o tipo de adsorvente mais adequado
- determinação das características do adsorvente (área superficial específica, tamanho e distribuição de poros, porosidade da partícula) e da corrente líquida: (densidade, viscosidade, composição).

3.3 Processos avançados de oxidação

A destruição de poluentes tóxicos bem como aqueles compostos recalcitrantes biologicamente devem ser tratados por tecnologias não biológicas. Essas tecnologias consistem principalmente de técnicas convencionais de separação de fases (processos de adsorção, técnicas de remoção) e métodos que destruam os contaminantes (oxidação/redução química). A oxidação química propicia a mineralização de contaminantes para dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, transformando-os em produtos inofensivos. Obviamente que os métodos baseados na destruição química, quando desenvolvidos com propriedade, proporcionam a completa destruição dos poluentes, diferentemente daqueles em que apenas uma separação de fases é realizada com o conseqüente problema da disposição final (Herrmann, 1999).

Tem sido freqüentemente observado que poluentes incapazes de serem tratados biologicamente podem também ser caracterizados pela alta estabilidade química e/ou pela forte dificuldade de serem completamente mineralizados. Nesses casos é necessário adotar sistemas reativos mais eficientes que aqueles adotados em processos de purificação convencional.

Muitos pesquisadores (Gogate e Pandit, 2004; Herrmann, 1999), na última década, têm sido levados a estudar o papel proeminente de uma classe especial de técnicas de oxidação definidas como processos de oxidação avançada (POA) que usualmente operam com pressão e temperatura próximas à ambiente.

Os processos de oxidação avançado (POAs) têm sido descritos como uma opção promissora para remover poluentes persistentes da água e efluentes quando processos convencionais não são eficientes. Os POAs são baseados em processos físico-químicos que são hábeis para produzir profundas mudanças na estrutura química dos poluentes e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes altamente oxidantes, principalmente os radicais hidroxil (HO^\bullet). Os radicais hidroxil possuem propriedades inerentes que permitem o ataque a poluentes orgânicos para obter a completa mineralização em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (Chácon et al., 2006).

Radicais HO• são espécies altamente reativas, caracterizadas pela baixa seletividade de atacar qualquer espécie presente no meio reacional. A versatilidade do POA deve-se também pelo fato que diferentes caminhos são possíveis para a produção de HO•, tais como: H₂O₂ / Fe²⁺; H₂O₂ / Fe³⁺; H₂O₂ / Fe²⁺(Fe³⁺) / hv H₂O₂ / Fe³⁺ - Oxalato; Mn²⁺/Ácido Oxálico/O₃; TiO₂ / hv/O₂; O₃/H₂O₂; O₃/hv; H₂O₂/hv (Andreozzi et al., 1999).

Processo Fenton:

O interesse renovado dos pesquisadores por esse clássico processo Fenton é hoje confirmado pelo número significativo de estudos desenvolvidos para aplicações nos tratamentos dos efluentes (Andreozzi et al., 1999; Dantas, 2004). O reagente Fenton é capaz de destruir compostos tóxicos em efluentes tais como fenóis e herbicidas (Toyoda et al., 2000; Pelizzetti et al., 1990).

Os reagentes Fenton causam a dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxil altamente reativos que atacam e destroem os poluentes orgânicos (Domingues et al., 2005).

A produção de radicais HO• pelo reagente Fenton ocorre através da reação apresentada na Equação 3.2.



Processo Fenton Fotoassistido:

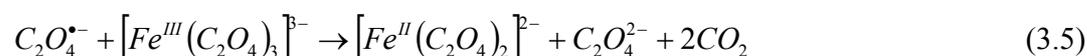
A velocidade de degradação de poluentes orgânicos é acelerada pela radiação com luz ultravioleta (UV). Além disso, a geração de radicais hidroxil é aumentada quando o sistema é irradiado com luz em comprimento de onda menor do que 390 nm (Eq. 3.3).



Apesar da grande quantidade de trabalhos dedicados pelos pesquisadores para esses processos, escassas indicações têm sido encontradas sobre aplicações industriais, uma vez que o processo exige um severo controle de pH. Além disso, essa alternativa não solucionaria o grande volume de lodo gerado, com relativos problemas de disposição (Andreozzi et al., 1999).

Processo UV/Fe³⁺-Oxalato/H₂O₂:

Uma melhora do processo Fenton fotoassistido é o sistema H₂O₂/Ferroxalato/UV-Vis que tem sido recentemente demonstrado por ser mais eficiente que o foto-Fenton para a destruição de poluentes (Andreozzi et al., 1999). As reações são descritas através das Equações de 3.4 a 3.6.



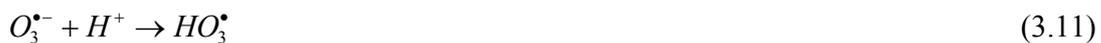
O ferroxalato é o mais antigo e melhor exemplo de complexo de Fe³⁺-poliocarboxilato foto-ativo. A irradiação do ferroxalato em soluções ácidas gera dióxido de carbono e íons ferrosos Fe²⁺ livres ou complexados com oxalato que em combinação com H₂O₂ promovem uma fonte contínua de radicais HO[•] (Andreozzi et al., 1999).

Processos com Ozônio:

A decomposição do ozônio em HO[•] pode ser ativada via OH⁻, H₂O₂ e luz UV ($\lambda < 360$ nm) e metais de transição reduzidos. Combinações como O₃/UV, O₃/H₂O₂ e O₃/OH⁻ têm sido estudados para o tratamento de vários compostos orgânicos encontrados

na água e efluentes industriais. Mais recentemente, processos de ozonização catalisados por metais de transição têm sido investigados para a degradação de poluentes orgânicos (Domingues et al., 2005).

Andreozzi et al. (1999) mostraram que a decomposição do ozônio dissolvido em soluções aquosas se desenvolve através da formação de radicais HO^\bullet . Nos mecanismos de reação o íon OH^- tem papel importante, conforme descrito nas Equações de 3.7 a 3.13.



O mecanismo também elucidada o papel exercido pelo peróxido de hidrogênio, sendo que este é formado durante a decomposição do ozônio em solução aquosa. A adição de H_2O_2 na solução aquosa do ozônio aumentará a decomposição de O_3 com a formação de radicais HO^\bullet . A influência do pH é também evidente, uma vez que no mecanismo de

decomposição das espécies ativas é a base conjugada HO_2^- cuja concentração é estritamente dependente do pH (Andreozzi et al., 1999).

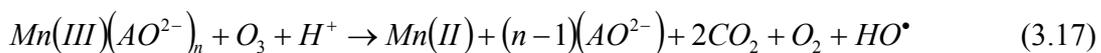
O processo de oxidação O_3/UV é um método mais complexo que os já apresentados, pois os radicais OH são produzidos através de diferentes caminhos de reação (Andreozzi e al. 1999), conforme as Equações de 3.14 a 3.16.



Processo Mn^{2+} /ácido oxálico/Ozônio:

O sistema Mn^{2+} /ácido oxálico pode ser convenientemente usado para aumentar a decomposição do ozônio para produzir radicais $\text{OH}\cdot$ (Andreozzi et al., 1999).

A ozonização catalisada por Mn^{2+} /ácido oxálico com $\text{pH} > 4$ acontece para a formação do Mn(III)-dioxálico e Mn(III)-trioxálico. Nessas condições, o processo de oxidação procede através da formação de radicais hidroxil (Eq. 3.17).



Fotólise com H_2O_2 :

Este processo é realizado pela irradiação da solução poluente contendo H_2O_2 com luz UV tendo comprimentos de onda menores que 280 nm. Isto causa a cisão homolítica do H_2O_2 (Andreozzi et al., 1999), gerando radicais hidroxil (Eq. 3.18).



A maior desvantagem deste processo é devido ao pequeno coeficiente de extinção molar do H_2O_2 que é apenas $18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ no comprimento de onda 254 nm. Apenas uma pequena fração relativa da incidência de luz é utilizada em particular nos casos onde os substratos orgânicos atuam como filtros internos.

3.3.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea inclui uma grande variedade de reações, oxidações totais ou parciais, transferência de hidrogênio, deposição de metais, desinfecção da água, remoção de poluentes gasosos.

A fotocatalise heterogênea pode ocorrer em vários meios: fase gasosa, fase orgânica líquida pura ou soluções aquosas (Herrmann, 1999). O processo global pode ser decomposto em cinco passos independentes:

- a) Transferência dos reagentes na fase fluida para a superfície;
- b) Adsorção de pelo menos um dos reagentes;
- c) Reação na fase adsorvida;
- d) Dessorção dos produtos;
- e) Remoção dos produtos da região de interface.

A reação fotocatalítica ocorre na fase adsorvida (etapa *c*). A diferença com a catálise convencional é o meio de ativação do catalisador em que a ativação térmica é substituída pela ativação fotônica como explicado a seguir. O meio de ativação não diz respeito às etapas *a*, *b*, *d* e *e*, embora exista a fotoadsorção e fotodessorção dos reagentes, principalmente o oxigênio (Herrmann, 1999).

Quando um catalisador semiconductor do tipo óxidos (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , etc.) ou sulfetos (CdS , ZnS , etc.) é iluminado com fótons onde a energia é igual ou maior que a energia de “band-gap” G ($\nu \geq G$), ocorre à absorção desses fótons e criação do par elétron/vacância, que dissocia foto-elétrons livres na banda de condução e fotovacâncias na banda de valência (Herrmann, 1999).

Simultaneamente, na presença de uma fase fluida (gás ou líquido), ocorre adsorção e, de acordo com o potencial redox (ou nível de energia) de cada adsorbato, um processo de transferência de elétron em direção às moléculas aceptoras, enquanto fotovacâncias positivas são transferidas para as moléculas doadoras (Herrmann, 1999). (Eq.3.19 a 3.21).



Cada íon formado, subseqüentemente, reage para formar os intermediários e produtos finais. Como uma consequência das reações (Eq. 3.19 a 3.21), a excitação fotônica do catalisador é o passo inicial da ativação do sistema catalítico. Então o fóton eficiente pode ser considerado como um reagente e o fluxo de fótons como uma fase fluida especial, a fase eletromagnética. A energia do fóton é adaptada à absorção do catalisador e não àquela dos reagentes. A ativação se dá através da excitação do sólido e não pelos reagentes: isto não é um processo fotoquímico na fase adsorvida, mas apenas um verdadeiro regime fotocatalítico heterogêneo como demonstrado a seguir (Herrmann, 1999).

A fotoeficiência pode ser reduzida pela recombinação elétron/vacância (Eq 3.22), , que corresponde à transformação da energia fotoelétrica em calor, como mostrado na Figura 3.1



onde N é o centro neutro e E é a energia liberada sob a forma de luz ($\nu \leq \nu'$) ou de calor.

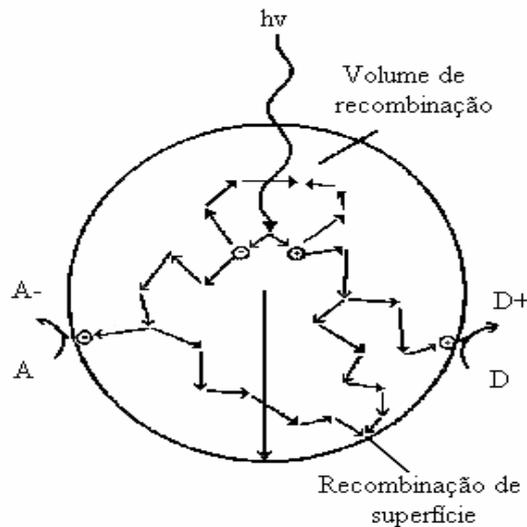


Figura 3.1 – Caminhos dos elétrons e vacâncias dentro de uma partícula de titânio na presença do aceptor (A) e moléculas doadoras (D). (Herrmann, 1999)

3.3.1.1 Princípio da fotocatalise

Um semiconductor é caracterizado por uma banda de valência (onde vacâncias são geradas) e uma banda de condução (geradora de elétrons), sendo a região entre elas chamada de “bandgap” (Poulios e Aetopoulou, 1999). Com iluminação, partículas do semiconductor absorvem fótons que podem excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando assim, elétrons e vacâncias conforme representado na Figura 3.2. Uma vez formado o par elétron/vacância, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores (Poulios e Aetopoulou, 1999). Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O ,

enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. O processo global pode ser sumarizado pela seguinte Equação 3.23:

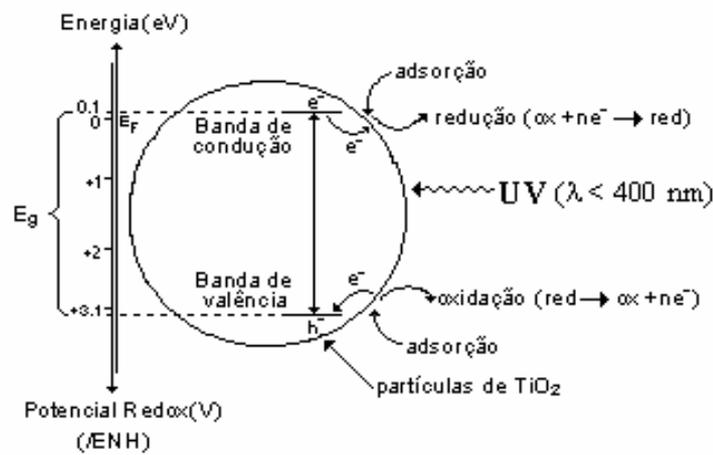
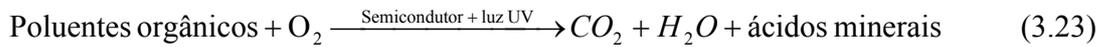


Figura 3.2 – Diagrama da banda de energia de uma partícula de TiO_2 .
(Herrmann, 1999)

O fotocatalisador é um semicondutor que necessita de alta fotoatividade para que ocorra rápida transferência de elétrons na superfície, ocasionando a reação de substâncias. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador como, tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (Shourong et. al., 1997).

A escolha do melhor catalisador depende de vários fatores, tais como: atividade; resistência ao envenenamento e estabilidade no uso prolongado para temperaturas elevadas; estabilidade mecânica e resistência ao atrito; não seletividade; estabilidade química e física em várias condições (Szpyrkowicz et al., 2001).

Podem ser utilizados como catalisadores ZnO, WO₃, CdS, ZnS, SiTiO₃ e FeO₃. Os óxidos de zinco e de titânio são os fotocatalisadores mais atrativos porque são mais baratos, fáceis de serem recuperados e são menos nocivos ao ambiente. Eles têm sido usados com sucesso para eliminar poluentes não-biodegradáveis em ambiente aquáticos (Litter, 1999).

O ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH. O WO₃, apesar de ser adequado para iluminação solar, é geralmente menos ativo fotocataliticamente que o TiO₂ (Litter, 1999).

TiO₂ é o mais usado freqüentemente por ser muito eficiente na degradação de compostos orgânicos (Lakshmi et al, 1995). Possui também o TiO₂, excepcional propriedade ótica e eletrônica, estabilidade química, não-toxicidade e apresenta baixo custo (Litter, 1999). Além disso, possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais. Apresenta três espécies de estruturas cristalinas: anatase, rutilo e “brookite”, sendo que apenas as estruturas anatase e rutilo são produzidas comercialmente. A anatase é a forma alotrópica mais ativa entre as várias formas disponíveis, natural (rutilo e brookite) ou artificial. A anatase é termodinamicamente menos estável que o rutilo, mas esta formação é cineticamente favorecida para baixas temperaturas (< 600°C). Esta temperatura baixa deve explicar maior área superficial e maior quantidade de sítios ativos para adsorção e para a catálise (Herrmann, 1999).

O dióxido de titânio é um semicondutor cuja “band gap” é de 3,2 eV, e possui propriedades associadas com a habilidade de absorver luz UV abaixo de 380 nm e permitir um potencial de movimentos eletrônicos para a superfície das moléculas. Desta forma o semicondutor é capaz de promover as reações catalíticas (Sanchez, et al. 2000).

O fotocatalisador mais estudado é o TiO₂ P-25 produzido pela Degussa. Sua composição é de aproximadamente 75% anatase e 25% rutilo com uma área superficial específica BET de cerca de 50 m²/g (Blake et al., 1999).

A energia “band gap” da forma anatase (3,23eV, 384nm) é maior que da forma rutilo (3,02eV, 411nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/vacância ocorra

com maior frequência e probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (Litter, 1999).

Como o TiO_2 é um fotocatalisador efetivo, facilmente disponível, relativamente barato e quimicamente estável, numerosas aplicações desta técnica têm surgido na literatura. As últimas revisões da literatura apareceram numa produção considerável de recentes aplicações do dióxido de titânio, especialmente usados no tratamento de câncer (Sökmen e Özkan, 2002).

3.3.1.2 Mecanismos de formação de radicais livres e degradação fotocatalítica

As características de absorção espectral do TiO_2 permitem a excitação nas regiões do visível, ultravioleta e infravermelho. Contudo o uso de lâmpadas de mercúrio de pressão média de alta potência elétrica é de grande interesse (Legrini et al, 1993).

Quando o TiO_2 é iluminado pela luz ($\lambda < 380 \text{ nm}$) na presença de água contendo oxigênio dissolvido e compostos orgânicos, ocorre a fotodegradação dos compostos orgânicos. O primeiro passo na fotodegradação é certamente a geração de elétrons e vacâncias dentro da partícula de TiO_2 , representado pela Equação 3.24 (Chen e Ray, 2001):

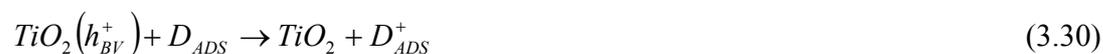
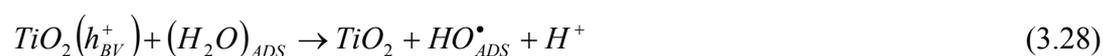


Após o passo inicial ocorre a formação do par elétron/vacância que leva à formação do radical hidroxil e do ânion radical superóxido, representados pelas Equações 3.25 e 3.26 (Muneer et al. 1997).



Os radicais hidroxil e radicais superóxidos são as espécies oxidantes primárias no processo de oxidação fotocatalítica. A eficiência dessas reações na degradação depende da concentração de oxigênio dissolvido (Litter, 1999).

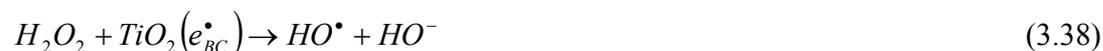
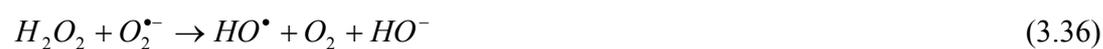
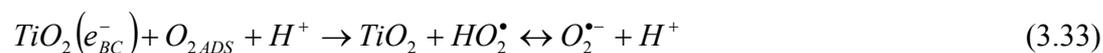
Os mecanismos de oxidação de compostos orgânicos envolvendo TiO_2 podem ser interpretados pelas reações através das Equações de 3.27 a 3.32 (Lee et al., 1999; Litter, 1999).



onde A é a espécie aceptora e D a espécie doadora.

Ainda existe uma grande discussão a respeito do caminho oxidativo, o qual pode ser executado por ataque direto da vacância ou mediado por radicais OH^\bullet , na sua forma livre ou adsorvida (Litter, 1999). O caminho oxidativo conduz, em muitos casos, a completa mineralização de um substrato orgânico a CO_2 e H_2O . Normalmente, A é O_2 dissolvido, o

qual é transformado no ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e pode conduzir à formação adicional de HO^{\bullet} como mostram as Equações de 3.33-3.38 :



O acceptor de elétrons pode também ser uma espécie iônica metálica e tendo um adequado potencial redox e ser transformado em diferente estado de oxidação, como mostra a Equação 3.39.



onde M é a espécie iônica metálica.

3.3.1.3 Cinética de degradação de compostos orgânicos através de processos fotocatalíticos heterogêneos

A importância da pré-adsorção do substrato em um dado fotocatalisador tem sido racionalizada em termos do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para reações que ocorrem na interface sólido-líquido. O modelo de L-H é uma forma simplificada de descrever as várias reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítica (Alfano et al., 2000). O modelo assume que, para o equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo; apenas um substrato pode ser ligado em cada sítio superficial; o calor de adsorção é idêntico para cada sítio e é independente da abertura superficial; não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; a velocidade de adsorção superficial do substrato é maior que a velocidade de qualquer reação química subsequente; as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis. Com essas suposições, a fração da superfície coberta Θ , está relacionada com a concentração do substrato C através da Equação 3.40, sendo K_{eq} a constante de equilíbrio de adsorção (Fox e Dulay, 1993).

$$\Theta = \frac{K_{eq} C}{(1 + K_{eq} C)} \quad (3.40)$$

A velocidade de formação dos produtos pode ser descrita para um único componente na expressão da velocidade cinética de L-H (Equação 3.41)

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot \Theta = \frac{k_v K_{eq} C}{1 + K_{eq} C} \quad (3.41)$$

onde r é a velocidade de desaparecimento do substrato orgânico, C é a concentração, K_{eq} é a constante de equilíbrio para a adsorção do substrato orgânico sobre o TiO_2 e k_v é a constante de velocidade da reação.

Para uma grande concentração C , ou seja, $K_{eq} C \gg 1$, esta expressão indica que a expressão da velocidade pode ser de pseudo-ordem zero com relação à concentração do reagente. Por outro lado, para baixas concentrações, ou $K_{eq} C \ll 1$, a reação pode ser de pseudo-primeira ordem (Davis et al., 1994). A validade da ordem da reação pode ser verificada através do gráfico de C/C_0 ou $\ln(C/C_0)$ versus o tempo (Hachem et al., 2001).

A ordem da reação de degradação pode mudar na presença ou ausência do catalisador, devido a mudanças no mecanismo. Este é o caso, por exemplo, da degradação fotocatalítica do corante Acid Red 3B, que na ausência de catalisador obedece uma cinética de ordem zero, enquanto que na presença de catalisador, a cinética é de primeira ordem (Shourong et al., 1997)

Usualmente, a avaliação dos parâmetros da Equação 3.41 é realizada através da obtenção e análise dos resultados experimentais obtidos a partir do método das velocidades iniciais (Eq 3.42) (Poulios e Aetopoulou, 1999).

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_v} + \frac{1}{k_v K_{eq}} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (3.42)$$

A Equação de Langmuir-Hinshelwood (Eq. 3.42) é uma forma simplificada da equação cinética verdadeira; e consideram k_v uma constante de velocidade aparente, porque também é dependente da intensidade da luz UV e da geometria do reator e engloba a equação de transferência de radiação (Alfano et al., 2000). Além disso, a constante K_{eq} da Equação 3.42, é uma constante aparente, que pode também incorporar várias outras constantes cinéticas (Chen et al., 1999 ; Cassano et al., 1997)

Segundo Serpone e colaboradores (2000), a observação de uma cinética de acordo com a Equação 3.41 não é condição suficiente para conclusão de um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood. Tem sido demonstrado que outros mecanismos, incluindo o mecanismo Eley-Rideal, podem resultar na mesma cinética de fotodegradação aparente representada pela Equação 3.41, com as constantes aparentes k_v e K_{eq} tendo significados

físicos diferentes. Conseqüentemente, as condições necessárias para maiores eficiências do fotocatalisador podem ser diferentes daquelas da simples habilidade de adsorção.

De fato, para o mecanismo sugerido por Turchi e Ollis (1990), as constantes aparentes K_{eq} e k_v representam condições diferentes da constante de Langmuir e constantes de reação superficial. A constante de velocidade k_v depende da intensidade de luz, como já discutido: baixo fluxo fotônico, k_v varia linearmente com a intensidade de luz, enquanto o alto fluxo varia com a raiz quadrada da intensidade de luz (Serpone et al., 2000).

Vários fatores afetam a velocidade das reações fotocatalíticas, como o pH do meio reacional, a força iônica, a presença de espécies inorgânicas, as propriedades físico-químicas e concentração de contaminantes orgânicos (coeficiente de difusão, polaridade, constante de dissociação, potencial de oxidação, energia de ativação para oxidação), intensidade e comprimento de onda da radiação UV, concentração de oxigênio dissolvido, presença de aceptores de elétrons, propriedades do fotocatalisador (atividade, tamanho das partículas, estabilidade mecânica) (Dionysiou et al., 2002; Alfano et al., 2000).

3.3.1.4 Importância da adsorção na degradação fotocatalítica

A presença do catalisador sólido na fase fluida, também possibilita que ocorra adsorção dos compostos dissolvidos na fase fluida, além das reações de fotoexcitação e de degradação (Eq. 3.43 a 3.45).



Em seguida cada íon formado, reage para formar os intermediários e produtos finais. Como consequência das reações (Eq. de 3.43-3.45), a excitação fotônica do catalisador aparece como o passo inicial da ativação do sistema catalítico. Então, o fóton tem sido considerado como um reagente e o fluxo de fótons como uma fase fluida especial. A ativação do processo se dá através da excitação do sólido (Herrmann, 1999).

A interação do elétron foto-excitado ou vacância depende da afinidade dos compostos químicos com a superfície do sólido, e é um parâmetro importante na determinação da velocidade de degradação fotocatalítica (Chun et al.; 2001).

Alguns autores têm reportado que a degradação fotocatalítica ocorre na fase adsorvida (Fox e Dulay, 1993; Alfano et al., 2000). Modelos mais complexos também têm sido propostos, sendo que em casos especiais, podem ser simplificados ao modelo L-H (Cassano et al., 2001). O modelo de Langmuir-Hinshelwood se reduz a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem quando a concentração de reagente é pequena.

Considerando que a recombinação dos elétrons fotogerados e vacâncias é muito rápida, a transferência de elétrons interfacial é cineticamente competitiva apenas quando o doador ou aceptor é pré-adsorvido antes da fotólise. Tem sido sugerido que a adsorção é um pré-requisito para que ocorra a alta eficiência no processo de oxidação (Fox e Dulay, 1993).

3.3.1.5 Efeito da adição de agentes oxidantes na degradação fotocatalítica

Em muitos casos, o uso de agentes oxidantes, se faz necessário para promover a formação de uma maior quantidade de radicais hidroxil.

Nos sistemas de redução fotocatalítica, o oxigênio dissolvido tem influência significativa na taxa de redução. O oxigênio dissolvido compete com os elétrons fotogerados na superfície do catalisador, o que é prejudicial para a redução fotocatalítica dos íons metálicos, mas apresenta efeito favorável na oxidação de compostos orgânicos (Chen e Ray, 2001).

Segundo Chen e Ray (2001) o oxigênio dissolvido, atua como acceptor de elétrons inibindo significativamente a redução fotocatalítica de íons cujos potenciais de redução são baixos.

O peróxido de hidrogênio é outro forte oxidante prontamente aplicado para o tratamento de efluentes. O peróxido de hidrogênio tem sido usado por ser efetivo na degradação de compostos dissolvidos em água ou no tratamento de efluentes reais que necessitam de condições de oxidação menos rigorosas. Porém, aplicações em misturas mais complexas de efluentes como corantes, efluentes da indústria têxtil, etc, seu uso necessita ser mais explorado (Gogate e Pandit, 2003).

A adição do peróxido de hidrogênio no efluente é crítica devido à baixa estabilidade do H_2O_2 . A velocidade de reação entre o peróxido e o poluente usualmente determina o ponto onde o H_2O_2 deve ser adicionado. O ponto de adição deve dar maior tempo de residência, mas devido às praticas contrárias e pobres condições de mistura, nem sempre é possível injetar H_2O_2 na linha e é necessário um tanque de mistura. Outros parâmetros de otimização podem ser a vazão de injeção, catalisador e temperatura da reação (Gogate e Pandit, 2003).

3.3.1.6 Transformação fotoquímica de compostos específicos

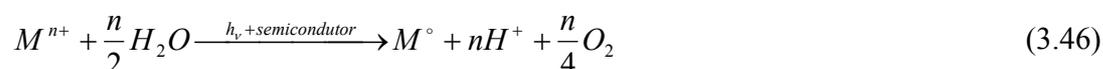
Íons metálicos são geralmente não degradáveis. Eles têm tempo de vida infinito, e em excesso provocam níveis tóxicos. Nos últimos anos, atividade industrial tem sido inquietante no que diz respeito ao equilíbrio geológico dos íons metálicos através da liberação de grandes quantidades desses íons no ambiente. Sabe-se que o Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ag(I), Ni(II) e Cr(VI) são os mais tóxicos entre os íons metálicos presentes no ambiente. O mercúrio é extensivamente usado em equipamentos elétricos, tais como baterias e transmissores, na metalurgia, como catalisadores, na indústria de tinta, como fungicidas, herbicidas, inseticidas, etc. O chumbo está presente no sólido em diferentes níveis de concentração. Além disso, também é encontrado nos gases de exaustão de veículos, é usado no óleo de motores, como inseticidas e em tintas. O cádmio, prata, níquel

e cromo são muito usados na indústria como revestimento de proteção para o ferro e para o aço, e em ligas com outros metais. A prata é também geralmente encontrada no efluente da indústria fotográfica (Chen e Ray, 2001).

A redução através da tecnologia da fotocatalise com semicondutores é uma técnica relativamente nova para a remoção ou recuperação de íons metálicos dissolvidos no efluente. Vários ânions tóxicos podem ser oxidados em compostos inofensivos ou menos tóxicos quando o TiO_2 é usado como catalisador. Por exemplo, o nitrito é oxidado em nitrato; sulfeto e tiosulfato são convertidos em sulfato, enquanto o cianeto é convertido em isocianeto ou nitrogênio ou nitrato (Herrmann et al., 1993).

A redução através dos elétrons fotogerados acontecem ao mesmo tempo que a oxidação através das vacâncias fotogeradas nos processos fotocatalíticos heterogêneos (Chen e Ray, 2001). Quando sequestradores de elétrons (como o oxigênio, por exemplo) são usados para conter a recombinação elétron/vacância e permitir às vacâncias fotogeradas sofrerem reação anódica, ocorre a oxidação fotocatalítica. Por outro lado, a redução fotocatalítica acontece quando as vacâncias são adotadas e os elétrons fotogerados são concedidos para sofrer reações catódicas (Chen e Ray, 2001).

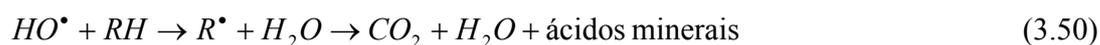
No caso específico dos efluentes de curtumes, a fotoredução do cromo é uma aplicação de interesse. Os metais são depositados sobre a superfície do pó do catalisador semicondutor e posteriormente pode ser extraído por meios químicos e/ou mecânicos (Chen e Ray, 2001). As partículas cristalinas podem ser depositadas no fotocatalisador de acordo com a seguinte equação:



contanto que o potencial redox do par cátion/metal seja maior que o potencial do semicondutor (Herrmann et al., 1993).

O mecanismo de redução fotocatalítica de íons metálicos dissolvidos é ainda não muito claro, mas o processo redox pode ser compreendido considerando que os íons

metálicos são reduzidos pela captura dos elétrons foto-excitados da banda de condução, e a água ou outros compostos orgânicos são oxidados pelas vacâncias da banda de valência. (Eq. de 3.47 a 3.51).



onde M representa os íons metálicos. Na presença de substâncias orgânicas RH, as vacâncias fotogeradas na Equação 3.47 são consumidas através das reações das Equações 3.49 e 3.50 continuando a neutralidade do sistema. Se não houver a presença de matéria orgânica, a água pode ser oxidada pela reação da Equação 3.48, e para este ponto, a redução fotocatalítica dos íons metálicos na reação, podem ser limitados pela baixa velocidade de oxidação da água (Chen et al., 2000).

Para a foto-redução de uma espécie química, a banda de condução do fotocatalisador semiconductor deve ser mais negativa que o potencial de redução das espécies químicas. Por outro lado, apenas quando o potencial da banda de valência é mais positivo que o potencial de oxidação das espécies químicas, a foto-oxidação pode ocorrer (Chen e Ray, 2001).

A completa mineralização (oxidação de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e compostos inorgânicos associados, tais como, HCl , HBr , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc.) de uma

variedade de hidrocarbonetos clorados, aromáticos e alifáticos tem sido demonstrada (Alfano et al., 2000). Várias classes de compostos podem ser degradadas, embora não necessariamente completamente mineralizados pelo semicondutor na fotocatalise, tais como: alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes (Gogate e Pandit, 2004).

Substratos halogenados são decompostos com sucesso em suspensões com semicondutores irradiados. Quando fluoralcenos ou compostos fluoraromáticos são irradiados, na presença de ar em suspensão aquosa de TiO_2 com luz UV, são formados CO_2 e HF. A irradiação de uma solução de clorobenzeno com TiO_2 leva a completa mineralização para CO_2 , H_2O e HCl. Estudos intensivos da degradação fotocatalítica de compostos organoclorados tem sido empregados porque eles são conhecidos por serem cancerígenos e porque são formados durante o processo de purificação da água pela cloração. Percloroetilenos, cloroetanos, ácidos acéticos clorados, e clorobenzenos, por exemplo, são todos facilmente mineralizados sob soluções de TiO_2 irradiadas. A fotodegradação de clorodioxina (ex., 2,7-diclorobenzenodioxina) com TiO_2 requer um longo tempo de irradiação. A fotodegradação do herbicida antrazina (2,4-diamino-6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina) é rápida, mas a formação de ácido cianúrico, no produto final é comparativamente lenta. Inseticidas organofosforosos sofrem degradação resultando em Cl^- , PO_4^{3-} , H^+ e CO_2 como produtos finais (Fox e Dulay, 1993).

A oxidação de compostos orgânicos C_xH_y em CO_2 é relativamente fácil. Herrmann e colaboradores (1993) descrevem que a ausência da total mineralização tem sido observada apenas nos casos de herbicidas triazinas, cujo produto final obtido é essencialmente o 1,2,5-triazina-2,4,6, trihidroxi (ácido cianúrico), que é não tóxico. Isso ocorre devido à alta estabilidade das triazinas, que são resistentes aos métodos de oxidação. Para moléculas contendo cloro, os íons Cl^- são facilmente liberados na solução e podem ser de interesse em um determinado processo, onde a fotocatalise possa ser associada com um sistema biológico que geralmente não é eficiente para compostos clorados. Moléculas contendo nitrogênio são mineralizadas em NH_4^+ e principalmente NO_3^- . Íons de amônio são relativamente estáveis e dependem principalmente do grau inicial de oxidação do

nitrogênio e do tempo de irradiação. Os poluentes contendo átomos de enxofre são mineralizados em íons sulfatos. Pesticidas organofosforados produzem íons fosfatos. Contudo, os íons fosfatos, dependendo da faixa de pH utilizada, permanecem adsorvidos no TiO_2 .

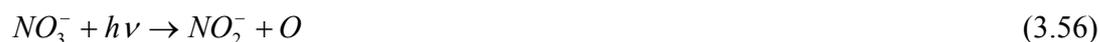
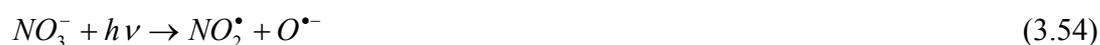
O nitrogênio apresenta-se sob as formas de nitrogênio orgânico, amônia ou nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). A amônia pode estar na forma livre (NH_3) ou ionizada (NH_4^+), dependendo do pH do meio. A forma ionizada da amônia (NH_4^+) é mais facilmente obtida em meio ácido (Calza et al., 2004). A quantidade que cada composto apresenta, depende principalmente do grau de oxidação inicial do nitrogênio, estrutura do substrato, tempo de irradiação e pH da solução.

Os compostos do grupo nitro são convertidos predominantemente para íons NO_3^- . Porém, nitrogênio em anéis aromáticos heterocíclicos pode ser transformado em espécies NH_4^+ e NO_3^- , enquanto átomos de nitrogênio secundários, terciários e quaternários são fotoconvertidos para íons NH_4^+ (Calza et al., 2004). Os átomos de nitrogênio nos grupos-amino podem levar aos íons NH_4^+ pelo sucessivo ataque das espécies contendo hidrogênio (Konstantinou e Albanis, 2004):



A quantidade total de íons contendo nitrogênio no final da reação pode ser usualmente menor que o esperado estequiometricamente indicando que as espécies contendo nitrogênio podem ficar adsorvidas na superfície do fotocatalisador, ou mais provavelmente, quantidades significantes de N_2 e/ou NH_3 podem ser produzidos e transferidos para a fase gasosa (Konstantinou e Albanis, 2004).

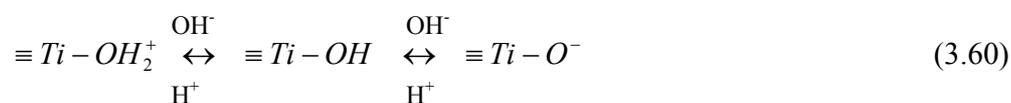
O nitrato pode atuar como acceptor de elétrons e pode oxidar substâncias orgânicas dissolvidas. A absorção da luz pode levar à excitação de NO_3^- e à formação de NO_2^\bullet , OH^\bullet e NO_2^- , seguindo diferentes caminhos (Vione et al. 2001):



O nitrato também pode atuar como um destruidor de OH^\bullet em solução ácida. Sob iluminação, NO_3^\bullet sofre rápida fotólise:



A dependência do pH na adsorção de substratos orgânicos na superfície do TiO_2 tem sido avaliada. Segundo Nohara e colaboradores (1997), a molécula de “titanol” $\equiv Ti-OH$ tem característica anfótera e os grupos hidroxil são conhecidos por sofrerem o seguinte equilíbrio ácido-base:



O grau de sorção superficial de um doador de elétrons nas partículas de TiO_2 tem papel importante na determinação da fotoreatividade.

A Tabela 3.2 apresenta alguns compostos orgânicos passíveis de degradação utilizando oxidação fotocatalítica (Gogate e Pandit, 2004).

Tabela 3.2 – Lista de poluentes orgânicos aquosos mineralizados pela fotocatalise.

Classe de orgânicos	Exemplos
Haloalcano/haloalcenos	Clorofórmio, tricloroetileno, percloroetileno, tribromoetano, diclorometano, CCl ₄
Álcoois alifático	Metanol, etanol, 1-octanol, 2-propanol
Ácidos carboxílicos alifáticos	Fórmico, glicólico, cítrico
Aminas	Alkylaminas, alcanolaminas, N-Compostos aromáticos e heterocíclicos
Aromáticos	Tolueno
Haloaromáticos	2-clorobifenil
Compostos fenólicos	Fenol
Halofenóis	2-, 4-clorofenol; 2,4-diclorofenol
Ácidos carboxílicos aromáticos	Málico, ácidos clorobenzóicos, ácido fenóxi acético, ácido 2,4-diclorofenoxiacético
Amidas	Benzoamida, 4-hidroxibenzoamida
Surfactantes	Dodecasulfato de sódio, glicol polietileno, dodecil benzeno sulfonato de sódio, trimetil fosfato
Herbicidas	Atrazina, Herbicida S-trizina, bentazone
Pesticidas/Fungicidas	Feniltrotion, Metalaxil
Corantes	Azul de metileno, Rodamina B, Metil orange, Fluorescein, corante SBB, Reactive Black 5

Fonte: Gogate e Pandit (2004)

Fujishima e Zhang (2005) publicaram um artigo no qual apresentam aplicações ambientais práticas da fotocatalise-TiO₂. O trabalho focou os processos fotocatalíticos e mecanismos do fotocatalisador TiO₂ imobilizado sob fraca iluminação UV (1μW cm⁻²-1mW cm⁻²). Dentre os exemplos apresentados eles citaram a remoção de odores internos através de filme TiO₂ imobilizado num papel de parede sob iluminação de lâmpadas fluorescentes e do efeito antibacterial do TiO₂ onde em um experimento típico, uma

suspensão de *E. Coli* contendo 3×10^4 células foram colocadas sobre uma placa de vidro recoberta com filme de TiO_2 e após uma hora de iluminação nenhuma célula sobreviveu ao contato. Outro exemplo interessante apresentado pelos autores foi a decomposição fotocatalítica dos transtornos endócrinos químicos (EDCs) na água. Estrogênios naturais (17β estradiol e estron) são hormônios sexuais femininos bem conhecidos capazes de demonstrar potencialmente a atividade estrogênica. Os autores relataram que os EDCs são importantes no ambiente aquático porque podem estar associados ao aumento incidente de carpas e trutas hermafroditas nos rios Britânicos que recebem uma significativa contribuição de efluentes domésticos. Segundo os autores os dois compostos do estrogênio podem ser decompostos completamente pelo fotocatalisador TiO_2 e ainda, os intermediários produzidos durante a reação fotocatalítica não apresentaram nenhuma atividade estrogênica na água tratada.

3.3.1.7 Reatores fotocatalíticos

O tratamento fotocatalítico de efluentes tem sido investigado desde os anos 70, mas a aplicação comercial ainda não foi desenvolvida. O grande desafio da fotocatalise consiste em desenvolver projetos de reatores com elevada eficiência.

Para o desenvolvimento de um projeto de reator fotocatalítico contínuo em escala industrial, os mais importantes parâmetros são: a configuração do catalisador, a área superficial iluminada, a taxa de transferência de massa, a eficiência da luz, a fonte da luz UV, a possibilidade de aumento de escala e a cinética da reação intrínseca (Dijkstra et al., 2001).

Com relação à configuração do reator, dois modos de operação podem ser identificados: com o catalisador em suspensão e com o catalisador imobilizado em um material servindo como suporte. Quando esses dois tipos são comparados, o sistema em suspensão sempre tem sido apresentado como mais eficiente, o que pode ser atribuído à ausência da limitação de transferência de massa e à grande área superficial específica das partículas em escala nanométrica. Com muita frequência em experimentos em escala

laboratorial, reatores em batelada são empregados. Em reatores de lama, as partículas do semicondutor podem ser separadas da fase fluida depois do tratamento através de filtração, centrifugação e floculação.

Contudo, a necessidade de separação para remover o catalisador após a purificação é uma grande desvantagem deste sistema quando comparado ao sistema imobilizado. Outro fator que deve ser levado em consideração é a limitação da penetração da luz (Dijkstra et al, 2001; Mahmoodi et al., 2006). Em se tratando de catalisador imobilizado, o reator deve ser projetado de forma que o catalisador seja totalmente iluminado.

Esses problemas podem ser evitados pelo uso de catalisador imobilizado em um suporte adequado (Mahmoodi et al., 2006). Desta forma, um reator pode ser projetado de maneira que todo o catalisador possa ser iluminado. O material suportado deve ser transparente para a radiação UV, favorecendo fortes ligações superficiais físico-químicas com o catalisador sem afetar negativamente a atividade. Além disso, deve oferecer também uma grande área superficial específica iluminada, ser facilmente separável da fase líquida, seguido de um projeto de reator que facilite a transferência de massa e ser quimicamente inerte (Dijkstra et al, 2001).

Como na fotocatalise, o catalisador deve ser iluminado para se tornar ativo, os poros do catalisador de um material suportado não são adequadamente iluminados tornando-se inúteis. Mesmo quando o suporte é transparente à luz, o catalisador revestido no exterior da partícula absorve a luz inibindo a iluminação no interior da superfície. Este problema não ocorre usando suportes não-porosos, exemplo esferas de vidros. Pequenas partículas suportadas têm a vantagem de uma grande área específica (Dijkstra et al, 2001).

Vários tipos de suporte têm sido estudados (Dijkstra et al., 2001). Alguns desses materiais são apresentados na Tabela 3.3.

Recentemente, muita atenção tem sido dada à preparação de carvão ativado suportado com fotocatalisador TiO_2 por vários motivos: é facilmente recuperado da solução, pode ser usado no sistema em suspensão onde uma boa agitação é obtida do fotocatalisador com a luz e poluentes, o carvão ativado pode concentrar os poluentes pela adsorção ao redor do TiO_2 levando a um aumento na taxa de degradação dos poluentes e

por fim, os intermediários produzidos durante a degradação podem ser também adsorvidos pelo carvão ativado e oxidados em seguida para evitar uma poluição secundária (Zhang et al., 2006). Uma tecnologia de revestimento superficial muito usada recentemente para preparar o catalisador TiO_2 suportado em carvão ativado com é a deposição química de vapor de organo metálicos. Zhang e colaboradores (2006) utilizaram essa técnica e obtiveram uma boa adesão do TiO_2 sobre a superfície do carvão ativado e conseguiram uma alta capacidade de mineralização dos poluentes testados e ainda concluíram que essa técnica é um método promissor para preparar TiO_2 suportado em carvão ativado.

O grande desafio dos reatores fotocatalíticos com catalisadores imobilizados é a possibilidade em se obter uma estrutura cristalina ativa e a estabilidade da camada do catalisador no meio reacional (Gogate e Pandit, 2004). Filmes suportados duráveis podem ser obtidos pelas diferentes técnicas como a deposição de vapor, química e física, mas nesse caso a estrutura cristalina do produto final e conseqüentemente a atividade catalítica pode ser de difícil controle.

No geral, reatores fotocatalíticos com catalisadores imobilizados ou suportados oferecem muitas vantagens. A mais importante é o fato de não haver mistura do catalisador com o fluido, evitando a necessidade de separação das partículas ultrafinas. Vários reatores têm sido desenvolvidos, como o fotoreator tubular com camada de TiO_2 , fotoreatores com filmes. Duas versões em escala comercial já estão disponíveis (Matrix Photocatalytic Inc., Ontario-Canadá e Purifies Environmental Technologies Inc., London, Ontário-Canadá) (Gogate e Pandit, 2004).

Uma variedade de configurações de reatores fotoquímicos têm sido empregada no estudo da fotodegradação. Uma representação esquemática dos equipamentos usados na oxidação fotocatalítica são apresentados na Figura 3.3.

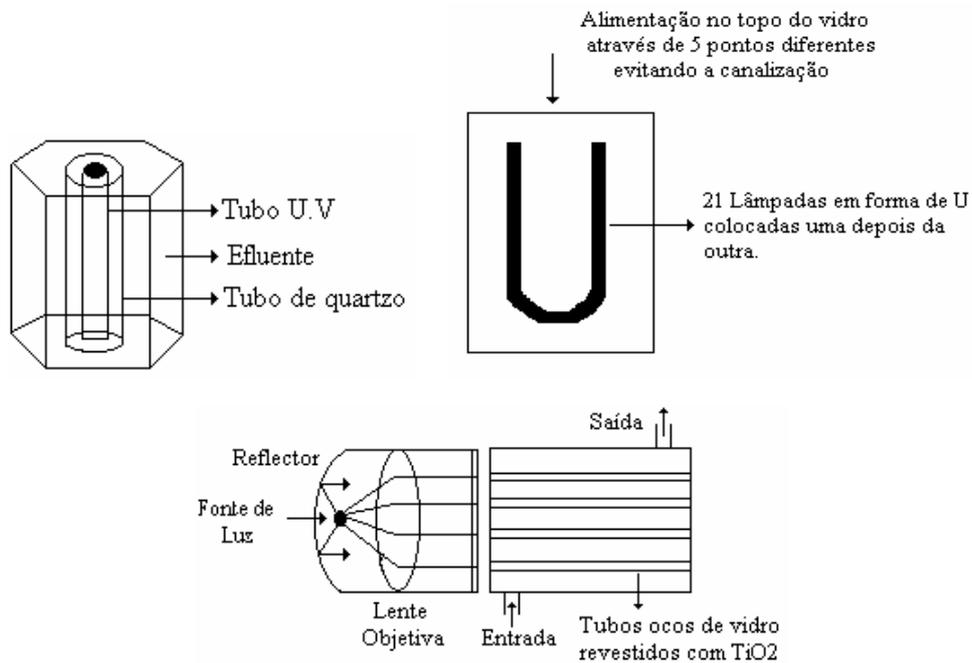
As desvantagens destes sistemas são que a limitação de transferência de massa pode ocorrer facilmente e que uma área específica limitada está disponível para reagir (Dijkstra et al, 2001). Um projeto adequado e a escolha do suporte podem reduzir esses inconvenientes.

Além dos parâmetros convencionais para projetar um reator, o principal desafio no projeto de um reator fotocatalítico é a iluminação eficiente do catalisador. Para atingir uma alta eficiência no reator, a maior área possível deve ser iluminada. Portanto em sistemas imobilizados a espessura da camada de catalisador suportado deve ser suficientemente pequena para permitir que a luz alcance todo catalisador. Para sistemas em suspensão, uma agitação eficiente é necessária para que ocorra a completa mistura da solução permitindo assim que todo o catalisador possa alcançar a zona de iluminação frequentemente (Gogate e Pandit (2004).

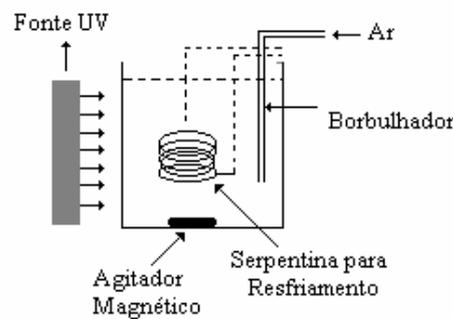
Tabela 3.3 – Materiais suportados.

Tipo de suporte	Disposição do catalisador	Referências
Esferas de vidro	Reator de leito empacotado	Serpone et al.,(1986); Al-Ekabi e Serpone (1988); Trillas et al., (1996); Wang et al., (1998).
Sílica Gel	Reator de leito empacotado	Matthews (1988); Burns et al., (1999).
Tubos de vidro	Fixado no tubo de vidro espiral	Matthews (1988); Al-Ekabi e Serpone (1988);
	Fixado no tubo oco	Ray e Beenackers (1988a)
	Fixado na lâmpada	Ray e Beenackers (1988b)
Esferas ocas	Flutuando na superfície	Jackson et al.(1991); Preis et al. (1997)
	Reator de leito empacotado	Zhang et al., (1994)
Material com base em sílica (areia, sílica gel, lã de vidro, esferas de vidro	Fixado no fundo do reator	Matthews, (1991)
Membranas	Reator de leito fixo	Bellobono et al., (1998)
Fibras ópticas	Reator de leito fixo	Hofstadler et al., (1994); Peill e Hoffmann (1996).
Zeólitas, sílica, carvão ativado	Reator de leito fixo	Takeda et al., (1995)
Pellets TiO ₂	Reator de leito fixo	Yamazali-Nishida et al., (1993)
	Sistemas em suspensão	Dagan e Tomkiewicz, (1993)
Aço inoxidável	Reator de leito fixo	Byrne et al. (1998)

Fonte: Dijkstra et al., (2000)



Reator de tubos múltiplos



Reator em suspensão simples

(A fonte UV pode também ser usada no topo para irradiação direta ou pode ser submersa diretamente na solução protegida pelo tubo de quartzo).

Figura 3.3 – Representação esquemática de equipamentos baseados na oxidação fotocatalítica (Gogate e Pandit, 2004).

Configurações alternativas de reatores incluem o leito fluidizado e leito fixo. Em muitas aplicações práticas de fotocatalise com semicondutor, configurações de reatores de leito fixo com partículas imobilizadas ou membranas cerâmicas com semicondutores

podem ser utilizados (Hoffmann et al., 1995). Um sistema com reator de leito fixo permite o uso contínuo do fotocatalisador para o processamento de efluentes na fase líquida ou gasosa eliminando a necessidade do processo de filtração associando a recuperação da partícula e regeneração do catalisador. Em reatores fotocatalíticos típicos de leito fixo, a parede do reator é revestida com o fotocatalisador em um suporte sólido ou sobre a proteção da fonte de luz. Contudo, esses reatores têm várias desvantagens, a mais notável é a pequena proporção área/volume e ineficiência na absorção e espalhamento da luz (Hoffmann et al, 1995).

Os sistemas nos quais é utilizada a luz solar, tem sido usada superfície refletora que têm a vantagem que para mesma área de exposição solar, o volume do reator pode ser menor. Um reator tubular solar, conforme apresentado na Figura 3.4, (SaltaxTM) sem refletor foi desenvolvido pela American Energies Technologies em conjunto com a Universidade da Flórida e instalado para testes (Alfano et al., 2000).

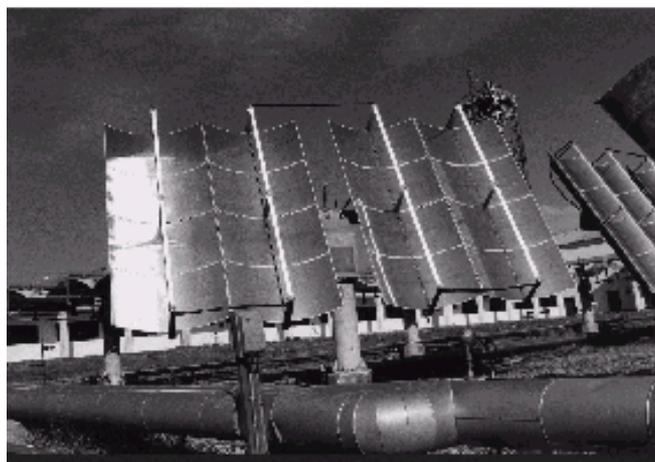


Figura 3.4 – Reator tubular solar (Alfano et al., 2000)

O uso de energia solar pode ser uma alternativa economicamente viável. Apesar das vantagens do uso da energia solar, poucos artigos tratam do uso desta fonte de energia (Chacón et al., 2006).

Várias outras configurações têm sido desenvolvidas e patenteadas, com a utilização do catalisador imobilizado ou reator lama. Alfano e colaboradores (2000) concluem que os custos para tratamento de efluente aquoso pelo sistema fotocatalítico se aproxima aos custos do tratamento com carvão ativado. EPA (1998), reporta que custos para o tratamento utilizando reatores solares é de ordem de U\$ 0,53/m³ sendo que a principal parcela do custo é o custo do próprio reator.

A utilização de reatores fotocatalíticos ainda é um assunto muito complexo de se tratar em função de uma variedade muito grande de reatores que são utilizados na literatura (Baucioglu e Arslan, 1997; Alfano et al., 2000; Poulios e Tsachpinis, 1999; Tang e An, 1995; Muneer et al., 1997).

3.3.1.7.1 Parâmetros operacionais de reatores fotocatalíticos

Baseados nos detalhes e análise crítica da literatura existente na oxidação fotocatalítica dos contaminantes, os parâmetros de operação importantes que afetam a eficiência global de destruição dos processos de oxidação fotocatalítica, são dados a seguir.

