



UFPA



UEPB



UERN



UESB



UFAL



UFSE



UFRN



UFS



UFPI

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA /
UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PROGRAMA REGIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM DESENVOLVIMENTO E MEIO AMBIENTE**

SALOMÃO DE ANDRADE PASCOAL

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
NO POLIMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS
DE CURTUME: alternativa para minimizar impactos ambientais**



**Campina Grande – PB
2006**

SALOMÃO DE ANDRADE PASCOAL

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
NO POLIMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS
DE CURTUME: alternativa para minimizar impactos ambientais**

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Estadual da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. José Tavares de Sousa
Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima

Campina Grande – PB
2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

P281f Pascoal, Salomão de Andrade.
Fotocatálise heterogênea no polimento de efluentes sintéticos
de curtume: alternativa para minimizar impactos ambientais /
Salomão de Andrade Pascoal.– Campina Grande: UEPB, 2006.

107f.:il. color

Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio
Ambiente) – Universidade Estadual da Paraíba.

1- Tratamento-Esgoto

I- Título

22.ed. CDD 628.3

SALOMÃO DE ANDRADE PASCOAL

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
NO POLIMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS
DE CURTUME: alternativa para minimizar impactos ambientais**

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Estadual da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Aprovado em: 23 / 02 / 2006.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Tavares de Sousa – UEPB
Orientador

Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima – UEPB
Co-orientador

Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Júnior – UFPB
Examinador externo

Prof. Dr^a. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos – UFCG
Examinadora interna

Dedico este trabalho aos meus adorados pais por todo carinho e apoio que me foi dado e expresso incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e amigo professor Dr. Carlos Antônio, agradeço carinhosamente por todo o apoio, aconselhamento e informações a mim concedidas, a sua presença foi vital para o sucesso deste trabalho.

Ao orientador professor Dr. José Tavares, pela confiança depositada no meu trabalho.

Ao professor Dr. Fernando Fernandes, por suas valorosas discussões sobre o trabalho.

À professora Dr^a. Beatriz Ceballos, minha eterna mentora que fez despertar minha paixão pela pesquisa e pelo Meio Ambiente.

Ao professor Dr. Valderi, por permitir de forma gentil o uso de aparelhos de seu laboratório.

Aos colegas de mestrado, em especial ao amigo Israel Nunes, pelas discussões e apoio a este trabalho.

À agência de fomento à pesquisa CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A indústria é um setor da sociedade contemporânea com grande potencial poluidor do meio ambiente, especialmente dos ecossistemas aquáticos. As indústrias de curtume são grandes produtoras de dejetos com significativas quantidades de material orgânico e de cromo. Os processos convencionais de tratamento aplicados a esses dejetos, nem sempre possuem boa eficácia. Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados representam uma excelente alternativa de tratamento terciário. No presente estudo, avaliou-se a aplicação da fotocatalise heterogênea, usando-se um fotocatalisador (TiO_2) imobilizado, no tratamento final de efluentes líquidos sintéticos representativos de indústrias de curtume. Objetivou-se remover Cr(VI) e matéria orgânica. O fotorreator foi do tipo Leito Fixo de Filme Fino, construído com uma placa de vidro jateado para a fixação do TiO_2 . Adotou-se como fontes de radiação, o sol e lâmpadas germicidas emissoras de radiação UV ($\lambda = 250 \text{ nm}$). Os menores valores de eficácia de remoção para Cr(VI) foram de 62% e 51% e de DQO foram de 60% e 53% para os experimentos feitos com radiação UV oriundas do sol e de lâmpadas, respectivamente. Os resultados dos parâmetros relacionados às fases de redução e oxidação da fotocatalise heterogênea, mostraram que a exposição ao sol, tem eficácia de remoção relativa maior do que a exposição à lâmpadas UV. Os dados de remoção relativa de Cr(VI) e de DQO e as constantes cinéticas destes parâmetros, indicaram que as configurações experimentais adotadas otimizaram a fase de redução da fotocatalise heterogênea.

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogênea, Indústria de Curtume, Cr(VI) , Matéria Orgânica.