Quantidade e tipo de catalisador

É necessário fazer uso da concentração de catalisador até um valor ótimo, pois usando um excesso de catalisador se reduz a quantidade de foto-energia que será transferida devido ao meio opaco oferecido pelas partículas do catalisador. O valor ótimo é dependente do tipo e concentração do poluente, bem como, da taxa de geração de radicais livres (decidido pelas condições de operação do reator) e os experimentos em escala laboratorial são requeridos para os valores ótimos, a menos que, os dados estejam disponíveis na literatura existente, desde que as condições de operação sejam similares (Gogate e Pandit, 2004).

Projeto do reator

O projeto do reator deve ser tal que se tenha irradiação uniforme de toda a superfície do catalisador. Este é o maior problema associado com o projeto em grande escala. Além disso, outro ponto que deve ser levado em consideração é a completa eliminação da resistência à transferência de massa. (Alfano et al., 2000).

Comprimento de onda da fonte de irradiação

O comprimento de onda corresponde a “band gap” de energia para excitação do catalisador. A luz solar pode também ser usada para excitação do catalisador resultando em níveis de economia considerável. (Alfano et al., 2000).

Concentração inicial dos poluentes

Para altas concentrações de efluentes, a destruição absoluta pode não ocorrer e uma diluição é essencial nesses casos. Herrmann (1999) reportou que não ocorreu a degradação para efluentes reais com DQO de $800.000 \text{ mg Kg}^{-1}$ e teve que ser diluída em 1000 vezes.

Outro aspecto importante é que o modelo de Langmuir-Hishelwood pode ser usado para relacionar a velocidade da reação com a concentração inicial do poluente, mas os parâmetros são fortemente dependentes da composição do efluente, bem como, outras condições de operação do reator (Gogate e Pandit, 2004).

Temperatura

Normalmente os sistemas fotocatalíticos são operados em temperatura ambiente, mas com a liberação de energia no processo devido à recombinação do par elétron/vacância, a temperatura pode aumentar. Na faixa de 20-80°C, somente fraca dependência da velocidade de degradação com a temperatura tem sido observada (Gogate e Pandit, 2004).

pH do meio

O pH do meio reacional tem um efeito complexo na velocidade de oxidação fotocatalítica e o efeito observado é geralmente dependente do tipo de poluente, bem como o ponto de carga zero (pcz) do semicondutor usado no processo de oxidação, mais especificamente na interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente.

Para alguns poluentes fracamente ácidos, a velocidade de oxidação fotocatalítica aumenta para baixos pHs devido a um aumento na capacidade da adsorção sob condições ácidas. Alguns poluentes que sofrem hidrólise sob condições alcalinas ou sofrem decomposição sob uma certa faixa de pH, podem mostrar um aumento na velocidade de oxidação fotocatalítica com um aumento do pH. Porém o efeito de pH não pode ser generalizado (Gogate e Pandit, 2004).

Efeito do oxigênio dissolvido

A presença de aceptores de elétrons é recomendada para impedir a recombinação entre as vacâncias e elétrons gerados. Geralmente a aeração é usada com o propósito de também promover mistura uniforme, suspensão do catalisador no caso de reatores de lama e fonte econômica de oxigênio. Na ausência de oxigênio não ocorre a destruição dos compostos orgânicos. Além disso, o ar também pode ser usado em operações de escala industrial em vez de oxigênio puro, o que decresce substancialmente os custos de operação (Alfano et al., 2000).

Efeito das espécies iônicas dissolvidas

A presença de íons pode afetar o processo de degradação via adsorção dos contaminantes, reações com íons radical hidroxil e/ou absorção da luz UV (Gogate e Pandit, 2004). Este é um ponto importante que necessita ser considerado em se tratando de efluentes reais pois apresentam diferentes tipos de sais para diferentes níveis de concentração e geralmente estes estão em forma ionizada. Muitos autores apresentam na literatura o efeito de ânions e cátions. Em geral, pode ser dito que os ânions carbonato e bicarbonato (CO_3^- e HCO_3^-) atuam como sequestradores de radicais livres e também afetam

o processo de adsorção; o ânion cloreto(Cl^-) afeta fortemente a adsorção e também absorve parcialmente a luz UV. A presença desses ânions tem efeito prejudicial no processo de degradação embora outros ânions, tais como, sulfato, fosfato e nitrato afetam ligeiramente a eficiência de degradação (Alfano et al, 2000). Isto é particularmente importante na degradação fotocatalítica de efluentes de curtumes, que apresentam elevada concentração de cloretos (Schrank, 2003).

Yawalkar et al. (2001) estudaram o efeito dos SO_4^- , CO_3^- , Cl^- e HCO_3^- na velocidade de degradação global e mostraram que os efeitos dos ânions segue a seguinte ordem: $\text{SO}_4^- < \text{CO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{HCO}_3^-$. Para os cátions, os resultados são conflitantes.

3.3.1.8 Avaliação do custo do tratamento fotocatalítico heterogêneo

A avaliação dos custos do tratamento é um dos aspectos que ainda não tem recebido a atenção necessária. O custo global de tratamento dos efluentes é representado pela soma do custo capital, custo de operação e manutenção. Para um sistema em escala industrial esses custos dependem principalmente da natureza e concentração dos poluentes, do fluxo do efluente e configuração do reator (Alfano et al., 2000).

Alguns estudos relacionados à avaliação dos custos de operação têm sido realizados na tentativa de desenvolver um procedimento para estimar o consumo elétrico para lâmpadas UV. Para uma determinada eficiência de remoção de poluentes específicos ou DQO e conhecendo-se a cinética de degradação, a energia necessária para tratar um determinado volume de efluentes num reator descontínuo pode ser determinada através da Equação 3.61 (Andreozzi et al., 1999).

$$\text{Custo} = E_i \times \frac{P \times 1000}{V_0} \times \ln\left(\frac{10}{60} \times k\right) \times \frac{\$}{\text{Kw}} \quad (3.61)$$

onde P é a potência da lâmpada (KW), k a constante de pseudo primeira ordem (min.^{-1}), V_0 é o volume de efluente a tratar e E_i é a energia em KWh necessária para atingir 90% de destruição dos poluentes em 1000 litros de efluentes testados. Valores de E_i até 2,5 Kwh são considerados adequados para aplicações práticas (Andreozzi et al., 1999).

Poucos dados são apresentados na literatura para custos globais dos POAs, devido a sua dependência com as características da planta do processo e dos efluentes. Por outro lado, tem sido demonstrado que os custos globais dos POAs são comparáveis com os de tecnologias já existentes e bem estabelecidas (Andreozzi et al., 1999).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente – LEMA – no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – EQA – no Centro Tecnológico – CTC – da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

4.1 Material

4.1.1 Reatores Fotocatalíticos

Os testes foram conduzidos em reatores fotocatalíticos em escala de laboratório. Foram utilizados, um reator fotocatalítico descontínuo, descrito previamente por Sauer et al. (2002) e um reator fotocatalítico contínuo, descritos a seguir.

4.1.1.1 Reator descontínuo

O reator descontínuo era constituído de um tubo de vidro transparente, com diâmetro interno de 10 cm e altura de 35 cm, uma lâmpada de mercúrio (Orslan) de 80 watts de potência com intensidade de luz de $1,64 \times 10^{-4}$ Einstein min^{-1} , que era fixada no centro do mesmo com um tubo de proteção de vidro de quartzo de 4 cm de diâmetro por 30 cm de altura. Também possuía um agitador mecânico com o intuito de obter uma agitação que permitisse manter o catalisador em suspensão. O volume útil era de 2 litros. A parte externa deste tubo era revestida com papel alumínio para proteção externa da irradiação UV, permitindo assim, que os raios fossem refletidos para dentro do reator. Além disso, o reator era encamisado com tubo PVC para manter a temperatura constante através da circulação de água e evitar o contato dos raios com o meio ambiente já que os mesmos podem causar sérios danos à saúde.

Um desenho esquemático do sistema utilizado está demonstrado na Figura 4.1

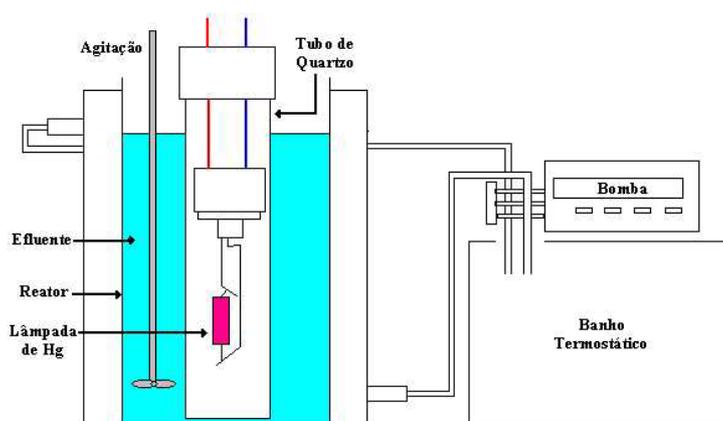


Figura 4.1 – Esquema do sistema utilizado para reator fotocatalítico descontínuo (Sauer et al., 2002).

4.1.1.2 Reator contínuo

O reator contínuo utilizado (Trojan UV MaxTM Modelo XX – Tech Filter) era constituído de aço inoxidável com diâmetro interno de 10 cm e comprimento de 62 cm. O reator era alimentado através de uma bomba peristáltica. O interior do tubo do reator continha uma lâmpada UV de 15 watts de potência e intensidade de luz de $2,64 \times 10^{-3}$ Einstein min^{-1} , protegida por tubo de quartzo. A lâmpada possuía um espectro de comprimento de onda de 300-410 nm com um máximo em 355 nm.

Um esquema do reator fotocatalítico utilizado é apresentado na Figura 4.2.

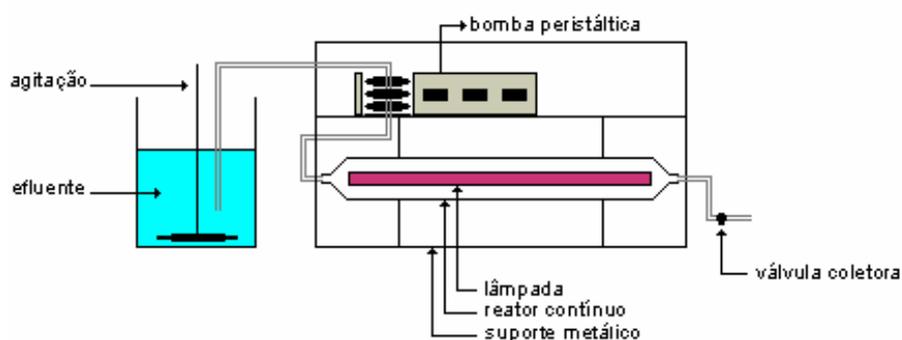


Figura 4.2 – Esquema do sistema utilizado para o reator fotocatalítico contínuo.

As amostras do efluente, retiradas para a realização das análises, durante e após as reações fotocatalíticas para os dois reatores, contínuo e descontínuo, eram centrifugadas e filtradas em membrana PVDF 22 μm com o objetivo de eliminar a interferência do catalisador na caracterização dos efluentes tratados.

4.1.2 Sistema integrado do reator fotocatalítico e coluna de adsorção

Um sistema integrado foi montado para a realização das reações fotocatalíticas seguidas por adsorção em coluna de carvão ativado.

O efluente não tratado era introduzido no reator fotocatalítico contínuo através de uma bomba peristáltica. Na saída do reator havia uma válvula que era aberta para a coleta das amostras após as reações fotocatalíticas. Em seguida, essa válvula era fechada para que o efluente pré-tratado fosse conduzido num fluxo ascendente para dentro da coluna de adsorção. Um esquema desse sistema integrado é apresentado na Figura 4.3.

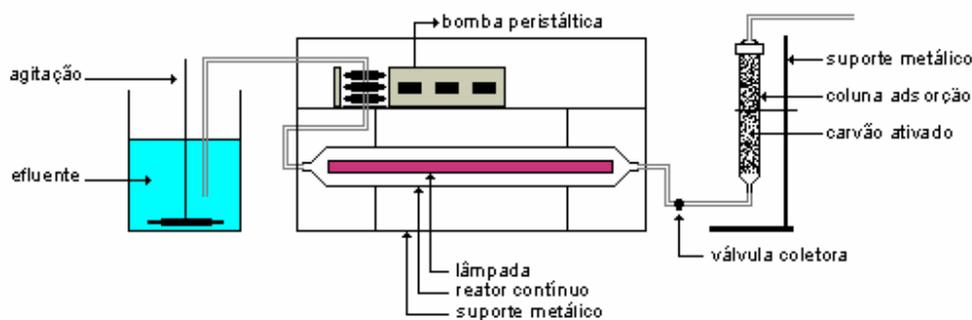


Figura 4.3 – Esquema integrado do reator fotocatalítico seguido por adsorção em coluna de carvão ativado.

A coluna de adsorção que foi utilizada era de vidro com 3 cm de diâmetro com uma altura de 25 cm. O leito da coluna era preenchido com carvão. O efluente era passado pela

coluna com um fluxo ascendente para permitir que a coluna estivesse completamente preenchida com o efluente a ser tratado.

4.1.3 Catalisadores

Neste trabalho foi utilizado dióxido de titânio como catalisador na forma de pó, pellets e suportado em malha de vidro (Figura 4.4). As propriedades e características desses catalisadores são apresentadas na Tabela 4.1.

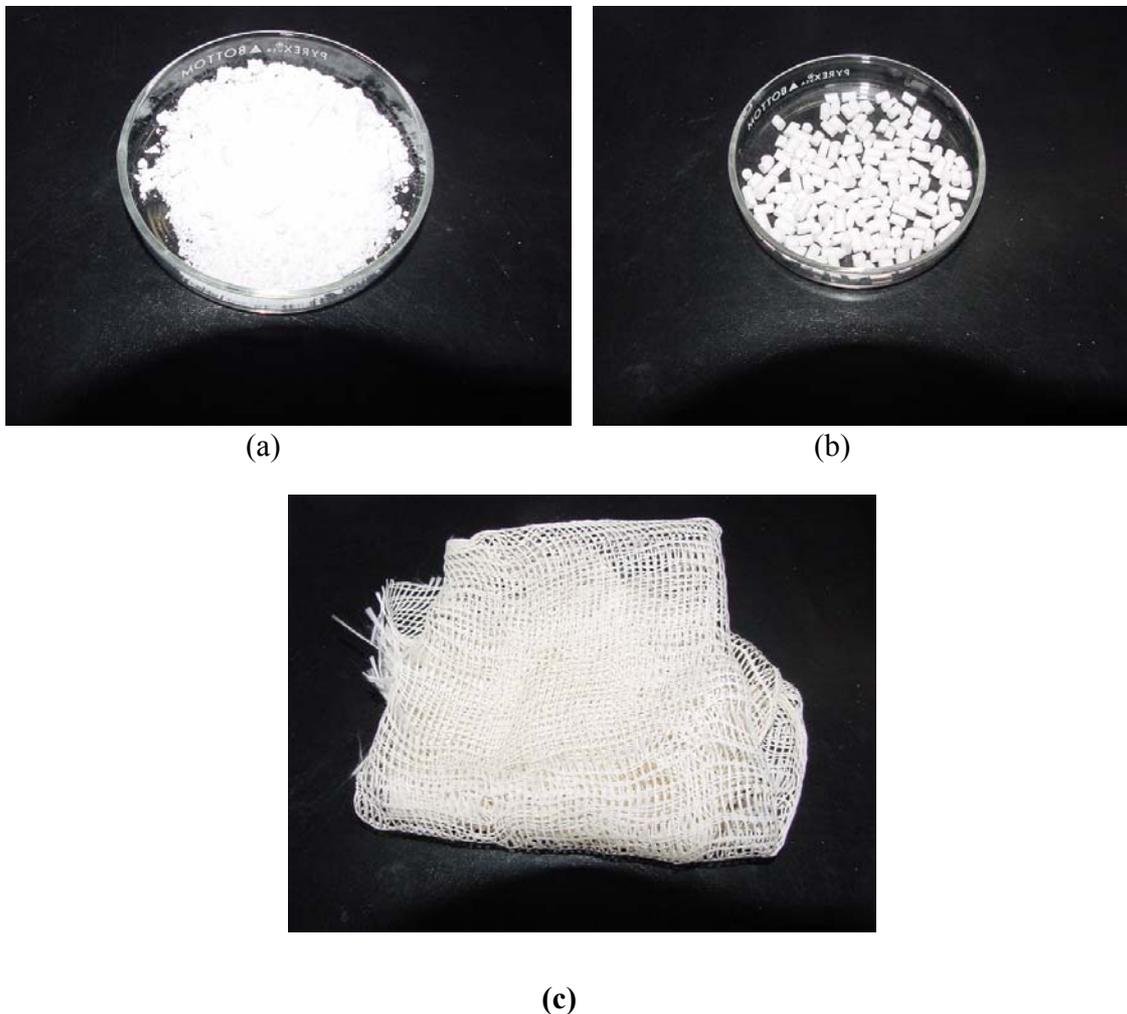


Figura 4.4 – Catalisadores utilizados: (a) em pó, (b) em pellets e (c) suportado em malha de vidro.

Tabela 4.1– Propriedades e características do dióxido de titânio.

Designação	Características	Área	Estrutura	Fornecedor
P25	Pó	$\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	80-90% anatase	Degussa (Alemanha)
Hombikat – TiCat – C	Pellets cilíndricos D= 0,4 cm; L= 0,5 - 1 cm	20-120 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	100% anatase	Sachtleben (Alemanha)
Matrix	Suportado em malha * em vidro		100% anatase	Matrix (Canadá)

*Não determinada.

Para a realização dos experimentos utilizando o catalisador em malha de vidro (Matrix), a mesma foi fixada ao redor do tubo de quartzo de modo que a malha ficasse em contato com todo o volume do reator, enquanto que para os demais catalisadores, estes eram mantidos em suspensão no efluente através de agitação mecânica.

4.1.4 Carvões ativados

Foram utilizados carvões comerciais para preencher uma coluna de leito fixo, por onde o líquido coletado à saída do reator deveria percolar.

Três tipos diferentes carvões foram utilizados: Hydrocarbo (Cross Filter Brasil Ltda), Norit PK35 (Norit, The Netherlands), Carvão adsorvente – Carbotrat Premium (Carbonífera Criciúma – Brasil). As propriedades e características desses carvões são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades e características dos carvões ativados.

Designação	Carvão	Área superficial BET, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	pH	Índice iodo ($\text{mg I}_2 \text{ g}^{-1}$)
A	Hydrocarbo CC 12x24 (Cross Filter Brasil Ltda)	*	8,7	960
B	PK 3-5 (Norit, Holanda)	659	9,5	800
C	Carvão Adsorvente	5	8,4	

* não determinada

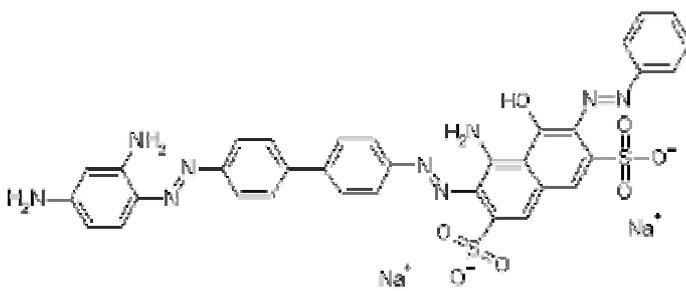
4.1.5 Corante

O corante utilizado para os testes como efluente sintético foi o Lurazol SN (Direct Black 38) fornecido por uma indústria de curtume do estado de Santa Catarina. As informações sobre o corante são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Informações sobre o corante utilizado.

Nome	Direct Black 38
Número CAS	CAS 1937-37-7
Peso Molecular, g mol ⁻¹	781
Volume Molar, cm ³ mol ⁻¹	918.8
Gravidade específica, g cm ⁻³	0.85
λ_{\max} (nm)	590

Estrutura Química



4.1.6 Efluente de curtume

O efluente de curtume utilizado era proveniente de uma indústria de curtume do estado de Santa Catarina. A planta de tratamento dessa indústria emprega um processo de coagulação (usando Al₂(SO₄)₃) e tanques de sedimentação para o tratamento primário. O efluente era coletado imediatamente após esse tratamento físico-químico e era acidificado e mantido sob refrigeração a 4°C.

4.2 Métodos

4.2.1 Métodos de caracterização do efluente

4.2.1.1 Concentração de alumínio

A concentração de alumínio foi determinada através do espectrofotômetro HACH DR 2000, de acordo com o método colorimétrico do Standard Methods (AWWA, 1995).

No método o indicador aluminon combinado com o alumínio na amostra forma um complexo de coloração vermelho-alaranjado. A intensidade da cor é proporcional à concentração de alumínio. O ácido ascórbico é adicionado para remover a interferência de ferro.

4.2.1.2 Concentração de compostos nitrogenados

A concentração de nitrato foi quantificado através do espectrofotômetro da HACH DR 2000 e o nitrogênio amoniacal foi determinado a partir do método de Nessler, e ambos foram analisados de acordo com o Standard Methods (AWWA, 1995).

Para determinar a concentração de nitrato é preciso reagir o nitrato presente na amostra em meio ácido formando um complexo amarelo produzindo máxima absorção em 410 nm (HACH, 2000)

Na determinação da amônia, o estabilizador mineral promove a complexação da amostra. O agente dispersor álcool polivinil auxilia na formação da cor na reação do reagente Nessler com os íons amônia. Uma coloração amarela é proporcionalmente formada à concentração de amônia.

4.2.1.3 Concentração de cloretos

A concentração de cloretos presentes no meio foi determinada através do método de análise argentométrico (AWWA, 1995), onde em uma amostra neutra ou levemente alcalina é adicionado o indicador K_2CrO_4 , a amostra é titulada com $AgNO_3$ até o aparecimento de uma cor amarelo rosado (ponto de viragem). O cloreto de prata é precipitado quantitativamente antes do cromato de prata ser formado.

4.2.1.4 Concentração de cromo

A determinação do cromo foi realizada utilizando o espectrofotômetro HACH DR 2000, de acordo com o método apresentado no Standard Methods (AWWA, 1995).

O cromo hexavalente é determinado pelo método 1,5-difenilcarbohidrazina usando um reagente que contém um tampão ácido combinado com o 1,5-difenilcarbohidrazina, que reage para dar uma cor púrpura quando o cromo hexavalente está presente.

Para a determinação do cromo total, o cromo trivalente na amostra é oxidado para a forma hexavalente pelo íon hypobromite sob condições alcalinas. A amostra é acidificada. A concentração de cromo total é então determinado pelo método 1,5-difenilcarbohidrazina, descrito à cima.

O cromo trivalente é determinado subtraindo os resultados do cromo total e cromo hexavalente.

4.2.1.5 Concentração de ferro

A concentração de ferro foi determinada utilizando o espectrofotômetro HACH DR 2000, de acordo com o Standard Methods (AWWA, 1995). O reagente de ferro reage com todo o ferro solúvel e mais as formas insolúveis de ferro na amostra para produzir íons de

ferro solúveis. Estes reagem com o indicador 1,10-fenantrolina para formar um complexo de coloração laranja, cuja concentração é proporcional a concentração de ferro.

4.2.1.6 Concentração de H₂O₂ residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual na solução foi determinada pelo método iodométrico, catalisado por molibdato (Kolthoff, 1920). A correção da interferência do peróxido de hidrogênio nos testes de DQO foram realizados de acordo com Kang et al. (1999).

4.2.1.7 Determinação da concentração de sólidos totais

Sólidos totais é o termo aplicado ao resíduo material deixado em um recipiente após a evaporação e subsequente secagem. Os sólidos totais incluem sólidos suspensos totais (porção de sólidos retidos pelo filtro) e sólidos dissolvidos total (porção que passa através do filtro).

A determinação da concentração de sólidos totais foi realizada através da metodologia do Standard Methods (AWWA, 1995).

4.2.1.8 Concentração de sulfatos

A concentração de sulfatos foi determinado através do espectrofotômetro HACH DR 2000, de acordo com o método colorimétrico do Standard Methods (AWWA, 1995).

Os íons sulfato na amostra reagem com o bário e formam um precipitado de bário, porém o método da HACH contém um estabilizante capaz de manter o precipitado em suspensão. A quantidade de turbidez formada é proporcional à concentração de sulfato presente na amostra.

4.2.1.9 Concentração de zinco

A concentração de ferro foi determinada através do espectrofotômetro HACH DR 2000, de acordo com o Standard Methods (AWWA, 1995). O zinco e outros metais presentes na amostra são complexados com cianide. A adição de ciclohexanona causa uma liberação seletiva de zinco. O zinco então reage com o indicador 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformazil benzeno formando um complexo de coloração azul.

4.2.1.10 Cor

A cor de uma água é consequência de substâncias dissolvidas. Quando pura, e em grandes quantidades é azulada. Quando rica em ferro, é arroxeadada. Quando rica em manganês, é negra e, quando rica em ácidos húmicos é amarelada. A medida da cor de uma água é feita pela comparação com soluções conhecidas de platina-cobalto ou com discos de vidro corados calibrados com a solução de platina-cobalto. Uma unidade de cor corresponde àquela produzida por 1 mg L⁻¹ de platina, na forma de íon cloroplatinado.

A determinação da cor foi realizada através do Método Platina-Cobalto seguindo a metodologia padrão do Standard Methods (AWWA, 1995), utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV 1650C (Shimadzu – Japão).

4.2.1.11 Demanda biológica de oxigênio (DBO₅)

A DBO representa o potencial ou a capacidade que possui uma determinada massa orgânica de consumir o oxigênio dissolvido nas águas de um rio, lago ou oceano. Este consumo, por outro lado, não é praticado diretamente pelo composto orgânico, mas sim é resultado da atividade respiratória de microrganismos que se alimentam da matéria orgânica. A técnica mais usada para a medida da DBO consiste em adicionar pequenas quantidades do esgoto ou resíduo orgânico a um determinado volume de água saturada de

oxigênio, deixar essa solução em um frasco fechado, em uma incubadora a 20°C, durante certo número de dias (geralmente 5 dias), e medir quimicamente a quantidade de oxigênio que restou após esse período de incubação. Sabendo-se a concentração inicial de oxigênio obtém-se, por diferença, a quantidade de oxigênio consumido durante aquele tempo, pelo volume de esgoto ou efluente industrial ali adicionado. No caso de despejos industriais, uma semente microbiológica é adicionada, geralmente esgoto urbano, o qual contém microrganismos em grande variedade e diversidade.

Nesse trabalho, a DBO foi determinada seguindo o procedimento do Standard Methods para DBO₅. (AWWA, 1995).

4.2.1.12 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO se baseia no fato de que alguns compostos orgânicos serem oxidados por agentes químicos oxidantes considerados fortes, como por exemplo, o K₂Cr₂O₇ (bicromato de potássio) em meio ácido, sendo o resultado final desta oxidação o dióxido de carbono e água. Pode-se dizer então que a DQO é a quantidade de O₂ necessária para a oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. A determinação da DQO foi realizada através do método colorimétrico de refluxo fechado conforme metodologia padrão do Standard Methods (AWWA, 1995).

4.2.1.13 pH

É a medida da concentração de íons H⁺ na água. O balanço dos íons hidrogênio e hidróxido (OH⁻) determina quão ácida ou básica ela é. Na água quimicamente pura os íons H⁺ estão em equilíbrio com os íons OH⁻ e seu pH é neutro, ou seja, igual a 7.

O pH do efluente foi ajustado e controlado, quando necessário, com solução de NaOH e H₂SO₄. Todos os reagentes eram de pureza analítica. As medidas de pH e condutividade eram realizadas através de um potenciômetro (Quimis 400.A).

4.2.1.14 Turbidez

É a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade de água. A turbidez é causada por matérias sólidas em suspensão (silte, argila, colóides, matéria orgânica, etc.). Os valores são expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (UNT). Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde), o limite máximo de turbidez em água potável deve ser 5 UNT.

A turbidez foi avaliada através do método Nefelométrico seguindo a metodologia do Standard Methods. (AWWA, 1995).

4.2.1.15 $UV_{254\text{ nm}}$

A absorbância no comprimento de onda 254 nm (UV_{254}) foi utilizada como uma medida da concentração de compostos aromáticos e da concentração de carbono orgânico total (Balcloglu e Otker, 2003).

4.2.2 Toxicidade

Para o teste de toxicidade, os cistros do microcrustáceo *Artemia salina* eram colocados em contato com uma solução salina (20 g L⁻¹ de sal marinho) por um período variável de 48 a 72 horas para a eclosão (Fig. 4.5). Após esse período, os náuplios eram transferidos para uma plaqueta (12 x 8 cm) com 24 cubetas (Fig. 4.6). Em cada cubeta eram colocados 7 a 10 náuplios com 1 mL de solução salina e 1 mL do efluente tratado sob diferentes condições experimentais. A placa era então mantida em temperatura e iluminação ambiente por 24 horas. Após esse período era avaliado o percentual de mortalidade (Migliore et al.1997; Matthews, 1995).



Figura 4.5 – Microcrustáceo *Artemia salina* após a eclosão.

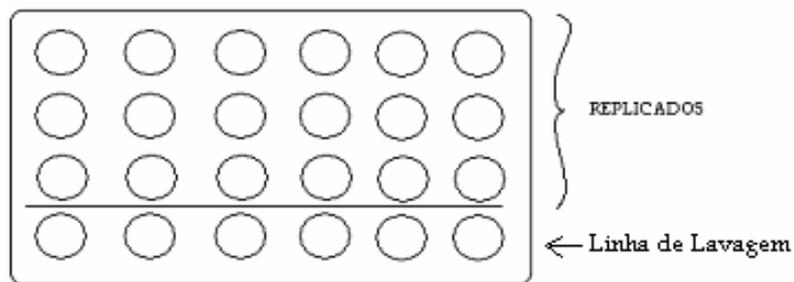


Figura 4.6 – Esquema da placa multipoços utilizada.

4.2.3 Actinometria

O método de actinometria de ferrioxalato de potássio foi realizado para determinar o fluxo de radiação das lâmpadas (Murov, 1973). Através do método actinométrico pode-se obter a intensidade do fluxo de radiação, onde o Fe^{3+} é transformado fotoquimicamente em Fe^{2+} de acordo com a seguinte reação:



A quantidade de Fe^{2+} produzida é medida espectrofotometricamente através da complexação de Fe^{2+} com o indicador 1-10 fenantrolina a 510 nm. O Fe^{3+} forma apenas um fraco complexo com o indicador, este complexo é transparente a 510 nm.

Os reagentes utilizados foram:

$\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Nuclear)

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Nuclear)

1-10 Fenantrolina (Nuclear)

H_2SO_4 (Vetec)

$\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nuclear)

Todos os reagentes eram de pureza analítica.

Soluções:

- 1) Solução de 1-10 fenantrolina: 0,2% em peso de 1-10 fenantrolina em água;
- 2) Solução tampão: 82 g de $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ PA, 10 mL de H_2SO_4 e completa-se com água destilada para 1 litro.
- 3) Solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: 100g de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (aproximadamente 80% de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 55 mL de H_2SO_4 concentrado, completa-se para 1 litro com água destilada.
- 4) Solução de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 201,6 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ PA e completa-se com 1 litro de água destilada.

Para a reação no reator contínuo foram utilizados 3750 mL de solução actinométrica, que foi preparada adicionando-se 187,5 mL de solução $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com outros 187,5 mL de solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Esta solução foi então colocada no reator fotocatalítico que ficou re-circulando durante o período de reação, através de uma bomba peristáltica. Quando o reator ficou completamente cheio, a lâmpada foi ligada.

A reação actinométrica para o reator descontínuo para a determinação do fluxo de radiação da lâmpada foi descrito por Cesconetto (2002).

Para cada medida espectrofotométrica obtém-se medidas de absorbância em um tempo determinado experimentalmente. A intensidade de luz é calculada através da seguinte equação:

$$I = \frac{a.V_2.V_3}{\varepsilon_e \Theta_{rq} . d . t . V_1} \quad (4.2)$$

onde

- a absorbância (para 510 nm) da solução actinométrica irradiada;
- d largura da cubeta utilizada para a medida de absorbância (A);
- ε_e coeficiente de extinção do complexo de ferro 1-10 fenantrolina para 510 nm ($\sim 1,11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);
- Θ_{rq} rendimento quântico da produção de ferro para o comprimento de onda da luz utilizada;
- V_1 volume para análise (mL) da solução actinométrica irradiada;
- V_2 volume total (L) da solução actinométrica irradiada;
- V_3 volume (mL) do balão volumétrico utilizado para a diluição da alíquota irradiada;
- t tempo (min.).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta tese de doutorado são apresentados na forma de artigos científicos que foram publicados ou submetidos à publicação em periódicos e congressos.

O Capítulo 5.1 apresenta os resultados preliminares e foram realizados com o intuito de avaliar a real possibilidade da utilização do processo combinado, fotocatalise seguida por adsorção, objetivo principal dessa tese. Nesse primeiro capítulo, três tipos de catalisadores comerciais (pó, pellets e malha, suportado em fibra de vidro) e dois tipos de carvões ativados comerciais foram testados e avaliados.

No Capítulo 5.2 foi estudada a transferência de massa na degradação fotocatalítica do corante Direct Black 38 utilizando o catalisador em suspensão. A atenção foi focada no efeito da adsorção na reação fotocatalítica e os coeficientes de transferência de massa foram avaliados para determinar a etapa controladora da reação.

Após ter sido estudado o efeito da adsorção do corante sobre o catalisador TiO_2 , foi realizado o estudo da eliminação e cinética de degradação de um efluente sintético contendo o corante Direct Black 38 e de um efluente real de curtume, utilizando os processos oxidativos avançados, dentre eles, a fotólise direta, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Os POA foram avaliados utilizando TiO_2 em pó e nos reatores contínuo e em batelada. Este estudo é apresentado no Capítulo 5.3.

Em seguida, no Capítulo 5.4, utilizando o reator descontínuo, foi avaliado o uso de catalisadores comerciais, TiO_2 em suspensão e imobilizado em fibra de vidro, na oxidação fotocatalítica heterogênea de efluente de curtume. Também foi avaliado o peróxido de hidrogênio, como agente oxidante, em pH ácido. Além disso, no mesmo capítulo foi discutido o efeito do pH no catalisador em suspensão.

Da mesma forma que para o reator descontínuo, no Capítulo 5.5 são apresentados os estudos realizados para avaliar o efeito do H_2O_2 na eficiência da degradação fotocatalítica do efluente de curtume, comparando a utilização do catalisador em suspensão e imobilizado em fibra de vidro no reator contínuo.

O Capítulo 5.6 apresenta a modelagem da filtração adsortiva do corante Direct Black 38 em uma coluna de adsorção. Nesse estudo, a capacidade de adsorção de um carvão adsorvente com alta concentração de óxido de ferro foi comparado com o carvão ativado comercial Norit PK35 na remoção do corante presente em uma solução aquosa,

com o objetivo de avaliar um carvão adsorvente como alternativa ao carvão ativado comercial. Um modelo matemático foi proposto para descrever a dinâmica da remoção da cor usando leito fixo.

Finalmente, no Capítulo 5.7 foi realizado o estudo da eficiência do processo combinado, fotocatalise seguida por adsorção. O objetivo foi comparar a eficiência do processo combinado usando UV, H₂O₂/UV, TiO₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV como pré-tratamento. A combinação da fotocatalise heterogênea com o processo de adsorção em carvão ativado poderia ser uma alternativa de tratamento aos convencionais tratamentos físico-químico e biológico, considerando que compostos não degradados fotocataliticamente poderiam ser posteriormente adsorvidos sobre o carvão ativado.

5.1 - Resultados Preliminares

Resumo

TiO₂ é o catalisador mais frequentemente usado nos processos de degradação fotocatalítica de efluentes devido à sua alta estabilidade, não é tóxico e possui baixo custo. O catalisador é geralmente usado na forma de pó, em suspensão ou imobilizado. O processo combinado da degradação fotocatalítica seguida pela adsorção em carvão ativado foi estudado preliminarmente. Foram utilizados três tipos de catalisadores comerciais (em pó, em pellets e suportado em malha de vidro) e dois diferentes tipos de carvões ativados comerciais. Os resultados mostraram que o catalisador em suspensão produz melhores resultados na degradação do efluente de curtume em relação às formas peletizada e imobilizada, sendo este resultado atribuído às limitações por transferência de massa e diminuição da exposição da área superficial à luz UV. O uso de carvão ativado após a degradação fotocatalítica mostra que é possível alcançar até 50% remoção de contaminantes.

Palavras-Chave: Fotocatálise, TiO₂, Carvão ativado.

5.1.1 Introdução

Efluentes de curtume são caracterizados pela grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos. Além de alta concentração de sais, os principais contaminantes inorgânicos do efluente de curtume são o cromo, sulfatos e amônia.

A fotocatalise heterogênea é uma das tecnologias emergentes para o tratamento de efluentes industriais e tem mostrado bons resultados no tratamento de efluentes têxteis (Balcioglu e Arslan, 1997; Poullos e Tsachpinis, 1999), da indústria de papel e celulose (Cesconetto, 2002; Perez et al., 1998) e efluentes contendo pesticidas (Moctezuma et al., 1999; Chiarenzelli et al., 1995). Neste processo avançado de oxidação, quase todos os contaminantes orgânicos podem ser completamente degradados para formar CO₂, H₂O e ácidos minerais. O TiO₂ Degussa P25 é o catalisador mais extensivamente estudado,

embora Hombikat UV100 e Millennium também tenham sido testados (Herrmann et al, 2002; Norjahan et al., 2003).

O uso do TiO_2 em suspensão tem a vantagem de expor maior área superficial comparado com o catalisador imobilizado, porém a separação das pequenas partículas do catalisador é um processo caro e constitui um obstáculo à comercialização desse sistema. O uso do TiO_2 em pellets ainda não foi testado e, considerando-se a facilidade de sua separação, pode ser uma alternativa viável. A combinação da fotocatalise heterogênea com o processo de adsorção em carvão ativado poderia ser uma alternativa de tratamento aos convencionais tratamentos físico-químico e biológico, considerando que compostos não degradados fotocataliticamente poderiam ser posteriormente adsorvidos sobre o carvão ativado.

Esse trabalho tem por objetivo comparar a eficiência do processo combinado de fotocatalise seguido por adsorção em carvão ativado utilizando três formas comerciais do catalisador (pó, pellets e imobilizado em malha de vidro), e dois diferentes tipos de carvões ativados comerciais.

5.1.2 Seção Experimental

5.1.2.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado dióxido de titânio como catalisador na forma de pó, pellets e suportado em malha de vidro. As propriedades e características desses catalisadores são apresentadas na Tabela 5.1.1.

Tabela 5.1.1 – Propriedades e características do dióxido de titânio.

Designação	Características	Área	Estrutura	Fornecedor
P25	Pó	$\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	80-90% anatase	Degussa (Alemanha)
Hombikat – TiCat – C	Pellets cilíndricos $D_i = 0,4 \text{ cm}$; $L_i = 0,5 - 1 \text{ cm}$	20-120 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	100% anatase	Sachtleben (Alemanha)
Matrix	Suportado em malha em vidro	*	100% anatase	Matrix (Canadá)

*Não determinada.

Foram utilizados dois diferentes carvões ativados (Hydrocarbon, Cross Filter Brasil Ltda; Norit PK35, Norit - The Netherlands) e suas características são apresentadas na Tabela 5.1.2.

Tabela 5.1.2 – Propriedades e características dos carvões ativados.

Designação	Carvão	Área superficial BET, m ² g ⁻¹	pH	Índice iodo (mg I ₂ g ⁻¹)
A	Hydrocarbo CC 12x24 (Cross Filter Brasil Ltda)	*	8,7	960
B	PK 3-5 (Norit, Holanda)	659,4	9,5	800

* não determinada

Foi utilizado o efluente coletado após o tratamento físico-químico, proveniente de uma indústria de couros do estado de Santa Catarina (Brasil). O pH do efluente foi ajustado e controlado, quando necessário, com solução de NaOH e H₂SO₄. Todos os reagentes eram de pureza analítica.

5.1.2.2 Métodos

O sistema reacional foi descrito previamente por Sauer et al. (2002) e consiste de um reator anular com 2 L de capacidade iluminado internamente por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W. Para a realização dos experimentos utilizando o catalisador em malha de vidro (Matrix), a mesma foi fixada ao redor do tubo de quartzo para que a malha ficasse completamente iluminada. Os demais catalisadores foram mantidos em suspensão através de agitação mecânica. As medidas de pH e condutividade foram realizadas através de um potenciômetro (Quimis 400.A). A demanda química de oxigênio (DQO) e análise da cor foram realizadas conforme metodologia padrão do Standard Methods (AWWA, 1995).

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada através do método estático, a 25°C por um período de 24 horas de contato. Após, o efluente tratado era centrifugado por

10 minutos e em seguida eram avaliados os parâmetros de caracterização. Além da DQO, também foram realizadas análises da concentração de ferro, sulfeto, sulfato, cromo VI, nitrato, nitrito, zinco, alumínio e cloretos. Todas as análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro (Hach DR/2000) utilizando reagentes Hach (Hach 2000).

5.1.3 Resultados e Discussão

5.1.3.1 Caracterização do efluente

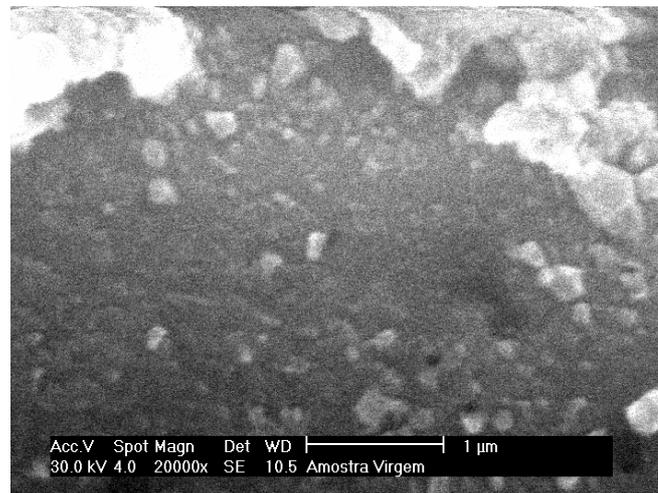
A caracterização do efluente é mostrada na Tabela 5.1.3. A DQO é elevada, além de apresentar altas concentrações de sulfato e cloretos. A presença desses ânions tem sido discutida na literatura no que se refere às diferentes interações dos ânions com TiO_2 e possíveis efeitos inibidores da fotodegradação de diversos compostos orgânicos.

Tabela 5.1.3 – Caracterização do efluente

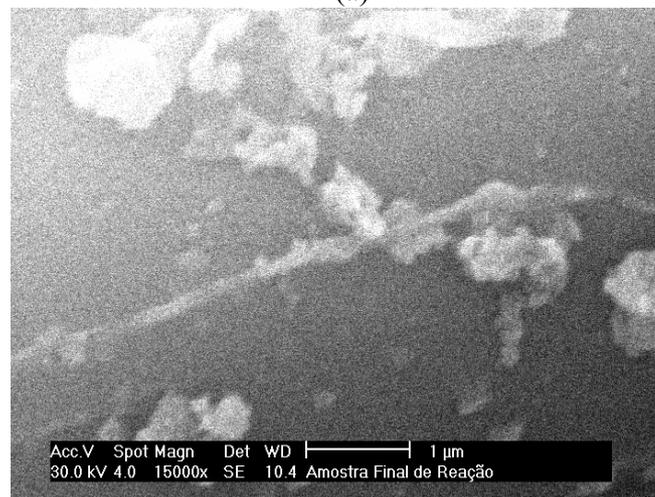
Parâmetros	
PH	7,0 – 8,0
DQO	3000 mg/L
Sulfato	2500 mg/L
Sulfeto	2,36 mg/L
Cromo VI	0,01 mg/L
Nitrato	4,5 mg/L
Nitrito	0,016 mg/L
Alumínio	0,069 mg/L
Cloreto	3082 mg/L
Ferro	0,39 mg/L
Zinco	0,00

5.1.3.2 Caracterização dos catalisadores e adsorventes

A análise morfológica dos catalisadores utilizados neste trabalho foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30). A Figura 5.1.1 apresenta a morfologia do catalisador imobilizado em malha de vidro (Matrix Photocatalytic Inc., Canadá) onde se observam pequenas partículas de TiO_2 homogeneamente dispersas na superfície da malha.



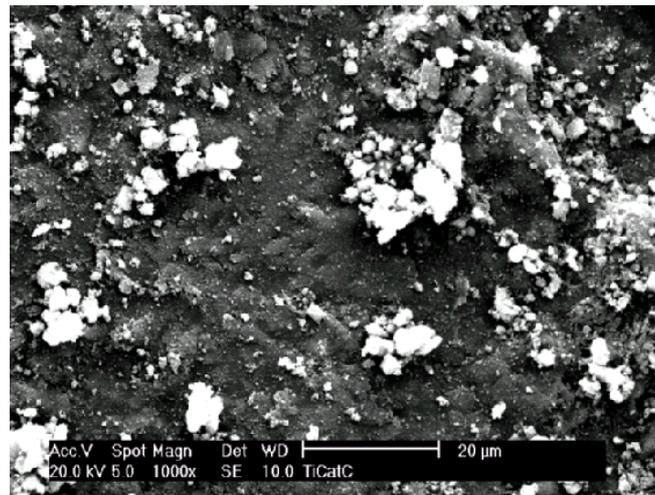
(a)



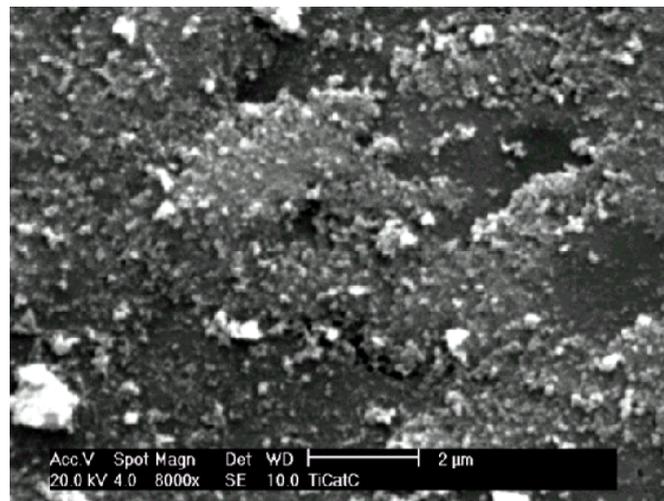
(b)

Figura 5.1.1 – Análise morfológica do catalisador suportado em malha de vidro (Matrix) antes da reação (a) e depois da reação (b).

A Figura 5.1.2 apresenta a análise por microscopia eletrônica de varredura/energia dispersiva de raios – X da superfície lateral do pellet de catalisador TiCat C (Hombikat) com aumento de 1000 vezes (Figura 5.1.2 a) e com aumento de 8000 vezes (Figura 5.1.2 b).



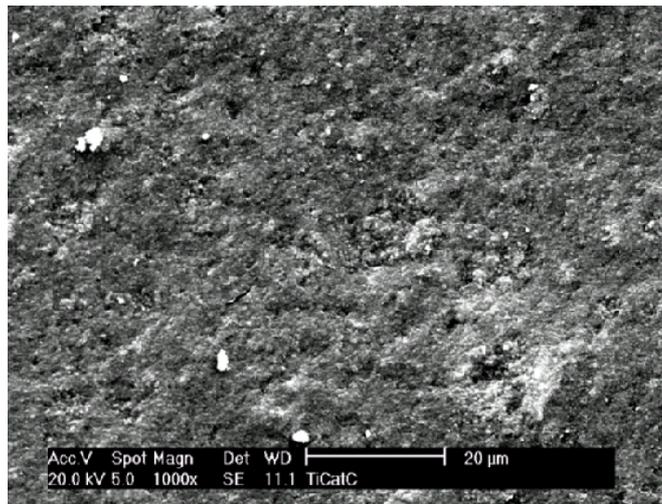
(a)



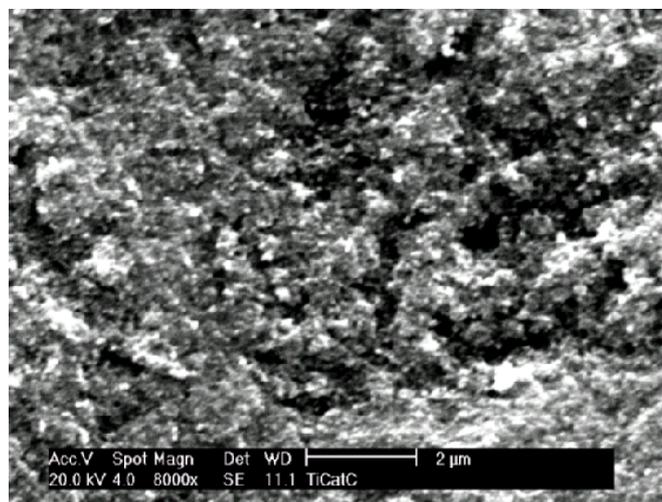
(b)

Figura 5.1.2 – Superfície lateral do pellet TiCat C (Hombikat): (a) x 1000; (b) x 8000.

A Figura 5.1.3 apresenta a análise por microscopia eletrônica de varredura/energia dispersiva de raios – X com corte lateral do catalisador em pellet - TiCat C (Hombikat) com aumento de 1000 vezes (Figura 5.1.3 a) e com aumento de 8000 vezes (Figura 5.1.3 b).



(a)



(b)

Figura 5.1.3 – Corte transversal do pellet TiCat C (Hombikat): (a) x 1000; (b) x 8000.

A análise de composição química do pellet TiCat-C pode ser observada na Figura 5.1.4 onde se observa que o pellet é constituído unicamente por partículas de TiO_2 , sem a presença de ligantes.

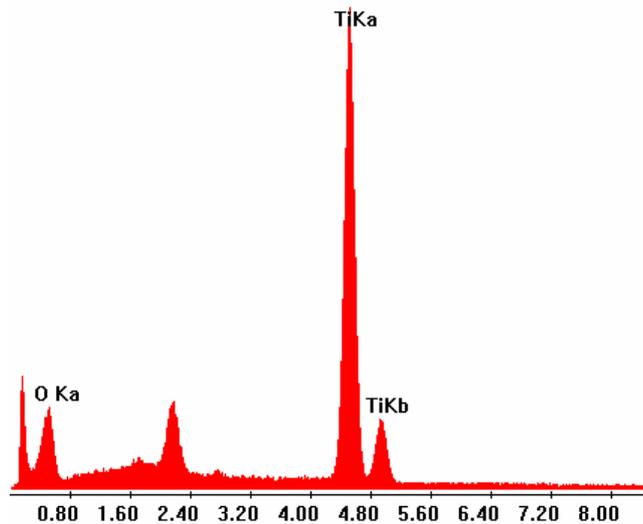


Figura 5.1.4 Composição química do pellet TiCat-C

5.1.3.3 Degradação do efluente sobre o TiO_2 (P25, Hombikat e Matrix) - Cinética de fotodegradação do efluente – DQO

A Figura 5.1.5 apresenta a cinética de diminuição de DQO para os catalisadores comerciais testados. Após 8 horas de reação, houve apenas uma pequena diminuição da DQO do efluente e a baixa degradação observada pode estar relacionada à elevada concentração de ânions no efluente. Essa inibição tem sido atribuída (Sökmen e Özkan, 2002) às interações entre esses ânions e as vacâncias positivas (h^+) formadas no TiO_2 . Os ânions podem ser adsorvidos e competem com as espécies foto-oxidantes na superfície, diminuindo a formação de radicais hidroxil e a degradação de compostos orgânicos. A presença de grandes quantidades de cloretos poderia causar dificuldade na degradação do efluente; em pH próximo da neutralidade os principais grupos funcionais na superfície do catalisador são TiOH_2^+ e TiOH , e os íons cloretos poderiam competir com as espécies

orgânicas pelos sítios ativos. Os íons cloretos também podem competir com o oxigênio pelo elétron fotogerado, que poderia reduzir a formação de radicais superóxidos bloqueando as reações em cadeia dos radicais livres hidroxil (Piscopo et al., 2001). Outro fato que poderia acontecer é a recombinação do cloro com radicais livres durante a reação, alterando a reatividade entre o poluente e radicais livres (Piscopo et al., 2001).

O catalisador mais efetivo foi o Degussa P25 que, por apresentar-se na forma de pó fino, minimiza os efeitos da resistência à transferência de massa quando se usa o catalisador imobilizado (Matrix) ou “pellets” grandes (Hombikat). Além disso, o uso de pequenas partículas torna possível exposição de maior área superficial à radiação ultravioleta.

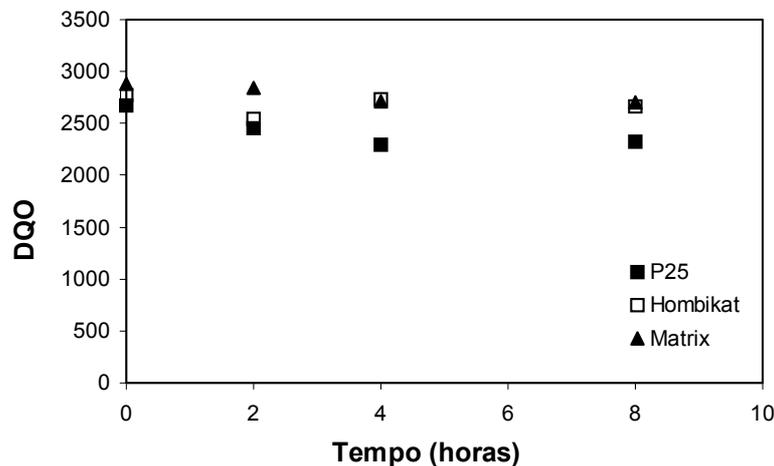


Figura 5.1.5 – Avaliação da DQO durante a cinética de fotodegradação do efluente para as três formas de catalisadores testados (pH:7,8; dosagem de catalisador: 1 g L^{-1}).

5.1.3.4 Avaliação dos parâmetros analisados na degradação do efluente sobre os catalisadores

Durante as reações fotocatalíticas realizadas para os três catalisadores e nas três dosagens do catalisador TiO_2 foram avaliados os parâmetros: concentração de ferro, sulfeto, sulfato, cromo VI, nitrato, nitrito, alumínio e cloretos. Comparando os efluentes tratados com os três diferentes catalisadores, observou-se desprezíveis concentrações de

ferro, cromo VI e alumínio, enquanto que as concentrações de sulfato e cloreto permaneceram praticamente inalteradas. Este resultado concorda com a pequena diminuição de DQO observada (Figura 5.1.5), uma vez que a mineralização causaria apenas pequeno aumento da concentração dos ânions $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- . É importante salientar que apesar do meio oxidante, nenhuma oxidação de Cr III foi observada. Este resultado concorda com os resultados obtidos por Schrank et al. (2002), onde a matéria orgânica funcionaria como doador de elétrons para a foto-redução de CrVI, inibindo as reações de oxidação de Cr III.

Como o uso do catalisador em suspensão (TiO_2 P25) mostrou melhores resultados de degradação do que o uso do catalisador imobilizado ou em pellets, foi avaliada a influência da dosagem de catalisador, na faixa de 1 a 4 g L^{-1} , para otimizar o processo. A Figura 5.1.6 apresenta a cinética de diminuição da DQO nas três dosagens diferentes de P25, 1 g L^{-1} , 2 g L^{-1} e 4 g L^{-1} . Após 8 horas, observa-se que a dosagem de 1 g L^{-1} produz a maior redução da DQO do efluente tratado em relação às dosagens de 2 g L^{-1} e 4 g L^{-1} . Essa dosagem de catalisador tem sido apresentada na literatura como a dosagem ótima para o tratamento de diversos tipos de efluentes industriais (Sauer et al., 2002) e tem sido discutida em termos da maior penetração da radiação UV no volume total de reação.

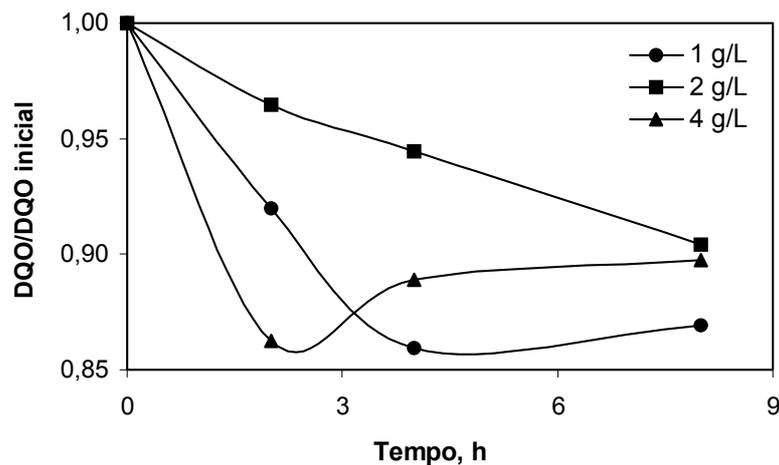


Figura 5.1.6 – Avaliação da DQO em três dosagem de catalisador TiO_2 P25, 1, 2 e 4 g L^{-1} .

A concentração de sulfetos no efluente tratado diminui drasticamente (Figura 5.1.7), indicando a quase completa oxidação de sulfetos para formação de sulfato.

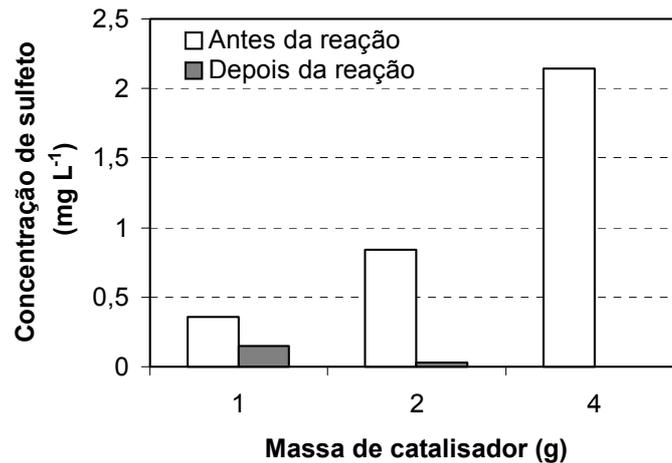


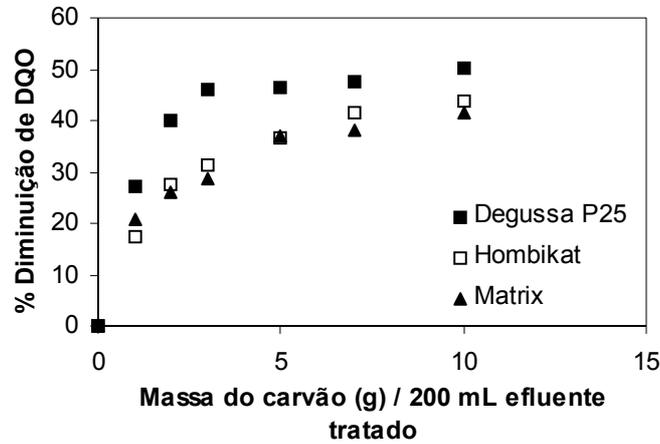
Figura 5.1.7 – Comportamento da concentração de sulfeto, antes e depois da reação de fotodegradação com o TiO₂ P25.

5.1.3.5 Adsorção de contaminantes presentes no efluente pré-tratado sobre carvão ativado

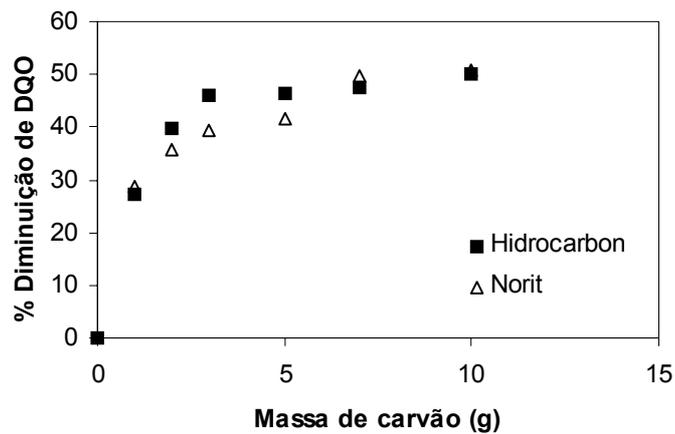
Após a realização das reações fotocatalíticas, os efluentes pré-tratados foram submetidos ao tratamento por adsorção sobre o carvão ativado.

Os efluentes pré-tratados fotocataliticamente com os catalisadores TiO₂ P25, Hombikat e Matrix foram submetidos ao contato com o carvão ativado A. A Figura 5.1.8a mostra o resultado dos testes de adsorção dos efluentes pré-tratados, onde se observa que aumentando a massa de carvão, a quantidade de contaminantes diminui, na forma de uma curva de saturação, devido ao aumento da área superficial disponível para a retenção dos contaminantes. Para dosagens na faixa de 0 a 50 g L⁻¹, a máxima remoção de DQO é alcançada para uma dosagem de 50 g L⁻¹ e alcança aproximadamente 50%, indicando que

podem existir compostos presentes no efluente que não seriam adsorvidos sobre o carvão A.



(a)



(b)

Figura 5.1.8 – Remoção da DQO do efluente pré-tratado com os três catalisadores, após a adsorção sobre o carvão ativado Hidrocarbon (a); Comparação entre a adsorção sobre carvões A e B (b).

Os carvões A e B possuem características básicas (Tabela 5.1.2), definidas pelo ponto de carga zero ($\text{pH} > 7$), e índice de iodo bastante próximos, o que deveria resultar em semelhantes características adsorptivas, como mostrado na Figura 5.1.8b. Além disso, as

concentrações de ferro e sulfato não sofreram alteração após a adsorção, indicando que estes não foram adsorvidos nos carvões. Entretanto, observou-se que a concentração de sulfeto, nitrito e nitrato apresentaram uma diminuição na quantidade presente na solução indicando que estes foram efetivamente adsorvidos na superfície do carvão (Tabela 5.1.4).

Tabela 5.1.4 – Concentração de nitrato, nitrito e sulfeto para os diferentes carvões*

Análise	Carvão A		Carvão B	
	Antes adsorção	Após adsorção	Antes adsorção	Após adsorção
Nitrato, mg L ⁻¹	8,4	0,5	5,1	0,0
Nitrito, mg L ⁻¹	0,175	0,07	0,06	0,05
Sulfeto, mg L ⁻¹	0,050	0,05	0,050	0,05

*Dosagem 50 g L⁻¹ de efluente.

5.1.4 Conclusões

O TiO₂ P25 foi o catalisador que apresentou maior eficiência na remoção de DQO do efluente testado, sendo que a melhor dosagem de catalisador utilizado foi de 1 g L⁻¹. Foi observado uma degradação de apenas 10% após 8 horas de reação e este resultado poderia estar associado aos efeitos inibidores dos ânions sulfato e cloreto. Os contaminantes presentes nos efluentes pré-tratados fotocataliticamente podem ser parcialmente adsorvidos sobre carvão ativado sendo possível obter até 40-50 % de diminuição da DQO na dosagem de 50 g L⁻¹.

5.1.5 Referências Bibliográficas

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

- BALCIOGLU I.A.; ARSLAN I., (1997). Treatment of textile wastewater by heterogeneous photocatalytic oxidation processes. *Environmental Technology*, v. 18, p. 1053-1059.
- CESCONETTO G.N. Degradação fotocatalítica de fenol e efluentes industriais contendo compostos fenólicos, Dissertação de Mestrado, UFSC (2002).
- CHIARENZELLI, J.R.; SCRUDATO, R.J.; RAFFERTY, D.E.; WUNDERLICH, M.L.; ROBERTS, R.N.; PAGANO, J.J.; YATES, M.; (1995). Photocatalytic degradation of simulated pesticide rinsates in water and water+soil matrices. *Chemosphere*, v. 30, n.1, p. 173-185.
- HACH Company, Procedures Manual, Spectrophotometer DR/2000, (1994).
- HERRMANN, J.M.; GUILLARD, C.; DISDIER, J.; LEHAUT, C.; MALATO, S.; BLANCO, J.; (2002). New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 35, p. 281-294.
- MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; MONREAL, E.; VILLEGAS, N.; INFANTE, D.; (1999). Photocatalytic degradation of the herbicide Paraquat. *Chemosphere*, v. 39, n.3, p. 511-517.
- NORJAHAN, M.; SUBRAMANYAM, M.; REDDY, M.P.; KUMARI, V.D.; LAVÉDRINE, D.; BOULE, P.; (2003) *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.
- PEREZ, D.S.; CASTELLAN, A.; GREGLIER, S.; TERRONES, M.G.H.; MACHADO A.E.H.; RUGGIERO, R.; VILARINHO, A.L.; (1998). Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide. *Journal of Photochemistry A: Chemistry*, v.115, p. 73-80.
- PISCOPO, A.; ROBERT,D.; WEBER,J.V.; (2001). Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 35, p.117-124.

- POULIOS I. e TSACHPINIS I.(1999). Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 74. p. 349-357.
- SAUER, T.; Cesconeto G.N.; JOSÉ J, MOREIRA R.F.P.M., (2002). Kinetics of photocatalytic of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 149, p. 147.
- SÖKMEN, M.; ÖZKAN, A.; (2002). Decolourising textile wastewater with modified titania the effects of inorganic anions on the photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 147, p. 77-81.
- SCHRANK, S. G.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2002). Simultaneous photocatalytic Cr (VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 147, p. 71-76.

AGRADECIMENTOS

Apoio Financeiro –CNPq e CNPq/CTHidro.

Este trabalho foi apresentado no XIII Congresso Argentino de Catálisis e 2º Congresso Mercosur de Catálisis realizado na Villa Giardino – Córdoba – Argentina de 22 a 24 de outubro de 2003, sob o título de Processo Combinado de Tratamento de Efluente de Curtume: Degradação Fotocatalítica seguida por Adsorção em Carvão Ativado.

5.2 Transferência de massa e degradação fotocatalítica de um corante de curtume usando TiO_2/UV

Resumo

O processo global de oxidação fotocatalítica heterogênea pode ser descrito em etapas consecutivas de transferência de massa, adsorção, reação e dessorção. Uma descrição desse processo normalmente só considera as reações na solução aquosa, porém alguns componentes são degradados através de vacâncias fotogeradas na superfície do sólido. Neste trabalho, a degradação fotocatalítica de corante de curtume, Direct Black 38, foi estudada como um composto modelo para elucidar as etapas durante a degradação fotocatalítica. Os coeficientes de transferência de massa foram avaliados pela descrição da cinética de adsorção usando o modelo de difusão no filme e poro. O equilíbrio de adsorção foi descrito de acordo com o modelo de Langmuir. Sob irradiação, a degradação do corante foi medida e uma lei cinética de pseudo-primeira ordem foi usada para descrever a reação. O critério de Weiz-Prater foi usado para determinar a etapa controladora da reação indicando que não há limitações de difusão para a reação existente. A caracterização do sólido após a adsorção e após a reação mostrou a presença das espécies intermediárias formadas durante a reação, que são presentes na superfície do sólido.

Palavras-Chave: Transferência de massa, degradação fotocatalítica, adsorção, cinética, processos avançados de oxidação.

5.2.1 Introdução

Diariamente no mundo, aproximadamente 400 toneladas de corante são despejados no meio ambiente, principalmente dissolvidos ou suspensos na água, causando um grande impacto ambiental. Os processos de tratamento para efluentes contendo corante das

indústrias têxteis, de papel e celulose, curtumes, etc., são atualmente capazes de remover apenas metade dos corantes que são perdidos nos efluentes líquidos (Choy et al., 2004), sendo que a maioria desses compostos não são facilmente biodegradáveis pelos métodos convencionais de tratamento de efluentes (Gogate e Pandit, 2004). Substâncias orgânicas coloridas geralmente conferem apenas uma pequena fração da carga orgânica total em um determinado efluente; porém, a cor intensa é facilmente detectável e diminui o valor estético de córregos, rios, etc., apresentando uma inibição natural dos processos fotossintéticos (Choy et al., 2004).

Para degradar moléculas refratárias complexas em moléculas mais simples, tecnologias mais novas e eficientes têm sido estudadas para o tratamento de efluentes. A degradação fotocatalítica heterogênea está ganhando importância na área de tratamento de efluente, pois este processo resulta na completa mineralização operando em condições moderadas de temperatura e pressão.

Entre os vários fotocatalisadores disponíveis, o mais ativo é TiO_2 P-25 (mistura híbrida da forma rutilo e anatase), que geralmente proporciona melhor eficiência na degradação do processo fotocatalítico (Sakthivel et al., 2000; Yamazaki et al., 2001). A área superficial e número de sítios ativos do catalisador são parâmetros importantes, assim como a adsorção de poluente tem um papel importante no processo global.

O processo global pode ser descrito por cinco etapas independentes (Herrmann, 1999): transferência dos reagentes na fase fluida para a superfície, adsorção de pelo menos um dos reagentes, reação na fase de adsorvida, dessorção do produto(s); remoção dos produtos da região da interface.

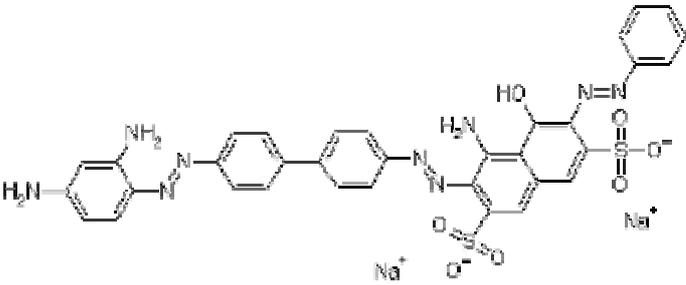
Alguns autores têm reportado que a reação fotocatalítica acontece na fase adsorvida, e o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) tem sido largamente aplicado. Não há nenhum consenso sobre a etapa controladora, embora alguns autores (Gogate e Pandit, 2004; Xu et al., 1999) têm reportado que a adsorção é a etapa controladora. Modelos mais complexos também tem sido propostos incluindo a equação da transferência de radiação, mas eles podem ser simplificados em certos casos ao modelo de L-H (Sagawe et al., 2003).

Vários fatores podem afetar a velocidade de degradação fotocatalítica e a transferência de massa transfere o poluente da fase líquida para a superfície externa da partícula, e a difusão dentro da partícula é pouco discutida na literatura. Neste trabalho, foi avaliada a cinética da degradação fotocatalítica de um corante direto usando TiO_2 sob irradiação de UV em um reator de lama. A atenção é focalizada no efeito da adsorção na reação fotocatalítica e os coeficientes de transferência de massa são avaliados para determinar a etapa controladora da velocidade.

5.2.2 Seção Experimental

O corante Direct Black 38, extensivamente usado na indústria de couro, foi usado como composto modelo. A Tabela 5.2.1 apresenta o número CAS, peso molecular, estrutura química e o comprimento de onda máximo onde ocorre a máxima absorção da luz, λ_{max} .

Tabela 5.2.1 – Informações sobre o corante (Direct Black 38).

Nome	Direct Black 38
Número CAS	CAS 1937-37-7
Peso molecular, g mol^{-1}	781
Volume molar, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	918,8
Massa específica, g cm^{-3}	0,85
λ_{max} (nm)	590
Estrutura química	

O dióxido de titânio P-25 (Degussa) foi usado como fotocatalisador, principalmente na forma anatase (80% anatase e 20% rutile) com uma área superficial de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

correspondendo a um tamanho de partícula de 30 nm e tamanho de poro de aproximadamente 6,9 nm.

5.2.2.1 Equilíbrio de adsorção e estudo cinético

Uma série de frascos com volumes fixos (200 mL) de soluções, com concentrações iniciais de corantes pre-determinadas, foram preparados e colocados em contato com massas pré-determinadas (1 g) de TiO₂. Os frascos foram lacrados e agitados no agitador mecânico (60 rotações min⁻¹) a uma temperatura constante de 25 ± 1°C durante 24 horas até que o equilíbrio fosse alcançado. Todas as amostras foram analisadas usando um espectrofotômetro (Shimadzu 1650C UV). A quantidade de corante adsorvido na superfície de TiO₂ foi determinada por um balanço de massa.

Os experimentos cinéticos em batelada foram usados para avaliar os coeficientes de transferência de massa para a adsorção do corante na superfície do TiO₂. O recipiente utilizado para o processo de adsorção foi um reator de 2 L de capacidade que permaneceu continuamente agitado durante a reação (60 rotações min⁻¹), contendo o catalisador em suspensão na solução aquosa, sem iluminação.

Uma alíquota da solução aquosa foi retirada em intervalos regulares de tempo, foi então centrifugada e filtrada com uma membrana PVDF (0,22 µm) antes da análise. A concentração de corante na solução aquosa foi determinada através de espectrometria UV-vis a 590 nm.

5.2.2.2 Estudo da degradação fotocatalítica

O projeto do reator em batelada foi descrito em trabalhos prévios (Sauer et al., 2002). O reator era um reator anular irradiado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com 80 watts de potência, com intensidade de luz de 1.64 x 10⁻⁴ Einstein min⁻¹ (Moreira et al.; 2005). A lâmpada UV foi protegida por um tubo de quartzo no centro do reator para assegurar um campo de radiação homogêneo dentro do reator. Para evitar o aquecimento da solução, o reator foi encamisado com um tubo de PVC para que houvesse a circulação de água. O volume da solução aquosa de corante era 2 L para os quais foram

adicionados 2 gramas de TiO₂ P25. A degradação foi realizada a uma temperatura de 20°C sob agitação, com a solução mantida no escuro por 24 horas, até alcançar o equilíbrio.

O sistema contínuo para degradação fotocatalítica do corante foi em um reator anular (Trojan UV Max™ - E) iluminado por uma lâmpada UV de 15 watts de potência, cujo espectro de irradiação era na faixa de 300-410 nm com emissão máxima em 355 nm. Os experimentos foram realizados passando a solução aquosa com diferentes vazões de modo a proporcionar diferentes tempos de residência. As alíquotas de amostras eram retiradas na saída do reator, em seguida eram centrifugadas e filtradas por membrana PVDF 0,22 µm antes da realização das análises para remover o TiO₂.

5.2.2.3 Análises

O desaparecimento do corante foi analisado utilizando a técnica de espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu 1650C), registrando os espectros na faixa de 190-1100 nm. Uma curva de calibração baseada na lei de Beer-Lambert, foi utilizada para a determinação da concentração do corante. A descolorização foi determinada em 590 nm, comprimento de onda de máxima absorção .

Após a reação, os sólidos filtrados (complexo corante-TiO₂) foram analisados por espectrometria de FTIR, após secagem com ar à 70°C. Foram obtidos espectros de FTIR ex situ empregando um espectrômetro FTIR Perkin-Elmer, utilizando a técnica com pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos com aquisição de dados em 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. Em todos os casos, foram obtidos espectros de amostras expostas à atmosfera em temperatura ambiente. O dióxido de titânio foi submetido a um pré-tratamento semelhante (suspensão em água, filtração, secagem, etc.), e foi usado como referência.

5.2.2.4 Toxicidade

Os cistos de *Artemia salina* foram incubados em solução salina artificial iluminada com uma lâmpada de tungstênio e aeradas a 25°C para a eclosão. Após 24 horas, os cistos

foram transferidos para uma nova solução salina artificial e incubados por período de 24 h sob luz artificial com aeração. Em seguida, em uma plaqueta contendo várias cubetas, foram colocadas alíquotas de 0,5 mL de efluente tratado, 5 mL de solução salina além da adição de 7 a 10 náuplios de *Artemia salina* em cada cubeta. As mortes dos náuplios foram registradas periodicamente após a incubação a 25°C durante 24 horas (Metcalf et al., 2002; Matthews, 1995).

5.2.3 Resultados e Discussão

5.2.3.1 Adsorção do corante (Direct Black 38) sobre o TiO₂

A Figura 5.2.1 mostra a isoterma de adsorção do corante (Direct Black 38) sobre o TiO₂ onde q_e é plotado como uma função de C_e , sem iluminação.

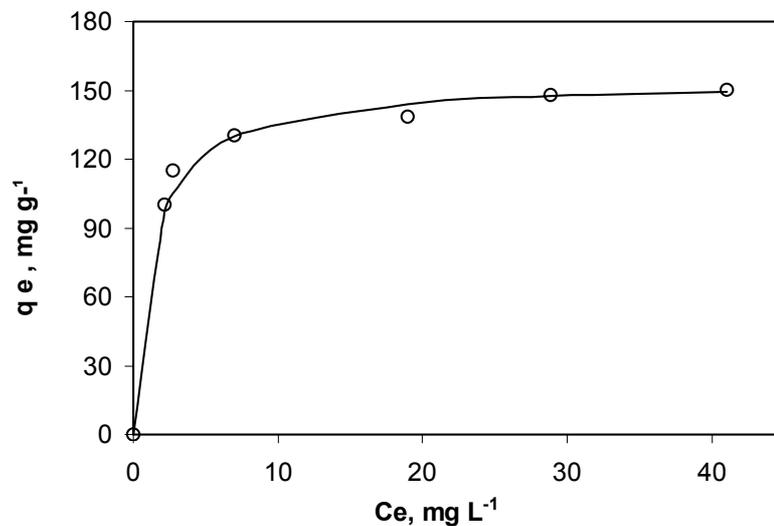


Figura 5.2.1 – Isoterma de adsorção do corante sobre o TiO₂ (pH 2,5; Temperatura 25°C). Os pontos em círculo correspondem aos dados experimentais e a linha corresponde ao modelo de Langmuir.

A isoterma mostrou uma forma do tipo em L de acordo com a classificação de Giles et al., (1974). As isotermas do tipo em L indicam que não há competição forte entre o

solvente e o corante para ocupar os sítios superficiais do TiO₂. Os dados obtidos das experiências de adsorção foram ajustados à equação de Langmuir (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (5.2.1)$$

onde C_e é a concentração do corante em solução no equilíbrio, q_e é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do catalisador no equilíbrio, e b é a constante de adsorção de Langmuir, e q_m é a quantidade de corante adsorvido que corresponde à cobertura da monocamada. Os dados experimentais ajustados ao modelo de Langmuir resultaram em $q_m = 154 \text{ mg g}^{-1}$ e $b = 0,78 \text{ mg L}^{-1}$.

A quantidade de corante adsorvido na superfície do TiO₂ para diferentes pH's (não mostrados) diminuiu com o aumento do pH e foi desprezível em condições neutras ou alcalinas, sendo que o melhor resultado foi encontrado para pH 2,5. Assim como também reportado por Schrank et al. (2002).

5.2.3.2 Cinética de adsorção do corante sobre o TiO₂

Vários modelos de cinética de adsorção (Spahn e Schlünder, 1975; Neretnieks, 1974; Mckay et al., 1997; Chen e Ray, 2000), baseados no transporte de massa, têm sido reportados na literatura. Spahn e Schlünder (1975) desenvolveram o modelo de difusão no filme e poros baseado na transferência de massa do núcleo não reagido de Yagi e Kunii (Levenspiel, 1962). Este modelo assume que a resistência às transferências de massa interna e externa controlam a velocidade de adsorção. Portanto, a adsorção começa na superfície da partícula formando uma zona saturada que se move para o interior com uma velocidade definida. Durante todo o tempo de adsorção, há um núcleo não reagido, reduzindo seu tamanho durante o processo de adsorção (Choy et al., 2004).

O modelo selecionado neste trabalho para prever as curvas de decaimento da concentração versus o tempo está baseado em transporte de massa do filme externo e difusão de poro. Na seqüência da adsorção heterogênea, a transferência de massa das

moléculas do corante se dá do fluido para a superfície externa das partículas esféricas. As moléculas de corante então se difundem através dos poros da partícula, adsorvendo na superfície sólida dos poros.

O balanço de massa na partícula esférica do adsorvente é dada pela Equação 5.2.2.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (5.2.2)$$

As condições iniciais e de contorno são dadas pelas Equações 5.2.3 á 5.2.5.

$$t = 0 \quad C_i = 0 \quad (5.2.3)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (5.2.4)$$

$$r = R \quad \frac{dC_i}{dr} = \frac{K_f}{D_{ef}} (C_i - C_B) \quad (5.2.5)$$

Como a isoterma de equilíbrio pode ser descrita de acordo com o modelo de Langmuir, tem-se que:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{q_0 K_d}{(K_d + C_i)^2} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (5.2.6)$$

Combinando as Equações 5.2.2 e 5.2.6:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \left(\varepsilon_p + \frac{q_0 K_d}{(K_d + C)^2} \right) = D_{ef} \left(\frac{\partial C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (5.2.7)$$

O parâmetro adimensional, número de Biot (Bi), relaciona a transferência de massa no filme ao redor da partícula e a transferência de massa dentro da partícula (Eq.5.2.8).

$$Bi = \frac{K_f R}{D_{ef}} \quad (5.2.8)$$

onde R é o raio da partícula. Quando o número de Biot é maior que 100, a maior resistência à transferência de massa se dá dentro da partícula do adsorvente em vez de acontecer na superfície externa.

A difusividade efetiva no modelo de difusão de poro deveria ser constante e igual à difusividade do poro, que também é uma função da difusividade molecular, porosidade e tortuosidade, como definido na Equação 5.2.9 (Choy et al., 2004). A difusividade efetiva acontece pelo fato dos caminhos de difusão serem tortuosos, os poros são de áreas de seção transversal variadas, e nem toda área normal à direção do fluxo está disponível para as moléculas se difundir (Choy et al., 2004).

$$D_{ef} = \frac{D_M \varepsilon_p}{\tau} \quad (5.2.9)$$

A tortuosidade é definida como a relação entre a distância exata percorrida em uma molécula entre dois pontos dentro do poro e a distância mais curta entre esses dois pontos (Levenspiel, 1962).

A porosidade do catalisador TiO₂ P25 (ε_p) é 0,34 (Vinodgopal et al., 1993) e a tortuosidade (τ) é assumida como sendo igual a 12 (Chen et al., 2000). A difusividade

molecular, D_M , do corante foi estimado usando a expressão de Wilke-Chang (Eq. 5.3.10), como mostrado na Tabela 5.2.2.

$$D_M = \frac{(7,4 \times 10^{-8})(\phi PM)^{0,5} T}{\mu V_m^{0,6}} \quad (5.2.10)$$

Tabela 5.2.2 – Resultados obtidos para a adsorção do corante sobre TiO_2 que usa o modelo teórico de difusão no filme e poro (pH 2,5).

C_o , ppm	D_{ef} , $cm^2 s^{-1}$
90	$1,23 \times 10^{-8}$
178	$1,08 \times 10^{-8}$
300	$1,38 \times 10^{-8}$
-	$5,5 \times 10^{-8}$ (a)

(a) Calculado de acordo com a Equação 5.2.9.

O coeficiente de difusão, K_f , foi calculado de acordo com a Equação 5.2.11 ($K_f = 4,1 \times 10^{-2} cm s^{-1}$).

$$V \left[\frac{dC}{dt} \right]_{t=0} = -K_f a (C - C_S)_{t=0} \quad (5.2.11)$$

A Figura 5.2.2 mostra as curvas de decaimento da adsorção do corante para pH 2,5 com diferentes concentrações iniciais de corante. As curvas são geradas resolvendo as Eqs. 5.2.2 a 5.2.7, usando os valores de D_{ef} que minimizam o erro (E) entre o tempo experimental, t_{exp} , e o tempo calculado do modelo de adsorção, t_{cal} . Os valores de D_{ef} para cada concentração inicial de corante é dado na Tabela 5.2.2.

$$E = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^p \left| \frac{t_{cal} - t_{exp}}{t_{exp}} \right|_i \quad (5.2.12)$$

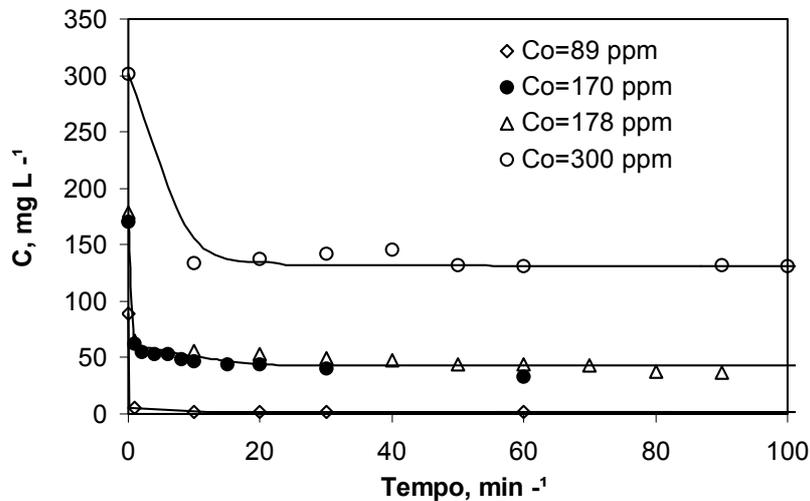


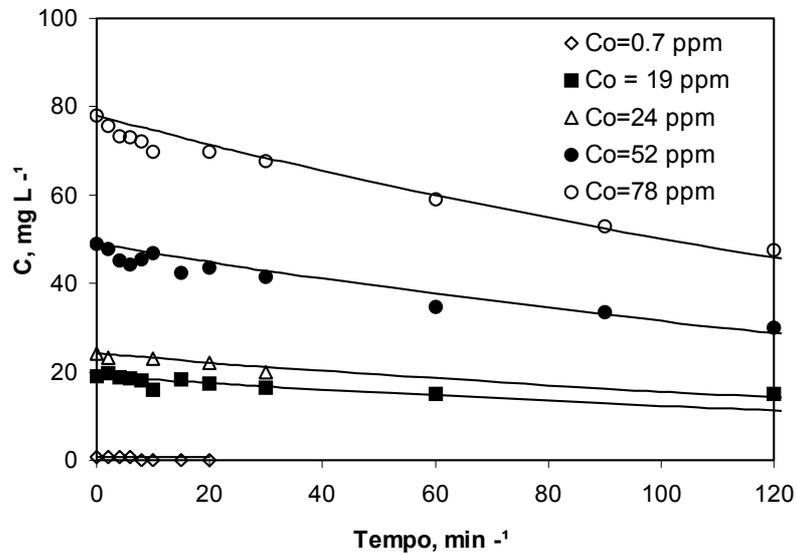
Figura 5.2.2 – Cinética de adsorção do corante sobre o TiO_2 (1 g L^{-1}) para pH 2,5 com diferentes concentrações iniciais de corante, (círculos – dados experimentais; linhas – modelo teórico).

A Figura 5.2.2 mostra um excelente ajuste entre os dados experimentais e teóricos, e os valores de D_{ef} ajustados são semelhantes aos calculados pela Equação 5.2.10, dentro do erro experimental, e aproximadamente independente da concentração de corante inicial (Tabela 5.2.2).

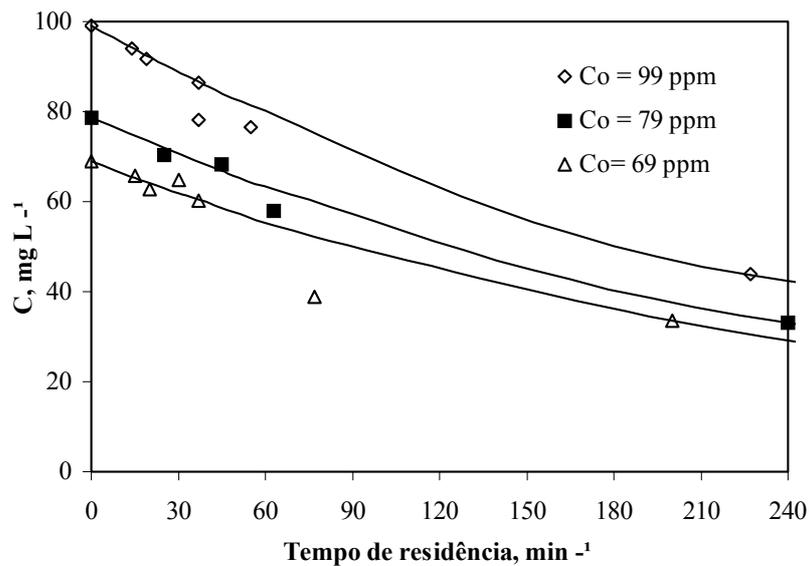
O número de Biot é alto (> 100) e indica que o filme ao redor da partícula tem resistência desprezível para a transferência de massa do corante à superfície da partícula (Ko et al., 2001).

5.2.3.3 Cinética de descolorização do corante Direct Black 38

A Figura 5.2.3 apresenta a degradação do corante, em soluções que contêm concentrações diferentes do composto com 1 g.L^{-1} de TiO_2 a pH 2,5, como uma função do tempo de iluminação. A descolorização do corante acontece em um período de tempo mais curto para concentrações mais baixas de corante, como esperado. O decaimento exponencial observado durante a degradação sugere uma cinética pseudo-primeira ordem.



(a)



(b)

Figura 5.2.3 – Cinética de descolorização para diferentes concentrações iniciais de corante no (a) Reator descontínuo equipado com lâmpada UV de 80 watts de potência; e no (b) Reator contínuo equipado com lâmpada UV de 15 watts de potência. (as linhas representam o modelo cinético de pseudo-primeira ordem; $\text{pH } 2,5$, $T=25^\circ\text{C}$; $[\text{TiO}_2]=1\text{ g L}^{-1}$).

Foi obtida uma degradação mais rápida no reator descontínuo que no reator contínuo, porque a fonte de radiação era mais potente no reator descontínuo (onde foram empregadas lâmpadas UV com potência de 80 e 15 watts nos reatores, descontínuo e contínuo, respectivamente). O “plote” de $-\ln(C/C_0)$ versus o tempo foi linear e a constante de pseudo-primeira ordem foi de $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $4,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, no reator contínuo anular e no reator descontínuo, respectivamente.

O critério de Weisz-Prater (Eq. 5.2.13) para difusão interna foi aplicado para avaliar o efeito da difusão interna na velocidade de decolorização (Levenspiel, 1962).

$$C_{WP} = \frac{(-r_p)\rho_p R_p^2}{D_{ef} C_s} \quad (5.2.13)$$

Se $C_{WP} \ll 1$ não há nenhuma limitação de difusão e conseqüentemente nenhum gradiente de concentração existe dentro da partícula. Quando $C_{WP} \gg 1$, difusão interna limita severamente a reação. Como a transferência de massa no filme ao redor da partícula foi uma etapa mais rápida, foi considerado que C_s , a concentração de corante na superfície externa da partícula, era igual à concentração de corante no seio do líquido. O parâmetro de Weisz-Prater, C_{WP} , resultou muito menor que 1, indicando que não houve nenhuma limitação difusional durante a reação.

5.2.3.4 Mudanças espectrais no UV-vis na solução aquosa durante a degradação fotocatalítica

São apresentados, na Figura 5.2.4, os espectros de UV-Vis obtidos da solução de corante a pH 2,5 como uma função de tempo de irradiação. A absorção no espectro UV-Vis do Direct Black 38 é caracterizada através de uma banda na região visível, com seu máximo localizado a 590 nm e por uma banda na região ultravioleta com seu máximo localizado a 310 nm. Os diferentes picos são atribuídos aos anéis benzênicos e naftalênicos substituídos com grupos SO_3^- e grupos OH (Karkmaz et al., 2004).

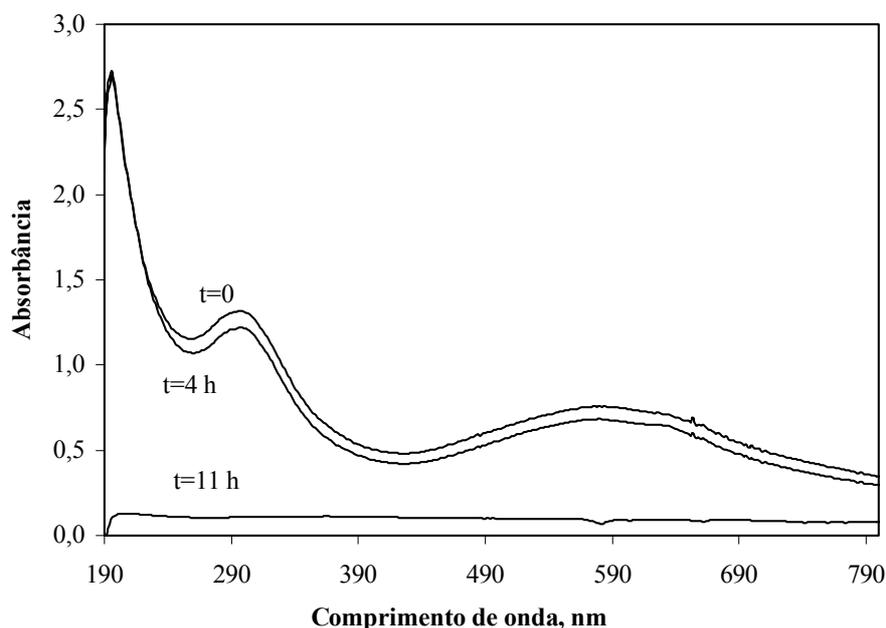


Figura 5.2.4 – Espectro UV-Vis do corante, Direct Black 38, como uma função do tempo de irradiação. (pH: 2,5 ; [TiO₂]: 1 g L⁻¹; C₀: 200 ppm).

A subsequente iluminação da suspensão aquosa causa um contínuo desaparecimento na intensidade das bandas em 310 nm e 590 nm (Fig. 5.2.4), que não é acompanhada com mudanças na absorção máxima ou pelo aparecimento de novas bandas de absorção relacionadas às espécies intermediárias formadas pela reação.

Mudanças na absorbância a 254 nm (UV₂₅₄) através da oxidação fotocatalítica, representando o conteúdo aromático total (Arslan e Balcioglu, 1999) das amostras, é ilustrada na Figura 5.2.5 para a concentração inicial de 190 mg L⁻¹ do corante, usando o reator UV contínuo (empregando uma lâmpada UV de 15 watts). Pode-se observar que o conteúdo aromático aumenta no início da reação, sugerindo a formação de intermediários da oxidação incompleta durante os passos iniciais da degradação fotocatalítica. Este comportamento foi também observado na degradação fotocatalítica de outros compostos orgânicos (Kuo e Huang, 1995; Arslan e Balcioglu, 1999) e sugerem que compostos aromáticos degradados parcialmente são formados durante a reação. Esses intermediários

são também degradados, mas um alto tempo de residência é requerido para a sua completa eliminação.

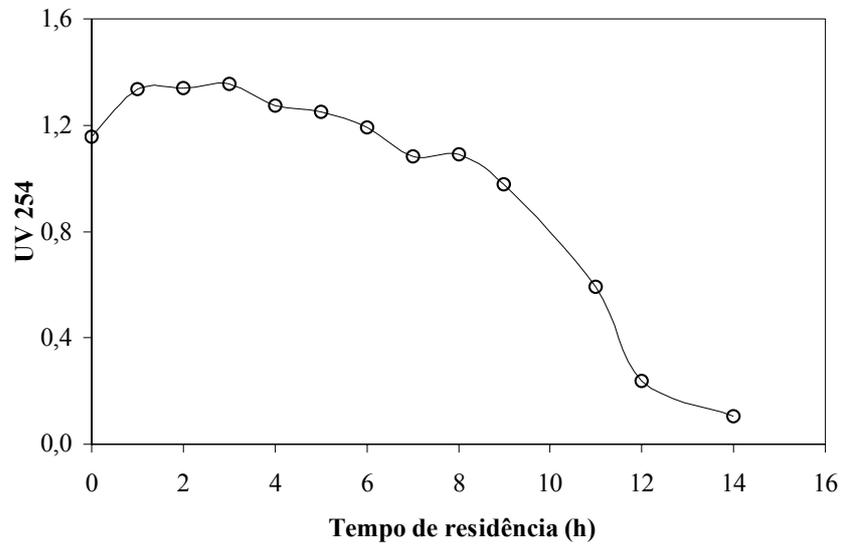
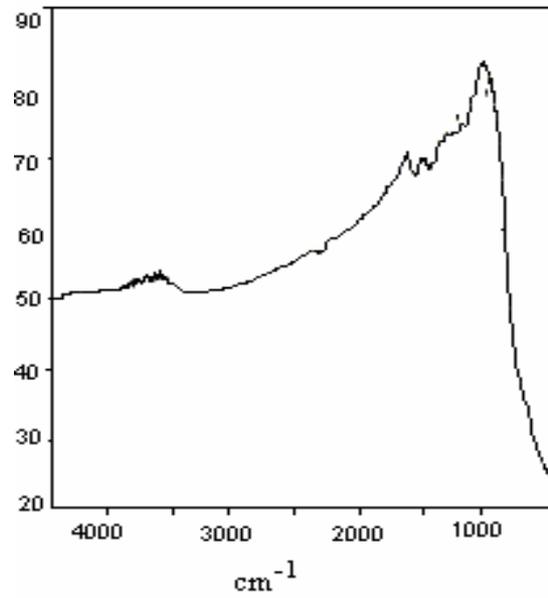


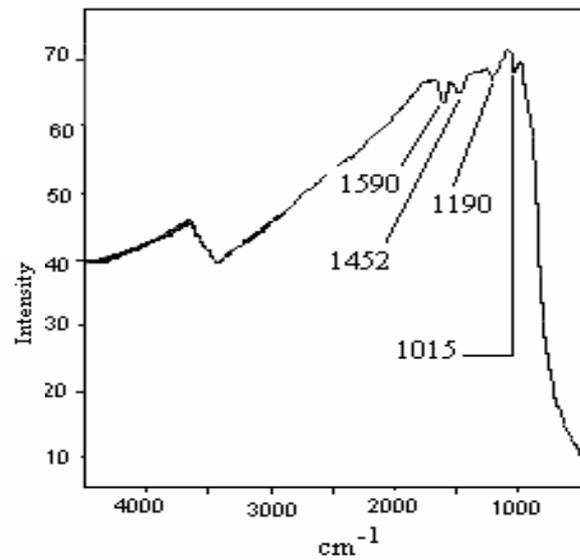
Figura 5.2.5 – Índice UV₂₅₄ nm como uma função do tempo de residência obtido no reator contínuo (Lâmpada UV-15 watts; pH =2.5; C₀=190 ppm, Temperatura=25°C, [TiO₂]=1g.L⁻¹)

5.2.3.5 Espectro FTIR

A reação do corante na superfície de TiO₂ foi acompanhada usando a espectroscopia de FTIR *ex situ*, e os espectros do TiO₂ coletado em diferentes tempos de reação são mostrados em Figura 5.2.6.



(a)



(b)

Figura 5.2.6 – Espectros FTIR do TiO_2 sob diferentes tratamentos: (a) após a adsorção do corante e tempo de reação $t=0$; (b) coletado após 3,7 horas de reação.

A Figura 5.2.6a representa o espectro do corante, Direct Black 38, adsorvido sobre a superfície do TiO₂, antes da irradiação UV, correspondendo à condição inicial do corante na superfície do sólido (tempo de reação = 0). A banda larga de absorção do IR na região de 3600-2800 cm⁻¹, com seu máximo a 3450 cm⁻¹, surge da superposição da frequência do estiramento de ν_{OH} da interação dos grupos hidroxila (isto é, envolvendo pontes de hidrogênio) e da frequência do estiramento de ν_{OH} simétrico e anti-simétrico das moléculas de água coordenadas aos cátions de Ti⁴⁺ (Maira et al., 2001). As bandas a 1590 e 1452 cm⁻¹ são características dos anéis fenílicos, enquanto as ligações Ti-O-Ti são responsáveis pelo aparecimento de bandas na região entre 900-950 cm⁻¹ (Maira et al., 2001).

As mudanças espectrais observadas no FTIR do catalisador coletado após 3,7 horas de reação, refletem a progressiva degradação das moléculas orgânicas no sólido. Pode ser observado que a intensidade das bandas a 1590 e 1452 cm⁻¹ diminui, enquanto novas bandas apareceram a 1190 e 1015 cm⁻¹. A presença dessas novas bandas sugere que espécies intermediárias são formadas na superfície do sólido como resultado da oxidação/fragmentação das moléculas de corante.

5.2.3.6 Toxicidade

A toxicidade do corante, Direct Black 38, em solução aquosa que utilizando o bioensaio com *Artemia salina* foi avaliado na faixa de concentração de 90 a 4000 mg L⁻¹. Nenhuma mortalidade foi medida nesta faixa de concentração.

As amostras coletadas em diferentes tempos de reação não resultaram em toxicidade aguda, pois não foi observada mortalidade, indicando que as espécies intermediárias não são tóxicas para a *Artemia salina* ou permanecem adsorvidas na superfície sólida, como indicaram os resultados da caracterização por FTIR.

5.2.3.7 Considerações de custo

Os custos do tratamento foram avaliados de acordo com recomendação do EPA (1998) (Eq. 5.2.14). Esta aproximação requer informação sobre variáveis do processo, tais

como potência da lâmpada UV, dosagem e concentrações de oxidantes e catalisadores, que devem ser gerados, executando estudos de tratabilidade. A aproximação neste trabalho foi justificada porque a degradação fotocatalítica seguiu a cinética pseudo-primeira ordem.

$$\text{Custo total} = 1,45 \times \text{energia elétrica} + \text{custo dos reagentes químicos} \quad (5.2.14)$$

O custo da energia elétrica é calculado de acordo com a Equação 5.2.15:

$$\text{Custo da energia elétrica (US\$/m}^3) = \frac{EE}{O} \left(\log \frac{C_{ei}}{C_f} \right) \left(\frac{\text{US\$}}{\text{kWh}} \right) \quad (5.2.15)$$

onde EE/O é a energia elétrica requerida por unidade de volume da solução aquosa tratada, C_{ei} é a concentração inicial, e C_f é a concentração final. No Brasil, o custo unitário da potência elétrica ($US\$/kWh$) é 0,1236 US\$/kWh.

Usando os dados cinéticos obtidos neste trabalho, o custo para atingir 50% da descolorização do corante foi de US\$ 0,58/m³, considerando os custos da energia elétrica, substituição de lâmpadas e manutenção do reator.

5.2.4 Conclusões

Neste trabalho foram estudadas a adsorção e degradação fotocatalítica de um corante, Direct Black 38, usando TiO₂ como catalisador. O equilíbrio de adsorção foi descrito de acordo com o modelo de Langmuir, e a capacidade de cobertura da monocamada foi de 154 mg de corante por grama de TiO₂. A cinética de adsorção foi elucidada usando o modelo de difusão no filme e no poro, e os resultados mostraram que a difusão do corante no filme ao redor da partícula foi mais rápido que a difusão interna. A descolorização fotocatalítica foi descrita de acordo com um modelo de pseudo-primeira

ordem e a constante da velocidade mostrou-se dependente da intensidade da irradiação UV. As constantes da velocidade encontradas foram de $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $4,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ usando fonte de irradiação UV de 15 e 80 watts, respectivamente.

O parâmetro de Weisz-Prater foi muito menor que 1, sugerindo que não houve nenhuma limitação difusional para a degradação do corante, e a etapa controladora foi identificada como sendo a reação na superfície da partícula. Durante a irradiação, a intensidade das bandas de absorção na região do visível diminuiu até o desaparecimento final, devido à destruição do grupo cromóforo da estrutura química do corante.

Os espectros de FTIR das espécies adsorvidas sobre o sólido durante a reação, mostraram a degradação progressiva das moléculas do corante adsorvido, e novas bandas apareceram devido a espécies intermediárias que são formadas na fase adsorvida.

Usando os dados cinéticos obtidos neste trabalho, o custo para alcançar 50% da descolorização do corante é de US\$ $0,58/\text{m}^3$, considerando os custos da energia elétrica, substituições da lâmpada e manutenção de reator.

NOMEMCLATURA

- b Constante de equilíbrio de Langmuir.
- C_B Concentração do corante na fase aquosa no tempo t.
- C_e Concentração do corante na fase aquosa no equilíbrio.
- C_i Concentração do corante na fase aquosa dentro da partícula.
- C_S Concentração do corante na superfície do sólido.
- C_{WP} Parâmetro de Weisz-Prater.
- D_{ef} Coeficiente de difusão efetiva.
- D_M Difusividade molecular.
- K_f Coeficiente de transferência de massa no filme hidrodinâmico ao redor da partícula.
- q_e Concentração de corante na fase sólida no equilíbrio.
- q_m Capacidade de cobertura da monocamada.
- q_0 Quantidade máxima de corante adsorvido na fase sólida.

PM	Peso molecular.
r_p	Posição radial em relação ao centro da partícula.
R_p	Raio da partícula.
$-r$	Velocidade de degradação fotocatalítica.
t	Tempo.
T	Temperatura.
V_m	Volume Molar.
τ	Tortuosidade.
μ	Viscosidade.
ϕ	Constante ($H_2O = 2,27$)
ε_p	Porosidade da partícula.
ρ_p	Gravidade específica do sólido.

5.2.5 Referências Bibliográficas

- CHEN, B.; HUI, C.W.; MCKAY, G. (2000). *Langmuir*, v. 17, p. 740-745.
- CHEN, D.; LI, F.; RAY, A.K.; (2001). External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, v. 66, p. 475-485.
- CHOY, K.K.H.; PORTER, C.J.F.; MACKAY, G.; (2004). Film-pore diffusion models analytical and numerical solutions. *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 501-512.
- GILES, C.H.; D' SILVA, A.P.; EASTON, I.A.; (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, p. 766-778.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A. B.; (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v.8, p. 501-551.

- HERRMANN, J. M.; (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129.
- KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.M.; (2004). Applied Catalysis B: Environmental, v. 51, p. 183.
- KO, D.C.K.; PORTER, J.F.; (2001). *Water Research*, v. 16, p. 3876-3886.
- KUO, C.H.; HUANG, C.H.; (1995). *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, p. 31.
- LANGMUIR, I.; (1918). *Journal of the American Chemical Society*, v.40, p. 1361.
- LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, 1962.
- MATTHEWS, R.S.; (1995). *Artemia salina* as a test organism for measuring superoxide-mediated toxicity. *Free Radical Biology & Medicine*, v. 18, p. 919-922.
- MAIRA, A.J.; CORONADO, J.M.; AUGUGLIARO, V.; YEUNG, K.L., SORIA, J.; (2001). *Journal of Catalysis*, v. 202, p. 413.
- MCKAY, G.; EL GEUNDI, M.; NASSAR, M.M.; (1997). *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B: Process Safety and Environmental Protection*, v.74, p. 277.
- METCALF, J.S.; LINDSAY, J.; BEATTIE, B.A.; BIRMINGHAM, S.; SAKER, M.L; TÖRÖKNÉ, A.K; CODD, G.A.; (2002). Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins. *Toxicon*, v. 40, p.1115-1120.
- MOREIRA, R.F.P.M; CESCONETTO NETO, G.; SAUER, T.P.; JOSÉ, H.J.; HUMERES, E.; (2004). Evaluation of relative photonic efficiency in heterogeneous photocatalytic reactors. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v.54, p.77-82.
- NERETNIEKS, I.; (1974). *Chemical Engineering Technology*, v. 46, p. 781.
- SAGAWA, G.; BRANDI, R.J.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E.; (2003). Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. II: A simplified analysis for flow reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 2601-2615.

- SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V.; (2000). *Journal of Science Ind. Research*, v.59, p.556.
- SAUER, T.; Cesconeto G.N.; JOSÉ J, MOREIRA R.F.P.M., (2002). Kinetics of photocatalytic of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 149, p. 147.
- SPAHN, H.; SCHLÜNDER, E.U.; (1975). The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests—I : Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chemical Engineering Science*, v. 30; p. 529-537.
- VINODGOPAL, K.; HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P.V.; *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 9040.
- XU, N.; SHI, Z.; FAN, Y.; DONG, J.; SHI, J.; HU, M.Z.-H., (1999). *Ind.Eng.Chem.Res*, v.38, p.373.
- YAMAZAKI, S.; MATSUNAGA, S.; HORI, K.; (2001). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Research*, v.35, p.1022-1028.

Agradecimentos

CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa Científica e Tecnológica e FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos que promoveram o suporte financeiro deste trabalho.

Este trabalho foi publicado na revista *Journal of Applied Electrochemistry*, v.35, p 821-829 e apresentado parcialmente no XV COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química e II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada realizado em Curitiba – Paraná – de 26 a 29 de setembro de 2004.

5.3 Processo de oxidação avançada aplicada ao efluente de curtume contendo o corante Direct Black 38 – Eliminação e cinética de degradação

Resumo

A aplicação de processos oxidativos avançados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV) para o tratamento de efluentes de curtume foi avaliada nesse trabalho. Os experimentos foram realizados em reator contínuo e em batelada. O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na cinética de degradação foi avaliado na faixa de concentração de 0-1800 mg/L. Observou-se que a velocidade de degradação aumentou com a concentração de H_2O_2 , mas o excesso de H_2O_2 foi prejudicial porque atua como um seqüestrador de radical hidroxil, competindo com os sítios ativos do TiO_2 . No tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a remoção de DQO atinge 60% em 3 horas de reação, indicando que os poluentes dominantes foram quimicamente degradados como demonstrado através da DQO, DBO_5 , nitrato, amônia e UV_{254} nm. O teste de toxicidade da *Artemia salina* realizado em paralelo mostrou um aumento na toxicidade após o tratamento dos POA do efluente de curtume.

Palavras-chave: processos de oxidação avançada, peróxido de hidrogênio e efluente de curtume.

5.3.1 Introdução

A eliminação ou destruição de poluentes tóxicos e recalcitrantes deve ser tratada através de tecnologias não-biológicas. Estas tecnologias consistem principalmente em técnicas convencionais de separação de fase (como processos de adsorção, micro-filtração), ou métodos destrutivos (oxidação/redução química). A oxidação química tem como objetivo a mineralização dos contaminantes em gás carbônico, água e íons inorgânicos. Métodos baseados na destruição química, quando corretamente desenvolvidos, promovem a

completa destruição do poluente, enquanto aqueles que realizam apenas a separação de fases levam a um problema conseqüente de disposição final.

Muitos pesquisadores têm apontado e salientado na última década o papel proeminente de uma classe especial de técnicas de oxidação definida como processos de oxidação avançados (POA), que normalmente operam com temperatura e pressão próximas à do ambiente.

Os POA fazem uso de sistemas com diferentes reações, todos caracterizados pela produção de radicais HO[•]. A produção de radicais hidroxil pode ser alcançada por reações foto-químicas homogêneas (H₂O₂/UV), ou alternativamente pelo mecanismo fotocatalítico que acontece na superfície de semicondutores como TiO₂ (Silva et al., 2004; Stepnowski e Zaleska, 2004).

O sistema de TiO₂/UV-Vis tem sido estudado amplamente, sendo notável sua aplicação no tratamento de efluente de curtume (Schrank et al., 2004). A oxidação foto-química pelo processo de H₂O₂/UV-Vis também foi usada com sucesso (Legrini et al., 1993; Beltrán et al., 1997), mas neste caso a formação de espécies HO[•] é devida à dissociação da molécula de H₂O₂. Por outro lado, o processo combinado de H₂O₂/TiO₂/UV-Vis revelou bons resultados na foto-degradação de vários compostos orgânicos não-biodegradáveis (Mazzarino et al., 1999; Chen e Ray, 1998).

Na oxidação fotocatalítica, o oxigênio é o acceptor de elétrons mais comum e relativamente eficiente, mas é apontado como inibidor do efeito de recombinação elétron-vacância, vários estudos têm investigado o papel do peróxido de hidrogênio como um acceptor de elétron alternativo (Dionysiou et al., 2004), porque o potencial de redução do H₂O₂ (0,72 V) é maior que do oxigênio (-0.13 V) (Cornish et al., 2000).

O peróxido de hidrogênio pode apresentar efeitos benéficos (Poulios et al., 2003; Bandala et al., 2002) ou efeitos prejudiciais (Dillert et al., 1996; Chun e Park, 1994) na degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos. Porém, a maioria dos estudos fotocatalíticos, com relação ao efeito do peróxido de hidrogênio, informam a existência de uma concentração ótima que depende das características do efluente (tipo e concentração de compostos orgânicos, pH, presença de íons inorgânicos), a concentração de oxigênio na

solução, a intensidade e comprimento de onda da luz UV, o grau desejável de tratamento, e o custo de peróxido de hidrogênio (Dionysiou et al.; 2004). Assim, a concentração de peróxido de hidrogênio deve ser otimizada para cada tipo de efluente.

Neste trabalho foram estudados os processos de oxidação avançada H_2O_2/UV , TiO_2/UV e $TiO_2/H_2O_2/UV$ para tratar uma solução aquosa contendo um corante de couro e um efluente real de curtume. O tratamento fotocatalítico heterogêneo foi realizado usando TiO_2 um reator contínuo e um reator em batelada.

5.3.2 Seção Experimental

Neste estudo, o corante Direct Black 38 em solução aquosa foi usado como um modelo de contaminante orgânico, por ser um corante extensivamente usado na indústria de curtume. Este corante foi usado sem nenhuma purificação.

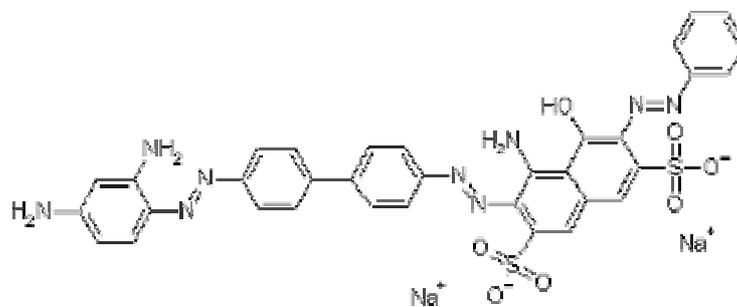


Figura 5.3.1 – Estrutura química do corante, Direct Black 38.

As amostras de efluente foram obtidas após um tratamento primário de uma planta de tratamento de efluentes de curtume do Brasil. A planta emprega um processo de coagulação (usando $Al_2(SO_4)_3$) e tanques de decantação para o tratamento primário, e as características físico-químicas do efluente usado neste trabalho são apresentadas na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 – Características físico-químicas do efluente real de curtume.

DQO	801,1	mg O ₂ L ⁻¹
DBO ₅	349,3	mg L ⁻¹
N – Nitrato	7,43	N-NH ₃ ⁻ mg L ⁻¹
N – Amônia	27,6	N-NH ₄ ⁺ mg L ⁻¹
Cromo VI	0,10	mg L ⁻¹
Sulfato	1150	mg L ⁻¹
Sulfeto	0,02	mg L ⁻¹
Zinco	0,35	mg L ⁻¹
Fe ²⁺	0,98	mg L ⁻¹
Al ³⁺	0,12	mg L ⁻¹

O catalisador TiO₂ (P25-Degussa), com um tamanho médio de 30 nm, com área superficial de 50 m² g⁻¹ e uma fase cristalina de 70% anatase e 30% rutilo, foi usado sem purificação adicional. O oxidante utilizado foi H₂O₂ (solução de 50%, m/v) fornecido pela Corporação Degussa (Brasil). Os ajustes de pH necessários foram realizados com soluções diluídas de H₂SO₄ e NaOH. Todos os demais materiais usados nas análises químicas eram de pureza analítica.

Resultados prévios demonstraram que a melhor degradação fotocatalítica pode ser alcançada a baixos pHs. Neste trabalho, o pH do efluente real foi ajustado a 2,5 usando H₂SO₄ (Schrank et al., 2004).

5.3.2.1 Reator em batelada

O reator foi previamente descrito por Sauer et al., 2002 e Cesconetto Neto et al., 2004. O reator utilizado foi um reator anular irradiado por uma lâmpada de alta pressão de 80 watts de potência com uma intensidade de 2,73 x 10⁻⁶ mol s⁻¹ (64 x 10⁻⁴ Einstein min⁻¹). A lâmpada UV era envolvida por um tubo de quartzo no centro do reator para assegurar um

campo de radiação homogênea. Para evitar o aquecimento da solução, água foi circulada por uma jaqueta cilíndrica ao redor do tubo do reator. O volume da solução aquosa do corante era de 2L onde o catalisador, TiO_2 era adicionado.

Antes da reação, o catalisador era adicionado à solução e o sistema era mantido sob agitação sem irradiação para alcançar o equilíbrio termodinâmico de adsorção. A lâmpada UV era pré-aquecida fora do reator. A lâmpada UV era então fixa dentro do reator e a intervalos de tempo regulares, eram retiradas alíquotas da solução. Em seguida, eram centrifugadas e filtradas por membranas PVDF 22 μm , para se proceder as análises de caracterização e eficiência dos tratamentos.

5.3.2.2 Reator Contínuo

O sistema contínuo para a degradação fotocatalítica do corante foi um reator anular (Trojan UV MaxTM - E) fabricado pela Trojan, Canadá. O reator era iluminado com uma lâmpada UV de 15 watts de potência, cujo espectro de irradiação foi na faixa de 300-410 nm e emissão máxima foi de 355 nm.

Os experimentos foram realizados usando o TiO_2 em suspensão no efluente, com diferentes vazões, para obter tempos de residência diferentes. Foram retiradas alíquotas na saída do reator, em seguida foram centrifugadas e filtradas por membranas PVDF 22- μm , para posterior análise, com o objetivo de remover o TiO_2 .

5.3.2.3 Análises químicas e bioquímicas

Todas as análises químicas foram executadas aplicando métodos padrões (APHA, 1995). A concentração remanescente de H_2O_2 na solução foi determinada pelo método iodométrico catalisado por molibdato (Kolthoff, 1920). A DQO foi medida conforme o método do refluxo fechado (AWWA, 1995). A correção da interferência de peróxido de hidrogênio no teste de demanda química de oxigênio padrão foi realizada de acordo com Kang et al. (1999). Os valores de absorvância registrados pelo espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-1650C foram medidos no comprimento de onda de máxima

absorção, λ_{\max} , das substâncias ativas com comprimento de onda em 254 nm; os valores de UV_{254} representam o conteúdo de compostos aromáticos presentes no efluente (Ravikumar e Gurol, 1994).

Todas as outras análises químicas foram realizadas usando métodos colorimétricos de acordo com os métodos padrões (AWWA, 1995).

5.3.2.4 Toxicidade

Os cistos de *Artemia salina* foram incubados em solução salina artificial iluminada com uma lâmpada de tungstênio e aeradas a 25°C para a eclosão. Após 24 horas, os cistos foram transferidos para uma nova solução salina artificial e incubados por período de 24 h sob luz artificial com aeração. Em seguida, em uma plaqueta contendo várias cubetas, foram colocadas alíquotas de 0,5 mL de efluente tratado, 5 mL de solução salina além da adição de 7 a 10 náuplios de *Artemia salina* em cada cubeta. As mortes dos náuplios foram registradas periodicamente após a incubação a 25°C durante 24 horas (Metcalf et al., 2002).

5.3.3 Resultados e Discussão

Foi reportado recentemente que o corante Direct Black 38 é adsorvido em TiO_2 P25 na ausência de luz (Moreira et al., 2005) a pH 2,5. O equilíbrio de adsorção foi descrito de acordo com o modelo de Langmuir e a cobertura da monocamada é 153,9 mg de corante por grama de TiO_2 . Como descrito na seção experimental, antes dos testes de fotodegradação, o catalisador, TiO_2 , foi adicionado em suspensão na solução aquosa sob agitação durante 4 horas para alcançar o equilíbrio de adsorção. Usando uma dosagem de 1 g L^{-1} a pH 2,5 e uma concentração inicial de corante de 300 mg L^{-1} , observou-se uma remoção de cor de aproximadamente 48,4%.

5.3.3.1 Degradação do corante, Direct Black 38, em solução aquosa em um reator contínuo UV

5.3.3.1.1 Fotólise direta

Certos corantes podem ser foto-descoloridos na presença de radiação UV. Este estudo, para avaliar a influência da radiação UV na estabilidade do corante foi realizado primariamente para determinar apenas o papel da radiação, e quando usado em combinação com peróxido de hidrogênio ou um catalisador. O resultado de degradação do corante devido apenas à irradiação de UV é apresentado na Tabela 5.3.2.

Tabela 5.3.2 – Degradação do corante, Direct Black 38, em solução aquosa pela fotólise direta. (Concentração inicial = 300 mg L⁻¹, tempo de residência = 3 horas, pH = 2,5)

	Entrada do reator	Saída do reator
DQO, mg L ⁻¹	183,8	169,4
Cor, mg/L Pt-Co	12021,2	3685,8
N-NH ₄ ⁺ , mg L ⁻¹	76,68	9,11

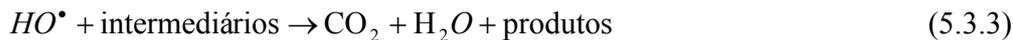
A remoção de DQO através da fotólise direta foi muito baixa, mas uma alta remoção de cor foi encontrada no tratamento UV da solução aquosa contendo corante, devido à quebra do grupo cromóforo do corante. A quebra acontece freqüentemente na ligação azo (-N=N-) dos compostos aromáticos, porque essas ligações π são comparativamente mais difusas que outras ligações dentro da molécula (Chu e Tsui, 2002).

Chu e Tsui (2002) informaram que os possíveis produtos formados pela ligação azo são suas aminas correspondentes envolvendo a abstração de átomo de hidrogênio da fonte de hidrogênio. O nitrogênio orgânico ligado pode ser liberado na forma iônica e gasosa, por

exemplo, como nitrato, nitrito, amônio, nitrogênio molecular, monóxido de dinitrogênio, monóxido de nitrogênio (Maletzky e Bauer, 1998). Porém, neste trabalho encontrou-se uma alta remoção de amônia e formação de nitrato desprezível, sugerindo a possibilidade de liberação de nitrogênio como gás ou nitrito.

5.3.3.1.2 Efeito de H₂O₂ na fotodegradação direta

Foram realizados experimentos para examinar o efeito do H₂O₂ na degradação do corante, Direct Black 38, que aumentou através da irradiação UV. O H₂O₂ é rapidamente fotolizado para produzir radicais de HO•, e a tecnologia H₂O₂/UV é um processo de oxidação avançado bem conhecido para a degradação de compostos orgânicos (Stepnowski e Zaleska, 2004) (Eq. 1 - 3).



A Figura 5.3.2 mostra que H₂O₂ aumenta a foto-oxidação do corante comparado com a fotólise direta. A concentração de amônia diminuiu, porém não oxidou completamente o nitrato, porque uma formação insignificante de nitrato foi medida.

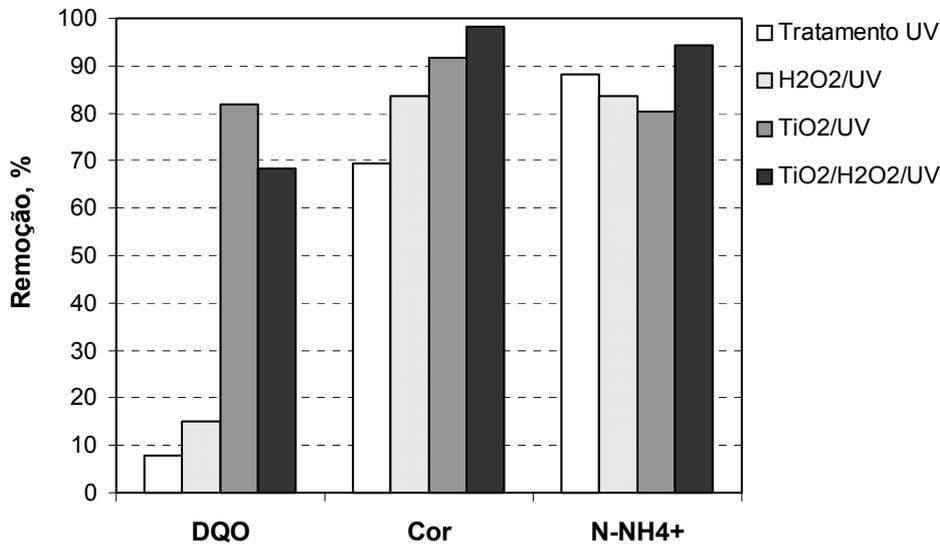
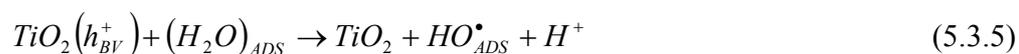


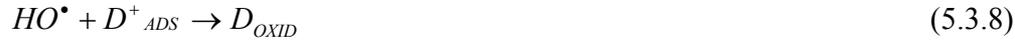
Figura 5.3.2 – Remoção de DQO, cor e N-NH₄⁺ dos tratamentos UV, TiO₂/UV, H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV (tempo de residência = 3 horas; concentração inicial de corante = 300 mg L⁻¹; pH = 2,5; concentração inicial de H₂O₂ = 20 mg L⁻¹).

5.3.3.1.3 Fotocatálise heterogênea do corante Direct Black 38

A irradiação UV de materiais semicondutores como o TiO₂ geram cargas (elétrons na banda de condução e vacâncias na banda de valência), que reagem com os adsorbatos disponíveis (OH⁻ H₂O) na superfície do cristal (Stepnowski e Zaleska, 2004). As vacâncias da banda de valência altamente oxidativas podem reagir diretamente com os compostos orgânicos, ou oxidar indiretamente pela formação de radicais de HO[•].

As reações envolvidas na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos são descritas nas Equações 5.3.4 a 5.3.9 (Herrmann et al., 1999).





onde A é a espécie aceptora de elétrons e D é a espécie doadora de elétrons.

A Figura 5.3.3 mostra a descolorização como uma função do tempo de residência no reator contínuo anular. Os dados experimentais foram bem ajustados para um modelo de pseudo-primeira ordem e a constante da velocidade é $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ recentemente reportado em um trabalho prévio (Moreira et al., 2005). A remoção de DQO, cor e amônia pelo tratamento TiO_2/UV após 3 horas de tratamento é mostrado na Figura 5.3.2.

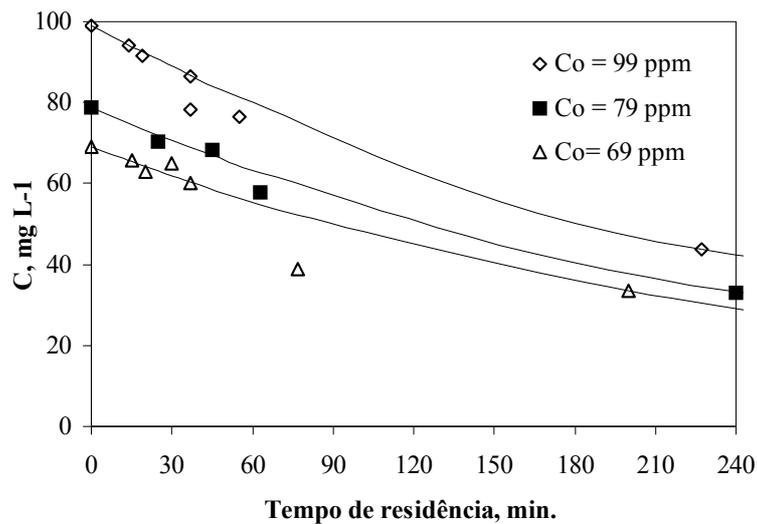


Figura 5.3.3 – Cinética de descolorização para diferentes concentrações iniciais de corante no reator contínuo (As linhas representam o modelo cinético de pseudo primeira ordem; pH 2,5, $T=25^\circ\text{C}$; $[TiO_2]=1 \text{ g L}^{-1}$).

A Figura 5.3.2 mostra que a remoção de DQO é muito mais alta com o tratamento fotocatalítico heterogêneo que o tratamento H_2O_2/UV , mas quase a mesma remoção de cor foi encontrada. O peróxido de hidrogênio para o sistema fotocatalítico heterogêneo foi adicionado com o objetivo de aumentar a oxidação, porque o peróxido age como um

acceptor de elétron e a fotólise do H_2O_2 pode produzir quantidades maiores de radicais de HO^\bullet (Eq. 5.3.10-5.3.12).



Como esperado, a adição de H_2O_2 aumentou a remoção de cor e a remoção de amônia no tratamento $TiO_2/H_2O_2/UV$ (Figura 5.3.2), mas a remoção de DQO diminuiu quando comparado ao tratamento TiO_2/UV , sugerindo uma possível competição entre H_2O_2 e o corante pré-adsorvido. O corante pré-adsorvido na superfície do catalisador pode ser imediatamente deslocado com a adição de 20 mg L^{-1} da solução de H_2O_2 , como também observado por outros autores (Cornish et al., 2000; Bandala et al., 2002). Então, quando o H_2O_2 é usado no tratamento de $TiO_2/H_2O_2/UV$, uma menor quantidade de corante será adsorvida na superfície do catalisador quando comparado com o tratamento TiO_2/UV . A reação homogênea no tratamento H_2O_2/UV produz uma alta descolorização mas a remoção de DQO é menor do que no tratamento $TiO_2/H_2O_2/UV$, indicando apenas oxidação parcial.

5.3.3.2 Degradação do efluente de curtume real

A eficiência do tratamento fotocatalítico depende de vários fatores, como tempo de residência, pH, concentração de peróxido de hidrogênio, dosagem de TiO_2 e intensidade UV. Também têm sido reportado que a iluminação do catalisador é um fator fundamental para alcançar uma alta eficiência fotônica (Serpone, 1997) e a alta transmitância do efluente permite uma alta eficiência de irradiação.

Diferentes diluições do efluente real de curtume foram tratadas usando TiO_2/UV no reator contínuo. A DQO, a DBO_5 e a remoção de amônia é mostrada na Tabela 5.3.3. Para altas diluições, a transmitância do efluente aumenta resultando em uma eficiência fotônica mais alta (Serpone, 1997) e numa remoção de DQO maior.

A formação de amônia durante o tratamento também foi observada e este aumento está relacionado com a degradação dos compostos orgânicos. A amônia pode ser formada da degradação de compostos aromáticos e alifáticos contendo nitrogênio, através da quebra oxidativa das ligações de C-N (Chu e Tsui, 2002).

Tabela 5.3.3 – Remoção de DQO, DBO₅, N-NH₄⁺ e mortalidade da *Artemia salina* antes e depois do tratamento TiO₂/UV no reator contínuo.*

DQO inicial, mg L ⁻¹	Remoção DQO, %	Remoção BOD ₅ , %	Remoção N-NH ₄ ⁺ , %	Mortalidade, %	
				Antes	Depois
200,9	65,7	0,0	-42,0	8,7	71
401,8	43,3	18,4	-38,0	----	17
602,6	19,1	25,8	-49,0	19,2	34
803,5	21,8	92,3	22,3	15,6	30

*Tempo de residência = 1 hora; pH = 2,5; dosagem de TiO₂ = 1 g L⁻¹

Após o tratamento TiO₂/UV, foi observado que a toxicidade do efluente tratado aumentou com o aumento da diluição, apesar da alta remoção de DQO. A redução na DQO mostra que os compostos oxidáveis foram oxidados, mas não eliminados. Esses produtos da oxidação química tornaram-se mais tóxicos que os compostos precursores. O comportamento oposto, da DQO e DBO está relacionado à formação de compostos tóxicos, oxidados parcialmente, principalmente usando altas diluições. Por exemplo, quando a DQO inicial foi 200,9 mg L⁻¹, depois do tratamento TiO₂/UV, a mortalidade da *Artemia salina* aumentou consideravelmente. Os compostos tóxicos formados durante as reações são também tóxicos para os microorganismos cuja atividade está relacionada à análise de DBO₅.

5.3.3.3 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio no tratamento H₂O₂/UV

O efeito da variação da dosagem inicial de H₂O₂ (0,3; 0,6; 0,9 e 1,8 g L⁻¹) a pH 2,5, intensidade de cor, DQO e aromaticidade foram examinados e os resultados são exibidos na Figura 5.3.4 a-c.

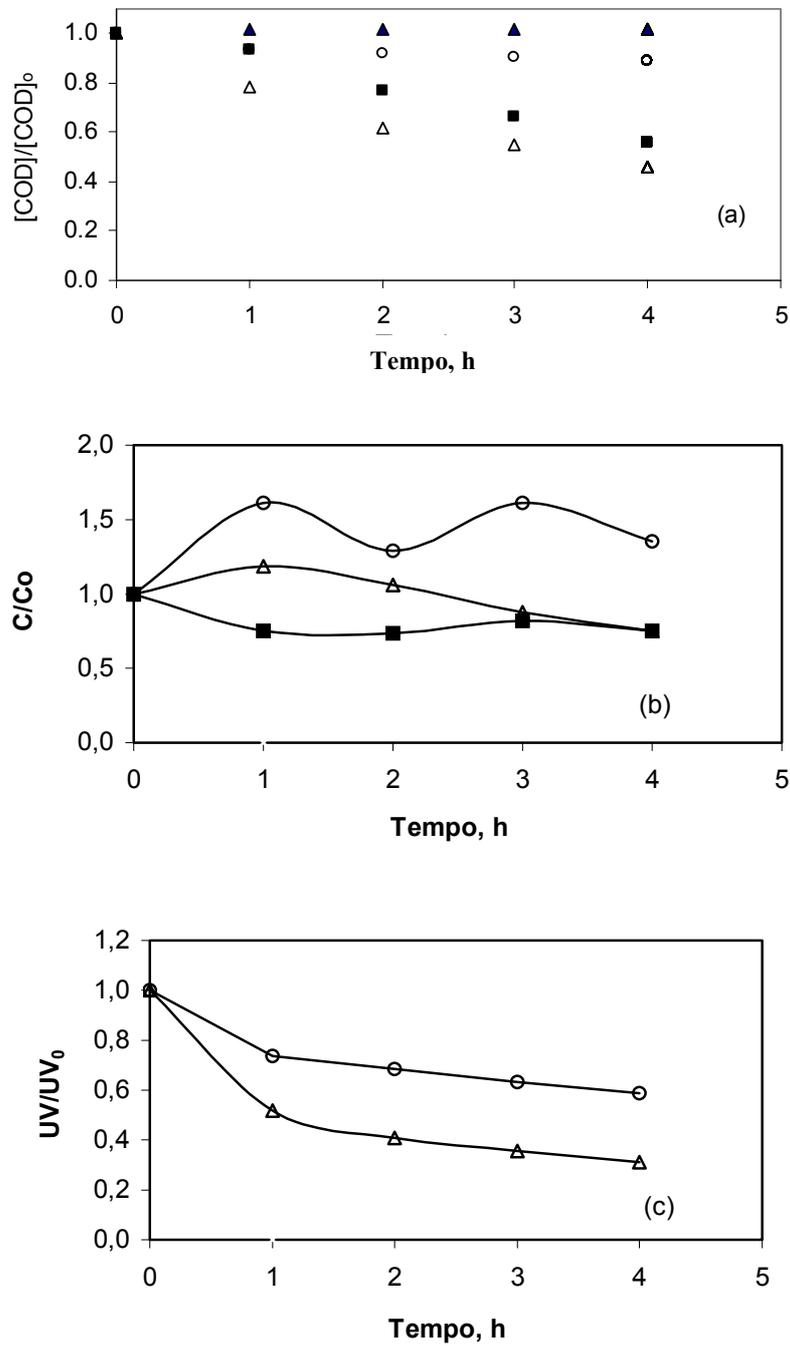


Figura 5.3.4 – Tempo em função da DQO(a), intensidade da cor (b), e aromaticidade (c), durante a oxidação do H₂O₂/UV do efluente real usando diferentes concentrações iniciais de H₂O₂ (▲ = 1,8 g L⁻¹, ■ = 0,9 g L⁻¹, △ = 0,6 g L⁻¹, ○ = 0,3 g L⁻¹) para pH 2,5.

Como observado na Figura 5.3.4c os compostos aromáticos são oxidados e o índice UV_{280} e DQO diminuem progressivamente durante a oxidação. Por outro lado, a intensidade de cor do efluente tratado aumenta.

A adição de H_2O_2 afeta significativamente as velocidades de oxidação do H_2O_2/UV . A Figura 5.3.5 mostra que a velocidade inicial de remoção de DQO aumenta com a concentração inicial de peróxido de hidrogênio até um certo limite, alcançando um máximo para a concentração inicial de H_2O_2 de $0,6 \text{ g L}^{-1}$. Aumentando a concentração de H_2O_2 acima de $0,6 \text{ g L}^{-1}$ observou-se uma inibição significativa do processo. Tendências semelhantes para o efeito da variação da concentração inicial de H_2O_2 foram observadas por Alaton e Balcioglu, (2001) e Dionysiou et al., (2004). Para altas concentrações de peróxido de hidrogênio, o próprio H_2O_2 atua como um efetivo sequestrador de HO^\bullet , indicando que a concentração ótima será específica para cada poluente. Esta observação está de acordo com a seguinte equação empírica (Eq. 5.3.13)(Dionysiou et al., 2004).



Embora o radical HO_2^\bullet promova reações em cadeia e seja um efetivo oxidante, seu potencial de oxidação é muito mais baixo que do HO^\bullet . Desta maneira, H_2O_2 em excesso pode diminuir a eficiência de tratamento e assim deve ser otimizada para cada tipo de efluente.

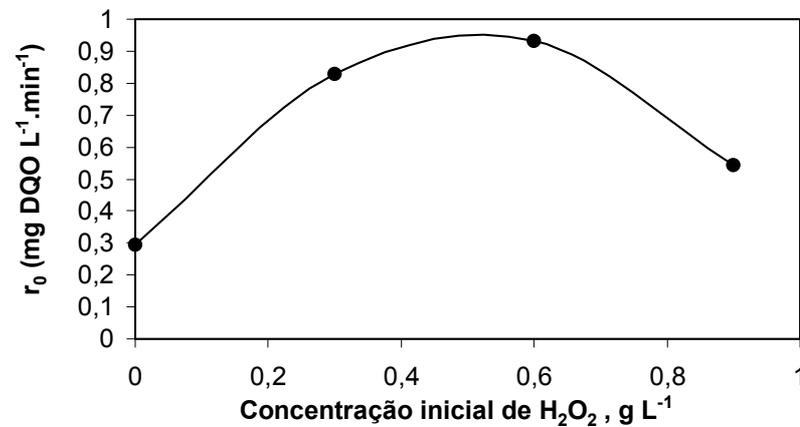


Figura 5.3.5– Efeito da concentração de peróxido na velocidade oxidação inicial de DQO durante o tratamento H₂O₂/UV do efluente de curtume real a pH 2,5.

5.3.4 Conclusões

O Direct Black 38, um corante azo extensivamente usado na indústria de curtume pode ser eficientemente descolorido através do tratamento UV, mas a oxidação pode ser encontrada nos tratamentos: H₂O₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV ou TiO₂/UV. A remoção de DQO aumentou na ordem dos tratamentos UV < H₂O₂/UV < TiO₂/H₂O₂/UV < TiO₂/UV e a alta remoção de cor foi encontrada para todos os tratamentos. O tratamento do efluente real de curtume através do tratamento H₂O₂/UV mostrou que há uma concentração ótima de H₂O₂ e a concentração excessiva de H₂O₂ foi prejudicial porque atuou como um sequestrador de radical hidroxil. A toxicidade do bio-ensaio com *Artemia salina* realizado em paralelo mostrou um aumento na toxicidade após os tratamentos de POA do efluente de curtume.

5.3.5 Referências bibliográficas

ALATON, I.D.; BALCIOGLU, I.A.; (2001). Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed

- Reactive Black 5, *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, v.141, p. 247-254.
- AWWA, Standard methods for the examination of water and wastewater , 19th ed. Publication office American public health association, Washington, AWWA, WEF, 1995.
- BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, M.T.; ARANCIBIA-BULNES, A.; JIMENEZ, A.; ESTRADA, C.A.; (2002). Solar photocatalytic degradation of Aldrin, *Catalysis Today*, v. 76, p. 189-199.
- BELTRÁN, F.J.; GONZÁLEZ, M.; GONZÁLEZ, J.F.; (1997) Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide, *Water Research*, v. 31, p. 2405-2414.
- CESCONETTO NETO, G.; SAUER, T.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2004). Evaluation of relative photonic efficiency in heterogeneous photocatalytic reactors. *Journal Air & Waster Management Association*, v. 54, p. 77-82.
- CHEN, D.; RAY, A.K.; (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Research*, v. 32, p. 3223-3234.
- CHU, W.; TSUI, S.M.; (2002). Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktailil photolysis system, *Water Research*, v. 36, p. 3350-3358.
- CHUN, H.D.; PARK, J.K.; (1994). Photocatalytic Oxidation of Chlorinated organic-compounds over TiO₂ Membrane coated on glass tube, *Hazardous Wastes Hazardous Materials*, v. 11, p. 501 – 510.
- CORNISH, B.J.P.A.; LAWTON, L.A.; ROBERTSON, P.K.J.; (2000). Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 25, p. 59-67.
- DILLERT, R.; FORNEFETT, I.; SIEBERS, U.; BAHNEMANN, D.; (1996). Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide, *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, v. 94, p. 231- 236.
- DIONYSIOU, D.D; SUIDAN, M.T.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J.M.; (2004). Effect of hydrogen peroxide on the destruiction of organic contaminants-synergism and

- inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 50, p. 259-269.
- HERRMANN, J.M.; (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129.
- KANG, Y.W.; CHO, M.J.; HWANG, K.Y.; (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, *Water Research*, v. 33, p. 1247-1251.
- KOLTHOFF, M.I., (1920) *Chemistry Weekblad*, 17:197.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M.; (1993). Photochemical processes for water treatment, *Chemical Review*, v. 93, p. 671-698.
- MALETZKY, P.; BAUER, R.; (1998). The Photo-Fenton method – degradation of nitrogen containing organic compounds, *Chemosphere*, v. 37, p. 899-909.
- MAZZARINO, I.; PICCININI, P.; SPINELLI, L.; (1999). Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors, *Catalysis Today*, v. 48, p. 315-321.
- METCALF, J.F.; LINDAY, J.; BEATTIE, K.A.; BIRMINGHAM, S.; SAKER, M.L.; TÖRÖKNÉ, A.K.; CODD, G.A.; (2002). Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins, *Toxicon*, v. 40, p. 1115- 1121.
- MOREIRA, R.F.P.M.; SAUER, T.P; CASARIL, L.; HUMERES, E.; (2004). Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV. *Journal Applied Electrochemistry*, v.35, p.821-829.
- POULIOS, I.; MICROPOULOU, E.; PANOU, R.; KOSTOPOULOU, E.; (2003). Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 41, p. 345-355.
- RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D.; (1994). Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand, *Environmental Science Technology*, v. 28, p. 394-400.

- SAUER, T.; CESCNETO, G.N.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2002). Kinetics of photocatalytic of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, v. 149, p. 147-154.
- SCHRANK, S.G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRÖDER, H.F.R.; (2004). Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions, *Chemosphere*, v. 56, p. 411-423.
- SERPONE, N.; (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 104, p. 1-12.
- SILVA, C.A.; MADEIRA, L.M.; BOAVENTURA, R.A; COSTA, C.A.; (2004). Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater, *Chemosphere*, p. 55, p. 19-26.
- STEPNOWSKI, P.; ZALESKA, A.; (2004). Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids, *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.17, p. 45-90.

Agradecimentos

CNPq /FINEP/ CTHidro – Suporte financeiro deste trabalho.

Este trabalho foi publicado na revista *Journal of Hazardous Materials* (article in press) e apresentado parcialmente no 7º Congresso Mundial de Engenharia Química e 5º Congresso Europeu de Engenharia Química realizado em Glasgow – Escócia – de 10 a 14 de julho de 2005.

5.4 Oxidação avançada do efluente de curtume em reator descontínuo

Resumo

A indústria de couro tem sido relacionada como uma das atividades industriais que mais tem contribuído com a poluição do meio ambiente. A oxidação química usada como alternativa no tratamento de efluentes líquidos, tem como objetivo a mineralização dos contaminantes, sem a produção de outros tipos de resíduos. A decomposição de corantes comerciais e a degradação de matéria orgânica de efluentes industriais têm sido tratados utilizando reações catalíticas homogêneas e heterogêneas em conjunto com H_2O_2 e luz UV. O uso de H_2O_2 como agente oxidante propicia a geração de espécies altamente oxidativas, radicais hidroxil. A oxidação através da fotocatalise heterogênea $H_2O_2/TiO_2/UV$ tem sido aplicada no tratamento de efluentes de curtume, utilizando o catalisador TiO_2 em suspensão. A aplicação deste processo em larga escala requer a separação e reciclagem do catalisador após a etapa de oxidação. O uso de catalisadores suportados ou imobilizados em matrizes sólidas poderia transpor esta operação de separação, mas alguns autores têm relatado a diminuição da eficiência na degradação de compostos orgânicos, pois a atividade fotocatalítica não depende apenas da área superficial do catalisador, como também da disponibilidade dos sítios ativos e sua adequada irradiação. O objetivo desse trabalho foi avaliar o uso dos catalisadores comerciais TiO_2 em suspensão e imobilizado em malha de fibra de vidro na oxidação fotocatalítica heterogênea de efluente de curtume, utilizando H_2O_2 em concentrações iniciais na faixa de 300 a 1800 mg/L. A cinética da degradação foi determinada em reator descontínuo anular, com irradiação UV, avaliando-se a eficiência do tratamento em relação à remoção de cor, DQO, DBO_5 , aromaticidade e amônia, além de ensaios de toxicidade com *Artemia salina*. Os resultados mostraram que o aumento da concentração inicial de H_2O_2 provoca aumento da velocidade da reação, até a concentração de 600 mg/L com o uso do catalisador em suspensão mas a concentração residual de peróxido é ainda elevada após 4 horas de reação. Observou-se que a remoção da cor e a aromaticidade foram significativas à medida que a concentração inicial de H_2O_2 aumentou,

alcançando 88% de remoção de cor, com o uso do catalisador em suspensão. A concentração de amônia no efluente aumentou após o tratamento, devido à destruição de compostos orgânicos nitrogenados e este resultado pode estar relacionado ao aumento da toxicidade do efluente tratado. A biodegradabilidade do efluente após 4 horas de tratamento com catalisador em suspensão aumentou, enquanto que o uso do catalisador suportado em malha de vidro foi observada a diminuição da biodegradabilidade. Sob idênticas condições experimentais, o uso do catalisador em suspensão mostrou-se mais eficiente do que o catalisador imobilizado, requerendo menor consumo de H_2O_2 e conseqüentemente resultando em menor concentração de peróxido residual após 4 horas de tratamento.

Palavras-chave: oxidação, reator descontínuo, efluente de curtume, H_2O_2 .

5.4.1 Introdução

A degradação dos recursos ambientais observada nas últimas décadas está relacionada muitas vezes à incapacidade dos processos empregados no tratamento dos efluentes industriais. A indústria de couro tem sido relacionada como uma das atividades industriais que mais tem contribuído com a poluição do meio ambiente, principalmente de corpos hídricos (Romão et al., 2003).

Em 2004, o Brasil aumentou a exportação de couro em 20% (Revista Courobusiness 2005) gerando um aumento na produção de couro e em conseqüência disso um aumento na quantidade de efluente gerado. A quantidade de água utilizada no processamento de couro é de 30 a 35 litros por quilograma de pele processada. O efluente da indústria de couro é caracterizado pela alta carga de matéria orgânica e inorgânica, originada das peles e dos produtos químicos adicionados durante o processamento de couro. Durante esse processo, vários produtos químicos são adicionados ao couro como, sais de cromo, sais de amônio, manganês, ferro, alumínio, sulfetos, cloretos, entre outros (Sreeram e Ramasami, 2003).

Considerando a grande quantidade de produtos aplicados no processamento do couro e a baixa biodegradabilidade desses produtos, o tratamento desses efluentes

industriais representa um grande problema ambiental e tecnológico. O efluente gerado é resistente ao tratamento convencional, em função disso, novas técnicas de tratamento vêm sendo estudadas (Schrank et al., 2004).

A oxidação química tem como objetivo, a mineralização dos contaminantes, transformando-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, ou pelo menos, transformá-los em produtos menos nocivos ao meio ambiente. Os processos que utilizam técnicas de oxidação são chamados de processos de oxidação avançada (POA) e embora façam uso de diferentes sistemas de reação, todos possuem a mesma característica química: a produção de radicais HO[•] (Andreozzi et al., 1999).

Tem sido demonstrado que é possível decompor eficientemente corantes comerciais (Fernandez et al., 2004) e diversos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais através de reações catalíticas homogêneas e heterogêneas em combinação com H₂O₂ e/ou luz UV. A oxidação fotocatalítica tem sido aplicada no tratamento de efluentes de curtume e o processo H₂O₂/TiO₂/UV-Vis tem apresentado bons resultados (Sauer et al., 2005).

A adição de um oxidante, como o H₂O₂, no processo fotocatalítico pode promover a degradação da matéria orgânica quando adicionado em dosagens adequadas, pois tem como objetivo promover a geração de radicais hidroxil. Tem sido reportado que H₂O₂ é um bom acceptor de elétrons, tendo maior atividade e eficiência que o oxigênio com relação aos elétrons da banda de condução no TiO₂ (Fernandez et al; 2004; Sauer et al.; 2005).



A forma de utilização do catalisador (em suspensão ou imobilizado) é outro fator de suma importância que deve ser considerado, pois esta modifica a eficiência do processo. O uso de catalisadores imobilizados em geral impõe restrições difusionais à velocidade da reação e não permite a adequada irradiação de toda superfície do catalisador (Carp et al., 2004; Dijkstra et al., 2001; Lee et al 2004).

O sistema com o catalisador em suspensão tem a vantagem de apresentar uma maior área superficial com relação ao sistema imobilizado, mas a recuperação do catalisador se

faz necessária através da filtração ou sedimentação, o que torna inviável o processo comercial do sistema.

O objetivo desse trabalho é comparar a eficiência da degradação fotocatalítica do efluente de curtume em diferentes pH's e concentrações iniciais de H_2O_2 , num reator descontínuo com TiO_2 em suspensão e imobilizado em malha de fibra de vidro.

5.4.2 Seção Experimental

O efluente utilizado neste trabalho é proveniente de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de couro localizada no estado de Santa Catarina, Brasil. O efluente foi coletado após o tratamento físico-químico por coagulação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ seguido por decantação. As características físico-químicas do efluente usado neste trabalho são apresentadas na Tabela 5.4.1.

Tabela 5.4.1 - Caracterização do efluente.

Análise	
DQO	887 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$
DBO ₅	292 mg L^{-1}
Amônia	27,6 mg L^{-1}
Nitrato	7,4 mg L^{-1}
Alumínio	0,12 mg L^{-1}
Cr VI	0,10 mg L^{-1}
Fe ²⁺	0,98 mg L^{-1}
Sulfato	23,0 mg L^{-1}
Zinco	0,35 mg L^{-1}

O peróxido de hidrogênio (50%) foi fornecido pela Degussa (Brasil) e os demais reagentes químicos (Vetec, Brasil) eram de pureza analítica.

5.4.2.1 Catalisadores

Foram utilizados catalisadores de TiO₂ na forma de pó e imobilizado em malha de fibra de vidro. O catalisador em pó, TiO₂ - P25, foi fornecido pela Degussa (Brasil), com tamanho médio de partículas de 30 nm, área superficial de 50 m² g⁻¹ e fases cristalinas anatase (70%) e rutilo (30%). O catalisador imobilizado em malha de fibra de vidro foi fornecido pela empresa Matrix Photocatalytic Inc® (Canadá), é constituído de TiO₂ 100% anatase e foi envolvido homogeneamente em torno da lâmpada UV.

5.4.2.2 Sistema reacional

O sistema reacional era constituído de um reator anular com 2 litros de capacidade, irradiado por uma lâmpada de alta pressão de 80 watts de potência com uma intensidade de 1,64 x 10⁻⁴ Einstein min⁻¹. A lâmpada UV era envolvida por um tubo de quartzo no centro do reator para assegurar um campo de radiação homogêneo dentro do reator. Para evitar o aquecimento da solução, água foi circulada por uma camisa de resfriamento ao redor do reator (Sauer et al., 2002; Cesconetto Neto et al., 2004).

Um experimento típico consistia da adição de 2 L de efluente ao reator e da quantidade de catalisador desejada. Paralelamente, a lâmpada UV era ligada para pré-aquecimento.

Após 4 horas de agitação da suspensão (efluente e catalisador), a lâmpada UV pré-aquecida era inserida no reator e em intervalos regulares de tempo, alíquotas do líquido eram retiradas, centrifugadas e filtradas para análises posteriores.

5.4.2.3 Métodos analíticos

Todas as análises de caracterização dos efluentes líquidos foram executadas aplicando métodos padrões (AWWA, 1995). A concentração remanescente de H₂O₂ na solução foi determinada pelo método iodométrico (Kolthoff, 1920).

A DQO foi medida conforme o método de refluxo fechado (AWWA, 1995). A correção da interferência, devido à presença de peróxido de hidrogênio foi realizada de acordo com o proposto por Kang et al. (1999). Os valores de absorvância foram registrados pelo espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-1650C.

A absorvância no comprimento de onda 280 nm, UV_{280} , foi tomada como uma medida da concentração de compostos aromáticos (Ravikumar e Gurol, 1994).

5.4.2.4 Toxicidade

Os cistos de *Artemia salina* foram incubados em solução salina artificial iluminada com uma lâmpada de tungstênio sob aeração a 25°C para a eclosão. Após 24 horas, os cistos foram transferidos para uma nova solução salina artificial e incubados por período de 24 h sob luz artificial com aeração. Em seguida, foram colocadas alíquotas de 0,5 mL de efluente tratado em uma placa multipoços, 5 mL de solução salina além da adição de 7 a 10 náuplios de *Artemia salina* em cada cubeta. As mortes dos náuplios foram registradas após 24 horas da aplicação da dose de efluente (Metcalf et al., 2002).

5.4.3 Resultados e discussão

5.4.3.1 Cinética de degradação

5.4.3.1.1 Remoção de DQO para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio em pH ácido

A cinética de degradação do efluente de curtume foi acompanhada durante um período total de 4 horas, utilizando-se o catalisador em suspensão e imobilizado (Figura 5.4.1).

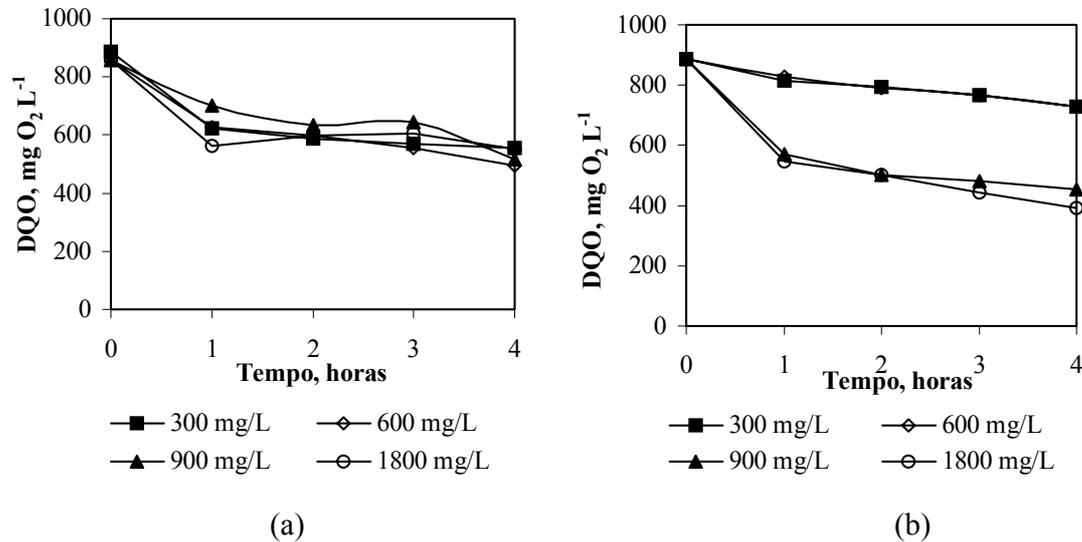


Figura 5.4.1 – Cinética de remoção de DQO utilizando diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e pH inicial 2,5: (a) catalisador em suspensão [TiO₂] = 1 g L⁻¹ (b) catalisador imobilizado.

No sistema com o catalisador em suspensão a velocidade de remoção de DQO foi aproximadamente independente da concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Entretanto, o uso do catalisador imobilizado apresentou diferentes velocidades de remoção para as concentrações mais baixas de H₂O₂.

Além disso, o maior percentual de remoção aconteceu na primeira hora de reação para ambos os sistemas, permanecendo praticamente inalterada após este período. Isso pode ser explicado pelo fato de que o oxidante é adicionado no início da reação e como o peróxido de hidrogênio é muito reativo, o processo de quebra da molécula (Eq.5.4.2) é rápido. Com isso a maior velocidade de remoção de DQO acontece devido à ação dos radicais hidroxil que agem mais efetivamente na primeira hora do processo (Beltrán et al, 1997), porém continuam agindo até o final da reação e para as maiores concentrações de peróxido. Isso pode ser comprovado na Figura 5.4.1, para a concentração de 1800 mg L⁻¹ no sistema com o catalisador em malha que atingiu um maior percentual de remoção.



Embora tenha apresentado uma maior remoção de DQO, o sistema imobilizado apresentou maior porcentagem de peróxido residual, uma média de 20% a mais, para todas as concentrações iniciais de peróxido (Figura 5.4.2 ou Tabela 5.4.2). O efeito de uma dosagem ótima de oxidante foi avaliada em um trabalho prévio (Sauer et al., 2005) onde o excesso de peróxido de hidrogênio pode atuar como um efetivo inibidor para o efluente em questão. Porém, é importante ressaltar a pequena porcentagem de remoção de DQO, de 35% e 39% no processo utilizando o catalisador em suspensão e suportado em malha de vidro, respectivamente. Porém, o efluente foi efetivamente degradado diminuindo assim a quantidade de poluentes na disposição final do efluente gerado. Essa destruição dos contaminantes é a maior vantagem da fotocatalise heterogênea, pois assim não existe uma fase remanescente do poluente após o tratamento, o que não acontece em outros processos onde ocorre a transferência de fase do poluente (Dijkstra et al., 2001).

Tabela 5.4.2 - Porcentagem de peróxido residual após a reação durante 4 horas em função da concentração inicial de H₂O₂.

[H ₂ O ₂], mg L ⁻¹	% H ₂ O ₂ residual	
	Catalisador em suspensão	Catalisador em malha
300	0	21,69
600	17,64	45,76
900	30,65	56,65
1800	47,34	61,58

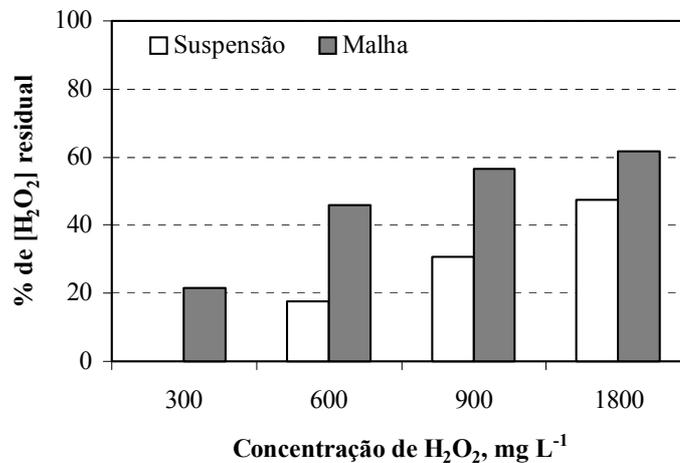


Figura 5.4.2 – Porcentagem de peróxido residual após a reação durante 4 horas em função da concentração inicial de H₂O₂.

5.4.3.1.2 Cinética de remoção de cor e compostos aromáticos

A Figura 5.4.3 mostra que a remoção da cor aumentou à medida que a concentração de peróxido de hidrogênio aumentou de 300 até 1800 mg/L. Durante o processo de oxidação utilizando os diferentes catalisadores, observou-se um aumento seguido de uma diminuição da cor, sugerindo a possível formação de intermediários. A maior remoção de cor aconteceu usando 900 mg/L de peróxido de hidrogênio para o processo suportado enquanto para o sistema em suspensão a concentração de H₂O₂ que removeu mais cor foi 1800 mg/L. Comparando os dois processos, o catalisador em suspensão apresentou uma remoção de cor de 88%, enquanto para o catalisador suportado em malha de vidro a remoção foi de 74,68%.

A absorvância no comprimento de onda de 280 nm compreende à absorção típica do conteúdo aromático (Arslan et al., 2000). Em função disso as mudanças na absorção UV₂₈₀ do efluente foram observadas durante o período de tratamento para verificar a formação e desaparecimento dos produtos aromáticos da oxidação avançada. Em ambos os catalisadores testados o comportamento da absorvância foi praticamente o mesmo (Figura 5.4.4).

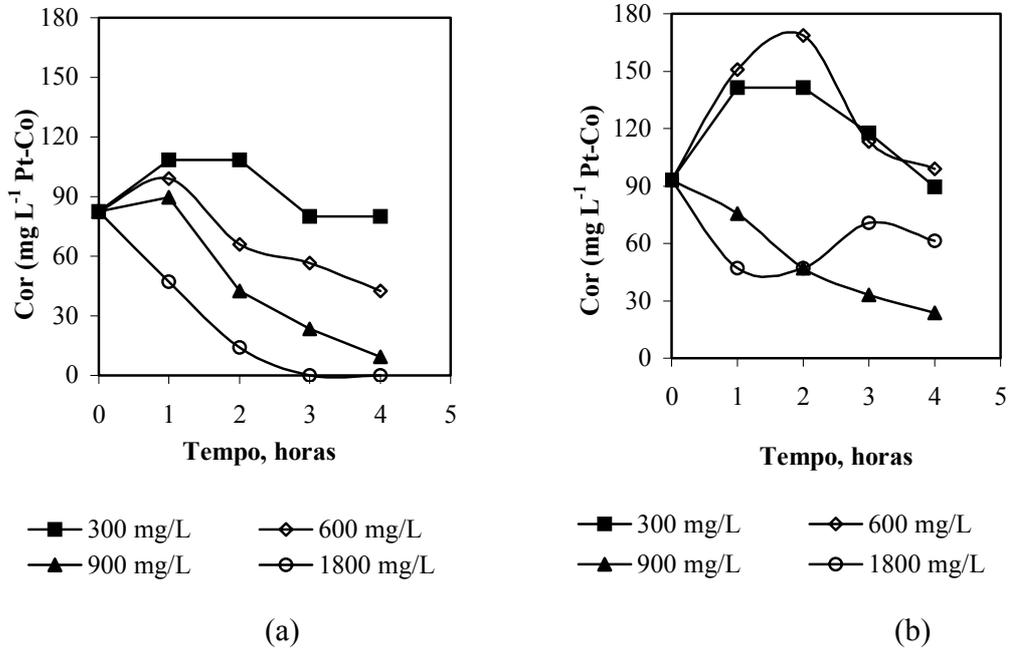


Figura 5.4.3 – Remoção da cor em função do tempo para o catalisador em suspensão (a) e suportado em malha de vidro (b)

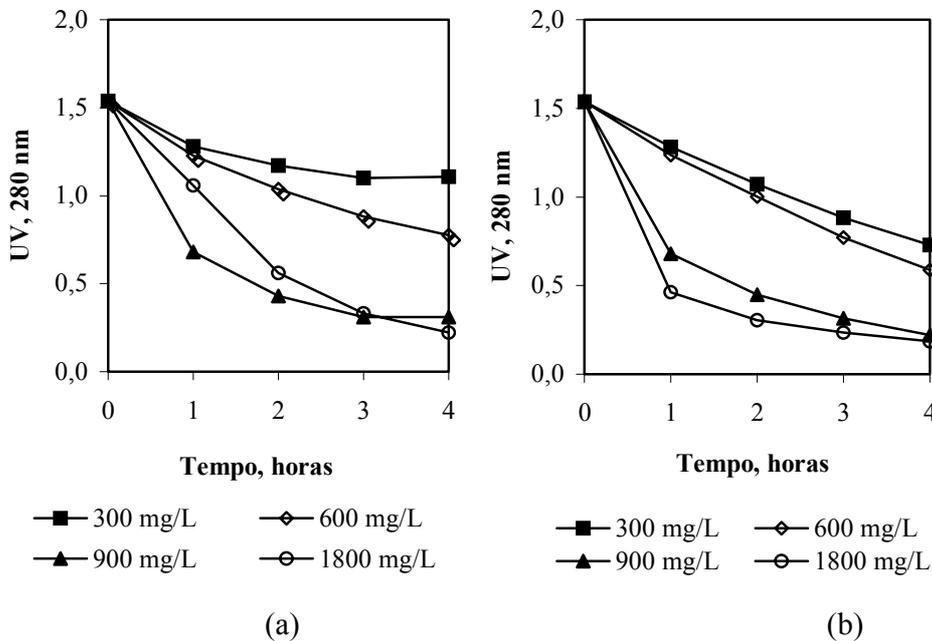


Figura 5.4.4 – Cinética de remoção de compostos aromáticos: (a) utilizando catalisador em suspensão; (b) utilizando catalisador suportado em malha de vidro.

Como é evidente, nas Figuras 5.4.3 e 5.4.4, as mudanças observadas na remoção da cor e na aromaticidade no decorrer das reações foram significantes à medida que a dosagem de H_2O_2 foi aumentada.

5.4.3.1.3 Efeito do peróxido de hidrogênio na concentração de amônia e nitrato

A presença de amônia nos efluentes de curtumes é devido ao uso de sais de amônio utilizados no processamento do couro (Hung et al., 2003; Sauer, 2002). Na oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos contendo nitrogênio, pode haver a formação de amônia, bem como sua oxidação (Konstantinou e Albanis, 2004).

A degradação fotocatalítica do efluente de curtume resultou, para os dois tipos de catalisadores testados, na formação de amônia, com exceção da concentração de 900 mg/L na reação com catalisador em malha que apresentou uma redução na concentração de amônia de 20%, como mostra a Figura 5.4.5. O aumento na concentração de amônia está relacionado com a degradação dos compostos orgânicos, uma vez que nitrogênio em compostos orgânicos pode ser transformado fotocataliticamente em NH_3 (NH_4^+ em meio ácido) e/ou nitrito e íons nitrato. Quantidades diferentes de íons nitrito, nitrato e amônio podem se unir de diferentes maneiras a compostos orgânicos contendo nitrogênio. Os íons amônio são relativamente estáveis e a proporção depende principalmente do grau de oxidação inicial do nitrogênio e do tempo de irradiação. (Calza et al., 2004; Konstantinou e Albanis, 2003).

A Figura 5.4.6 apresenta o comportamento da concentração de nitrato presente no efluente após o processo de tratamento. É possível observar na Figura 5.4.6a, que para o catalisador em suspensão a concentração de nitrato presente no meio aumentou para dosagens de H_2O_2 acima de 600 mg/L. Por outro lado, no catalisador suportado em malha de vidro, após a reação a concentração de nitrato diminuiu para as concentrações de 900 e 1800 mg/L. Os grupos contendo nitrogênio são convertidos predominantemente a íons NO_3^- . O nitrogênio em anéis aromáticos heterocíclicos também podem ser transformados em espécies NH_4^+ e NO_3^- embora átomos de nitrogênio secundário, terciário e quaternário são fotoconvertidos predominantemente em íons NH_4^+ (Calza et al., 2004).

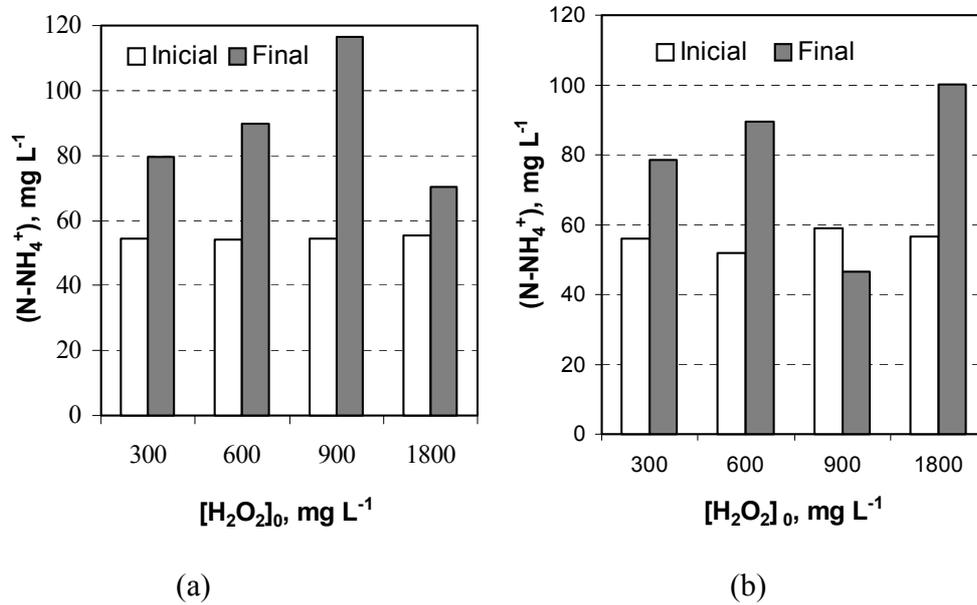


Figura 5.4.5 – Concentração de amônia no efluente tratado durante 4 horas com diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio em pH 2,5: (a) catalisador em suspensão; (b) catalisador suportado em malha de vidro.

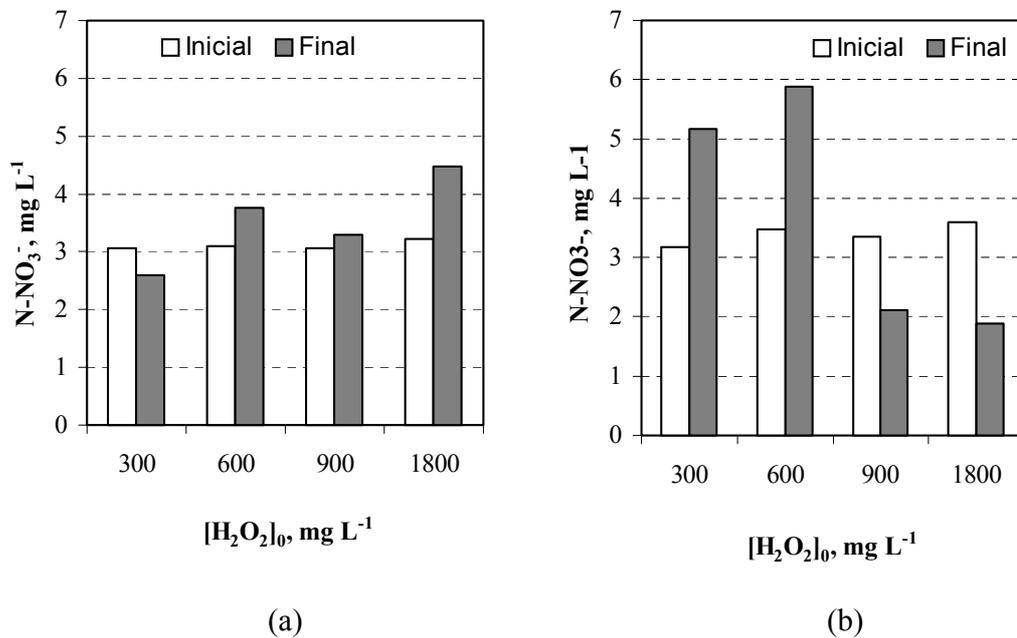


Figura 5.4.6 – Concentração de nitrato em função da concentração de peróxido de hidrogênio em pH 2,5 para o catalisador em suspensão (a) e suportado em malha de vidro (b).

5.4.3.1.4 DBO₅

O monitoramento do processo em termos da biodegradabilidade foi realizado através do acompanhamento da relação DQO e DBO₅. A Figura 5.4.7 apresenta a biodegradabilidade do efluente para os dois processos testados e pode-se observar que para o catalisador em suspensão a biodegradabilidade aumentou após a reação, enquanto para o catalisador suportado em malha de vidro a biodegradabilidade diminuiu. A baixa biodegradabilidade pode estar relacionada aos muitos compostos utilizados no processamento de couro como bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, cromos, fungicidas e solventes que podem atuar como inibidores na ação efetiva do radical HO[•] resultando assim na inibição da mineralização do efluente (Arslan et al., 2000).

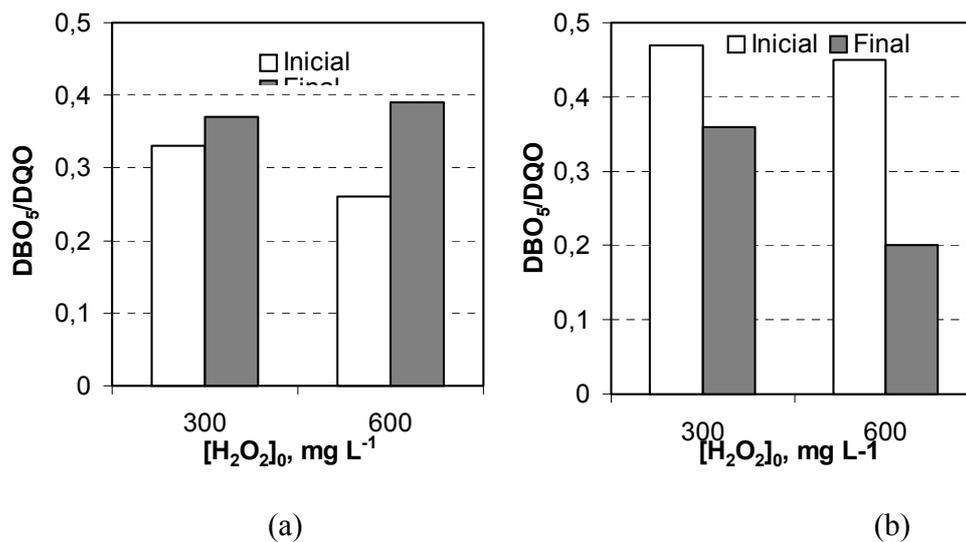


Figura 5.4.7 – Efeito da biodegradabilidade em função da concentração de peróxido de hidrogênio para o catalisador em suspensão (a) e suportado em malha de vidro (b).

5.4.3.1.6 Toxicidade

A Figura 5.4.8 mostra a toxicidade dos efluentes tratados com os diferentes catalisadores (em suspensão (Fig.5.4.8a) e imobilizado (Fig 5.4.8b)). Como pode ser observado, a toxicidade do efluente tratado com diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio após 4 horas de reação é maior do que a do efluente não tratado.

Esse resultado pode ser devido à presença de elevada concentração de peróxido de hidrogênio residual (Tabela 5.4.1) e/ou formação de produtos tóxicos, como a amônia (Figura 5.4.5). Segundo Twiner et al. (2001), a concentração de H_2O_2 que causa 50% de mortalidade (LC50) a *Artemia salina* é de 884 mg L^{-1} .

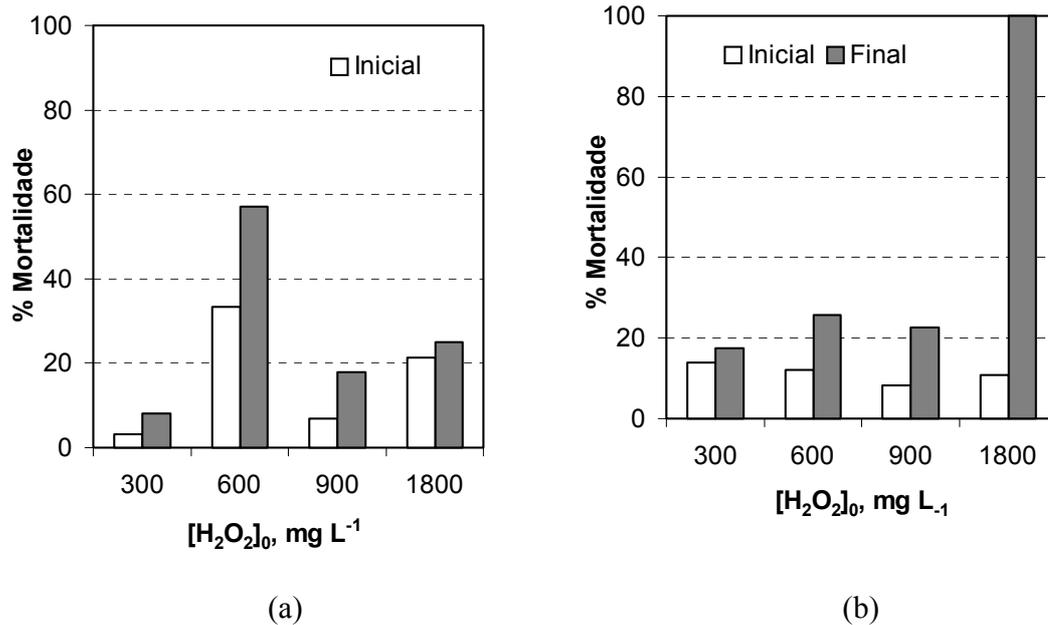


Figura 5.4.8 – Toxicidade em função da concentração de peróxido de hidrogênio para o processo com o catalisador em suspensão (a) e suportado em malha de vidro (b).

5.4.3.2 Efeito do pH no catalisador em suspensão

O efeito de pH na eficiência do processo de fotodegradação tem várias interpretações devido às diversas funções que ele desempenha. Primeiro está relacionado ao estado de ionização da superfície de acordo com as seguintes reações:



Assim, o pH pode então influenciar na quantidade de matéria orgânica adsorvível na superfície do TiO_2 , uma etapa importante no mecanismo da oxidação fotocatalítica (Moreira et al., 2005).

Tem sido reportado na literatura que propriedades ácido-base da superfície óxida metálica podem ter consideráveis implicações sobre a atividade catalítica. Konstantinou e Abanis (2004) apresentam que o ponto de carga zero (pcz) do TiO_2 (Degussa P25) é para pH 6,8. Então a superfície do TiO_2 é carregada positivamente em meio ácido ($\text{pH} < 6,8$) e carregado negativamente sob condições alcalinas ($\text{pH} > 6,8$).

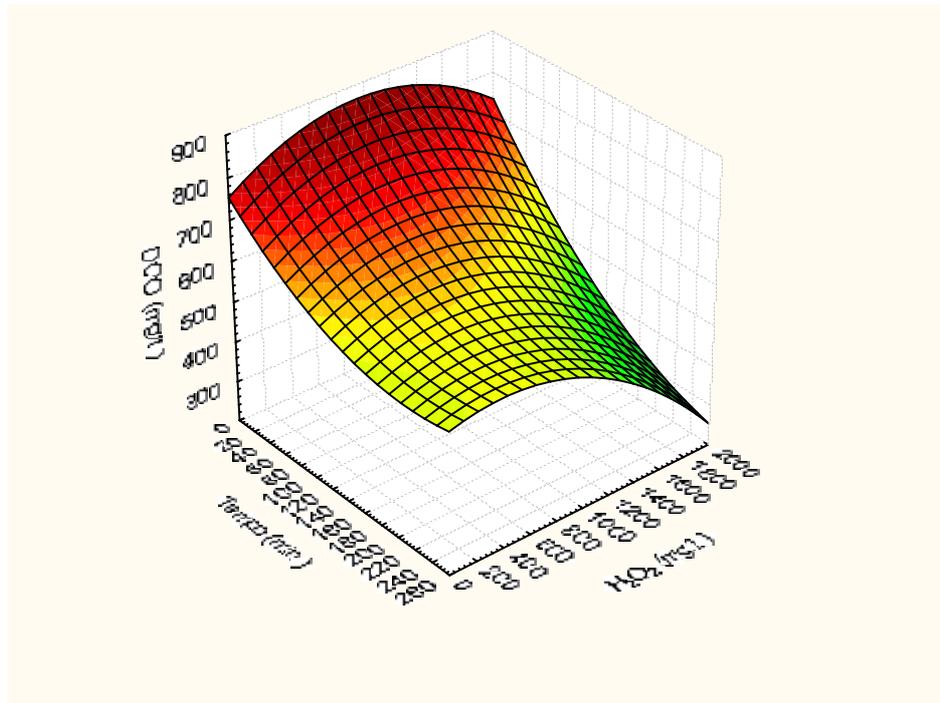
O efeito do pH também pode estar relacionado à formação dos radicais hidroxil, uma vez que estes podem também ser formados pela reação entre íons hidróxidos e vacâncias positivas. As vacâncias positivas são consideradas as principais espécies de oxidação para baixos pHs enquanto os radicais hidroxil são considerados como espécies predominantes para pHs básicos e neutros (Konstantinou e Albanis 2004).

Para explorar o efeito do pH e a concentração inicial de H_2O_2 na eficiência do tratamento com o catalisador em suspensão, a oxidação fotocatalítica foi realizada por 4 horas com dois pHs, um pH ácido ajustado (pH 2,5), e um pH básico (pH 10), pH natural do efluente. A concentração de H_2O_2 utilizada foi na faixa de 300 a 1800 mg L^{-1} que era adicionado no início da reação.

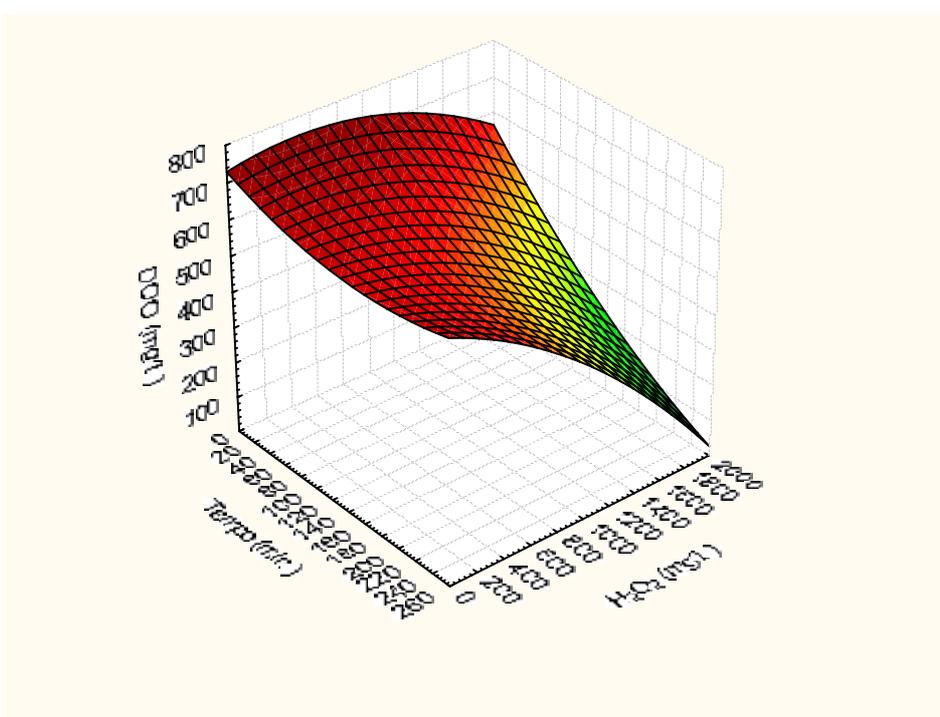
5.4.3.2.1 Efeito do pH na remoção de DQO utilizando catalisador em suspensão

A remoção de DQO foi avaliada no decorrer das reações fotocatalíticas e observou-se que praticamente não houve alteração cinética na DQO para as concentrações de H_2O_2 menores que 900 mg L^{-1} no pH básico. Embora ocorra uma maior remoção de DQO para a concentração de 1800 mg L^{-1} é nessa concentração que ocorre o maior percentual de peróxido residual (60%). A concentração de H_2O_2 residual foi medida em todas as reações e observou-se que nem todo peróxido de hidrogênio adicionado reagiu, indicando que existe um limite na reação de oxidação.

Em ambos os pHs testados, independente da concentração de H_2O_2 usada, um maior percentual de remoção de DQO ocorreu na primeira hora de reação.



(a)



(b)

Figura 5.4.9 – Remoção da DQO em função do tempo para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).

5.4.3.2.2 Efeito do pH na concentração de amônia e nitrato

Durante os experimentos observou-se que em pH alcalino a concentração de amônia diminuiu em todas as concentrações, com exceção da concentração de 1800 mgL⁻¹ (Figura 5.4.10b). O aumento da concentração da amônia está relacionada com a maior degradação dos poluentes. Em pH ácido a solubilidade aumenta. Quando o nitrogênio orgânico se degrada a tendência é a formação de amônia. Esperava-se que a concentração de amônia aumentasse, como aconteceu para as reações em pH ácido, porém em pH alcalino a amônia é menos solúvel e o nitrogênio pode estar sendo evaporado. Além disso, a amônia apresenta-se na forma ionizada que reage com OH⁻ e tende a formar a amônia na forma livre:

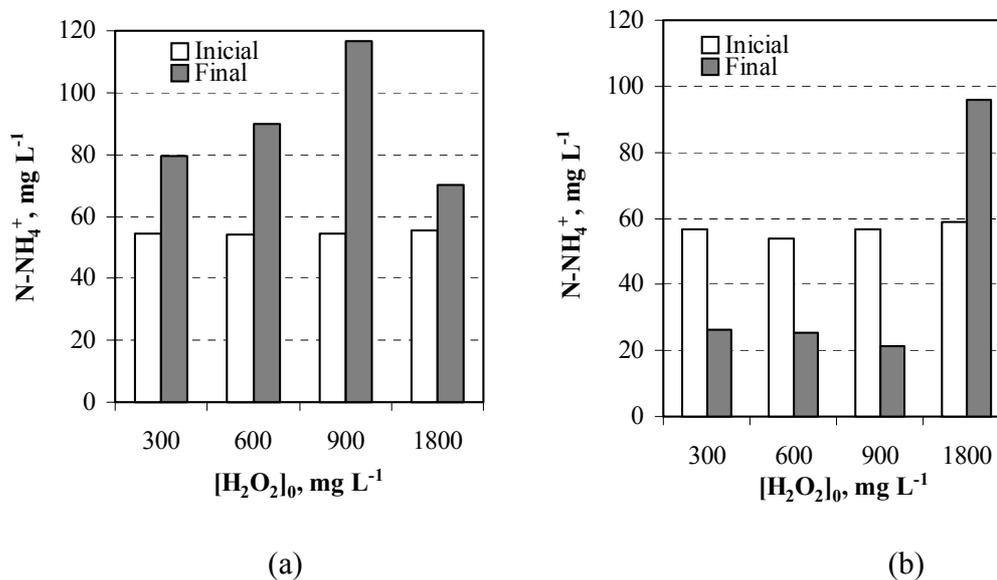


Figura 5.4.10 – Concentração de amônia em função da concentração de H₂O₂ para pH 2,5 (a) e pH 10 (b), após 4 horas de reação.

Segundo Evgenidou et al. (2005) os íons nitrato podem ser formados a partir da oxidação dos íons NH_4^+ . Contudo, os íons NH_4^+ e NO_3^- são produzidos concomitantemente em diferentes quantidades durante a foto-oxidação de surfactantes. Essa afirmação implica em dizer que a formação dos íons NH_4^+ e NO_3^- podem seguir por diferentes caminhos. Com o oxigênio em excesso, as reduções fotocatalíticas são menos frequentes que as oxidações porque o poder de redução dos elétrons foto-gerados é menor que o poder de oxidação das fotovacâncias. Além disso, muitos substratos que são passíveis de redução não competem cineticamente com o oxigênio na captura dos elétrons da banda de condução, logo uma redução do átomo de nitrogênio no substrato é pouco provável.

A Figura 5.4.11 apresenta o comportamento da concentração de nitrato para as concentrações de H_2O_2 testados nos dois pHs.

Para o pH alcalino houve um aumento da concentração de nitrato para as concentrações de 600 e 900 mg/L e uma diminuição para as condições extremas de concentrações usadas, 300 e 1800 mg/L. É possível que o nitrogênio medido não venha da oxidação da amônia porque nesse caso a concentração de nitrato deveria ser maior.

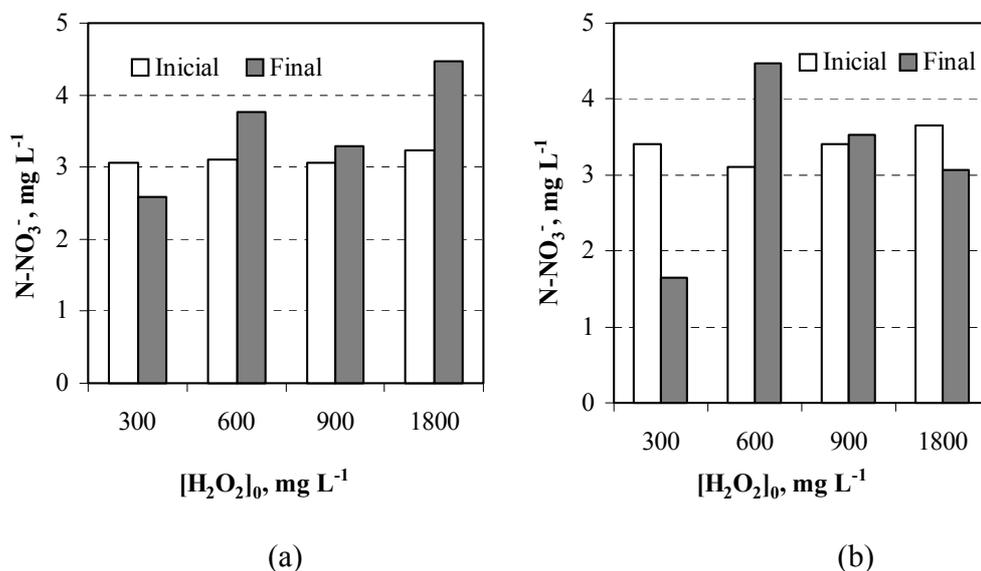


Figura 5.4.11 – Concentração de nitrato em função da concentração de H_2O_2 para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).

Comparando-se as concentrações dos íons de nitrato e amônio (Figuras 5.4.10 e 5.4.11), observa-se que a quantidade de íons amônio produzidos foi maior do que a quantidade de íons nitrato. Vohra e Tanaka (2002) reportaram que obtiveram uma maior formação de NH_4^+ comparado com NO_3^- na degradação fotocatalítica do isômero 4-nitrotolueno com TiO_2 em suspensão. Nesse caso é provável que NH_4^+ seja formado a partir das espécies aromáticas e alifáticas contendo nitrogênio. Os possíveis passos de formação do NH_4^+ podem incluir a formação de amins alifáticas ou aromáticas, seguida pela cisão da ligação C-N (de reações intermediárias), resultando na formação de NH_4^+ , indicando que a redução do grupo nitro e/ou intermediários é favorecida. Resultados semelhantes também foram observados por Nohara et al. (1997) na foto-oxidação de imidazol, onde houve uma maior produção de íons NH_4^+ e da mesma forma que nos resultados aqui apresentados a concentração de íons NO_3^- formados no pH básico não foi muito diferente que para o pH ácido (Figura 5.4.11).

5.4.3.2.3 Efeito do pH na remoção de cor e compostos aromáticos utilizando catalisador em suspensão

A análise da cor (Figura 5.4.12) e de compostos aromáticos (Figura 5.4.13) também foi realizada e constatou-se que em pH alcalino a remoção de cor obteve um melhor resultado.

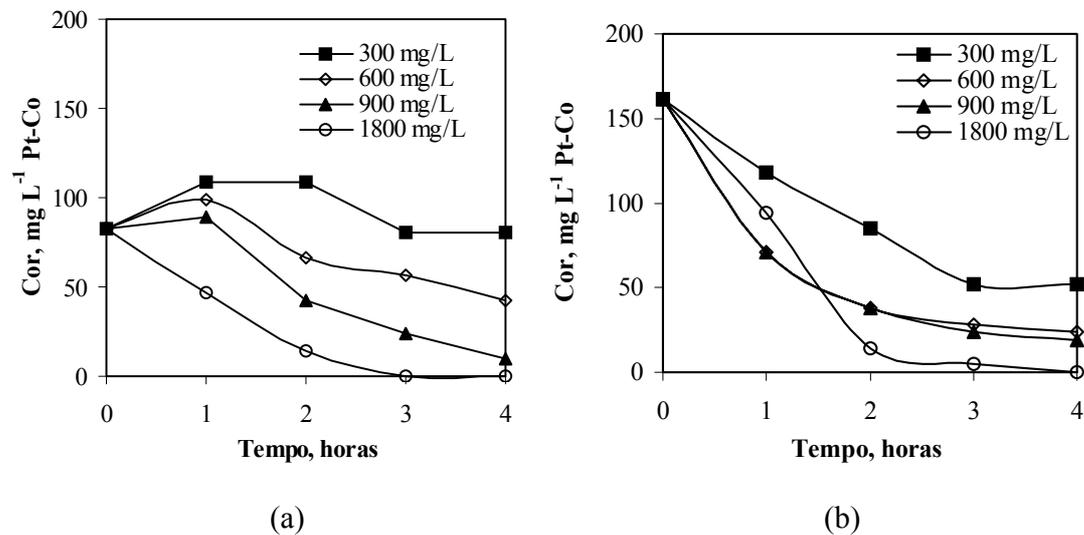


Figura 5.4.12 – Cinética de descolorização fotocatalítica do efluente de curtume utilizando TiO_2 em suspensão e diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (a) pH= 2,5; (b) pH=10.

A Figura 5.4.13 apresenta a remoção cinética de destruição de compostos aromáticos para os valores de pH testados em função do tempo de tratamento fotocatalítico para as concentrações de H_2O_2 . É possível observar que os valores de UV_{280} decrescem para os dois valores de pH. Em pH alcalino a diminuição da absorbância segue a mesma tendência, o mesmo não ocorre com o pH ácido para a maior concentração de H_2O_2 onde o comportamento difere um pouco, porém a tendência encontrada é a mesma.

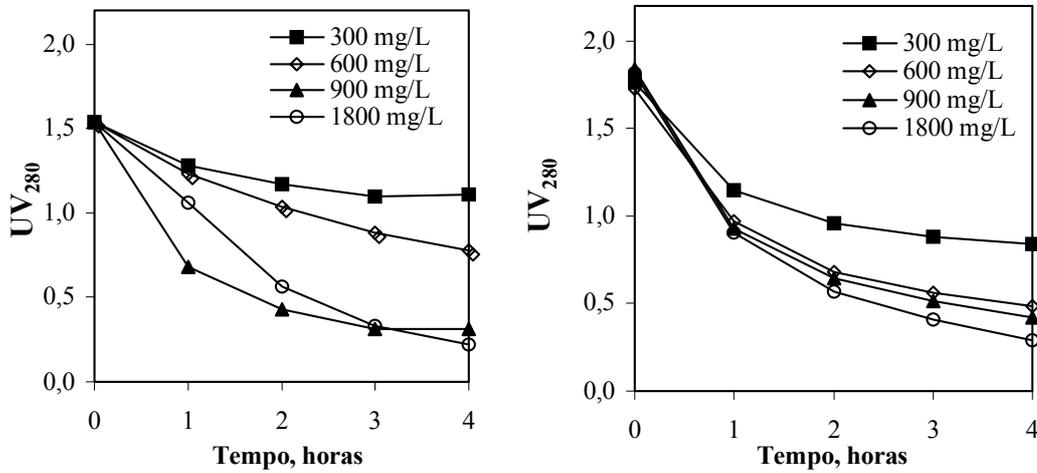


Figura 5.4.13 – Comportamento da aromaticidade para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).

5.4.3.2.4 DBO₅

Como pode ser observado na Figura 5.4.14, o processo fotocatalítico aumentou a biodegradabilidade do efluente. Em pH alcalino esse aumento foi mais evidente, onde os compostos não biodegradáveis devem ter sido oxidados preferencialmente.

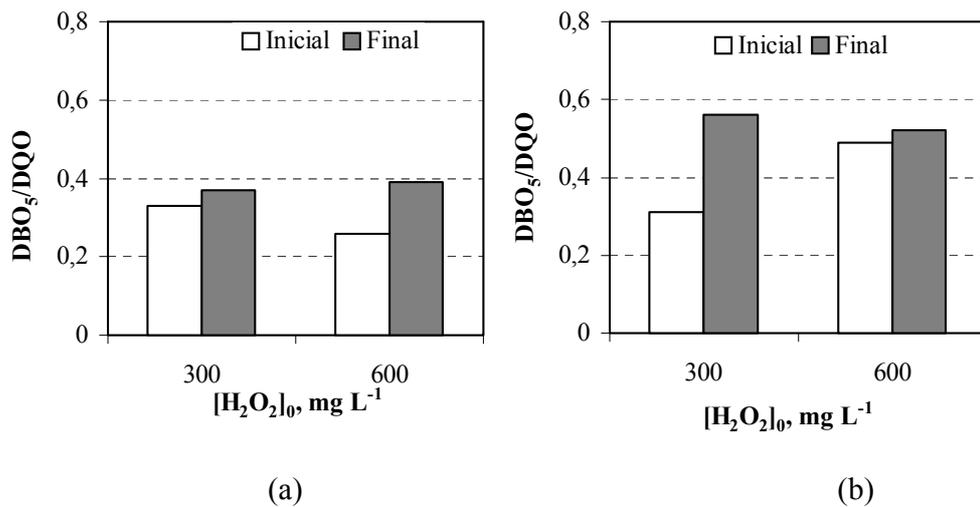


Figura 5.4.14 - Efeito da concentração de H₂O₂ na biodegradabilidade para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).

5.4.3.2.5 Toxicidade

O efeito do pH na toxicidade do efluente foi avaliado a diferentes pH's e é mostrado na Figura 5.4.15, onde se observa que a toxicidade aumenta após o tratamento em pH 2,5 e 10, sendo maior no tratamento alcalino. Um fator que pode levar a um aumento da toxicidade é a formação de intermediários mais tóxicos na oxidação das moléculas poluentes presentes no meio.

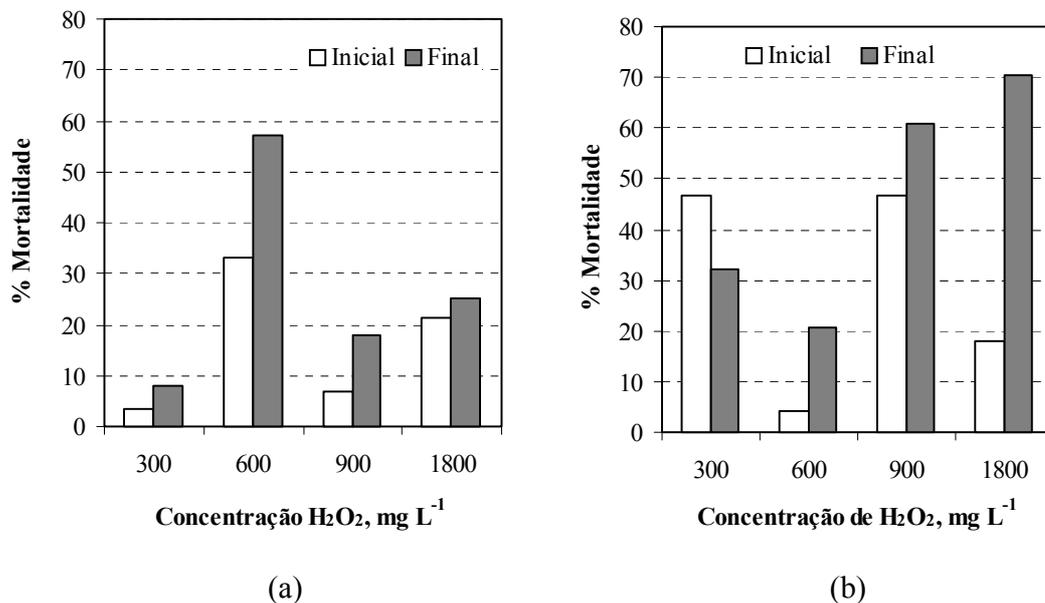


Figura 5.4.15 – Efeito da concentração de H₂O₂ sobre a toxicidade para pH 2,5 (a) e pH 10 (b).

5.4.4 Conclusões

O uso de catalisadores comerciais de TiO₂ em suspensão e imobilizados apresentaram bons resultados na oxidação fotocatalítica heterogênea do efluente de curtume testado. Os resultados mostraram um aumento na velocidade de reação para o sistema com o catalisador em suspensão com a adição de H₂O₂ até 600 mg/L, porém a concentração residual de H₂O₂ após 4 horas de reação permaneceu elevada. A remoção de cor para o efluente tratado com catalisador em suspensão chegou a 88%. Houve um aumento na concentração de amônia após o tratamento fotocatalítico o que provocou um aumento na toxicidade do efluente tratado. A biodegradabilidade aumentou para o efluente tratado com

o catalisador em suspensão enquanto para o efluente tratado com catalisador imobilizado a biodegradabilidade diminuiu. Sob idênticas condições experimentais, o uso do catalisador em suspensão mostrou-se mais eficiente do que o catalisador imobilizado, requerendo menor consumo de H₂O₂ e conseqüentemente resultando em menor concentração de peróxido residual após 4 horas de tratamento.

5.4.5 Referência Bibliográficas

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; (1999). Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59.
- AWWA, Standard methods for the examination of water and wastewater , 19th ed. Publication office American public health association, Washington, AWWA, WEF, 1995.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W.; (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-PHOTOCATALYSTS. *APPLIED CATALYSIS*, V. 26, P. 193-206.
- BELTRÁN, F.J.; GONZÁLEZ, M.; GONZÁLEZ, J.F.; (1997) Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide, *Water Research*, v. 31, p. 2405-2414.
- CALZA, P.; MEDANA, C.; PAZZI, M.; BAIOCCHI, C.; PELIZZETTI, E.; (2004). Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 53, p. 63-69.
- CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A.; (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p.33-177.
- CESCONETTO NETO, G.; SAUER, T.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2004). Evaluation of relative photonic efficiency in heterogeneous photocatalytic reactors. *Journal Air & Waster Management Association*, v. 54, p. 77-82.

- DIJKSTRA, M.F.J.; MICHORIUS, A.; BUWALDA, H.; PANNEMAN, H.J.; (2001). Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, v. 66, p. 487-494.
- EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I.; (2005). Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (article in press).
- FERNÁNDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; LIZAMA, C.; MANSILLA, H.D.; (2004). Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂ Effect of the pH and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48, p. 205-211.
- HUNG, C.M.; LOU, J.C.; LIN, C-H.; (2003). Removal of ammonia solutions used in catalytic wet oxidation processes. *Chemosphere*, v. 52, p.989-995.
- KANG, Y.W.; CHO, M.J.; HWANG, K.Y.; (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, *Water Research*, v. 33, p. 1247-1251.
- KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A.; (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, p.1-14.
- KOLTHOFF, M.I. *Chemistry Weekblad*, 17:197, 1920.
- LEE, J.M.; KIM, M-S.; KIM, B-W.; (2004). Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Research*, v. 38, p. 3605-3613.
- METCALF, J.S.; LINDSAY, J.; BEATTIE, B.A.; BIRMINGHAM, S.; SAKER, M.L.; TÖRÖKNÉ, A.K; CODD, G.A.; (2002). Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins. *Toxicon*, v. 40, p.1115-1120.
- MOREIRA, R.F.P.M; SAUER, T.P.; CASARIL, L.; HUMERES, E.; (2005). Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV. *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 35, P. 821-829.
- NOHARA, K.; HIDAKA, H.; PELLIZETTI, E.; SERPONE, N.; (1997). Processes of formation of NH₄⁺ and NO₃⁻ ions during the photocatalyzed oxidation of N-containing

- compounds at the titania/water interface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 102, p. 265-272.
- RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D.; (1994). Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand, *Environmental Science Technology*, v. 28, p. 394-400.
- REVISTA COUROBUSINESS 2005, www.revistacourobusiness.com.br, acessada em outubro de 2005.
- ROMÃO, C.C.; SALVADOR, L.; LOPES, T.A.; BARROS, R.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R.; (2003). Tratamento de efluentes da indústria de curtume. III Fórum de Estudos Contábeis – Rio Claro – SP.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTAN, J.R.; CATER, S.R.; (1997). Ferrioxalate-Mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, v. 31, p. 787-798.
- SAUER, T. (2002). Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação DE MESTRADO, UFSC.
- SAUER, T.; CESCINETTO NETO, G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2002). Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 149, p. 147-154.
- SCHRANK, S.G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRÖDER, H. F.; (2004). Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. *Chemosphere*, 56, p. 411-423.
- SREERAM, K.J.; RAMASAMI, T.; Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 38, p. 185-212.
- TWINER, M.J.; DIXON, S.J.; TRICK, C.G., (2001) Toxic effects of *Heterosigma akashiwo* do not appear to be mediated by hydrogen peroxide, *Limnology and Oceanography*, v. 46, p. 1400-1405.

VIONE, D.; MAURINO, V.; MINERO, C.; VICENTI, M.; PELIZZETTI, E.; (2001).
Chemosphere, v. 44, p. 237-248.

Este trabalho foi apresentado no III EPOA – III Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados realizado em Campinas SP de 3 a 5 de outubro de 2005.

5.5 Efeito da dosagem de H₂O₂ nas reações fotocatalíticas de efluente de curtume com catalisador em suspensão e suportado em malha de vidro no reator contínuo

Resumo

A indústria de couro tem hoje uma importância relevante na economia brasileira, contudo é apontada como uma das principais fontes de poluição em termos de parâmetros convencionais e tóxicos que incluem sulfato, cromo, óleos e graxas, DBO, DQO e amônia. Na busca de melhorar e auxiliar os processos convencionais de tratamento na eliminação de compostos tóxicos e/ou perigosos, a fotocatalise heterogênea é uma das novas tecnologias. A fotoativação do catalisador gera radicais HO[•] e lacunas, além de outras espécies oxidantes no meio (HO₂[•]/O₂^{•-}, O₂, H₂O₂) que podem participar do processo de degradação, levando à mineralização de compostos orgânicos. O efeito do peróxido de hidrogênio na degradação fotocatalítica de efluente real de curtume, proveniente de uma indústria do estado de Santa Catarina, foi investigado num reator fotocatalítico contínuo com capacidade de 3 litros, utilizando TiO₂ na forma imobilizada em fibra de vidro e em suspensão. Os experimentos foram realizados em pH 2,5, com a concentração de peróxido de hidrogênio na faixa de 0-3000 mg L⁻¹. A adição de peróxido de hidrogênio resultou eficiência de tratamento para o catalisador em malha na concentração de 750 mg L⁻¹ e 1800 mg L⁻¹ para o catalisador em suspensão, promovendo uma remoção de DQO de 54,19% e 24,33% , respectivamente. A combinação TiO₂/H₂O₂/UV foi efetiva na descolorização para ambos os processos testados, obtendo 65,4% de remoção na cor para o catalisador imobilizado em fibra de vidro e 50,68% para o catalisador em suspensão. A degradação dos compostos aromáticos foi confirmada pela diminuição do índice UV₂₈₀ chegando a uma remoção de 92% utilizando o catalisador TiO₂ suportado em malha. Efluentes de curtumes apresentam em sua composição uma variedade de compostos moleculares contendo nitrogênio e os possíveis subprodutos formados durante o processo fotocatalítico desse efluente são NO₂⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺. Após as reações fotocatalíticas, a formação de amônia foi maior com o uso do catalisador imobilizado, enquanto a concentração de nitrato aumentou

para os dois catalisadores testados. O teste de toxicidade utilizando cistos de *Artemia salina* foi utilizado para avaliar o grau de toxicidade do efluente e foi possível observar um aumento na mortalidade associado a uma diminuição da biodegradabilidade do efluente.

5.5.1 Introdução

A indústria de couro tem hoje uma importância relevante na economia do Brasil, que vem aumentando sua representatividade na produção mundial. Contudo, a indústria é apontada como uma das principais fontes de poluição em termos de parâmetros convencionais e tóxicos que incluem sulfato, cromo, óleos e graxas, DBO, DQO e amônia (Meriç et al, 2005).

Na busca de processos alternativos aos convencionais de tratamento na eliminação de compostos tóxicos e/ou perigosos, surgem os processos de oxidação avançada, que envolvem a geração de radicais hidroxil altamente reativos e não seletivos que são de grande interesse para a destruição de poluentes orgânicos nos efluentes industriais de difícil tratabilidade (Gallard e Laat, 2000). Esta completa destruição dos contaminantes é a maior vantagem da fotocatalise heterogênea quando comparada com outros métodos de tratamento onde apenas ocorre a transferência do poluente de uma fase para outra.

O dióxido de titânio é muito bem conhecido e usado por suas vantagens como catalisador, sendo uma das principais a ausência de toxicidade. Além disso, o TiO_2 -P25 é extensivamente usado como um padrão na fotocatalise, porém o uso em suspensões aquosas limita suas aplicações práticas, uma vez que a separação das finas partículas do TiO_2 no final do tratamento é um problema resultando na dificuldade de separação do fotocatalisador. Na tentativa de eliminar esse problema são utilizados os catalisadores imobilizados, porém frequentemente, a fixação de TiO_2 em suportes sólidos reduz a eficiência do processo por vários motivos, como por exemplo, a redução da atividade superficial (Dijkstra et al., 2001; Rachel et al., 2002).

A adição de um agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio, promove um aumento na concentração de radicais hidroxil que podem ser gerados através de diferentes combinações. Um dos caminhos para o aumento da geração de radicais hidroxil é a fotólise direta do peróxido de hidrogênio. A primeira lei fotoquímica estabelece que o peróxido de hidrogênio absorve os fótons da radiação incidente e que a energia de radiação deve ser suficiente para promover a quebra da molécula (Dionysiou et al., 2004). Dependendo da dosagem de peróxido o efeito na degradação de compostos orgânicos pode ser benéfico ou inibitório.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do peróxido de hidrogênio na eficiência da degradação fotocatalítica do efluente de curtume, comparando a utilização de um catalisador em suspensão e um catalisador imobilizado em fibra de vidro num reator contínuo.

5.5.2 Seção Experimental

5.5.2.1 Efluente

O efluente utilizado neste trabalho é proveniente de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de couro localizada no estado de Santa Catarina, Brasil. O efluente foi coletado após o tratamento físico-químico por coagulação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ seguido por decantação. Os efluentes foram coletados em diferentes períodos do ano caracterizados como efluentes I, II e III com diferentes características físico-químicas que são apresentadas na Tabela 5.5.1.

O peróxido de hidrogênio (50%) fornecido pela Degussa (Brasil) e os demais reagentes químicos (Vetec, Brasil) eram de pureza analítica.

Tabela 5.5.1 – Caracterização dos efluentes

Análise	Efluente I	Efluente II	Efluente III
DQO	886,6 mg O ₂ L ⁻¹	386 mg O ₂ L ⁻¹	894 mg O ₂ L ⁻¹
DBO ₅	381,47 mg O ₂ L ⁻¹	171,95 mg O ₂ L ⁻¹	472,45 mg O ₂ L ⁻¹
Amônia (N-NH ₄)	97,44 mg L ⁻¹	141,23 mg L ⁻¹	325,59 mg L ⁻¹
Nitrato (N-NO ₃)	3,35 mg L ⁻¹	2,32 mg L ⁻¹	0,24 mg L ⁻¹
Alumínio	0,12 mg L ⁻¹	0	0,038 mg L ⁻¹
Cr VI	0,10 mg L ⁻¹	0	0,07 mg L ⁻¹
Fe ²⁺	0,98 mg L ⁻¹	0,1 mg L ⁻¹	0
Sulfato	23,0 mg L ⁻¹	2100 mg L ⁻¹	1175 mg L ⁻¹
Zinco	0,35 mg L ⁻¹	0,01 mg L ⁻¹	0,26 mg L ⁻¹

5.5.2.2 Catalisadores

Foram utilizados catalisadores de TiO₂ na forma de pó e imobilizado em malha de fibra de vidro. O catalisador em pó, TiO₂-P25, foi fornecido pela Degussa (Brasil), com tamanho médio de partículas de 30 nm, área superficial de 50 m² g⁻¹ e fases cristalinas anatase (70%) e rutilo (30%).

O catalisador imobilizado em malha de fibra de vidro foi fornecido pela empresa Matrix Photocatalytic Inc® (Canadá), é constituído de TiO₂ 100% anatase.

5.5.2.3 Sistema reacional

O sistema reacional era constituído de um reator contínuo (Trojan UV MaxTM Modelo XX – Tech Filter) com 3 litros de capacidade. O reator é constituído de aço inoxidável com diâmetro interno de 10 cm e comprimento de 62 cm e irradiado com uma lâmpada de 15 watts de potência protegida por tubo de quartzo. A lâmpada possui um espectro de comprimento de onda de 300-410 nm com um máximo de 355 nm. Um esquema do sistema utilizado é apresentado na Figura 5.5.1.

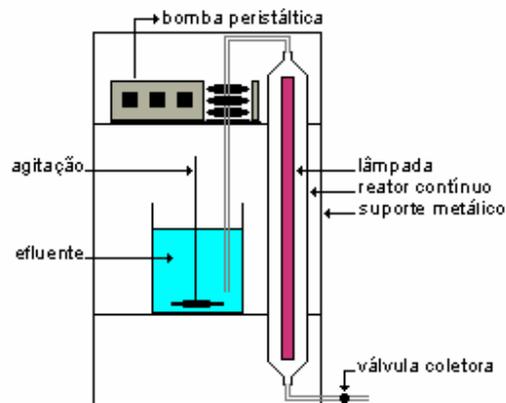


Figura 5.5.1 – Esquema do reator fotocatalítico contínuo.

Para as reações com o catalisador em suspensão, o reservatório com o efluente e o catalisador eram mantidos sob agitação por 4 horas. Após esse período, iniciava-se a alimentação do reator através de uma bomba peristáltica. Com a lâmpada pré-aquecida, iniciava-se a reação com um tempo de residência desejado, em seguida alíquotas do líquido eram retiradas através da válvula coletora na saída do reator, eram então centrifugadas e filtradas para análises posteriores.

As reações com o catalisador imobilizado em fibra de vidro eram realizadas de maneira semelhante, porém sem o processo de pré-adsorção uma vez que a malha contendo o catalisador era enrolada homogeneamente em torno da lâmpada UV com uma massa inicial de 3,6617g.

5.5.2.4 Métodos Analíticos

Todas as análises de caracterização dos efluentes líquidos foram executadas aplicando métodos padrões (AWWA, 1995). A concentração remanescente de H_2O_2 na solução foi determinada pelo método iodométrico (Kolthoff, 1920).

A DQO foi medida conforme o método de refluxo fechado (AWWA, 1995). A correção da interferência devido à presença de peróxido de hidrogênio foi realizada de acordo com o proposto por Kang et al. (1999). Os valores de absorvância registrados pelo espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-1650C.

A absorvância no comprimento de onda de 280 nm, UV_{280} , foi tomada como uma medida da concentração de compostos aromáticos (Ravikumar e Gurol, 1994).

5.5.2.5 Toxicidade

Os cistos de *Artemia salina* foram incubados em solução salina artificial iluminada com uma lâmpada de tungstênio sob aeração a 25°C para a eclosão. Após 24 horas, os cistos foram transferidos para uma nova solução salina artificial e incubados por período de 24 h sob luz artificial com aeração. Em seguida, foram colocadas alíquotas de 0,5 mL de efluente tratado em uma placa multipoços, 5 mL de solução salina além da adição de 7 a 10 náuplios de *Artemia salina* em cada cubeta. As mortes dos náuplios foram registradas após 24 horas da aplicação da dose de efluente (Metcalf et al., 2002).

5.5.3 Resultados e discussão

Para avaliar o efeito do peróxido de hidrogênio na degradação fotocatalítica do efluente de curtume foram empregados diferentes concentrações de oxidante na faixa de 0 a 3000 mg L⁻¹.

5.5.3.1 Efeito da dosagem de H₂O₂ na remoção de DQO

A adição de H₂O₂ no sistema fotocatalítico heterogêneo promove um aumento na oxidação porque atua como um aceptor de elétrons além da fotólise direta do H₂O₂ (Eq. 5.5.1) que promove o aumento da quantidade de radicais hidroxil (Beltran et al., 1997):



O aumento da porcentagem de remoção de DQO para maiores dosagens de H_2O_2 é conseqüência do aumento dos radicais hidroxil. Quando a concentração de H_2O_2 é baixa, a velocidade de degradação é limitada pela formação de HO^\bullet uma vez que este se decompõe mais rápido do que se forma e possivelmente os compostos quimicamente oxidáveis não consomem H_2O_2 e sim radicais HO^\bullet . Beltrán et al. (1997) sugeriram que quando ocorre a diminuição da concentração de radicais HO^\bullet , ou seja, quando a decomposição de HO^\bullet é mais rápida do que a formação, a velocidade de oxidação é inibida indicando o consumo de H_2O_2 .

O número de Cruncher (H_2O_2 , 2005) representa a relação estequiométrica de $[H_2O_2]:DQO$ necessária para a oxidação dos compostos quimicamente oxidáveis. Neste trabalho as quantidades utilizadas para os catalisadores em malha-efluente I e em suspensão-efluente III foram todos até no máximo valor dessa relação (2). Os valores que extrapolaram essa relação $[H_2O_2]_{inicial}/DQO_{inicial}$ foram testados para o catalisador em malha-efluente II.

A Figura 5.5.2 mostra que a porcentagem de remoção de DQO aumenta com a relação $[H_2O_2]:DQO$, de forma aproximadamente independente do tipo de catalisador e da DQO inicial do efluente, e alcança cerca de 90% de remoção de DQO para o número de Cruncher aproximadamente igual a 6.0. Concomitantemente, o consumo de H_2O_2 , mostrado na Figura 5.5.3, quanto maior a relação inicial $[H_2O_2]:DQO$.

O H_2O_2 tem papel duplo no processo de degradação fotocatalítica. Pode-se admitir que o elétron foto-gerado da banda de condução promove a separação das cargas:



e também formando radicais HO^\bullet via molécula superóxido:



além disso, uma possível reação de H_2O_2 com os intermediários foto-gerados não podem ser excluídos.

Em excesso, o H_2O_2 pode atuar como uma vacância ou sequestrador de HO^\bullet ou ainda pode reagir com o TiO_2 para formar compostos peroxo, que são prejudiciais à ação fotocatalítica ou podem competir com os compostos orgânicos pelos sítios de adsorção na superfície catalítica. Isto explicaria a necessidade de uma concentração ótima de H_2O_2 (Poulios et al., 2003).

A dosagem acima da dosagem ótima causaria uma inibição significativa no processo fotocatalítico, como pode ser observado na Figura 5.5.2, onde ocorre um excesso de peróxido residual, promovendo uma diminuição na porcentagem de remoção de DQO que pode ser confirmado pela Figura 5.5.3, comprovando assim que o H_2O_2 tem duplo caráter, ou seja, o excesso de H_2O_2 pode provocar um efeito inibidor.

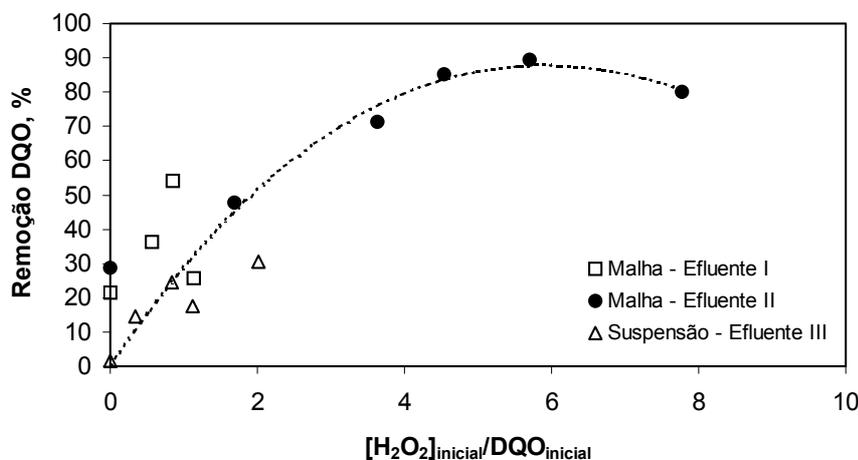


Figura 5.5.2 – Remoção de DQO em função da carga orgânica inicial.
(Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, $[\text{TiO}_2]_{\text{suspensão}}: 1\text{g L}^{-1}$)

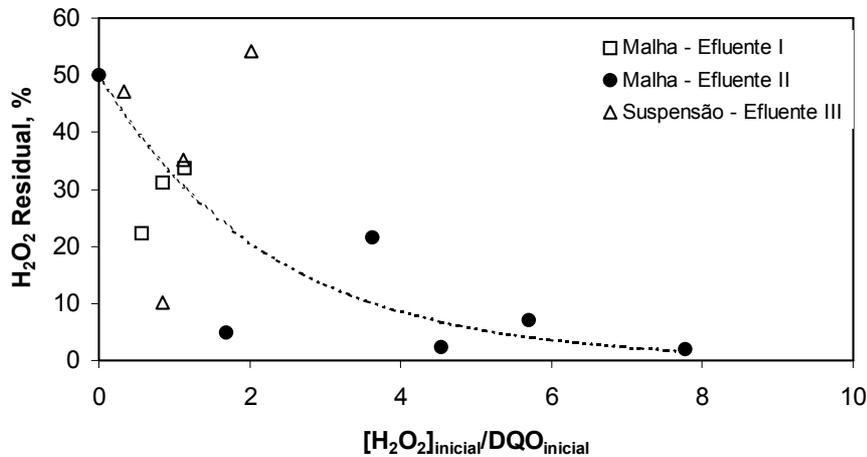


Figura 5.5.3 – Porcentagem de H₂O₂ residual em função da carga orgânica inicial. (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, [TiO₂]_{suspensão}: 1 g L⁻¹)

5.5.3.2 Efeito da concentração de H₂O₂ na remoção de cor e compostos aromáticos

Na indústria de curtume o processo de tingimento do couro utiliza uma variedade de corantes. Uma classe muito importante e utilizada na indústria de curtume são os corantes azos, caracterizados pela estrutura cromófora (-N=N-) (Muruganandham and Swaminathan, 2004). Esses corantes inevitavelmente são liberados no efluente conferindo cor ao mesmo.

A combinação TiO₂/H₂O₂/UV foi efetiva na descolorização, obtendo uma porcentagem de remoção na cor do efluente de 65,38% para o catalisador imobilizado em fibra de vidro e 50,68% para o catalisador em suspensão (Figura 5.5.4).

Uma possível explicação para a efetiva descolorização pode ser o fato de que os corantes são atacados pelo fóton UV e pelos radicais hidroxil, com alto potencial de oxidação, que são gerados no processo fotocatalítico e incrementados pela adição de H₂O₂, promovendo assim a degradação dos corantes (Malik e Sanyal, 2004):





A absorvância no comprimento de onda de 280 nm compreende absorção típica do conteúdo de compostos aromáticos. A degradação dos compostos aromáticos foi confirmada pela diminuição significativa na absorvância que pode ser observada através da Figura 5.5.5, onde é possível observar a porcentagem de remoção de 92% desses compostos aromáticos indicando que além da descolorização ocorreu também a degradação dos fragmentos aromáticos.

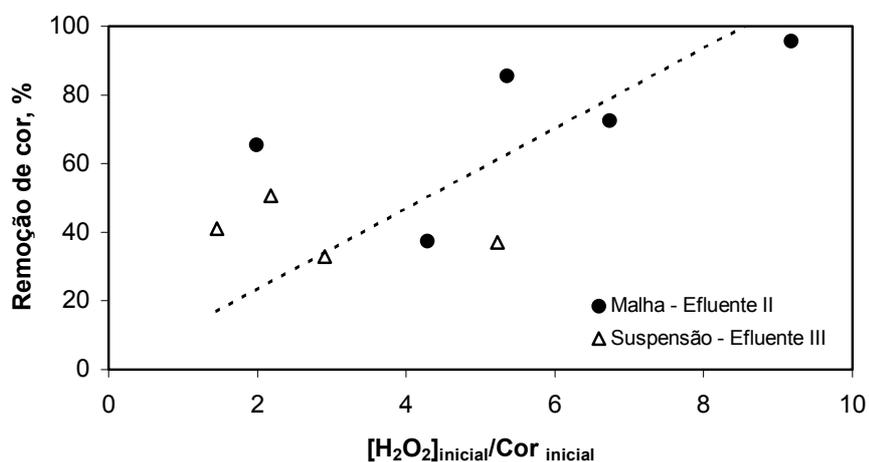


Figura 5.5.4 – Remoção da cor para os dois tipos de catalisadores testados. (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, [TiO₂]_{suspensão}: 1 g L⁻¹)

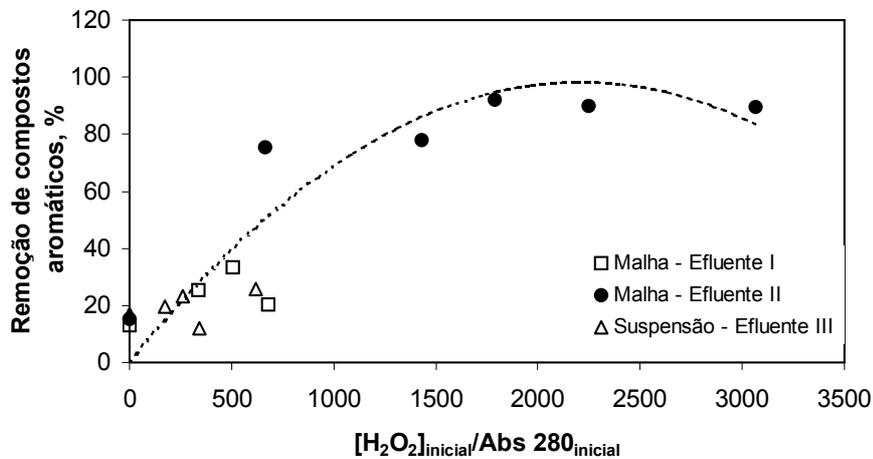


Figura 5.5.5 – Remoção dos compostos aromáticos. (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, $[TiO_2]_{suspensão}: 1\text{ g L}^{-1}$)

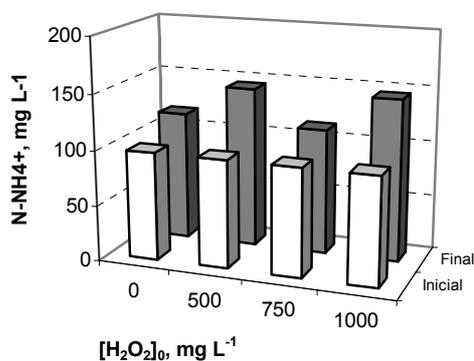
5.5.3.3 Efeito do H_2O_2 na concentração de amônia e nitrato

Efluentes de curtumes apresentam em sua composição uma variedade de compostos moleculares contendo nitrogênio. Entre os possíveis subprodutos formados durante o processo fotocatalítico podemos citar NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ .

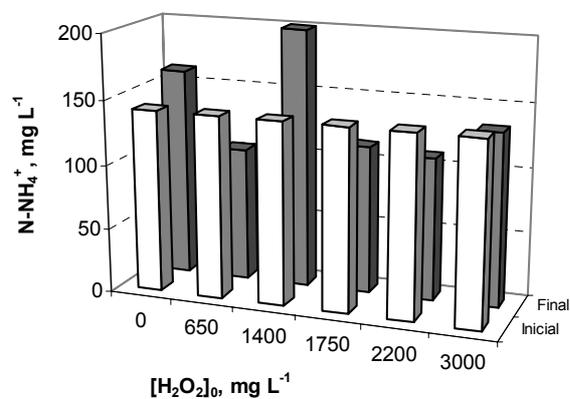
Na fotocatalise, os elétrons foto gerados e os radicais hidroxil simultaneamente promovem a redução e a oxidação do grupo contendo nitrogênio induzindo assim a hidroxilação da molécula aromática (Piccinini et al., 1997).

A Figura 5.5.6 apresenta a variação da concentração de amônia com a adição de peróxido de hidrogênio na faixa de 0-3000 mg/L para o catalisador em malha – efluente I e II (Fig. 6a e 6b) e para o catalisador em suspensão – efluente III (Fig. 6c).

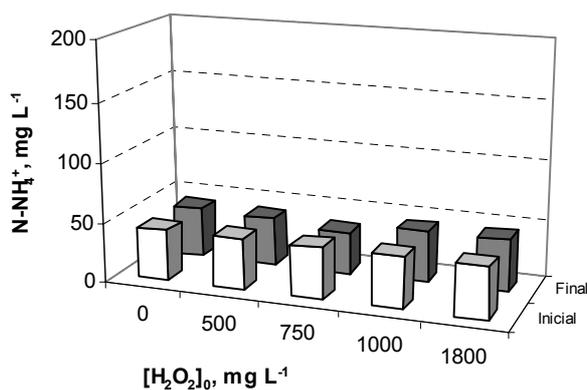
Geralmente efluentes constituídos de compostos contendo grupos nitro promovem a formação de nitrato, porém compostos contendo aminas primárias podem promover a formação de altas concentrações de íons amônio (Low et al.; 1991). A formação da amônia foi maior com o uso do catalisador em malha (Fig. 5.5.6a) onde para todas as dosagens de H_2O_2 houve um aumento da concentração de amônia. A quantidade de íons amônio produzido pode ser dependente da área superficial e da capacidade de redução do catalisador (Low et al.; 1991).



(a)



(b)



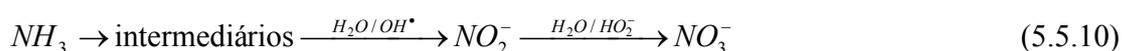
(c)

Figura 5.5.6 – Efeito do H₂O₂ na concentração de amônia para os dois catalisadores testados: (a) Malha - efluente I, (b) Malha - efluente II e (c) Suspensão - efluente III. (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, [TiO₂]_{suspensão}: 1g L⁻¹)

Comparando os dois catalisadores (Figuras 5.5.6a e 5.5.6c) podemos observar que para o catalisador em malha houve um aumento na concentração de amônia para todas as concentrações de H₂O₂ testadas.

A concentração de nitrato aumentou em praticamente todas as dosagens de H₂O₂ utilizada, bem como, nos dois catalisadores testados (Figura 5.5.7).

Os íons nitrato podem ser formados da oxidação fotocatalítica do íon amônio obtido da cisão rápida do grupo nitrogênio do composto original. Low e colaboradores (1991) propuseram um possível mecanismo para a conversão da amônia para nitrato que se inicia com a formação de um intermediário antes da conversão para íon nitrito. O íon nitrato é formado da oxidação fotocatalítica de íons nitritos:

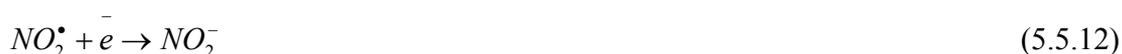


A concentração de íons NH_4^+ e NO_3^- depende do tempo de irradiação, pH da solução, concentração de substrato orgânico e estado de oxidação do nitrogênio (Piccinini et al., 1997).

Por outro lado, nitrito e nitrato podem ser formados através do radical nitrito liberado das moléculas nitro-aromáticas ou nitro-alifáticas. Segundo Piccinini et al. (1997) o radical NO_2^\bullet pode reagir com radical hidroxil:

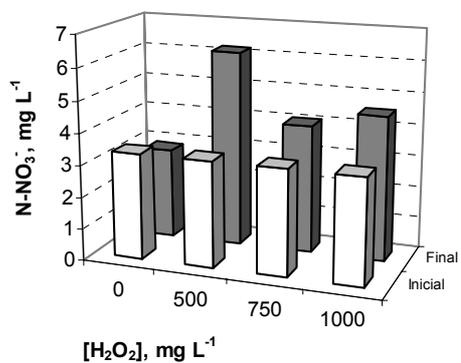


ou competir com outras espécies pelos elétrons da banda de condução:

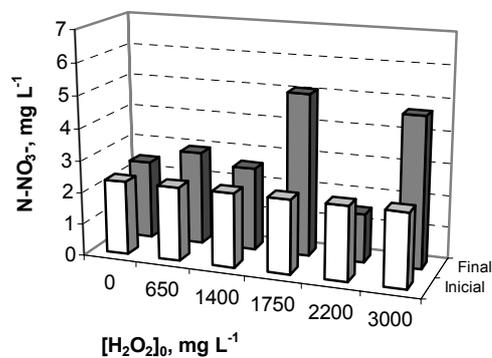


ou ainda, de acordo com a seguinte reação:

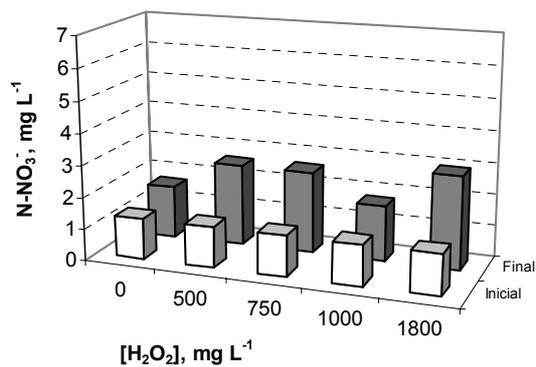




(a)



(b)



(c)

Figura 5.5.7 – Efeito do H₂O₂ na concentração de nitrato para os dois catalisadores testados: Malha – efluente I, (b) Malha – efluente II e (c) Suspensão - efluente III (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, [TiO₂]_{suspensão}: 1 g L⁻¹).

Levando-se em consideração a conversão de nitrogênio, no final do processo para a melhor dosagem de H_2O_2 obteve-se um aumento na concentração de amônia e nitrato de 15,98% e 21,19% respectivamente, para o catalisador em malha enquanto para o catalisador em suspensão, nessa mesma dosagem de peróxido, houve um decréscimo de 17,69% na concentração de amônio e um aumento na concentração de nitrato de 41,67%.

5.5.3.4 Efeito do H_2O_2 na biodegradabilidade e toxicidade do efluente

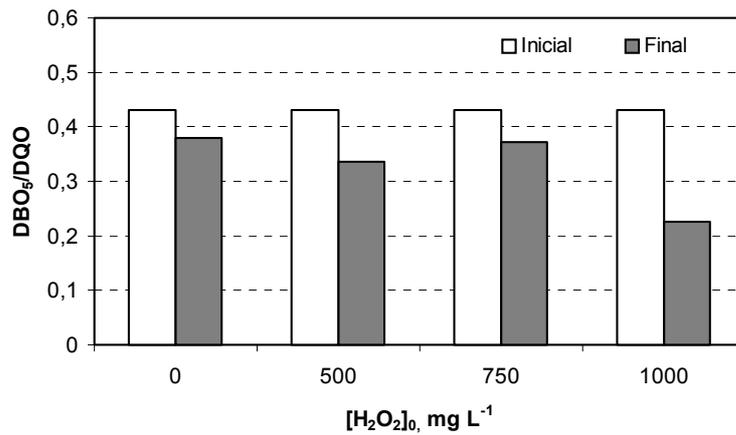
A Figura 5.5.8 apresenta os resultados da biodegradabilidade para os dois catalisadores, em malha – efluente I (Figura 5.5.8a) e em suspensão – efluente III (Figura 5.5.8b) nas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio. É possível observar que a biodegradabilidade diminuiu para ambos os processos. Como a composição do efluente de curtume é muito variada e apresenta muitos compostos de difícil degradação como bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, cromos, fungicidas e solventes, essa diminuição na biodegradabilidade pode estar relacionada à degradação parcial do efluente em compostos possivelmente mais tóxicos, resultando assim na diminuição da biodegradabilidade. Esse resultado pode ser confirmado pelo teste de toxicidade (Figura 5.5.9) onde se pode observar um aumento na toxicidade em ambos os catalisadores testados.

Os resultados a respeito da toxicidade do efluente de curtume antes e depois do tratamento fotocatalítico na presença do TiO_2 suportado em malha de vidro e para o TiO_2 P-25 em suspensão na concentração de 1g/L para um tempo de irradiação de 4 horas (Figura 5.5.9) são apresentados em comparação com a biodegradabilidade do efluente (Figura 5.5.8). A avaliação da toxicidade se deu pela medida do número de microorganismos mortos de *Artemia salina*. O aumento da concentração de H_2O_2 levou a um aumento gradual do número de organismos mortos.

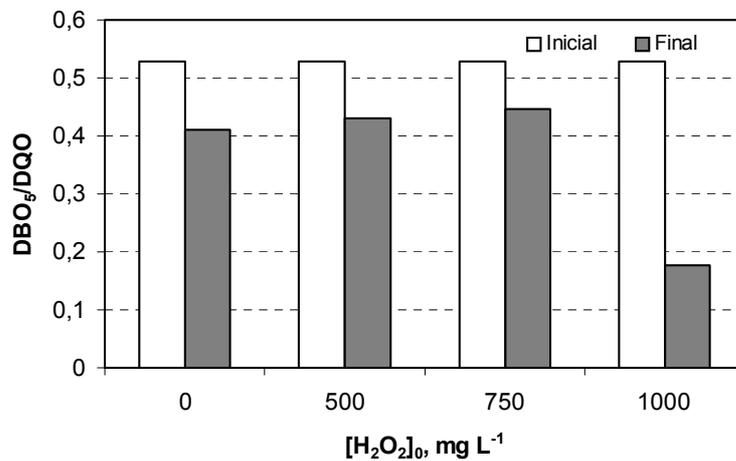
Comparando os dois catalisadores testados, imobilizado (Figura 5.5.9a) e em suspensão (Figura 5.5.9c), para as concentrações ótimas de peróxido de hidrogênio de cada

catalisador, encontrou-se um valor de porcentagem de mortalidade de 14,29% para ambos os catalisadores testados.

Para o catalisador em malha – efluente II, não foi possível determinar o valor da biodegradabilidade em função dos valores de DQO após a reação por estarem abaixo do limite de precisão do método para a determinação da DBO.



(a)



(b)

Figura 5.5.8 – Efeito da concentração de H₂O₂ sobre a biodegradabilidade para o catalisador em malha – efluente I (a) e para o catalisador em suspensão – efluente III (b) (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, [TiO₂]: 1g L⁻¹).

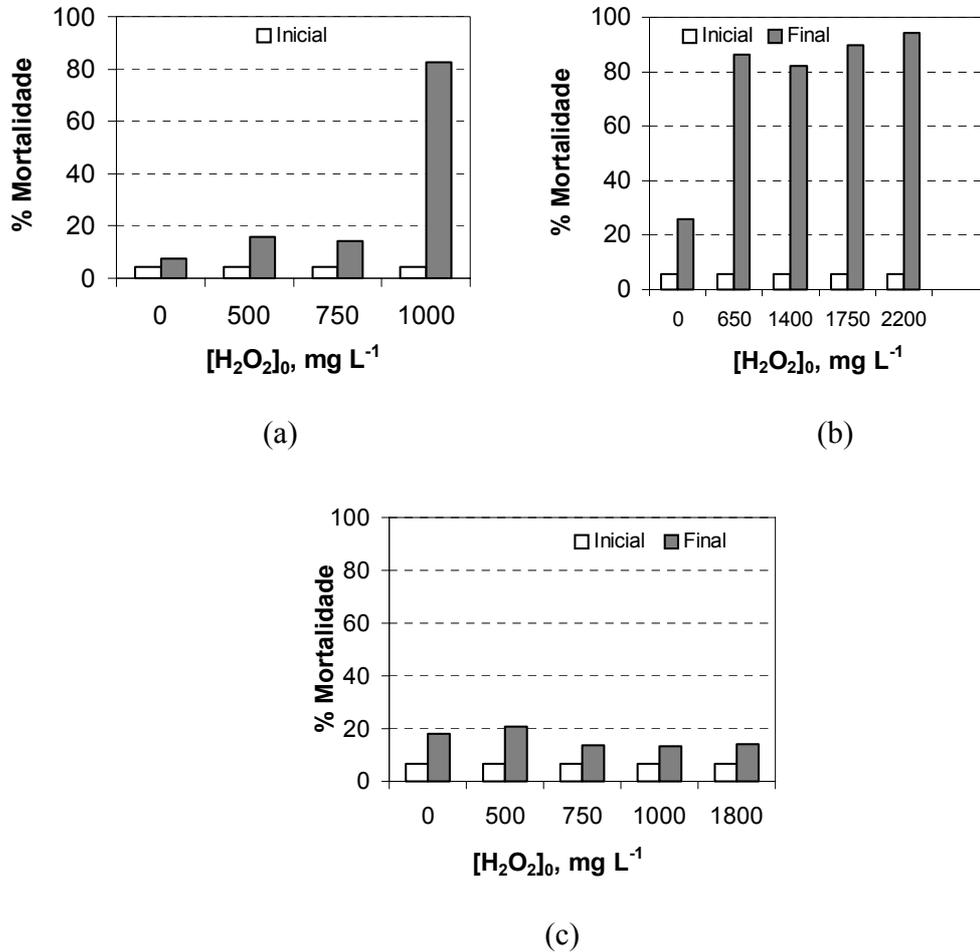


Figura 5.5.9 – Toxicidade em função da concentração de peróxido de hidrogênio para o processo com catalisador em malha - efluente I (a) e em malha – efluente II (b) e para o catalisador em suspensão (c) (Tempo de reação: 4 horas, pH: 2,5, $[TiO_2]_{suspensão}$: 1 g L⁻¹).

5.5.4. Conclusões

O tratamento do efluente real da indústria de curtume pode ser tratado efetivamente com o processo $TiO_2/H_2O_2/UV$. Apesar de pouca remoção de DQO, 54,19% para o catalisador imobilizado e 24,33% para o catalisador em suspensão, o efluente foi realmente degradado, sugerindo assim que a fotocatalise com a adição de peróxido de hidrogênio

combinada com outro tratamento pode chegar aos níveis exigidos de efluente tratado. O catalisador em malha apresentou melhores resultados, na remoção de DQO, cor e compostos aromáticos, quando comparado com o catalisador em suspensão. A concentração de amônia e nitrato aumentou para ambos os catalisadores testados. O bioensaio de toxicidade utilizando *Artemia salina* mostrou um aumento na toxicidade após o tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do efluente de curtume.

5.5.5 Referências Bibliográficas

- AWWA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. Publication office American public health association, Washington, AWWA, WEF, 1995.
- BELTRÁN, F.J.; GONZÁLES, M.; GONZÁLES, J.F.; (1997). Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiação in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 31, p. 2405-2414.
- DIJKSTRA, M. F.J.; MICHORIUS, A.; BUWALDA, H.; PANNEMAN, H.J.; WINKELMAN, J.G.M.; BEENACKERS, A.A.C.M.; (2001). Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, v.66, p. 487-494.
- DIONYSIOU, D.D.; SUIDAN, M.T.; BAUDIN, I.; LAÎNÉ, J-M.; (2005). Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 50, p. 259-269.
- GALLARD, H.; LAAT, J.; (2000). Kinetic modeling of $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, v.34, p. 3107-3116.
- H_2O_2 (2005). www.h2o2.com, acessado abril de 2005.

- KANG, Y.W.; CHO, M.J.; HWANG, K.Y.; (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, *Water Research*, v. 33, p. 1247-1251.
- KOLTHOFF, M.I. *Chemistry Weekblad*, 17:197, 1920.
- LOW, G.K.-C; MCEVOY, S.R.; MATTHEWS, R.W.; (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environmental Science Technology*, v. 25, p. 460-467.
- MALIK, P.K AND SANYAL, S.K.; 2004. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process. *Separation and Purification Technology*, v. 36, p. 167-175.
- MERIÇ, S.; DE NICOLA, E.; IACCARINO, M.; GALLO, M.; DI GENNARO, A.; MORRONE, G.; WARNAU, M.; BELGIORNO, V.; PAGANO, G.; (2005). Toxicity of leather tanning wastewater effluents in sea urchin early development and in marine microalgae. *Chemosphere*, article in press.
- METCALF, J.S.; LINDSAY, J.; BEATTIE, B.A.; BIRMINGHAM, S.; SAKER, M.L; TÖRÖKNÉ, A.K; CODD, G.A.; (2002). Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins. *TOXICON*, V. 40, P.1115-1120.
- MURUGANANDHAM, M. AND SWAMINATHAN, M.; (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. *Dyes and Pigments*, v. 62, p. 269-275.
- PICCININI, P.; MINERO, C.; VINCENTI, M.; PELIZZETTI, E.; (1997). Photocatalytic mineralization of nitrogen-containing benzene derivatives. *Catalysis Today*, 39, p. 187-195.
- POULIOS, I.; MICROPOULOU, E.; PANOU, R.; KOSTOPOULOU, E.; (2003). Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 41, p. 345-355.
- RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P.; (2002). Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilized form for the

photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, p. 301-308.

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

Este trabalho foi submetido ao Congresso Brasileiro de Engenharia Química 2006 que será realizado em Lorena-SP em outubro de 2006.

5.6 Modelagem da filtração adsortiva de um corante de couro em uma coluna de leito fixo

Resumo

Os carvões ativados oferecem uma opção eficiente para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de água. Contudo, devido a seu alto custo e dificuldade na regeneração, outros adsorventes de baixo custo tem sido usados. Neste trabalho, a capacidade de adsorção de um carvão adsorvente com alta concentração de óxido de ferro foi comparado com um carvão ativado comercial na remoção de um corante de couro de uma solução aquosa. Os adsorventes foram caracterizados usando análise de SEM/EDAX e área superficial BET. A capacidade de adsorção dos adsorventes foram avaliados pelo método estático a 25°C. Os resultados mostraram que a remoção de cor ocorreu devido à adsorção e precipitação do corante na superfície dos sólidos. O equilíbrio de adsorção foi descrito de acordo com o modelo linear para o carvão adsorvente e a constante de equilíbrio foi de $0,02 \text{ L g}^{-1}$. O equilíbrio de adsorção do carvão ativado exibiu um comportamento típico da isoterma de Langmuir e a cobertura da monocamada foi de $24,33 \text{ mg g}^{-1}$. Um modelo matemático foi proposto para descrever a dinâmica da remoção de cor usando leito fixo, considerando que a remoção de cor foi devido à adsorção e a precipitação do corante no adsorvente.

Palavras-Chave: adsorção, remoção de cor, modelagem, tratamento de água.

5.6.1 Introdução

A presente legislação ambiental é muito rigorosa em quase todos países produtores de couro. Conseqüentemente, o tratamento de efluente é uma questão de urgência na maioria dos curtumes. O método tradicional de purificação do efluente de curtume era misturar todos os efluentes produzidos em várias partes do processo de curtimento e tratá-

los através de processos físico-químicos e biológicos. Hoje em dia, é mais comum tratar o efluente produzido separadamente em cada parte do processo. Este esquema promove bons resultados e foi adotado por vários curtumes no mundo todo (Espantaleón et al., 2003). Porém, algumas melhorias podem ser feitas para reduzir a cor do efluente, principalmente do processo de tingimento, para encontrar a concentração limite de 75 mg L^{-1} Pt-Co na descarga final do efluente, de acordo com as regulamentações do Brasil (Conama, 2005).

O carvão ativado pode ser usado como um adsorvente para remover vários compostos orgânicos, mas o alto custo freqüentemente impede seu uso em indústrias de curtume. Argilas, tais como bentonita e sepiolita, foram reportadas recentemente como poderosos adsorventes para a remoção de surfactantes e corantes (Espantaleón et al., 2003), mas geralmente estão disponíveis apenas como pequenas partículas que fazem o uso em colunas de leito fixo impraticável.

Numerosos estudos (Lai e Chen, 2001; Nikolaidis et al., 2003; Xu e Axe, 2005) têm demonstrado que óxidos hidratados de Fe/Mn/Al e superfície orgânicas revestidas substancialmente influenciam o comportamento adsorativo de um sólido. Novos adsorventes produzidos pela deposição controlada de óxido de ferro em um suporte poroso têm sido reportado recentemente (Moreira et al., 2004b; Xu e Axe, 2005, Oliveira et al., 2002). Este sólido revestido com óxido de ferro tem sido usado como alternativa para o carvão ativado na remoção de metais e compostos orgânicos (Nikolaidis et al., 2003; Lai e Chen, 2001; Katsoyiannis e Zouboulis, 2002; Oliveira et al., 2002; Moreira et al., 2004a).

A capacidade adsorativa do sólido revestido com óxido de ferro resulta da área superficial relativamente alta e da carga superficial do óxido de ferro (Lai & Chen, 2001). O suporte do meio revestido com óxido de ferro deve ter propriedades especiais para permitir alta aderência e estabilidade do meio para permitir seu uso durante vários ciclos de adsorção/regeneração (Lai et al., 2000).

A adsorção do corante em um adsorvente simples tem sido estudada extensivamente, mas a adsorção com adsorventes híbridos requer investigação adicional. Neste trabalho, investigou-se a remoção de um corante da indústria de couro em solução aquosa por adsorção, usando um carvão adsorvente com alta concentração de óxido de ferro e carvão ativado em uma coluna de leito fixo.

5.6.2 Dinâmica da filtração adsorviva em uma coluna de leito fixo

Quando a adsorção é o único mecanismo para remoção do soluto, a quantidade total de soluto adsorvido na superfície do sólido em uma coluna de leito fixo pode ser avaliado através do balanço de massa de acordo com a Equação (5.6.1).

$$t_{st} = \frac{V_L}{Q} \left[\varepsilon + (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{q}{Cc_0} \right] = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{Cc_0} \right) dt \quad (5.6.1)$$

onde t_{st} é que o tempo estequiométrico, V_L é o volume do leito, Q é a vazão, ε é a porosidade do leito, ρ é a massa específica do adsorvente, Cc_0 é a concentração do soluto na entrada da coluna e q é a quantidade de soluto adsorvido na superfície sólida em equilíbrio com a quantidade de soluto na fase líquida.

Tem sido reportado que a remoção de metais pesados e alguns compostos orgânicos em uma coluna de leito fixo que usa um sólido com cobertura de óxido de ferro é devido a dois mecanismos simultâneos, a adsorção de superfície e precipitação no óxido de ferro e superfícies do suporte (Nikolaidis et al., 2003). A adsorção superficial é geralmente um processo rápido que atinge o equilíbrio rapidamente, e a precipitação e co-precipitação na solução ou difusão através do óxido de ferro e precipitação superficial são processos muito mais lentos. A precipitação pode ser modelada como uma reação de primeira-ordem (Nikolaidis et al., 2003).

A equação do balanço de massa uni-dimensional considerando em termos de primeira-ordem que descreve a remoção do corante é determinada pela Equação (5.6.2).

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \theta} + \tau k C_i = 0 \quad (5.6.2)$$

onde x é a coordenada axial adimensional ($x = z/L$), z é a coordenada axial no leito, L é a altura do leito, θ é o tempo adimensional ($\theta = t/\tau$), t é tempo, ρ_s é a densidade do sólido, ε é a porosidade do leito, k é a constante de pseudo-primeira ordem, C_i é a concentração

molar, \bar{q}_i é a concentração média adsorvida e Pe é o número de Peclet (Eq. 5.6.3) e τ é definido na Equação 5.6.4.

$$Pe = \frac{v.L}{D_{da}} \quad (5.6.3)$$

$$\tau = \frac{L}{v} \quad (5.6.4)$$

onde v é a velocidade intersticial e D_{ap} é o coeficiente de dispersão axial.

O termo $\partial \bar{q}_i / \partial t$ representa a velocidade global de transferência de massa do soluto na partícula e pode ser descrito de acordo com o modelo da força linear (Eq. 5.6.5)

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_s (q_i^* - q_i) \quad (5.6.5)$$

onde k_s é o coeficiente de transferência de massa interna e q_i^* é a concentração adsorvida no equilíbrio.

O equilíbrio de adsorção é descrito por modelos termodinâmicos, tais como isoterma linear (Eq. 5.6.6) ou o modelo de Langmuir (Eq. 5.6.7).

$$q^* = k.C \quad (5.6.6)$$

$$q^* = \frac{q_m b C}{(1 + b C)} \quad (5.6.7)$$

Introduzindo as condições de contorno (Eq. 5.6.8)

$$\theta = 0: \quad \bar{q} = 0; \quad C = 0$$

$$x = 0: \quad -\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + C = C_0; \quad (5.6.8)$$

$$x = 1: \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0;$$

As Equações de 5.6.2 a 5.6.8 podem ser resolvidas usando um pacote computacional PDECOL (Madsen e Sincovec, 1979) usando linguagem FORTRAN, baseado no método de colocação ortogonal para elementos finitos para equações diferenciais parciais em dupla precisão. Neste trabalho, usou-se 50 elementos para simular os resultados experimentais, com 2 pontos de colocação para cada elemento e uma tolerância de 10^{-9} .

O número de Peclet (Pe) foi determinado de acordo com Equação 5.6.9 (o Leitão e Rodrigues, 1999).

$$Pe = \frac{0.508 \text{ Re}^{0.02} L}{dp} \quad (5.6.9)$$

onde Re é o número de Reynolds (Eq. 5.6.10).

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot dp}{\mu(1 - \varepsilon)} \quad (5.6.10)$$

Os parâmetros de contribuição incluem porosidade (ε), densidade de sólido seco do adsorvente (ρ), concentração do corante na entrada da coluna (C_{co}) e velocidade da solução aquosa (v).

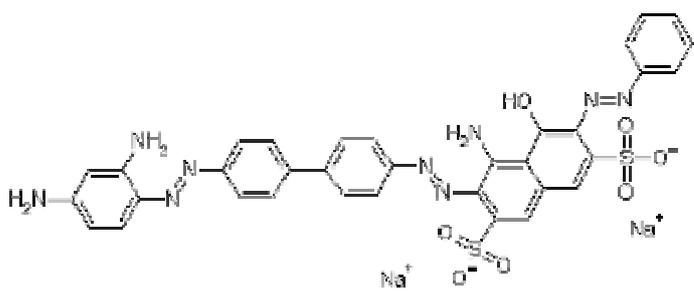
5.6.3 Seção Experimental

5.6.3.1 Material

O carvão ativado (PK35) foi fornecido por Norit (Norit, The Netherlands). O carvão adsorvente com alta concentração de óxido de ferro foi fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A. (Brasil).

O Direct Black 38, um corante extensivamente usado na indústria de couro, foi usado como composto modelo. A Tabela 5.6.1 mostra as propriedades e a estrutura química deste composto, e com o comprimento de onda onde ocorre a máxima absorção da luz, λ_{\max} .

Tabela 5.6.1 – Informações sobre o corante, Direct Black 38.

Nome	Direct Black 38
Número - CAS	1937-37-7
Peso molecular, $G\ mol^{-1}$	781,73
Solubilidade da água a 20°C, $g\ L^{-1}$	1 – 5
λ_{\max} (nm)	590
Estrutura Química	

5.6.3.2 Equilíbrio de Adsorção

Uma série de volumes fixos (200 mL) de soluções, com concentrações de corante iniciais pré-determinadas, foram preparados e colocados em contato com massas pré-determinadas (1 g) de adsorvente. Os frascos foram lacrados e colocados em um shaker (60 rev min⁻¹) a uma temperatura constante de 25 ± 1°C durante 24 horas, até alcançar o equilíbrio. O pH foi ajustado a 2,5 usando solução de H₂SO₄ e foi mantido constante durante a adsorção. A concentração de corante remanescente na solução aquosa foi determinada pelo espectrofotômetro de UV-vis a $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm, usando um espectrofotômetro de UV/vis (Shimadzu UV1650C). A quantidade de corante adsorvido na superfície sólida foi determinada pelo balanço de massa.

5.6.3.3 Adsorção de corante em uma coluna de leito fixo

Os testes em coluna foram realizados em uma coluna com 3 cm de diâmetro e 25 cm de altura. A coluna foi completamente cheia com adsorvente. A solução foi bombeada à coluna usando uma bomba peristáltica (Masterflex) a uma vazão de 20 mL min⁻¹. A concentração de corante no final da coluna foi continuamente monitorada usando uma célula de fluxo em um espectrofotômetro de UV/vis (Figura 5.6.1). A concentração de entrada foi na faixa de 25-300 mg L⁻¹, a pH 2,5.

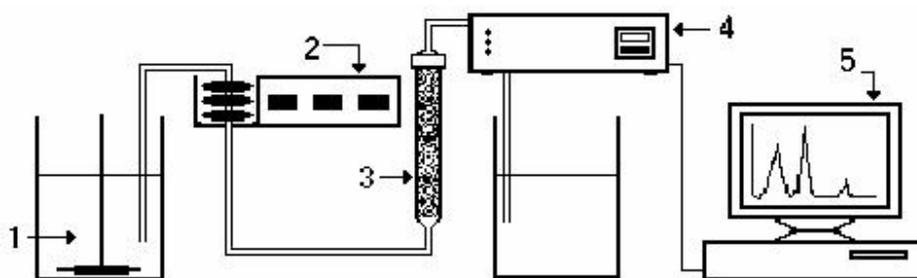


Figura 5.6.1 – Esquema do sistema experimental.
(1- Reservatório da solução aquosa, 2- Bomba peristáltica, 3- Coluna, 4- Espectrofotômetro UV-vis, 5 – Computador).

5.6.3.4 Caracterização dos adsorventes

As amostras para análise de SEM/EDAX (SEM/EDAX Philips XL-30, Scanning Electronic Microscope) foram revestidas com um fino filme de carbono para evitar a influência do efeito da carga durante a operação SEM na análise do carvão adsorvente. Técnicas de mapeamento da análise microprobe elementar e distribuição elementar foram usadas para analisar a distribuição elementar das amostras sólidas. A energia de ultrassom para a análise de EDAX foi de 0 a 10,23 KeV com um tempo decorrido de 100 s.

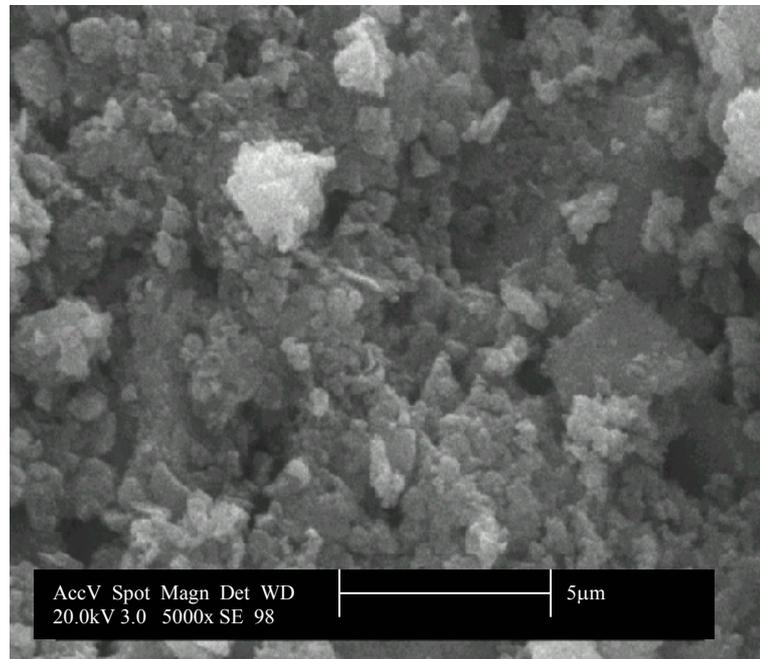
A área superficial BET foi determinada pela técnica da isoterma de adsorção de nitrogênio, com um analisador Autosorb 1C (Quantachrome, E.U.A.). A adsorção de nitrogênio foi realizada a 77K.

O método de titulação de massa proposto por Noh e Schwarz (1990) que é um método alternativo à técnica convencional de titulação ácido-base, foi realizado para estimar o ponto de carga zero (PCZ) dos sólidos.

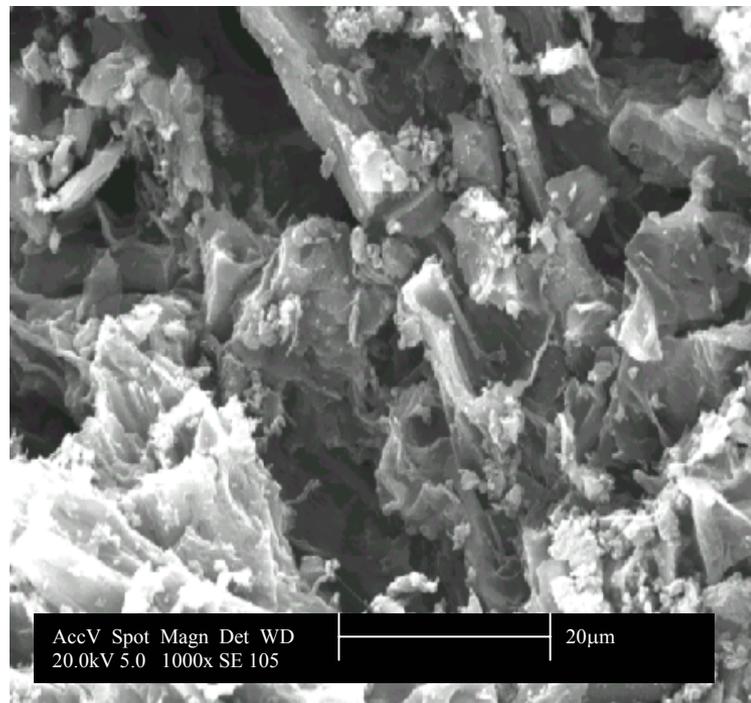
5.6.4 Resultados e Discussão

5.6.4.1 Caracterização dos adsorventes

As fotografias do SEM na Figura 5.6.2 foram ampliadas a 5000X e 1000X para observar a morfologia de superfície do carvão adsorvente e carvão ativado, respectivamente. O carvão adsorvente tem uma superfície áspera e apresenta óxido de ferro agregado uniformemente sobre a cobertura superficial. A morfologia do carvão ativado é típica para materiais altamente porosos. A Tabela 5.6.2 mostra a composição elementar obtida da análise de EDAX.



(a)



(b)

Figura 5.6.2 – Micrografias SEM das amostras: (a) Carvão adsorvente; (b) Carvão ativado.

Tabela 5.6.2 – Caracterização química e textural dos adsorventes.

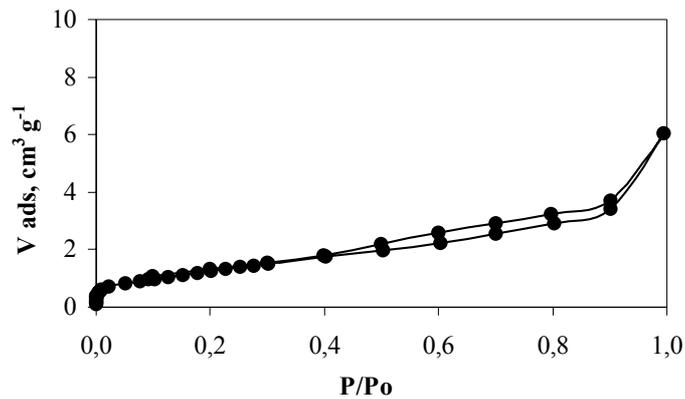
	Carvão Adsorvente	Carvão Ativado
Ponto de carga zero	8,4	9,1
Análise, %		
Carbono Fixo	28,75	81,9
Volátil	19,98	11,1
Cinza	51,27	7,0
Área BET, m ² g ⁻¹	5	659
Volume de Microporo, cm ³ g ⁻¹	1,42x10 ⁻³	0,309
Análise Elementar, % (w/w)		
C	31,25	68,86
O	17,89	27,88
Fe	21,04	nd*
Na	4,81	nd*
Al	8,25	0,40
Si	7,41	0,94
S	4,89	nd*
Ca	1,44	0,88
Mg	nd*	1,04
K	0,93	nd*
Ti	0,54	nd*
Cl	1,53	nd*

nd – não detectado

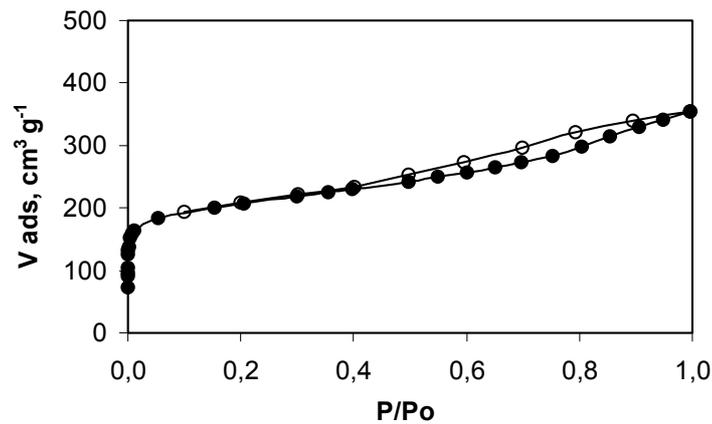
A área superficial das amostras foi investigada usando o método BET. A isoterma para adsorção de N₂ a 77K (Figura 5.6.3) para o carvão adsorvente é típico para sólidos de baixa porosidade e apresentou uma pequena histerese, indicando a presença de poucos mesoporos.

O carvão ativado apresentou uma isoterma do tipo IV (Ruthven, 1980), típica de sólidos com grandes quantidades de microporos. A forma de histerese pode ser relacionada à forma de poro dominante no sólido mesoporoso e o tipo apresentado pelo carvão ativado é aquele encontrado para poros na forma de fendas, como é visto freqüentemente em mesoporos de carvões ativados. O fechamento da curva da histerese em cada isoterma acontece a uma pressão relativa de aproximadamente 0,4, o que indica que a ação da

condensação capilar pode ter começado em um tamanho de poro em torno de 30 Å. (Claudino et al., 2004). Os parâmetros para a caracterização química e textural são apresentadas na Tabela 5.6.2.



(a)



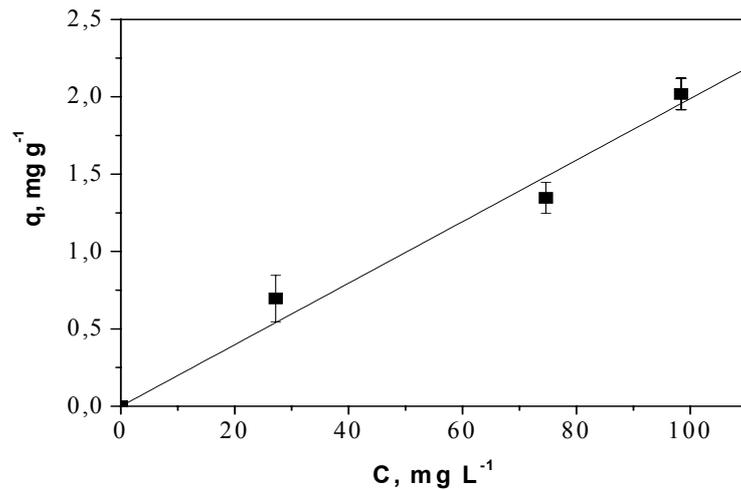
(b)

Figura 5.6.3 – Curvas de adsorção e dessorção de N₂ para o carvão adsorvente (a) e carvão ativado (b).

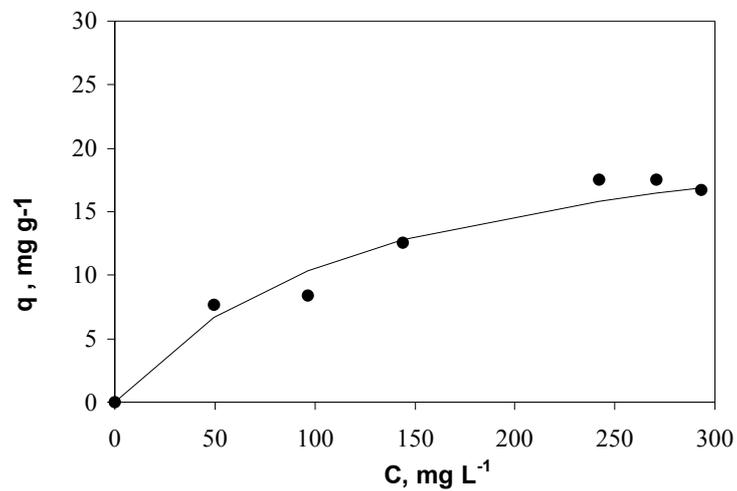
5.6.4.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção, para a adsorção do corante nos dois adsorventes tiveram comportamentos diferentes, como mostrado na Figura 5.6.4. A capacidade de adsorção do carvão ativado é muito maior que o carvão adsorvente, devido à alta área superficial do

carvão ativado. A forma da isoterma de equilíbrio do corante no carvão ativado é do tipo de Langmuir. Os dados experimentais foram ajustados para o modelo de Langmuir (Eq. 5.6.7), resultando em uma cobertura de monocamada de $24,33 \text{ mg g}^{-1}$. A adsorção do corante no carvão adsorvente mostrou uma isoterma linear, dentro do erro experimental, e a constante de equilíbrio foi de $0,02 \text{ L g}^{-1}$.



(a)



(b)

Figura 5.6.4—Isoterma de adsorção de corante no carvão adsorvente (a) e carvão ativado (b).

5.6.4.3 Curvas de Rupturas

A concentração de corante na saída da coluna foi continuamente monitorada, como descrito na seção experimental. Porém, mesmo depois de testes muito prolongados, a concentração do corante na saída da coluna não alcançou o valor da concentração na entrada, indicando que outro processo simultâneo tenha acontecido (Figura 5.6.5 e 5.6.6).

Conforme Nikolaidis et al. (2003), o meio com cobertura de óxido de ferro remove o soluto dissolvido em água por dois mecanismos simultâneos, a adsorção superficial e precipitação. Então, desenvolveu-se um modelo para simular os dados experimentais incluindo precipitação e adsorção.

As Figuras 5.6.5 e 5.6.6 mostram os dados experimentais e as curvas de rupturas simuladas para a remoção do corante no carvão adsorvente e carvão ativado. Na análise espectrofotométrica UV/vis do corante, nenhuma mudança espectral foi observada e desconsiderou-se assim a possibilidade de reações químicas. Experimentos de dessorção foram realizados utilizando água destilada como eluente para avaliar a quantidade de corante recuperado pela dessorção e retrolavagem. O balanço de massa aplicado aos dados de dessorção mostraram que o corante pode ser recuperado pela retrolavagem do adsorvente saturado.

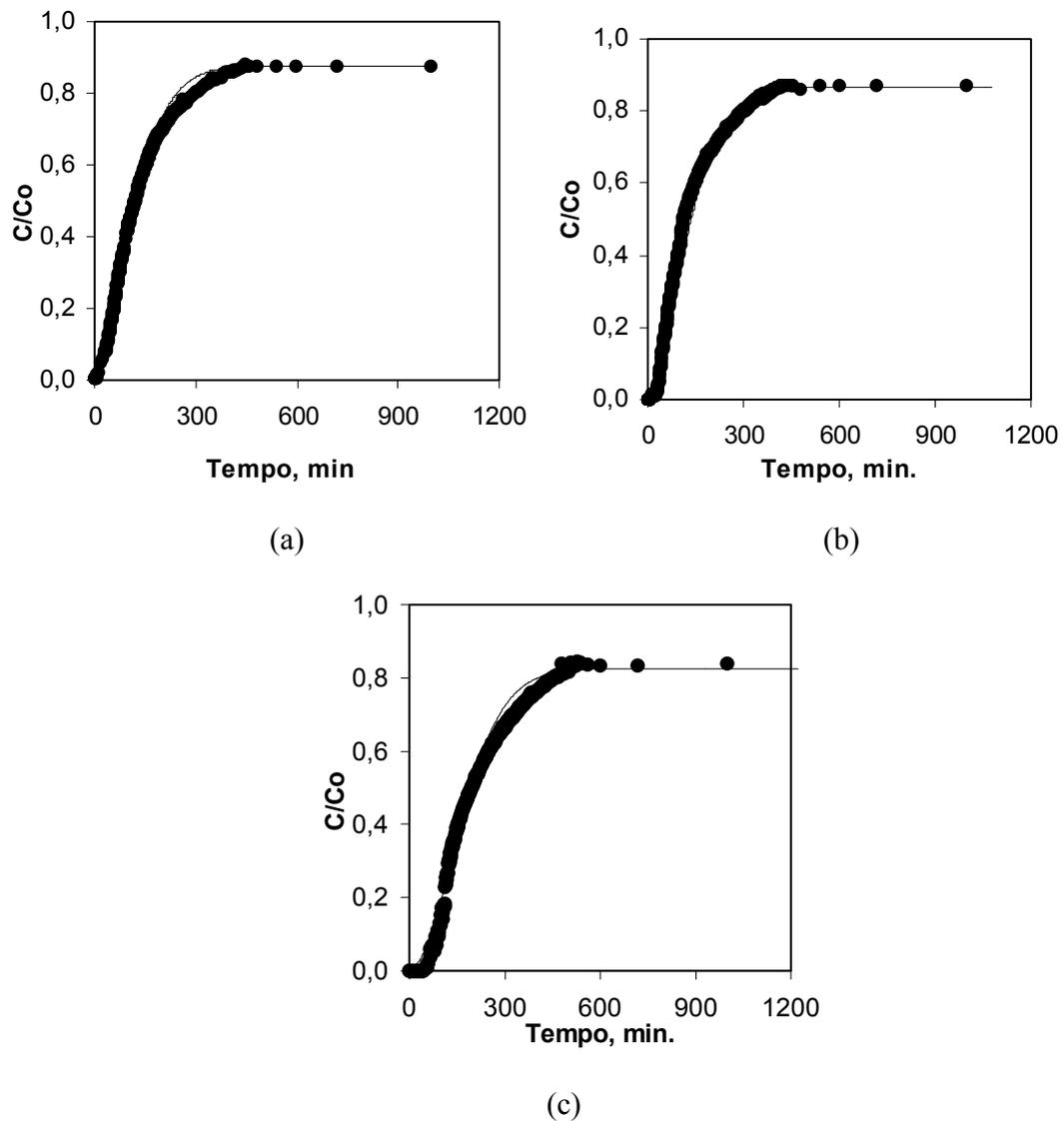
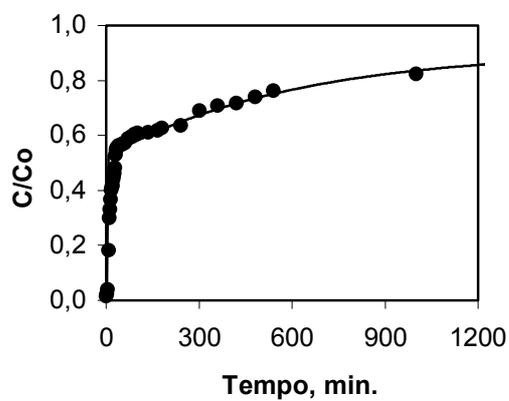
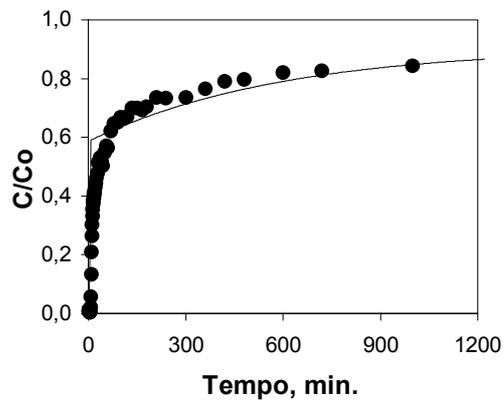


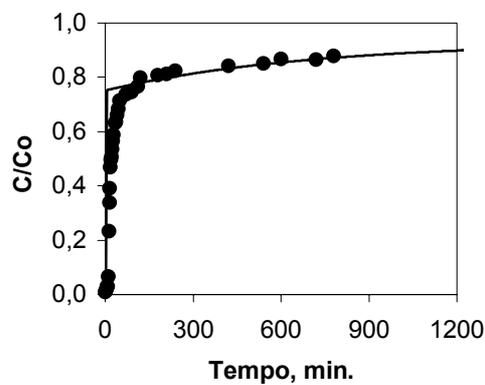
Figura 5.6.5 – Curvas de ruptura para a remoção do corante no carvão adsorvente, usando diferentes concentrações iniciais de corante: (a) $49,8 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $74,7 \text{ mg L}^{-1}$, (c) $98,4 \text{ mg L}^{-1}$ (Símbolo: dados experimentais; Linha: resultados simulados).



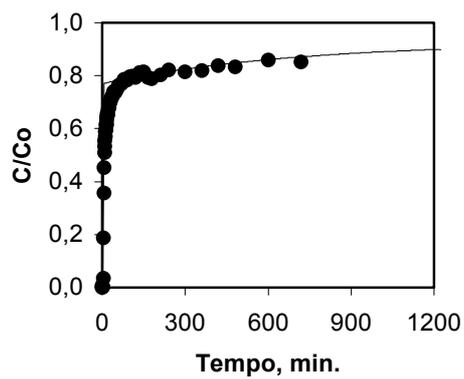
(a)



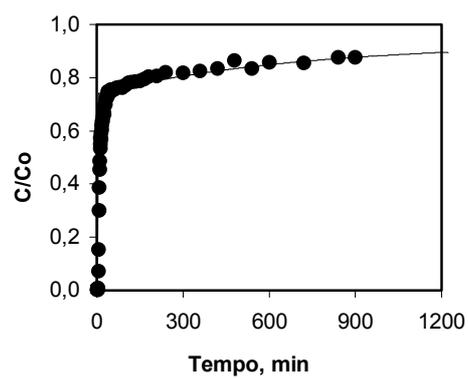
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.6.6 – Curvas de ruptura para a remoção do corante no carvão ativado, usando diferentes concentrações iniciais de corante: (a) 96 mg L^{-1} , (b) 144 mg L^{-1} , (c) $192,8 \text{ mg L}^{-1}$, (d) $242,1 \text{ mg L}^{-1}$, (e) $270,8 \text{ mg L}^{-1}$ (Símbolos: dados experimentais, Linhas: resultados simulados).

As curvas de ruptura apresentadas nas Figuras 5.6.5 e 5.6.6 foram obtidas usando os parâmetros apresentados na Tabela 5.6.3 e pela calibração dos parâmetros k_s e k para ajustar o modelo (Equação 5.6.2.) aos experimentos das curvas de ruptura. k_s é a constante de transferência de massa de acordo com Equação 5.6.5 e k é a constante de primeira-ordem para descrever a precipitação na superfície do sólido, que foi independente da concentração do soluto na fase líquida.

Tabela 5.6.3 – Parâmetros usados para simular as curvas de rupturas para a remoção de corante no carvão ativado e carvão adsorvente.

	Carvão Ativado ^a					Carvão adsorvente ^b		
C_o , ppm	96,0	144,0	192,8	242,1	270,8	49,8	74,7	98,4
t_{st} , min	343,49	345,42	124,46	242,96	257,13	86,8	122,7	98,4
Re	0,32	0,32	0,42	0,42	0,42	1,06	0,96	0,96
Pe	413,8	413,8	416,0	416,0	416,0	101,7	101,5	101,5
k_s , min. ⁻¹	0,0020	0,0019	0,0015	0,0015	0,0015	0,035	0,035	0,035
k , min. ⁻¹	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04

a. Tamanho da partícula (d_p) = 1 mm, porosidade do leito (ϵ) = 0.56; b. tamanho da partícula (d_p) = 0.81 mm, porosidade do leito (ϵ) = 0.51

A capacidade de adsorção do corante sobre o carvão ativado em uma coluna de leito fixo é muito maior que usando o carvão adsorvente, como medido no sistema em batelada (Figura 5.6.4). Porém, a cinética de adsorção do corante usando carvão ativado é mais lenta que a cinética de adsorção usando o carvão adsorvente devido à difusão do corante dentro das partículas do carvão ativado altamente poroso, enquanto a adsorção do corante no carvão adsorvente é basicamente restrita à superfície externa.

A constante de primeira-ordem que descreve a precipitação na superfície de sólidos do carvão adsorvente é maior que para o carvão ativado, visto que a superfície recoberta com óxido de ferro geralmente tem uma característica gelatinosa (Lai et al., 2000)

permitindo assim uma retenção eficiente entre as partículas. Este é um aspecto vantajoso de usar carvão adsorvente com alta concentração de óxido de ferro, porque a regeneração pode ser alcançada pela retrolavagem do adsorvente saturado.

5.6.5 Conclusões

Neste estudo, um carvão adsorvente com alta concentração de óxido de ferro foi usado para remover um corante de uma solução aquosa. O desempenho do adsorvente foi comparado com um carvão ativado comercial.

O carvão ativado mostrou uma capacidade de adsorção maior que o carvão adsorvente devido a sua área superficial maior. A remoção do corante na coluna de leito fixo mostrou que ocorrem dois processos simultâneos. Além da adsorção, foi observado que o corante pode ser removido pela precipitação nos sólidos e retido entre as partículas sólidas. Um modelo matemático foi desenvolvido para simular o processo de remoção de acordo com um processo de transferência de massa e uma precipitação de primeira-ordem. A calibração destes parâmetros, usando os dados experimentais, forneceu um coeficiente de transferência de massa para a adsorção do corante no carvão ativado que indicou um processo lento devido aos finos poros do adsorvente. A constante de primeira-ordem para a precipitação no carvão adsorvente foi maior do que no carvão ativado devido às características gelatinosas da superfície revestida de óxido de ferro do carvão adsorvente que retém facilmente o precipitado entre as partículas.

5.6.6 Referências Bibliográficas

CLAUDINO, A., SOARES, J.L., MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. (2004). Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures. *Carbon*, v. 42, p. 1483-1490.

- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Resolução 357, 17 de Março de 2005.
- ESPANTALEÓN, A.G., NIETO, J.A., FERNÁNDEZ, M., MARSAL, A. (2003). Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery wastewaters. *Applied Clay Sciences*, v. 24, p. 105-110.
- KATSOYIANNIS, I.A., ZOUBOULIS, A.I. (2002). Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research*, v. 36, p. 5141-5155.
- LAI, C.H., CHEN, C.Y. (2001). Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, v.44, p. 1177-1184.
- LAI, C.H., LO, S.L., CHIANG, H.L. (2000). Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses, *Chemosphere*, v. 41, p. 1249-1255.
- LEITÃO, A., RODRIGUES, A.E. (1999). Modeling and simulation of protein adsorption in permeable chromatographic packings: a double linear driving force model, *Biochemical Engineering Journal*, v.3, p. 131-139.
- MADSEN, N.K. AND SINCOVEC, R.F. (1979). PDECOL: General collocation software for partial differential equations, *ACM Trans. Math. Software*, v. 5, p. 326-351.
- MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J.; HUMERES, E. (2004a). Removal of iron from water using adsorbent carbon. *Separation Science and Technology*, v. 39 (1), p. 267-281.
- MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. (2004b). Compósito granular para a remoção de contaminantes em águas e processos para produção dos mesmos, Patente PI0405916-6, INPI.
- NIKOLAIDIS, N.P., DOBBS, G.M., LACKOVIC, J.A. (2003). Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies, *Water Research*, v. 37, p. 1417-1425.
- NOH, J.S., SCHWARZ, J.A. (1990). Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon*, 28, 675-682.

- OLIVEIRA, L.C.A., RIOS, R.V.R.A., FABRIS, J.D., GARG, V., SAPAG, K., LAGO, R.M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v.40, p. 2177-2183.
- RUTHVEN, D. (1980). Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York.
- XU, Y., AXE, L. (2005) Synthesis and characterization of iron-oxide coated silica and its effect on metal adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.282, p.11-19.

Agradecimentos

Ao CNPq/FINEP/CTHidro e a Carbonífera Criciúma pelo suporte financeiro.

Este trabalho foi parcialmente apresentado no 2º Congresso Mercosul de Engenharia Química e 4º Congresso Mercosul de Engenharia de Sistemas e Processos realizado no Rio de Janeiro – de 14 a 18 de agosto de 2005 e publicado na revista *Separation Science Technology*, novembro/2005.

5.7 Processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado

Resumo

A aplicação do processo combinado, fotocatalise seguida por adsorção, foi investigado usando o corante Direct Black 38 como composto modelo. A degradação fotocatalítica foi realizada em reator contínuo usando TiO_2 (P25-Degussa) como catalisador (1 g/L) e H_2O_2 como agente oxidante. O processo de adsorção foi avaliado numa coluna de adsorção com carvão ativado comercial (Norit PK 35), sem separação prévia do catalisador. Foram avaliados os parâmetros de DQO, Cor, N-NH_4^+ e N-NO_3^- . A maior remoção de DQO (81,82%) ocorreu para o tratamento TiO_2/UV , seguido em ordem de eficiência pelos tratamentos $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e UV. Todos os tratamentos foram eficazes na remoção de cor e N-NH_4^+ . O processo de adsorção, quando comparado com a solução aquosa sem e com pré-tratamento, apresentou maior eficácia na quantidade de contaminante retida na coluna de adsorção, para a solução aquosa que havia passado pelo pré-tratamento.

Palavras chave: processo combinado, fotocatalise, adsorção, TiO_2 , H_2O_2

5.7.1. Introdução

O efluente da indústria de curtume apresenta em sua composição uma grande quantidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos, como surfactantes, ácidos, agentes de tingimento, óleos, sais e corantes (Schrank et al., 2004) representando assim um sério problema tecnológico e ambiental. Muitos desses compostos, como por exemplo, os corantes azo, são de difícil tratabilidade e resistentes aos processos convencionais de tratamento, devido à estabilidade química desses poluentes (Forgacs et al., 2004).

Muitas tecnologias têm sido utilizadas para a eliminação ou destruição de poluentes recalcitrantes e tóxicos, dentre elas pode-se destacar os processos de adsorção e fotocatalise, que são utilizadas com o objetivo de diminuir o impacto ambiental causado pela liberação de efluentes não tratados adequadamente.

A fotocatalise tem demonstrado ser uma tecnologia eficiente na degradação de efluentes industriais como os da indústria têxtil (Balcioglu e Arslan, 1997; Poullos e Tsachpinis, 1999), da indústria de papel e celulose (Perez et al., 1998; Cesconetto, 2002), efluentes contendo pesticidas (Chiarenzelli et al., 1995; Moctezuma et al., 1999) e efluentes da indústria de curtume (Schrank et al., 2004; Sauer et al., 2005). A grande vantagem do processo fotocatalítico é proporcionar a total mineralização dos poluentes.

Por outro lado, a aplicação da tecnologia de adsorção utilizando carvão ativado (Mohamed, 2004) e carvões adsorventes alternativos (Sauer et al., 2005), têm sido utilizada como uma das tecnologias mais efetivas para a remoção de compostos orgânicos e corantes, devido ao baixo custo, fácil operação, e a possibilidade de recuperação de muitos compostos orgânicos e também do próprio adsorvente (Mohamed, 2004).

A combinação da fotocatalise heterogênea com o processo de adsorção em carvão ativado poderia ser uma alternativa de tratamento aos convencionais tratamentos físico-químico e biológico, considerando que compostos não degradados fotocataliticamente poderiam ser posteriormente adsorvidos sobre o carvão ativado.

Esse trabalho tem como objetivo comparar a eficiência do processo combinado de fotocatalise seguido por adsorção em carvão ativado usando como pré-tratamento o UV, H_2O_2/UV , TiO_2/UV e $TiO_2/H_2O_2/UV$.

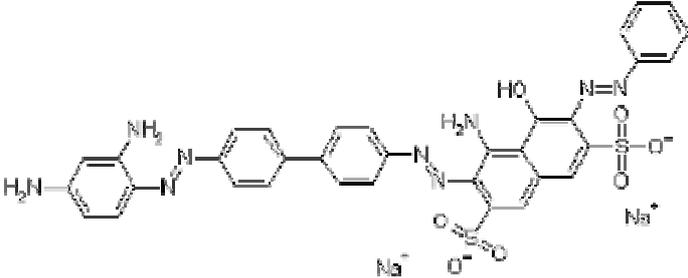
5.7.2 Seção Experimental

5.7.2.1 Materiais

Nesse estudo, o corante Direct Black 38, com as características apresentadas na Tabela 5.7.1, foi utilizado em solução aquosa como composto modelo de contaminante orgânico. Este corante é muito utilizado na indústria de couro e foi usado sem nenhum

processo de purificação na forma comercial possivelmente com a presença de diversos íons em sua composição, porém com a estrutura molecular apresentada na Tabela 5.7.1.

Tabela 5.7.1 – Características do corante Direct Black 38

Nome	Direct Black 38
Número	1937-37-7
CAS	
Peso	781.73
Molecular, g mol ⁻¹	
Solubilidade e na água a 20°C, g L ⁻¹	1 – 5
λ_{\max} (nm)	590
Fórmula Molecular	

Foi utilizado o dióxido de titânio (P25 Degussa), com um tamanho médio de partículas de 30 nm, uma área superficial de 50 m²/g, com fase cristalina de 70% anatase e 30% rutilo sem nenhuma purificação prévia. O oxidante utilizado foi o H₂O₂ (50% Degussa). O ajuste de pH necessário foi realizado com soluções diluídas de H₂SO₄ ou NaOH. Todos os outros materiais usados para as análises químicas eram de pureza analítica.

O carvão ativado PK35 foi fornecido pela Norit (The Netherlands). Este carvão foi selecionado com base nos resultados descritos no Capítulo 5.1. Os parâmetros da caracterização química e textural são apresentadas na Tabela 5.7.2.

Tabela 5.7.2 – Caracterização química e textural do adsorvente.

	Carvão ativado
Ponto de carga zero	9.1
Análise, %	
Carbono Fixo	81.9
Volátil	11.1
Cinza	7.0
Área BET, m ² g ⁻¹	659
Volume do microporo, cm ³ g ⁻¹	0.309
Análise elementar, % (w/w)	
C	68.86
O	27.88
Fe	nd*
Na	nd*
Al	0.40
Si	0.94
S	nd*
Ca	0.88
Mg	1.04
K	nd*
Ti	nd*
Cl	nd*

*nd: não detectado.

5.7.2.2 Sistema reacional – Processo combinado

O sistema combinado para a realização da reação fotocatalítica seguida por adsorção em coluna de carvão ativado é apresentado na Figura 5.7.1.

O sistema contínuo para o processo de degradação fotocatalítico do corante foi realizado num reator anular (Trojan UV MaxTM – E) fabricado pela Trojan (Canadá), constituído de aço inoxidável com diâmetro interno de 10 cm e comprimento de 62 cm com

um volume de 3 L. O reator era iluminado com uma lâmpada UV de 15 watts de potência, com espectro de irradiação na faixa de 300-410 nm e emissão máxima de 355 nm.

A solução aquosa era alimentada no reator fotocatalítico contínuo usando uma bomba peristáltica (Masterflex) numa vazão de 20 mL/min. Na saída do reator, uma válvula era aberta para a coleta das amostras após a reação. Em seguida, essa válvula era fechada para que a solução fosse encaminhada num fluxo ascendente para dentro da coluna de adsorção, que era constituída de vidro com 3 cm de diâmetro e uma altura de 25 cm, sem separação do catalisador.

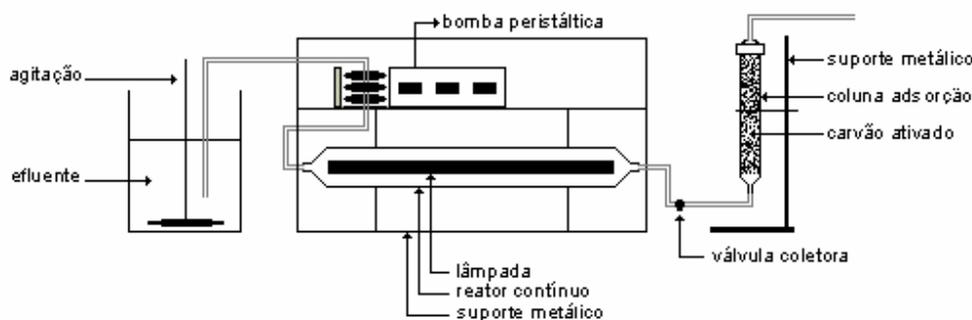


Figura 5.7.1 – Sistema reacional combinado do reator fotocatalítico seguido por adsorção em coluna de carvão ativado.

As amostras na saída do reator eram centrifugadas e filtradas em membranas PVDF 22 μm para remoção do TiO_2 e eram em seguida analisadas.

A concentração do corante na saída do reator e na saída da coluna foi monitorada usando um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV 1650C). A concentração inicial de corante na entrada do reator foi de 300 mg/L a pH 2,5.

5.7.2.3 Sistema reacional sem o pré-tratamento

A eficiência do processo combinado foi comparado à eficiência do processo de adsorção. Para isso, uma solução aquosa com igual cor aquela da saída dos diferentes pré-

tratamentos foi preparada e era alimentada à coluna de adsorção sob idênticas condições ao descrito no item 5.7.2.2.

5.7.2.4 Análises químicas

Todas as análises químicas foram realizadas empregando métodos colorimétricos de acordo com métodos padrões. A DQO foi medida de acordo com o método de refluxo fechado, utilizando o espectrofotômetro UV-Vis modelo UV-1650C (Shimadzu – Japão).

5.7.3. Resultados e Discussão

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos utilizando o processo combinado, conforme descrito anteriormente. O catalisador TiO_2 P25 e o carvão ativado Norit PK35 utilizados durante os ensaios foram testados previamente conforme descrito no Capítulo 5.1 de resultados preliminares.

5.7.3.1 Fotólise Direta

A fotólise direta do corante foi inicialmente avaliada no reator contínuo, com tempo de residência de 3 horas. Observou-se uma diminuição muito pequena (7,83%) da DQO e este resultado concorda com os resultados apresentados no Capítulo 5.3.

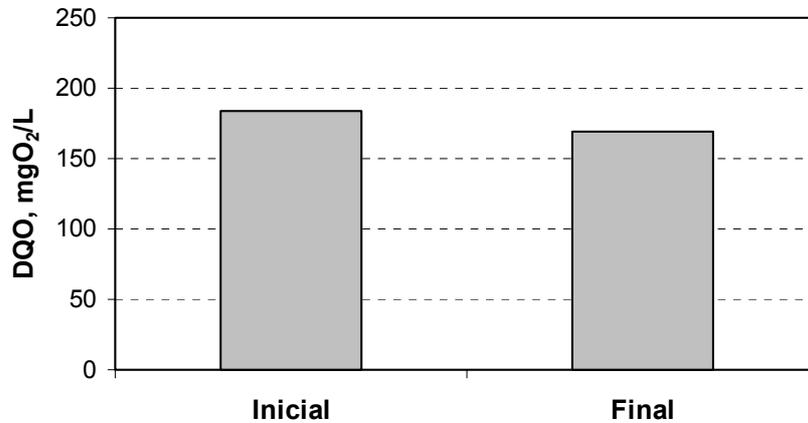


Figura 5.7.2 – Remoção da DQO (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5).

Embora a fotólise direta não produza diminuição da DQO, a remoção de cor é significativa, como mostrado na Figura 5.7.3, indicando a degradação do grupamento cromóforo do corante pela incidência da radiação UV.

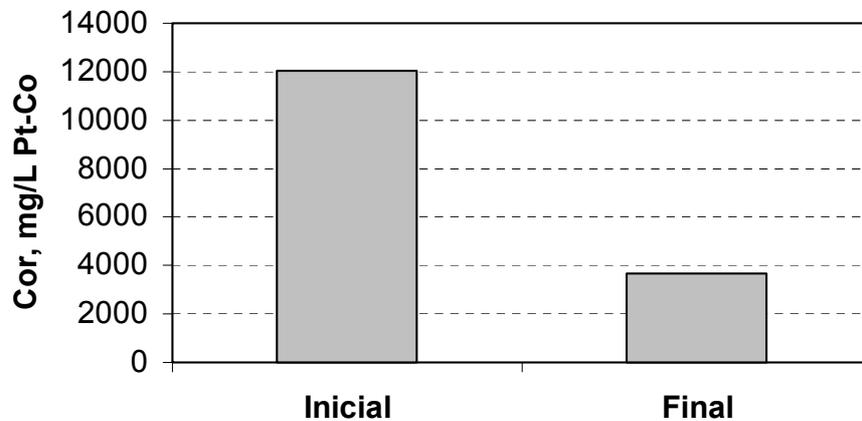


Figura 5.7.3 – Remoção da cor através da fotólise direta, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5).

A combinação da fotólise direta com adsorção em carvão ativado foi comparada com a adsorção sem tratamento prévio por fotólise utilizando uma solução aquosa com

igual cor aparente daquela obtida para o pré-tratamento (Figura 5.7.4). Nessas condições a concentração de corante era a mesma à entrada da coluna, mas após o pré-tratamento, também os produtos da degradação do corante estavam presentes na alimentação da coluna no processo combinado. É possível observar que ambos os processos apresentaram curvas de adsorção semelhantes, porém, o processo combinado apresentou um melhor resultado indicando que os produtos da fotólise direta do corante são também adsorvidos. A quantidade retida de DQO na coluna no tratamento combinado foi de 2,81 mg/L, enquanto para o processo sem pré-tratamento a quantidade retida foi de 0,60 mg/g.

No processo combinado (fotólise + adsorção), Figura 5.7.5, a remoção de cor apresentou um comportamento semelhante, porém o processo combinado (fotólise + adsorção), a quantidade de corante retido alcançou 74 mg/g, enquanto a quantidade retida na coluna sem pré-tratamento foi de 54 mg/g. Esse resultado concorda com os descritos no Capítulo 5.6, onde foram apresentadas as curvas de rupturas para remoção do corante no carvão ativado usando diferentes concentrações de alimentação do corante.

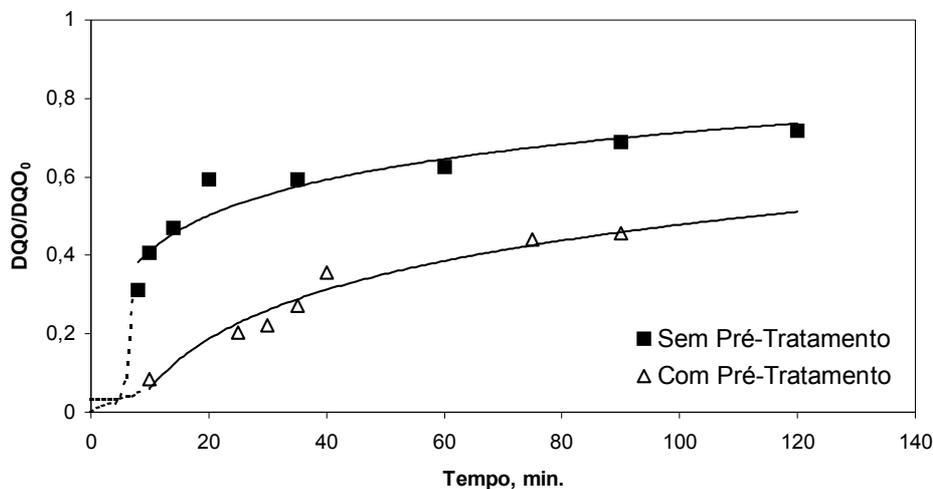


Figura 5.7.4 – Avaliação da DQO para o processo sem e com pré-tratamento. ($Q = 20 \text{ mL/min.}$, $m_{\text{carvão}} = 44,86\text{g}$, $\text{pH} = 2,5$, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 3600 \text{ mg/L Pt-Co}$).

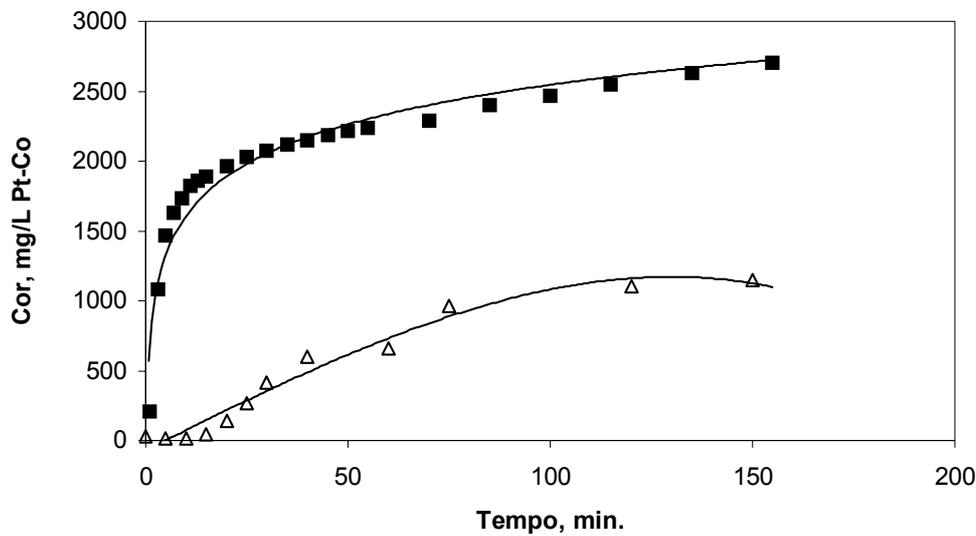


Figura 5.7.5 – Remoção da cor através do processo sem e com pré-tratamento ($Q = 20 \text{ mL/min.}$, $m_{\text{carvão}} = 44,86\text{g}$, $\text{pH} = 2,5$, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 3600 \text{ mg/L Pt-Co}$).

As Figuras 5.7.6 e 5.7.7 apresentam a remoção de amônia antes e depois da fotólise direta e após o processo combinado, respectivamente. De acordo com os resultados prévios, apresentados no Capítulo 5.3, durante a reação usando apenas irradiação UV (Figura 5.7.6), houve uma alta remoção na concentração do íon amônio e uma formação de nitrato desprezível sugerindo que o nitrogênio pode ser liberado na forma gasosa ou como nitrito.

Para o processo sem tratamento, houve um aumento na concentração da amônia chegando a um valor constante de $1,92 \text{ mg/L}$, após 60 minutos de contato. No processo combinado (fotólise + adsorção) houve uma diminuição da concentração chegando a uma concentração menor que $0,5 \text{ mg/L}$ após 30 minutos de reação, permanecendo assim até o final do processo de adsorção.

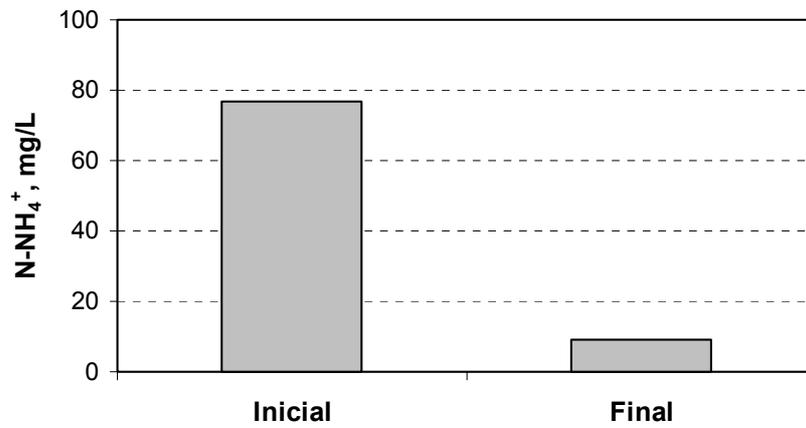


Figura 5.7.6 – Avaliação do N-NH₄⁺ na fotólise direta (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5).

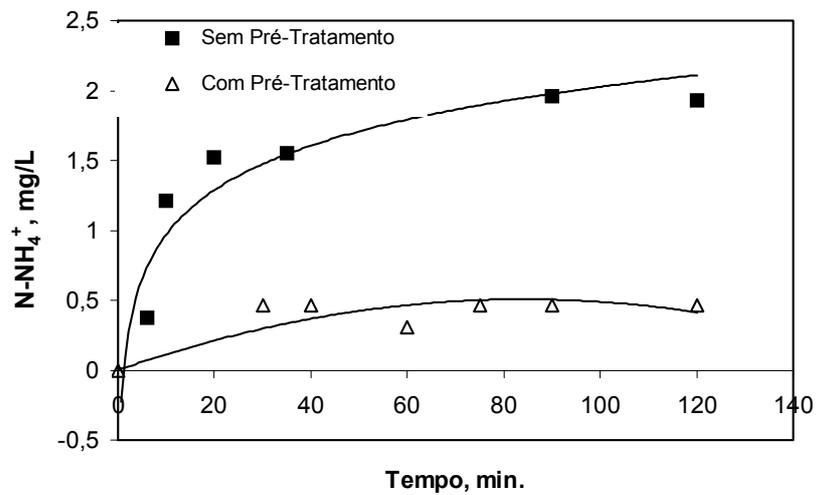


Figura 5.7.7 – Avaliação do N-NH₄⁺ através do processo sem e com pré-tratamento (Q = 20 mL/min., m_{carvão} = 44,86g, pH = 2,5, Co_r_{inicial} = 3600 mg/L Pt-Co).

5.7.3.2 Fotodegradação direta com H_2O_2/UV

A oxidação avançada H_2O_2/UV do corante Direct Black combinada com adsorção também foi avaliada.

Como já foi mencionado, o peróxido de hidrogênio é rapidamente fotolizado e produz um aumento na concentração de radicais HO^\bullet promovendo assim um aumento na fotooxidação do corante. A Figura 5.7.8 mostra a porcentagem de remoção de DQO na fotodegradação direta com H_2O_2/UV . Com a adição de 20 mg/L de peróxido de hidrogênio, após a reação é possível observar quase o dobro (15,07%) na porcentagem de remoção de DQO quando comparado a fotólise direta.

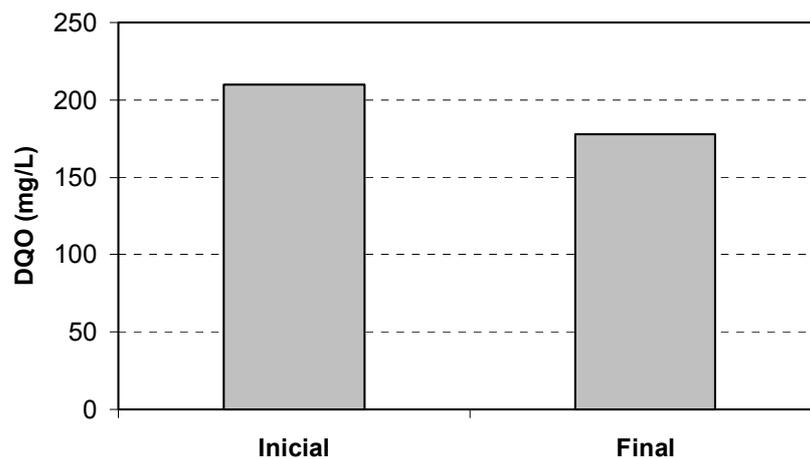


Figura 5.7.8 – Remoção de DQO antes e depois do tratamento com H_2O_2/UV , (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração inicial de H_2O_2 = 20 mg/L).

A combinação do tratamento H_2O_2/UV com a adsorção também foi realizada. Como pode ser observado na Figura 5.7.9, os processos sem e com pré-tratamento apresentaram comportamento semelhante, chegando a praticamente o mesmo valor após 80 minutos de adsorção na coluna. Porém, levando-se em consideração a quantidade de DQO retida na coluna de adsorção, o processo com pré-tratamento obteve um pouco mais que o dobro do

valor do processo sem pré-tratamento, 1,49 e 0,60 mg/g, respectivamente, indicando que os produtos da oxidação H_2O_2/UV são também adsorvidos.

A Figura 5.7.10 apresenta a remoção de cor utilizando apenas o processo H_2O_2/UV e observa-se que houve uma grande remoção de cor, com uma redução de 83,56% utilizando apenas o pré-tratamento. O processo sem o pré-tratamento apresentou uma quantidade de retenção da cor 10 vezes maior do que a quantidade retida com o pré-tratamento. Nesse caso, como foi detectado residual de peróxido de hidrogênio (Figura 5.7.12) possivelmente este continuou reagindo em contato com o carvão provocando assim um efeito inibidor no processo de adsorção do corante. Esta observação pode ser reforçada pelo fato de que, quando o H_2O_2 residual deixou de ser detectado, após 30 minutos de operação do processo combinado (Figura 5.7.12), a quantidade de corante removido por adsorção foi maior do que no processo não combinado.

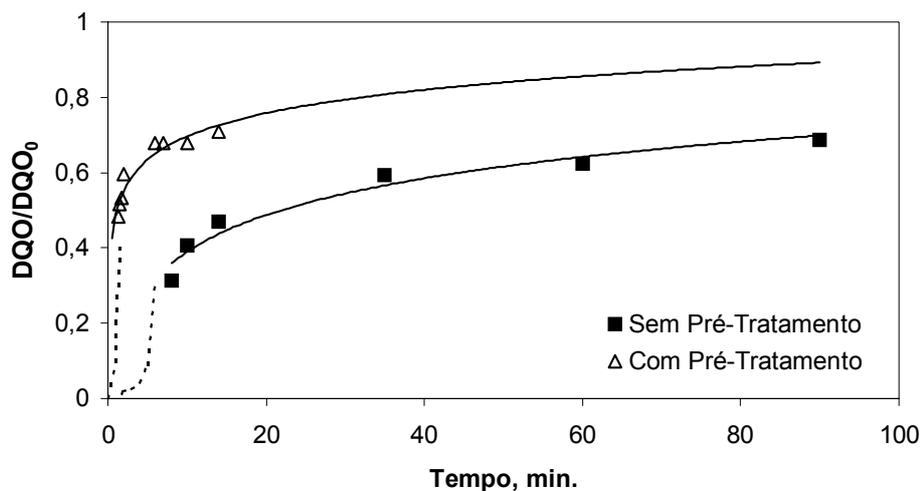


Figura 5.7.9 – Avaliação da DQO para o processo sem e com pré-tratamento ($Q = 20$ mL/min., $m_{\text{carvão}} = 42,79$ g, pH 2,5, $Cor_{\text{inicial}} = 1950$ mg/L Pt-Co).

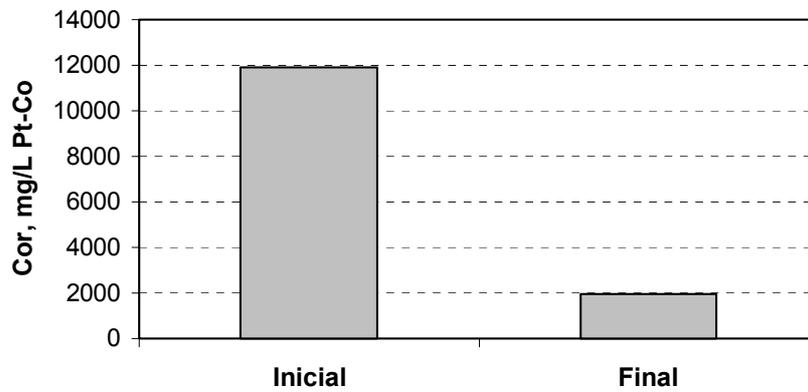


Figura 5.7.10 – Remoção da cor através da fotodegradação direta com H_2O_2 , (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração inicial de H_2O_2 = 20 mg/L).

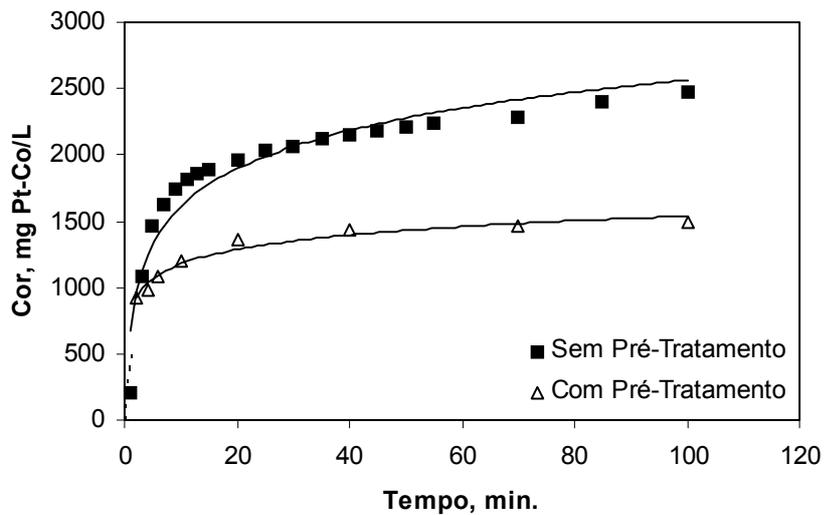


Figura 5.7.11 – Remoção da cor através do processo sem e com pré-tratamento, ($Q = 20$ mL/min., $m_{\text{carvão}} = 42,79$ g, pH 2,5, $Cor_{\text{inicial}} = 1950$ mg/L Pt-Co).

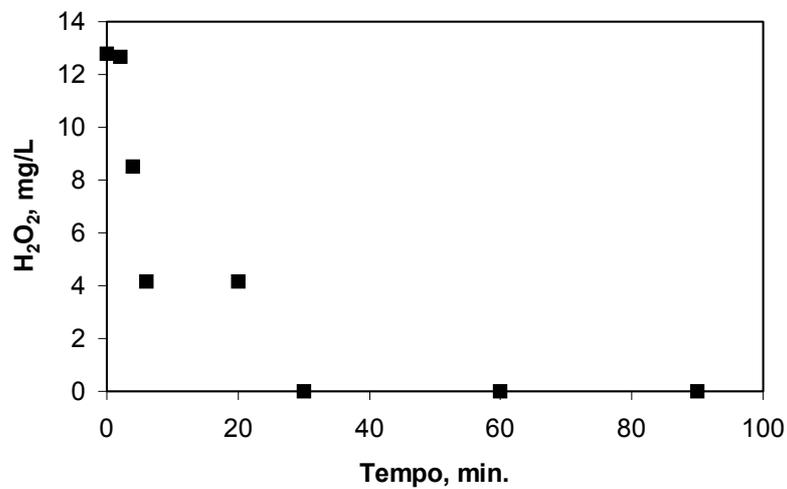


Figura 5.7.12 – Concentração de H₂O₂ durante o processo de adsorção com pré-tratamento.

A avaliação da concentração da amônia antes e depois da reação com H₂O₂ é apresentada na Figura 5.7.13 e mostra um decréscimo em 83,58% após a reação, porém não é completamente oxidada porque não houve formação de nitrato conforme descrito no Capítulo 3.

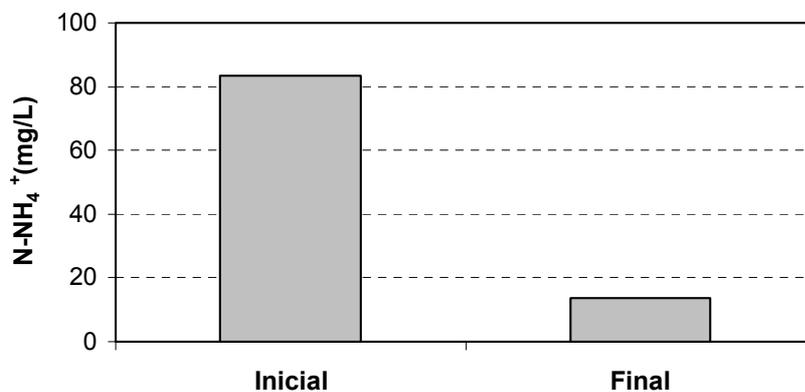


Figura 5.7.13 – Avaliação do N-NH₄⁺ através da fotodegradação direta com H₂O₂, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração inicial de H₂O₂ = 20 mg/L).

A avaliação da concentração de amônia durante o processo de adsorção é apresentada na Figura 5.7.14. A quantidade retida na coluna após o processo reacional foi de 0,05 mg/g.

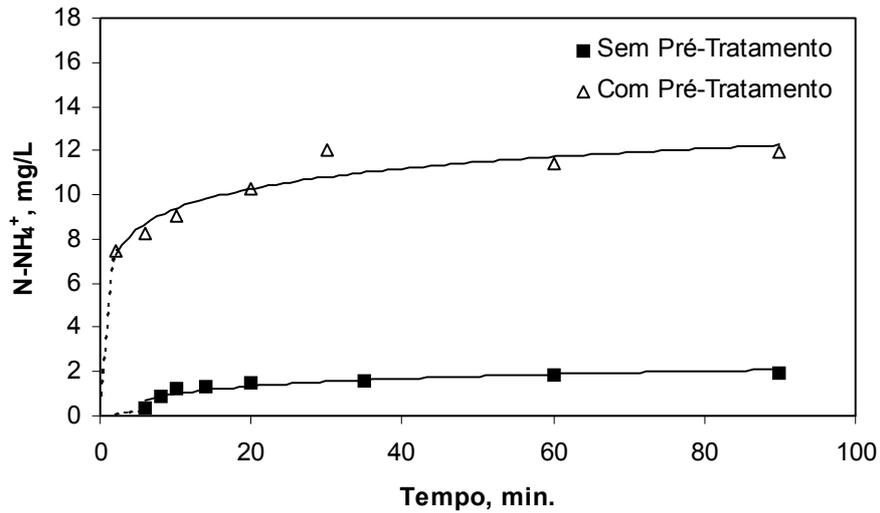


Figura 5.7.14 – Avaliação do N-NH₄⁺ através do processo sem e com pré-tratamento, (Q = 20 mL/min., m_{carvão} = 42,79 g, pH 2,5, Cor_{inicial} = 1950 mg/L Pt-Co).

5.7.3.3 Fotocatálise Heterogênea

As reações de degradação fotocatalítica heterogênea do corante foram descritas no Capítulo 5.3. Após 3 horas de tratamento, observou-se que ocorreu 81,82% de remoção de DQO como mostrado na Figura 5.7.15. Como previamente reportado no Capítulo 5.2, nenhuma mudança no espectro UV/vis foi observada.

Os resultados obtidos estão de acordo com o Capítulo 5.3, onde a remoção de DQO foi maior para o processo fotocatalítico do que para os processos UV e H₂O₂/UV.

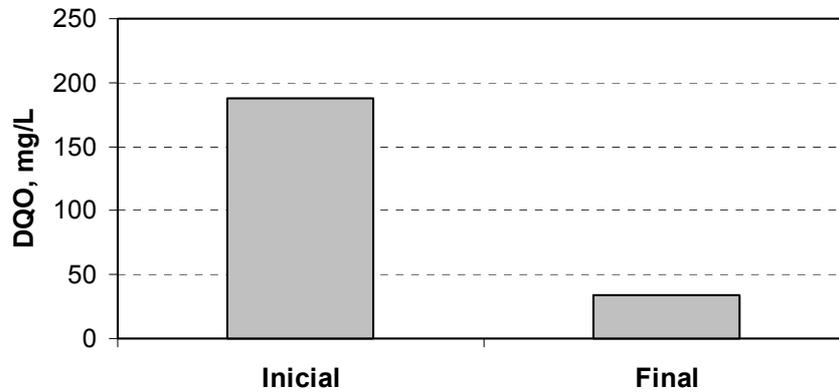


Figura 5.7.15 – Avaliação da DQO na fotocatalise heterogênea, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO_2 = 1g/L).

A Figura 5.7.16 apresenta o comportamento do processo de adsorção com o efluente sem o pré-tratamento que apresentou uma quantidade máxima de DQO retida na coluna de adsorção de 0,60 mg/L. Por outro lado, após o tratamento, a quantidade de poluente retida por adsorção era de 0,75 mg/L indicando que os compostos parcialmente oxidados apresentam uma afinidade ligeiramente maior com o carvão ativado.

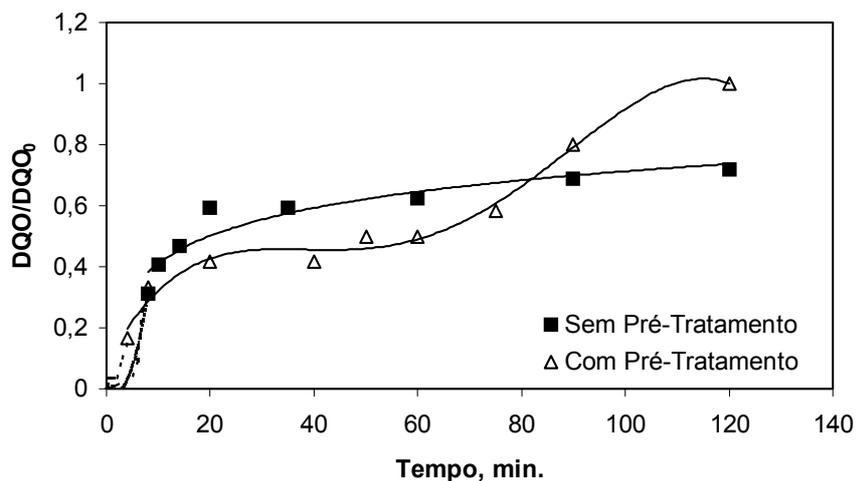


Figura 5.7.16 – Avaliação da DQO para o processo sem e com pré-tratamento ($Q = 20 \text{ mL/min.}$, $m_{\text{carvão}} = 42,79 \text{ g}$, pH 2,5, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 2595 \text{ mg/L Pt-Co}$).

A remoção de cor da solução aquosa que alcançou 80,43% no final da reação fotocatalítica para uma concentração inicial de corante de 300 mg/L (Figura 5.7.17). Como previamente descrito no Capítulo 5.2, a descolorização do corante Direct Black 38 foi descrita de acordo com o modelo de pseudo primeira ordem e uma constante de velocidade no valor de $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

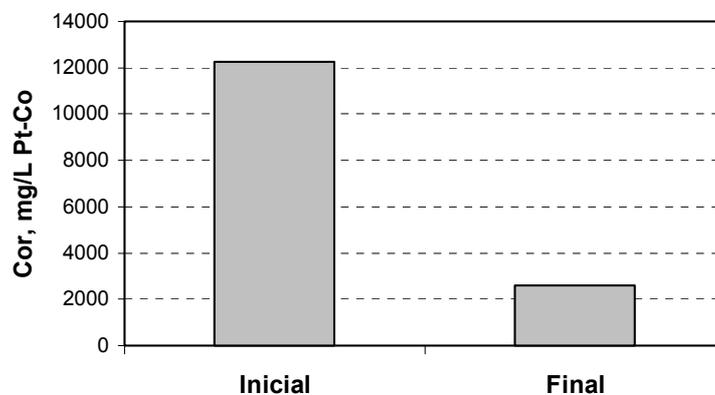


Figura 5.7.17 – Remoção da cor através da fotocatalise, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO_2 = 1 g/L).

A Figura 5.7.18 mostra a comparação entre os processos sem e com pré-tratamento para a adsorção da cor. Embora tenham apresentado características bastante semelhantes na curva de adsorção, a quantidade máxima retida de cor para o processo com pré-tratamento foi de apenas 9,42 mg/g e 54,85 mg/g para o processo sem pré-tratamento. Esse resultado fica mais evidente quando se observa o plote de $1 - (\text{Cor}/\text{Cor}_{\text{inicial}})$ versus o tempo na Figura 5.7.19. A baixa quantidade de cor retida na coluna de adsorção, para o processo com pré-tratamento, pode estar relacionada ao bloqueio da adsorção causado pelo depósito do catalisador nas partículas de carvão, dificultando assim, a adsorção do corante na partícula do carvão adsorvente.

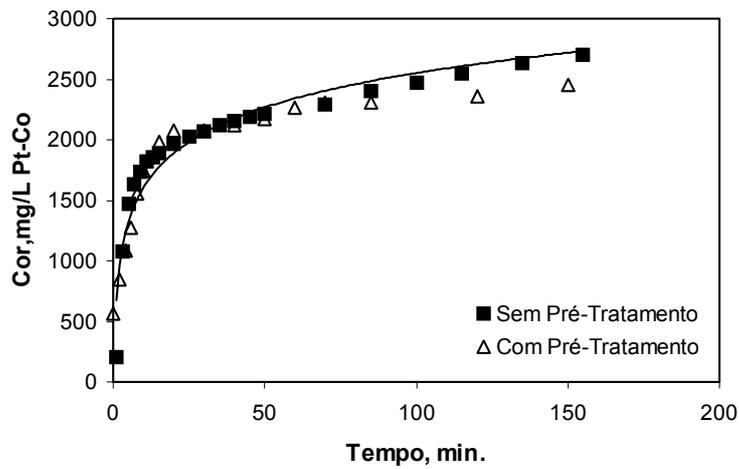


Figura 5.7.18 – Remoção da cor através do processo sem e com pré-tratamento ($Q = 20 \text{ mL/min.}$, $m_{\text{carvão}} = 42,79 \text{ g}$, $\text{pH } 2,5$, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 2595 \text{ mg/L}$).

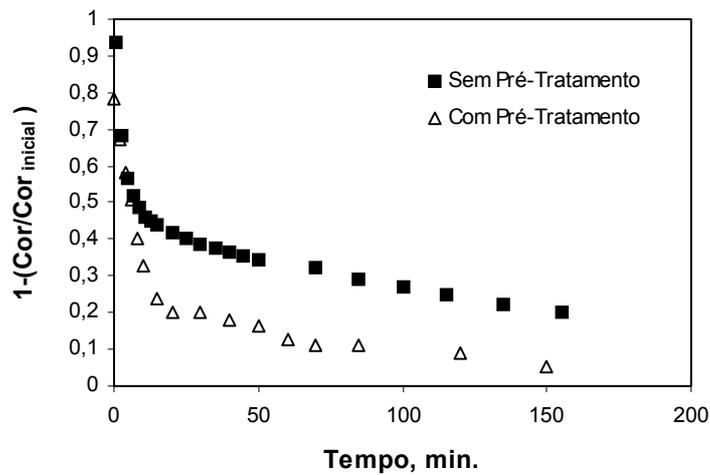


Figura 5.7.19 – Plote $1-(\text{Cor}/\text{Cor}_{\text{inicial}})$ versus o tempo para o processo de adsorção sem e com pré-tratamento.

Na fotocatalise, os elétrons foto-gerados e os radicais hidroxil simultaneamente promovem a redução e oxidação dos grupos contendo nitrogênio, responsáveis pela presença dos íons amônio e nitrato na solução, conforme descrito no Capítulo 5.4.

A variação da concentração de amônia antes e depois da reação fotocatalítica é apresentada na Figura 5.7.20. onde se observa uma remoção na concentração do íon amônio de 91,8%. O comportamento do processo de adsorção de amônia sem e com pré-tratamento da fotocatalise é apresentado na Figura 5.7.21. A quantidade máxima retida de íon na coluna foi de 0,02 e 0,07 mg/g para o processo sem e com pré-tratamento, respectivamente.

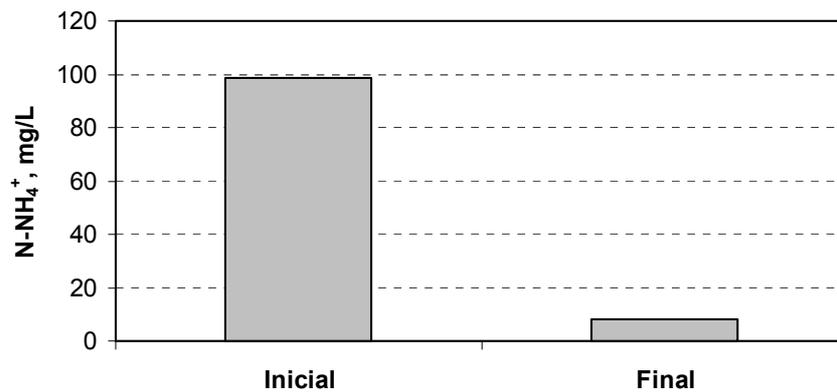


Figura 5.7.20 - Avaliação do N-NH₄⁺ na fotocatalise, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO₂ = 1 g/L).

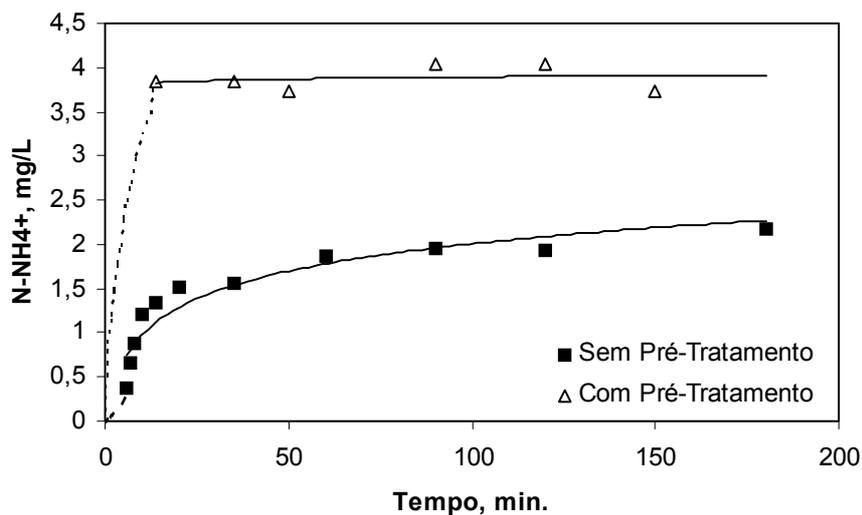


Figura 5.7.21 – Avaliação do N-NH₄⁺ através do processo sem e com pré-tratamento (Q = 20 mL/min., m_{carvão} = 42,79 g, pH 2,5, Cor_{inicial} = 2595 mg/L Pt-Co).

5.7.3.4 Reação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

A adição de peróxido de hidrogênio no sistema fotocatalítico tem como objetivo aumentar a oxidação do corante, porque este atua como um aceptor de elétrons e a fotólise do H_2O_2 pode produzir grandes quantidades de radicais HO^\bullet como discutido no Capítulo 5.3. Vale ressaltar ainda que o H_2O_2 tem papel duplo no processo fotocatalítico, conforme discutido no Capítulo 5.5, onde em excesso ele pode atuar como um efetivo inibidor da reação.

A adição contínua de peróxido de hidrogênio, na concentração de 20 mg/L, durante o processo reacional promoveu uma remoção de DQO de 68,25%, como pode ser observado na Figura 5.7.22. Quando comparado com o tratamento TiO_2/UV , a remoção de DQO no tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi menor, sugerindo uma possível competição entre o H_2O_2 e o corante pré-adsorvido na superfície do catalisador, como discutido no Capítulo 3, indicando que no tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ocorre apenas uma oxidação parcial.

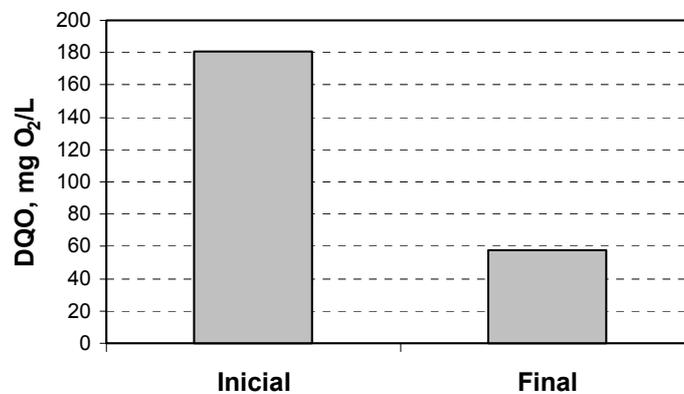


Figura 5.7.22 – Avaliação da DQO no processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO_2 = 1 g/L, concentração inicial de H_2O_2 = 20 mg/L).

A variação da DQO com o tempo no processo de adsorção, sem e com pré-tratamento é apresentado na Figura 5.7.23. Após o tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a solução aquosa resultou em uma quantidade de DQO retida na coluna de adsorção de 0,91 mg/g, enquanto para o processo sem o pré-tratamento a quantidade retida foi de 0,60 mg/g, indicando que os produtos de reação formados no pré-tratamento são também adsorvidos.

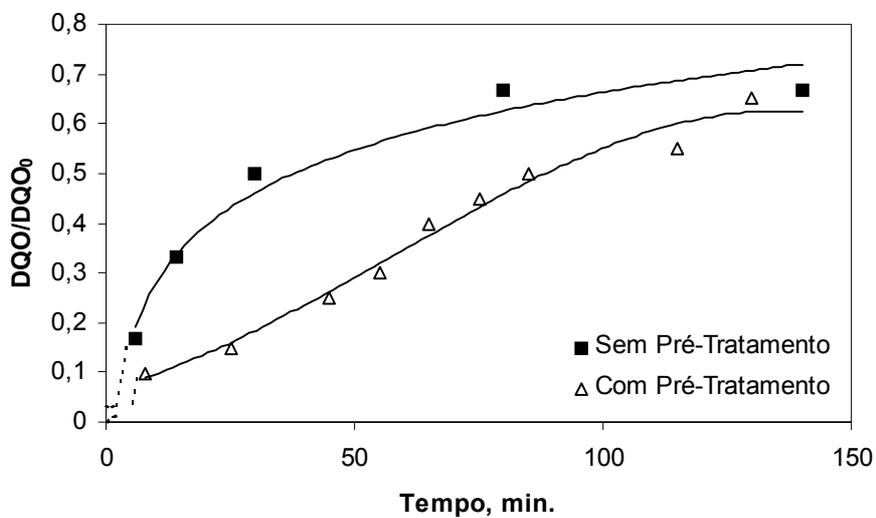


Figura 5.7.23 – Avaliação da DQO para o processo sem e com pré-tratamento ($Q = 20 \text{ mL/min.}$, $m_{\text{carvão}} = 42,37 \text{ g}$, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 210 \text{ mg/L Pt-Co}$).

A Figura 5.7.24 concorda com o que já foi discutido nos capítulos anteriores, onde o processo fotocatalítico com adição de H_2O_2 é muito eficiente na remoção de cor de efluentes coloridos. A remoção da cor da solução aquosa contendo o corante Direct Black 38 alcançou 98,28%.

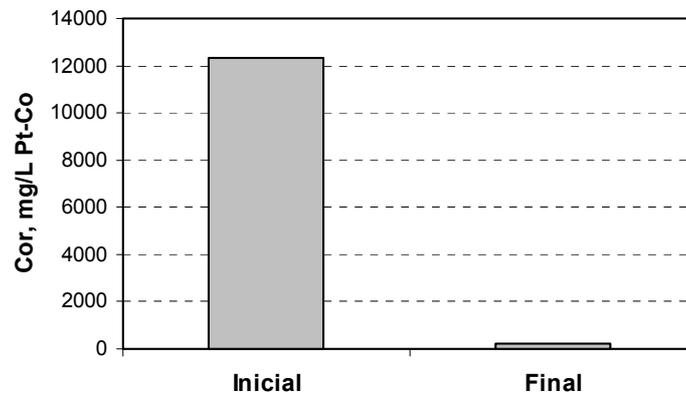


Figura 5.7.24 – Remoção da cor no processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO_2 = 1 g/L, concentração inicial de H_2O_2 = 20 mg/L).

Embora toda cor tenha sido praticamente eliminada no tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ainda assim, foi utilizado o processo de adsorção para efetivar a remoção completa de cor no processo combinado. Comparando os dois sistemas, sem e com pré-tratamento na Figura 5.7.25, o sistema com pré-tratamento foi mais efetivo obtendo uma quantidade de cor retida na coluna de 3,24 mg/g, quase o dobro da quantidade retida na coluna para o processo sem pré-tratamento que foi de 1,69 mg/g.

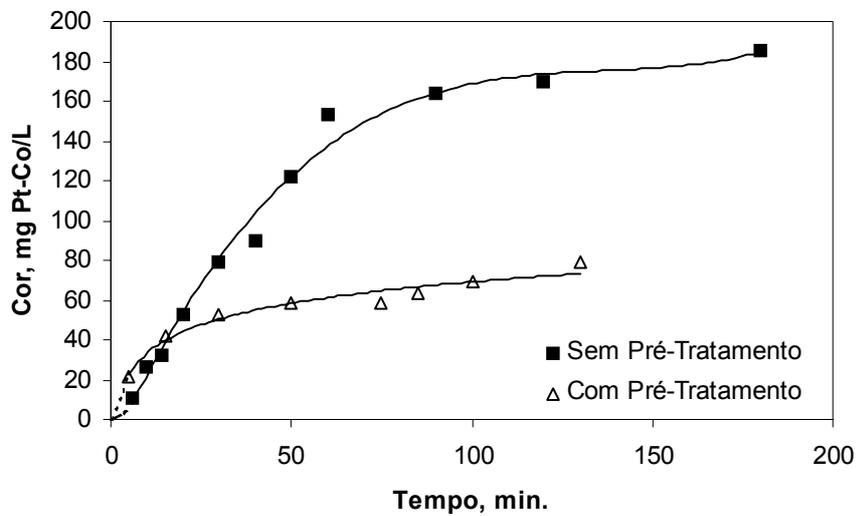


Figura 5.7.25 – Remoção da cor através do processo sem e com pré-tratamento ($Q = 20 \text{ mL/min.}$, $m_{\text{carvão}} = 42,37 \text{ g}$, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 210 \text{ mg/L Pt-Co}$).

As Figuras 5.7.26 e 5.7.27 estão relacionadas ao comportamento do íon amônio perante o tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e o processo de adsorção sem e com pré-tratamento, respectivamente. Da mesma maneira que no tratamento TiO_2/UV , o tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ também apresentou uma alta porcentagem de remoção do íon amônio, 94,27%, porém a porcentagem de remoção foi maior provavelmente devido à adição de peróxido de hidrogênio. Já a adsorção do íon amônio sobre o carvão ativado não foi muito efetiva, como pode ser observado através da curva de adsorção na Figura 5.7.27, provavelmente devido a presença de íons competitivos ou ao H_2O_2 residual.

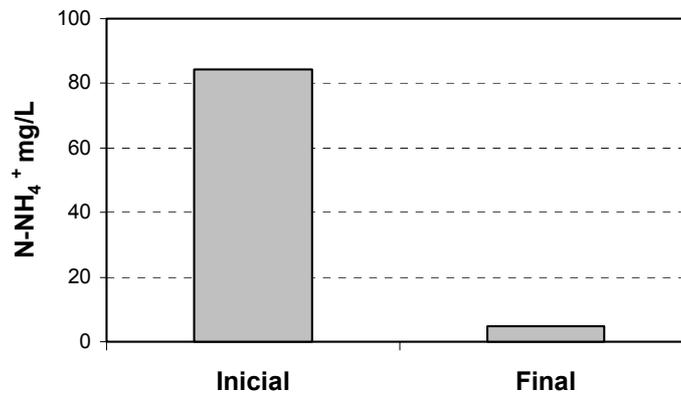


Figura 5.7.26 - Avaliação do N-NH₄⁺ no processo TiO₂/H₂O₂/UV, (Tempo de residência = 3 horas, concentração inicial de corante = 300 mg/L, pH = 2,5, concentração de TiO₂ = 1 g/L, concentração inicial de H₂O₂ = 20 mg/L).

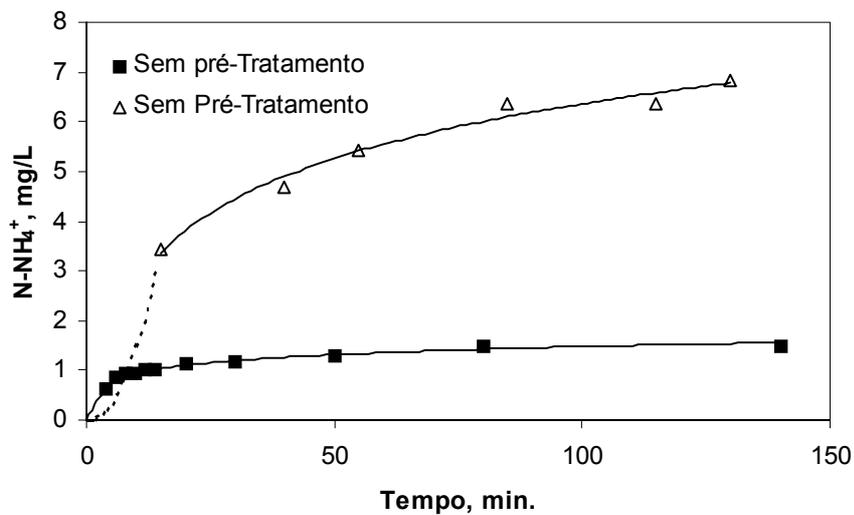


Figura 5.7.27 – Avaliação do N-NH₄⁺ através do processo sem e com pré-tratamento (Q = 20 mL/min., m_{carvão} = 42,37 g, [TiO₂] = 1 g/L, pH = 2,5, Cor_{inicial} = 210 mg/L Pt-Co).

A Tabela 5.7.3 apresenta a comparação dos processos testados de fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na remoção de DQO, Cor e N-NH_4^+ . Na remoção de DQO a ordem de eficiência dos processos testados é o seguinte: $\text{TiO}_2/\text{UV} > \text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{fotólise}$ direta. Apesar da fotólise direta ter apresentado um bom resultado na remoção de cor, o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mostrou-se mais eficiente quando comparado com os demais, embora a fotocatalise heterogênea e a fotodegradação direta com H_2O_2 tenham apresentado remoção de cor acima de 80%. O processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mostrou ser o mais eficiente na remoção de N-NH_4^+ seguido pela fotocatalise heterogênea.

Tabela 5.7.3 – Porcentagem de remoção de DQO, Cor e N-NH_4^+ para os processos testados.

	Porcentagem de remoção, (%)			
	Fotólise/UV	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	TiO_2/UV	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
DQO	7,83	15,07	81,82	68,25
Cor	69,34	83,56	80,43	98,28
N-NH_4^+	87,2	83,58	91,8	94,27

A Tabela 5.7.4 apresenta a quantidade retida na coluna de adsorção para todos os parâmetros analisados, DQO, cor e íon amônio em todos os processos testados. Através dos resultados obtidos, é possível observar que de um modo geral, o processo com o pré-tratamento proporciona um aumento significativo na capacidade de retenção na coluna de adsorção, indicando que os produtos formados nos diferentes pré-tratamento são adsorvidos eficientemente no carvão ativado.

Tabela 5.7.4 – Quantidades retidas na coluna de adsorção ($q = \text{mg/g}$).

	DQO		Cor		N-NH ₄ ⁺	
	Sem -Pré	Com-Pré	Sem -Pré	Com-Pré	Sem -Pré	Com-Pré
UV	0,60	2,81	53,80	73,82	0,02	0,35
H ₂ O ₂ /UV	0,60	1,49	54,83	5,48	0,02	0,05
TiO ₂ /UV	0,60	0,75	54,85	9,42	0,02	0,07
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	0,60	0,91	1,69	3,24	0,02	

5.7.4. Conclusões

Os processos de fotocatalise e adsorção mostraram-se eficientes no tratamento da solução aquosa contendo o corante Direct Black 38, corante extensivamente usado na indústria de curtume. Porém, o processo fotocatalítico tem a grande vantagem de degradar a matéria orgânica presente no meio, não havendo a transferência do poluente para outra fase. O processo TiO₂/UV apresentou maior eficiência na remoção de DQO do efluente tratado, 81,82%. A adsorção mostrou-se mais eficaz quando a solução aquosa havia sofrido um processo de pré-tratamento, retendo os contaminantes que não foram totalmente degradados no processo fotocatalítico. Em consequência disso, o processo combinado, fotocatalise seguida por adsorção, pode ser uma boa alternativa para tratar poluentes da indústria de curtume.

5.7.5 Referências Bibliográficas

- BALCIOGLU I.A; ARSLAN I., (1997). Treatment of textile wastewater by heterogeneous photocatalytic oxidation processes. *Environmental Technology*, v. 18, p. 1053-1059.
- CESCONETTO G.N. (2002). Degradação fotocatalítica de fenol e efluentes industriais contendo compostos fenólicos, Dissertação de Mestrado, UFSC.
- CHIARENZELLI, J.R.; SCRUDATO, R.J.; RAFFERTY, D.E.; WUNDERLICH, M.L.; ROBERTS, R.N.; PAGANO, J.J.; YATES, M.; (1995). Photocatalytic degradation of

- simulated pesticide rinsates in water and water+soil matrices. *Chemosphere*, v. 30, n.1, p. 173-185.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G.; (2004). Removal of synthetic dyes from wastewater: a review. *Environment international*, v. 30, p. 953-971.
- MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; MONREAL, E.; VILLEGAS, N.; INFANTE, D.; (1999). Photocatalytic degradation of the herbicide Paraquat. *Chemosphere*, v. 39, n.3, p. 511-517.
- MOHAMED, M.M.; (2004). Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Colloid and Interface Science*, v. 272, p. 28-34.
- PEREZ, D.S.; CASTELLAN, A.; GREGLIER, S.; TERRONES, M.G.H.; MACHADO A.E.H.; RUGGIERO, R.; VILARINHO, A.L.; (1998). Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide. *Journal of Photochemistry A: Chemistry*, v.115, p. 73-80.
- POULIOS I. e TSACHPINIS I.(1999). Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 74. p. 349-357.
- SAUER, T.P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A.L.B.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2005a). Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 – Elimination and degradation kinetics. *Journal Hazardous Materials*, article in press
- SAUER, T.P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A.L.B.; SOARES, J.L.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2005b). Modeling of adsorptive filtration of a leather dye in a fixed bed column. *Separation Science Technology*, article in press
- SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRÖDER, H.FR.; (2004). Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. *Chemosphere*, v. 56, p. 411-423.

Este trabalho será enviado ao XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise que será realizado em Gramado – RS – Brasil, de 17-22 de setembro de 2006.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado o tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado onde obteve-se as seguintes conclusões:

- Os resultados preliminares mostraram que o TiO_2 P25 foi o catalisador que apresentou maior eficiência do que o catalisador suportado em malha de vidro ou em pellets na remoção de DQO do efluente, sendo a dosagem de catalisador ótima igual a 1 g L^{-1} . Foi observado uma degradação de apenas 10% após 8 horas de reação e este resultado poderia estar associado aos efeitos inibidores dos ânions sulfato e cloreto. Os contaminantes presentes nos efluentes pré-tratados fotocataliticamente podem ser parcialmente adsorvidos sobre carvão ativado comercial sendo possível obter até 40-50 % de diminuição da DQO na dosagem de 50 g L^{-1} .
- A transferência de massa e degradação fotocatalítica usando $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{UV}$ e a adsorção e degradação fotocatalítica do corante, Direct Black 38, extensivamente usado utilizado nos curtumes foi avaliada. O equilíbrio de adsorção foi descrito de acordo com o modelo de Langmuir, e a capacidade de cobertura da monocamada foi de 154 mg de corante por grama de TiO_2 . A cinética de adsorção foi elucidada usando o modelo de difusão no filme e no poro, e os resultados mostraram que a difusão do corante no filme ao redor da partícula foi mais rápida que a difusão interna. A descolorização fotocatalítica foi descrita de acordo com um modelo de pseudo-primeira ordem e a constante da velocidade mostrou-se dependente da intensidade da irradiação UV. As constantes da velocidade encontradas foram de $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $4,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ usando fonte de irradiação UV de $2,64 \times 10^{-3} \text{ Einstein min}^{-1}$ e $1,64 \times 10^{-4} \text{ Einstein min}^{-1}$, respectivamente. O parâmetro de Weisz-Prater foi muito menor que 1, sugerindo que não houve nenhuma limitação difusional para a degradação do corante, e a etapa controladora foi identificada

como sendo a reação na superfície da partícula. A intensidade, das bandas de absorção na região do visível, diminuiu até o desaparecimento final, devido à destruição do grupo cromóforo da estrutura química do corante. Os espectros de FTIR das espécies adsorvidas sobre o sólido durante a reação, mostraram a degradação progressiva das moléculas do corante adsorvido, e novas bandas apareceram devido a espécies intermediárias que são formadas na fase adsorvida. A avaliação preliminar dos custos operacionais para alcançar 50% da descolorização do corante resultou em US\$ 0,58/m³, considerando os custos da energia elétrica, substituições da lâmpada e manutenção de reator.

- No processo de oxidação avançada aplicada ao efluente de curtume contendo o corante Direct Black 38 foi avaliada a cinética de degradação pelos processos: H₂O₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV e TiO₂/UV. A remoção de DQO aumentou na ordem dos tratamentos UV < H₂O₂/UV < TiO₂/H₂O₂/UV < TiO₂/UV e a alta remoção de cor foi encontrada para todos os tratamentos. O tratamento do efluente real de curtume através do tratamento H₂O₂/UV mostrou que há uma concentração ótima de H₂O₂ e a concentração excessiva de H₂O₂ foi prejudicial porque atuou como um seqüestrador de radical hidroxil. A toxicidade do bio-ensaio com *Artemia salina* realizado em paralelo mostrou um aumento na toxicidade após os tratamentos de POA do efluente de curtume.
- A velocidade da oxidação avançada do efluente de curtume em reator descontínuo aumenta com o uso do catalisador em suspensão com a adição de H₂O₂ até a concentração de 600 mg/L, porém a concentração residual de H₂O₂ após 4 horas de reação permaneceu elevada. A remoção de cor para o efluente tratado com catalisador em suspensão alcançou a 88%. Houve um aumento na concentração de amônia após o tratamento fotocatalítico o que pode estar associado ao aumento na toxicidade do efluente tratado. A biodegradabilidade aumentou para o efluente tratado com o catalisador em suspensão enquanto para o efluente tratado com catalisador imobilizado a biodegradabilidade diminuiu. Sob idênticas condições

experimentais, o uso do catalisador em suspensão mostrou-se mais eficiente do que o catalisador imobilizado, requerendo menor consumo de H_2O_2 e conseqüentemente resultando em menor concentração de peróxido residual após 4 horas de tratamento.

- O estudo do efeito da dosagem de H_2O_2 nas reações fotocatalíticas de efluente de curtume com catalisador em suspensão e suportado em malha de vidro no reator contínuo mostrou que o tratamento do efluente real da indústria de curtume pode ser tratado efetivamente com o processo $TiO_2/H_2O_2/UV$. Apesar de insuficiente remoção de DQO, 54,19% para o catalisador imobilizado e 24,33% para o catalisador em suspensão, o efluente foi realmente degradado, sugerindo assim que a fotocatalise com a adição de peróxido de hidrogênio combinada com outro tratamento pode chegar aos níveis exigidos de efluente tratado. O catalisador em malha apresentou melhores resultados, na remoção de DQO, cor e compostos aromáticos, quando comparado com o catalisador em suspensão. A concentração de amônia e nitrato aumentou para ambos os catalisadores testados. O bioensaio de toxicidade utilizando *Artemia salina* mostrou um aumento na toxicidade após o tratamento $TiO_2/H_2O_2/UV$ do efluente de curtume.
- A modelagem da filtração adsortiva de um corante de couro em uma coluna de leito fixo mostrou que carvão ativado apresentou uma capacidade de adsorção maior que o carvão adsorvente constituído de Fe_2O_3 /carvão devido a sua área superficial maior. A remoção do corante na coluna de leito fixo mostrou que ocorrem dois processos simultâneos. Além da adsorção, foi observado que o corante pode ser removido pela precipitação nos sólidos e retido entre as partículas sólidas. Um modelo matemático foi desenvolvido para simular o processo de remoção de acordo com um processo de transferência de massa e uma precipitação de primeira-ordem. A calibração destes parâmetros, usando os dados experimentais, forneceu o coeficiente de transferência de massa para a adsorção do corante que indicou um processo lento devido aos finos poros do carvão ativado. A constante de primeira-ordem para a precipitação no carvão adsorvente foi maior do que no carvão ativado

devido às características gelatinosas da superfície revestida de óxido de ferro do carvão adsorvente que retém facilmente o precipitado entre as partículas.

- O processo combinado de fotocatalise e adsorção mostrou-se eficiente no tratamento da solução aquosa contendo o corante Direct Black 38. Porém, o processo fotocatalítico tem a grande vantagem de degradar a matéria orgânica presente no meio, não havendo a transferência do poluente para outra fase. O processo TiO_2/UV apresentou maior eficiência na remoção de DQO do efluente tratado, 81,82%. A adsorção mostrou-se mais eficaz quando a solução aquosa havia sofrido um processo de pré-tratamento, retendo os contaminantes que não foram totalmente degradados no processo fotocatalítico. Em consequência disso, o processo combinado, fotocatalise seguida por adsorção, pode ser uma boa alternativa para tratar poluentes da indústria de curtume.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABICOURO, Associação Brasileira das Indústrias de Couro, Revista Courobusiness.
<http://www.courobusiness.com.br/>, acessado em outubro de 2005
- ABBASI, G.Y.; ABASSI, B.E.; (2004). Environmental assessment for paper and cardboard industry in Jordan a cleaner production concept. *Journal of Cleaner Production*, v. 12, p. 321-326.
- AGUADO, M.A.; GIMÉNEZ, J.; CERVERA-MARCH, S.; (1991). Continuous photocatalytic treatment of Cr (VI) effluents with semiconductor powders. *Chemical Engineering Comm.*, v.104, p.71-85.
- ALATON, I.D.; BALCIOGLU, I.A.; (2001). Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5, *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, v.141, p. 247-254.
- ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, v. 58, p. 199-230.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W.; (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis*, v. 26, p. 193-206.
- AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.
- BALCIOGLU I.A; ARSLAN I., (1997). Treatment of textile wastewater by heterogeneous photocatalytic oxidation processes. *Environmental Technology*, v. 18, p. 1053-1059.
- BALCIOGLU, I.A.; OTKER, M.; (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, v.50, p.85-95.

- BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, M.T.; ARANCIBIA-BULNES, A.; JIMENEZ, A.; ESTRADA, C.A.; (2002). Solar photocatalytic degradation of Aldrin, *Catalysis Today*, v. 76, p. 189-199.
- BELTRÁN, F.J.; GONZÁLEZ, M.; GONZÁLEZ, J.F.; (1997) Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide, *Water Research*, v. 31, p. 2405-2414.
- BLAKE, D.M., (1999). Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air;
http://www.ott.doe.gov/coolcar/pdfs/water_air2.pdf
- CALZA, P.; MEDANA, C.; PAZZI, M.; BAIOCCHI, C.; PELIZZETTI, E.; (2004). Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 53, p. 63-69.
- CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A.; (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p.33-177.
- CASSANO A.E.; CABRERA M.I.; ALFANO O.M., (1997). Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. I. Reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects. *Journal of Catalysis*, v. 172, p. 370-379.
- CASSANO,A.E; MOLINARI,R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E.; (2001). Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review. *Journal of Membrane Science*, v. 181, p. 111-126.
- CESCONETTO G.N. (2002). Degradação fotocatalítica de fenol e efluentes industriais contendo compostos fenólicos, Dissertação de Mestrado, UFSC.
- CESCONETTO NETO, G.; SAUER, T.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2004). Evaluation of relative photonic efficiency in heterogeneous photocatalytic reactors. *Journal Air & Waster Management Association*, v. 54, p. 77-82.
- CHÁCON, J.M.; LEAL, M.A.; SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E.R.; (2006). Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-fenton process. *Dyes and Pigments*, v. 69, p. 144-150.

- CHANG, C.H.; SAVAGE, D.H.; LONGO, J.M.; (1981). Carbon-sulfur surface compounds – novel regenerable adsorbents for the removal of aromatics aqueous solutions. *Journal Coll. Interface Science*, v.79(1), p.178-191.
- CHEN, B.; HUI, C.W.; MCKAY, G. (2000). *Langmuir*, v. 17, p. 740-745.
- CHEN, D.; RAY, A.K.; (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Research*, v. 32, p. 3223-3234.
- CHEN, D.; RAY, A.K.; (1999). Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, p. 143-157.
- CHEN, D.; LI, F.; RAY, A.K.; (2000). Effect of mass transfer and catalyst layer thickness on photocatalytic reaction. *AiChe Journal*, v. 46, n. 5, p. 1034-1045.
- CHEN D.; RAY A.K., (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1561-1570.
- CHEN J., OLLIS D. F., RULKENS H., BRUNING H., (1999). Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide, *Water Research*, 33, p. 1173-1180.
- CHIARENZELLI, J.R.; SCRUDATO, R.J.; RAFFERTY, D.E.; WUNDERLICH, M.L.; ROBERTS, R.N.; PAGANO, J.J.; YATES, M.; (1995). Photocatalytic degradation of simulated pesticide rinsates in water and water+soil matrices. *Chemosphere*, v. 30, n.1, p. 173-185.
- CHOY KHJ, PORTER JF, McKAY G, (2004) .Film-pore diffusion models – analytical and numerical solutions, *Chemical Engineering Science*, v.59, p. 501-512.
- CHU, W.; TSUI, S.M.; (2002). Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system, *Water Research*, v. 36, p. 3350-3358.
- CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T.; (2001). Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst. *Applied catalysis B: Environmental*, v. 35, p. 95-105.
- CHUN, H.D.; PARK, J.K.; (1994). Photocatalytic Oxidation of Chlorinated organic-compounds over TiO₂ Membrane coated on glass tube, *Hazardous Wastes Hazardous Materials*, v. 11, p. 501 – 510.

- CLAAS, I. C.; MAIA, R.A.M.. Manual Básico de resíduos industriais de curtume. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994, 664 p.
- CLAUDINO, A., SOARES, J.L., MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. (2004). Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures. *Carbon*, v. 42, p. 1483-1490.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Resolução 357, 17 de Março de 2005.
- CORNISH, B.J.P.A.; LAWTON, L.A.; ROBERTSON, P.K.J.; (2000). Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 25, p. 59-67.
- DANTAS TLP, MOREIRA R.F.P.M., JOSÉ HJ, Treatment of tannery wastewater applying Fenton process, *Acta Scientiarum*, 2004 in press.
- DAVIS, J.R.; GAINER, J.L., O' NEAL, G.; WU, I-WEN; (1994). Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. *Water Environmental Research*, v. 66, p.50-53.
- DIJKSTRA, M.F.J.; MICHORIUS, A.; BUWALDA, H.; PANNEMAU, H.J.; WILKELMAN, J.G.M.; BEENACKERS, A.A.C.M. (2001). Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*. v. 66, p 487-494.
- DILLERT, R.; FORNEFETT, I.; SIEBERS, U.; BAHNEMANN, D.; (1996). Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide, *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, v. 94, p. 231- 236.
- DIONYSIOU, D.D.; SUIDAN, M.T.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J.M.; (2002). Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Damköhler number. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 38, p. 1-16.
- DIONYSIOU, D.D; SUIDAN, M.T.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J.M.; (2004). Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 50, p. 259-269.

- DOMÍNGUES, J.R.; BELTRÁN, J., RODRÍGUEZ, O., (2005). Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. *Catalysis Today*, v. 101, p. 389-395.
- EPA Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA/625/R-98/004, 1998.
- ESPANTALEÓN, A.G., NIETO, J.A., FERNÁNDEZ, M., MARSAL, A. (2003). Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery wastewaters. *Applied Clay Sciences*, v. 24, p. 105-110.
- EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I.; (2005). Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (article in press).
- FERNÁNDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; LIZAMA, C.; MANSILLA, H.D.; (2004). Orange II photocatalysis on immobilised TiO_2 Effect of the pH and H_2O_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48, p. 205-211.
- FORGACS, E., CSERHÁTI, T., OROS, G., (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environmental International*, v. 30, p.953-971.
- FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B.; Principle of Unit Operation, 2 ed. John Wiley e Sons, NY, (1980).
- FOX M.A. e DULAY M.T., (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 341-357.
- GALLARD, H.; LAAT, J.; (2000). Kinetic modeling of $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, v.34, p. 3107-3116.
- GENSCHOW, E.; HEGEMANN, W.; MACHKE, C.; (1996). Biological sulfate removal from wastewater on a two-stage anaerobic treatment. *Water Research*, v. 30(9), p. 2072-2078.
- GILES, C.H.; D' SILVA, A.P.; EASTON, I.A.; (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, p. 766-778.

- GOGATE, P.R.; PANDIT, A. B.; (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v.8, p. 501-551.
- HACH Company, Procedures Manual, Spectrophotometer DR/2000, (1994).
- HACHEM C., BOCQUILLON F., ZAHRAA O., BOUCHY M., (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments*, v. 49, p. 117-125.
- H₂O₂ (2005). www.h2o2.com, acessado abril de 2005.
- HERRMANN, J. M.; (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129.
- HERRMANN, J.M.; GUILLARD, C.; PICHAT P., (1993). Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, v. 17, p. 7-20.
- HERRMANN, J.M.; GUILLARD, C.; DISDIER, J.; LEHAUT, C.; MALATO, S.; BLANCO, J.; (2002). New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 35, p. 281-294.
- HOFFMANN M. R., MARTIN S. T., CHOI W. e BAHNEMANN D. W., (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* v. 95, p. 69-96.
- HUNG, C.M; LOU, J.C.; LIN, C-H.; (2003). Removal of ammonia solutions used in catalytic wet oxidation processes. *Chemosphere*, v. 52, p.989-995.
- JOST, P.T.; (1996). Tratamento de efluentes de curtume. Confederação Nacional da indústria., p. 181.
- KABDASLI, I.; TÜNAY, O.; ORHON, D. (1993). The treatability of chromium tannery wastes. *Water Science Technology*, v. 28, n.2, p. 97-105.
- KANG, Y.W.; CHO, M.J.; HWANG, K.Y.; (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, *Water Research*, v. 33, p. 1247-1251.

- KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.M.; (2004). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 51, p. 183.
- KATSOYIANNIS, I.A., ZOUBOULIS, A.I. (2002). Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research*, v. 36, p. 5141-5155.
- KO, D.C.K.; PORTER, J.F.; (2001). *Water Research*, v. 16, p. 3876-3886.
- KOLTHOFF, M.I. *Chemistry Weekblad*, 17:197, 1920.
- KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A; (2003). Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways – Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 42, p. 319-335.
- KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A.; (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, p.1-14.
- KUO, C.H.; HUANG, C.H.; (1995). *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, p. 31.
- LAI, C.H., CHEN, C.Y. (2001). Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, v.44, p. 1177-1184.
- LAI, C.H., LO, S.L., CHIANG, H.L. (2000). Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses, *Chemosphere*, v. 41, p. 1249-1255.
- LANGMUIR, I.; (1918). *Journal of the American Chemical Society*, v.40, p. 1361.
- LAKSHMI S., RENGANATHAN R. e FUJITA S.(1995). Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v 88. p 163-167.
- LEE B., LIAW W. e LOU J.,(1999). Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension. *Environmental Engineer Science*. n°3. v. 16. p 165-175.
- LEE, J.M.; KIM, M-S.; KIM, B-W.; (2004). Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Research*, v. 38, p. 3605-3613.

- LEGRINI O., OLIVEROS E. e BRAUN A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. v. 93, p 671-698.
- LEITÃO, A., RODRIGUES, A.E. (1999). Modeling and simulation of protein adsorption in permeable chromatographic packings: a double linear driving force model, *Biochemical Engineering Journal*, v.3, p. 131-139.
- LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York, 1962.
- LIN, S.H.; (1993). Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon. *Journal Chemistry Technology Biotechnology*, v. 74(4), p. 387-391.
- LITTER, M.; (1999). Heterogeneous photocatalysis (Review). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, p. 89-114.
- LOW, G.K.-C; MCEVOY, S.R.; MATTHEWS, R.W.; (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environmental Science Technology*, v. 25, p. 460-467.
- MADSEN, N.K. AND SINCOVEC, R.F. (1979). PDECOL: General collocation software for partial differential equations, *ACM Trans. Math. Software*, v. 5, p. 326-351.
- MAHMOODI, N.M; ARANI, M.; LIMAEE, N.Y.; TABRIZI, N.S.; (2006). Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 295, p. 159-164.
- MAIRA, A.J.; CORONADO, J.M.; AUGUGLIARO, V.; YEUNG, K.L., SORIA, J.; (2001). *Journal of Catalysis*, v. 202, p. 413.
- MALETZKY, P.; BAUER, R.; (1998). The Photo-Fenton method – degradation of nitrogen containing organic compounds, *Chemosphere*, v. 37, p. 899-909.
- MALIK, P.K AND SANYAL, S.K.; 2004. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process. *Separation and Purification Technology*, v. 36, p. 167-175.
- MATTHEWS, R.S.; (1995). *Artemia salina* as a test organism for measuring superoxide-mediated toxicity. *Free Radical Biology & Medicine*, v. 18, p. 919-922.

- MAZZARINO, I.; PICCININI, P.; SPINELLI, L.; (1999). Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors, *Catalysis Today*, v. 48, p. 315-321.
- MCKAY, G.; EL GEUNDI, M.; NASSAR, M.M.; (1997). *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B: Process Safety and Environmental Protection*, v.74, p. 277.
- MERIC, S.; DE NICOLA, E.; IACCARINO, M.; GALLO, M.; DI GENNARO, A.; MORRONE, G.; WARNAU, M.; BELGIORNO, V.; PAGANO, G.; (2005). Toxicity of leather tanning wastewater effluents in sea urchin early development and in marine microalgae. *Chemosphere*, *article in press*.
- METCALF, J.S.; LINDSAY, J.; BEATTIE, B.A.; BIRMINGHAM, S.; SAKER, M.L.; TÖRÖKNÉ, A.K.; CODD, G.A.; (2002). Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins. *Toxicon*, v. 40, p.1115-1120.
- MEZZARI, I.A.; (2002). Utilização de carvões adsorventes para tratamento de efluentes contendo pesticidas. *Dissertação de Mestrado. UFSC*.
- MIGLIORE, L.; CIVITAREALE, C. BRAMBILLA, G.; DOJMI DI DELUPIS, G. (1997). Toxicity of several important agricultural antibiotics to *Artemia*, *Wat. Res.*, v. 31, p. 1801-1806.
- MOHAMED, M.M.; (2004). Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 272, p. 28-34.
- MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; MONREAL, E.; VILLEGAS, N.; INFANTE, D.; (1999). Photocatalytic degradation of the herbicide Paraquat. *Chemosphere*, v. 39, n.3, p. 511-517.
- MOREIRA, R.F.P.M; CESCONETTO NETO, G.; SAUER, T.P.; JOSÉ, H.J.; HUMERES, E.; (2004). Evaluation of relative photonic efficiency in heterogeneous photocatalytic reactors. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v.54, p.77-82.
- MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J.; HUMERES, E. (2004a). Removal of iron from water using adsorbent carbon. *Separation Science and Technology*, v. 39 (1), p. 267-281.

- MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. (2004b). Compósito granular para a remoção de contaminantes em águas e processos para produção dos mesmos, Patente PI0405916-6, INPI.
- MOREIRA, R.F.P.M.; SAUER, T.P; CASARIL, L.; HUMERES, E.; (2005). Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV. *Journal Applied Electrochemistry*, v.35, p.821-829.
- MOREIRA, R.F.P.M; SAUER, T.P.; CASARIL, L.; HUMERES, E.; (2005). Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV. *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 35, P. 821-829.
- MUNNER, M.; PHILIP, R.; DAS, S.; (1997). Photocatalytic degradation of wastewater pollutants titanium dioxide-mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40. *Research Chemical Intermed.*, v. 23, p.233-246.
- MUROV, S.L. Handbook of Photochemistry. Marcel Dekker, New York, p. 119, 1973.
- MURUGANANDHAM, M. AND SWAMINATHAN, M.; (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. *Dyes and Pigments*, v. 62, p. 269-275.
- NAKAGAWA, K.; NAMBA, A.; MUKAI, S.R.; TAMON, H.; ARIYADEJWANICH, P.; TANTHAPANICHAKOON, W.; (2004). Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Research*, article in press.
- NERETNIEKS, I.; (1974). *Chemical Engineering Technology*, v. 46, p. 781.
- NIKOLAIDIS, N.P., DOBBS, G.M., LACKOVIC, J.A. (2003). Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies, *Water Research*, v. 37, p. 1417-1425.
- NOH, J.S., SCHWARZ, J.A. (1990). Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon*, 28, 675-682.
- NOHARA, K.; HIDAKA, H.; PELLIZETTI, E.; SERPONE, N.; (1997). Processes of formation of NH₄⁺ and NO₃⁻ ions during the photocatalyzed oxidation of N-containing compounds at the titania/water interface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 102, p. 265-272.

- NORJAHAN, M.; SUBRAMANYAM, M.; REDDY, M.P.; KUMARI, V.D.; LAVÉDRINE, D.; BOULE, P.; (2003) *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.
- OLIVEIRA, L.C.A., RIOS, R.V.R.A., FABRIS, J.D., GARG, V., SAPAG, K., LAGO, R.M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v.40, p. 2177-2183.
- PELIZZETTI, E., MAURINO, V., MINERO, C., CARLIN, V., PRAMAURO, E., ZERBINATI, O., (1990). Photocatalytic degradation of atrazine and other S-triazini herbicides. *Environment Science Technology*, v.24, p. 1559.
- PEREZ, D.S.; CASTELLAN, A.; GREGLIER, S.; TERRONES, M.G.H.; MACHADO A.E.H.; RUGGIERO, R.; VILARINHO, A.L.; (1998). Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide. *Journal of Photochemistry A: Chemistry*, v.115, p. 73-80.
- PICCININI, P.; MINERO, C.; VINCENTI, M.; PELIZZETTI, E.; (1997). Photocatalytic mineralization of nitrogen-containing benzene derivatives. *Catalysis Today*, 39, p. 187-195.
- PISCOPO, A.; ROBERT, D.; WEBER, J.V.; (2001). Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 35, p.117-124.
- POULIOS I.e AETOPOULOU I. (1999). Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions. *Environmental Technology*. v. 20. p 479-487.
- POULIOS, I.; MICROPOULOU, E.; PANOU, R.; KOSTOPOULOU, E.; (2003). Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 41, p. 345-355.
- POULIOS I. e TSACHPINIS I.(1999). Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 74. p. 349-357.

- RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P.; (2002). Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilized form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, p. 301-308.
- RAJAGOPAL, C.; KAPAOR, J.C.; (2001). Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. B87, p. 73-98.
- RAO, J.R.; CHANDRABABU, N.K.; MURALIDHARAN, C.; NAIR, B.U.; RAMASAMI, T.; RAO, P.G.; (2003). Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. *Journal of Cleaner Production*, article in press.
- RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D.; (1994). Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand, *Environmental Science Technology*, v. 28, p. 394-400.
- REEMTSMA, T.; JEKEL, M.; (1997). Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Water Research*, v. 31, n. 5, p. 1035-1046.
- REVISTA COUROBUSSINESS - Edição Nº 38 - Ano VI - Jan/Fev 2005
- REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, acesso a página da internet
<http://www.quimica.com.br/revista/qd420/couro2.htm> acessado em 22/03/2004.
- RINZEMA, A.; BOONE, M.; KNIPPENBERG, K.; LETTINGA, G.; (1994). Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion. *Water Environment Research*, v. 66 (1), p. 40-49.
- ROMÃO, C.C.; SALVADOR, L.; LOPES, T.A.; BARROS, R.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R.; (2003). Tratamento de efluentes da indústria de curtume. III Fórum de Estudos Contábeis – Rio Claro – SP.
- RUTHVEN, D. (1980). Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York.
- SAGAWA, G.; BRANDI, R.J.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E.; (2003). Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. II: A

- simplified analysis for flow reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 2601-2615.
- SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V.; (2000). *Journal of Science Ind. Research*, v.59, p.556.
- SANCHEZ B., CORDONA A., ROMERO M., (2000). Tratamiento fotocatalítico de compuestos orgânicos voláteis em fase gás.
- SANKAR, M.; SEKARAN, G.; SADULLA, S.; RAMASAMI, T.; (1999). Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through an adsorption process. *Journal Chemistry Technology Biotechnology*, v. 74(4), p. 337-344.
- SAUER, T.; CESCNETO G.N.; JOSÉ J, MOREIRA R.F.P.M., (2002). Kinetics of photocatalytic of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 149, p. 147.
- SAUER, T.P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A.L.B.; SOARES, J.L.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2005). Modeling of adsorptive filtration of a leather dye in a fixed bed column. *Separation Science Technology*, article in press
- SAUER, T.P., CASARIL, L., OBERZINER, A.L.B., MOREIRA, R.F.P.M., (2005). Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 – Elimination and degradation kinetics. *Journal Hazardous Materials (in press)*.
- SCAVINO, A.F., e SOUBES, M.; (1997). Inhibition of methanogens by heavy metal. The importance of chromium to biological. Treatment of tannery waste. *Progress in Microbial Ecology, SBM*, p. 533-541.
- SCHRANK, S. G.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; (2002). Simultaneous photocatalytic Cr (VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 147, p. 71-76.
- SCHRANK SG, Tratamento de efluentes de curtumes através de processos avançados de oxidação. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003, 205pp.

- SCHRANK, S.G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRÖDER, H.F.R.; (2004). Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions, *Chemosphere*, v. 56, p. 411-423.
- SERPONE, N.; EMELINE, A. V., RYABCHUCK, V, (2000). Factor affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions prospect of distinguishing between two kinetic models. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*. v 133, p 89-97.
- SERPONE, N.; (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 104, p. 1-12.
- SHOURONG, Z.; QINGGERO, H.; JUN, Z.; BINGKUN, W.; (1997). A study one dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, p. 235-238.
- SILVA, C.A.; MADEIRA, L.M.; BOAVENTURA, R.A; COSTA, C.A.; (2004). Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater, *Chemosphere*, p. 55, p. 19-26.
- SOARES J.L., (1998). Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. *Dissertação de mestrado. UFSC*.
- SÖKMEN, M.; ÖZKAN, A.; (2002). Decolourising textile wastewater with modified titania the effects of inorganic anions on the photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 147, p. 77-81.
- SPAHN, H.; SCHLÜNDER, E.U.; (1975). The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests—I : Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chemical Engineering Science*, v. 30; p. 529-537.
- SREERAM, K.J.; RAMASAMI, T.; Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 38, p. 185-212.
- STEPNOWSKI, P.; ZALESKA, A.; (2004). Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids, *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.17, p. 45-90.

- SZPYRKOWICZ, L.; KELSALL, G.H.; KAUL, S.N.; FAVERI, M.F.; (2001). Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1579-1586.
- TANG W. Z. e AN H. (1995). UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*.v. 31. n. 9. pp 4157-4170.
- TOYODA, A., ZHANG, L., KANKI, T., SANO, N., (2000). Degradation of phenol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalyst coated rotating drum reactor. *Journal Chemistry Engeneering Jpn*, v. 33, p. 188.
- TURCHI, C. S.; OLLIS, D.F.; (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants mechanisms involving hidroxy radical attack. *Journal Catalysis*, v. 122, p. 178-192.
- TWINER, M.J.; DIXON, S.J.; TRICK, C.G., (2001) Toxic effects of *Heterosigma akashiwo* do not appear to be mediated by hydrogen peroxide, *Limnology and Oceanography*, v. 46, p. 1400-1405.
- VINODGOPAL, K.; HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P.V., (1993). *Journal of Physical Chemistry* v.97, p. 9040.
- VIONE, D.; MAURINO, V.; MINERO, C.; VINCENTI, M.; PELIZZETTI, E.; (2001). Formation of nitrophenols upon UV irradiation of phenol and nitrate in aqueous solutions and in TiO₂ aqueous suspensions. *Chemosphere*, v. 44, p. 237-248.
- VOHRA, M.S.; TANAKA, K.(2002). Photocatalytic degradation of nitrotoluene in aqueous TiO₂ suspension. *Water Research*, v. 36, p. 59-64.
- XU, N.; SHI, Z.; FAN, Y.; DONG, J.; SHI, J.; HU, M.Z.-H., (1999). *Ind.Eng.Chem.Res*, v.38, p.373.
- XU, Y., AXE, L. (2005) Synthesis and characterization of iron-oxide coated silica and its effect on metal adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.282, p.11-19.
- YAMAZAKI, S.; MATSUNAGA, S.; HORI, K.; (2001). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Research*, v.35, p.1022-1028.
- ZHANG, X.; ZHOU, M.; LEI, L.; (2006). TiO₂ photocatalyst deposition by MOCVD on activated Carbon. *Carbon*, v. 44, p. 325-333.

8. APÊNDICE 1

Artigos publicados e/ou submetidos até fevereiro de 2006:

- 1) Sauer, T.; Cesconetto Neto, G.; José, H.J.; Kuhnem, N.C.; Lima, A.M.; Moreira, R.F.P.M.; (2003). Environmental view of teaching about heterogeneous catalysis: An undergraduated laboratory experiment direct towards the remediation of water contaminated with methylene blue. *Revista de Graduação de Engenharia Química*, p. 27-32.
- 2) Sauer, T.; Cesconetto Neto, G.; José, H.J.; Humeres, E.; Moreira, R.F.P.M.; (2004). Evaluation of relative photonic efficiency in heterogeneous photocatalytic reactors. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 54, p. 77-82.
- 3) Moreira, R.F.P.M.; Sauer, T. P.; Casaril, L.; Humeres, E.; (2005). Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.35, p 821-829.
- 4) Sauer, T.P.; Casaril, L.; Oberziner, A.L.B.; Moreira, R.F.P.M; (2005). Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 – Elimination and degradation kinetics. *Journal Hazardous of Material*, article in press.
- 5) Sauer, T.P.; Casaril, L.; Oberziner, A.L.B.; Soares, J.L.; Moreira, R.F.P.M (2005). Modeling of adsorptive filtration of a leather dye in a fixed bed column. *Separation Science Technology*, article in press.

Trabalhos apresentados e publicados em anais de congresso e submetidos até fevereiro de 2006:

- 1) Sauer, T.; Moreira, R.F.P.M; De Bona, M.V.; Medeiros, A.C.A.P.; José, H.J.; Processo Combinado de tratamento de efluente de curtume: degradação

- fotocatalítica seguido por adsorção em carvão ativado. XIII Congresso Argentino de Catálisis e 2º Congresso Mercosur de Catálisis realizado na Villa Giardino – Córdoba – Argentina de 22 a 24 de outubro de 2003.
- 2) Sauer, T.; Medeiros, A.C.A.P.; Moreira, R.F.P.M. Cinética da degradação fotocatalítica e avaliação da toxicidade de efluentes da indústria de couros. II EPOA – Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados – Campinas – SP – 3 a 5 de outubro de 2003.
 - 3) Sauer, T.; oberziner, A.L.B.; Aplicação da fotocatalise para o tratamento de efluentes de curtume. XII Jornada de Jovens Pesquisadores da AUGM – Curitiba – Agosto de 2004.
 - 4) Sauer, T.P.; De Bona, M.V.; Casaril, L.; Moreira, R.F.P.M.; José, H.J.; Transferência de massa e degradação fotocatalítica do Lurazol SN sobre o dióxido de titânio. XV COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química e II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada realizado em Curitiba – Paraná – de 26 a 29 de setembro de 2004.
 - 5) Sauer.T.P.; Casaril, L.; Oberziner, A.L.B.; José, H.J.; Moreira, R.F.P.M.; Kinetics of tannery wastewater degradation using advanced oxidation processes. 7º Congresso Mundial de Engenharia Química e 5º Congresso Europeu de Engenharia Química realizado em Glasgow – Escócia – de 10 a 14 de julho de 2005.
 - 6) Sauer, T.; Casaril, L.; Oberziner, A.L.B.; Di Domenico, M.; Moreira, R.F.P.M. Oxidação avançada do efluente de curtume em reator descontínuo. III EPOA – Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados – Campinas – SP – 3 a 5 de outubro de 2005.

- 7) Sauer, T.; Casaril, L.; Oberziner, A.L.B.; José, H.J.; Moreira, R.F.P.M. Modeling of adsorptive filtration of a leather dye in a fixed bed column. Enpromer 2005 – Mangaratiba – RJ – Agosto de 2005.
- 8) Sauer, T.; Casaril, L.; Oberziner, A.L.B.; Moreira, R.F.P.M. Efeito da dosagem de H_2O_2 na oxidação fotocatalítica de efluente de curtume utilizando catalisador em suspensão e suportado em malha de vidro. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Santos – SP – 24-27 de setembro de 2006.
- 9) Sauer, T.; Moreira, R.F.P.M.; Processo Combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise 2006 – Gramado – Rio Grande do Sul – Brasil, 17-22 de setembro de 2006.

Produto Tecnológico:

Patente:

- 1) Sauer, T.; Moreira, R.F.P.M.; José, H.J.; Peruchi, M.G.; Oberziner, A.L.B.; Vargas, G.D.L.P.; Casaril, L.; Madeira, V.S.. Compósito granular para remoção de contaminantes em águas de processos para produção dos mesmos, (2004).