ABSTRACTS

The industry is a section of the contemporary society with great pollutant potential of the environment, especially of the aquatic ecosystems. The tanning industries are big producing of dejections with significant amounts of organic matter and of chrome. The conventional processes of treatment applied those dejections, not always they possess good effectiveness. Actually, the Advanced Oxidation Processes represent an excellent alternative of tertiary treatment. In the present study, the application of the heterogeneous photocatalysis was evaluated, being used a photocatalyst (TiO_2) immobilized, in the tertiary treatment of synthetic liquid effluents representative of tanning industries. It was aimed at to remove Cr(VI) and organic matter. The photocatalytic reactor was of the type Fixed Bed of Fine Film, built with a plate of glass arrayed for the fixation of TiO_2 . It was adopted as radiation sources, the sun and lamps issuing of UV radiation ($\lambda = 250 \text{ nm}$). The smallest values of removal effectiveness for Cr(VI) they were of 62% and 51% and of DOC they were from 60% and 53% to the experiments done with radiation UV originating from of the sun and of lamps, respectively. The results of the parameters related to the reduction phases and oxidation of the heterogeneous photocatalysis, they showed that the exhibition in the sun, he/she has effectiveness of larger relative removal than the exhibition to UV lamps. The data of relative removal of Cr(VI) and of DOC and the constants kinetics of these parameters, they indicated that the adopted experimental configurations optimized the phase of reduction of the heterogeneous photocatalysis.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, Tannery Industry, Cr(VI), Organic Matter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Nascente do rio Tietê no município de Salesópolis (SP).....	18
Figura 2- Rio Tietê poluído e com abundante espuma ao passar pela cidade de Pirapora (SP).....	18
Figura 3- Esquema representativo da partícula de um semicondutor e geração de $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$	49
Figura 4- Localização geográfica da cidade de Campina Grande na Paraíba e da UEPB.....	58
Figura 5- Representação esquemática do funcionamento do fotorreator teste (primeira etapa).....	60
Figura 6- Configuração do fotorreator de placa plana (primeira etapa).....	61
Figura 7- Reator fotocatalítico de placa plana (segunda e terceira etapas).....	64
Figura 8- Representação esquemática dos refletores parabólicos.....	65
Figura 9- Refletores parabólicos montados acima do fotorreator.....	65
Figura 10- Valores relativos de remoção de Cr(VI) em meio ácido de soluções aquosas com concentrações iniciais de 1 mg de Cr(VI) L ⁻¹	68
Figura 11- Valores relativos de remoção de Cr(VI) em meio ácido (3) de soluções aquosas com concentrações iniciais de 5 mg de Cr(VI) L ⁻¹	68
Figura 12- Valores relativos de remoção de Cr(VI) em meio básico (9) de soluções aquosas com concentrações iniciais de 1 mg de Cr(VI) L ⁻¹	69
Figura 13- Valores relativos de remoção de Cr(VI) em meio neutro (7) de soluções aquosas com concentrações iniciais de 1 mg de Cr(VI) L ⁻¹	69

Figura 14 -Remoção relativa de Cr(VI), no período de 4 horas de recirculação, com exposição à radiação UV solar.....	75
Figura 15 -Remoção relativa de Cr(VI), no período de 4 horas de recirculação, com exposição à lâmpadas germicidas.....	75
Figura 16 -Remoção relativa de DQO, no período de 4 horas de recirculação, com exposição à radiação UV solar.....	77
Figura 17 -Remoção relativa de DQO, no período de 4 horas de recirculação, com exposição à radiação UV de lâmpadas.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Métodos de curtimento de couro bovino no Brasil (período de 1992 a 2000).....	37
Tabela 2 -Sistemas de processos oxidativos avançados.....	44
Tabela 3 -Potenciais de oxi-redução de alguns agentes oxidantes.....	46
Tabela 4 -Condições experimentais das três etapas dos experimentos.....	59
Tabela 5 -Valores médios das variáveis operacionais obtidas com diferentes tipos de recirculação.....	67
Tabela 6 -Caracterização física e química das amostras afluente e efluente dos experimentos realizados com exposição ao sol.....	71
Tabela 7 -Caracterização física e química das amostras afluente e efluente com exposição à lâmpadas germicidas.....	71
Tabela 8 -Constantes cinéticas referentes à redução de Cr(VI) obtidas na primeira etapa.....	78
Tabela 9 -Constantes cinéticas referentes à redução de Cr(VI) e oxidação de matéria orgânica (segunda etapa).....	79
Tabela 10 -Constantes cinéticas de redução de Cr(VI) e oxidação de matéria orgânica (terceira etapa).....	79

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 GERAL.....	15
2.2 ESPECÍFICOS.....	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA PARA AS ATIVIDADES HUMANAS.....	16
3.2 REÚSO DE ÁGUA.....	20
3.3 INDÚSTRIA DE CURTUME.....	23
3.4 A EXPORTAÇÃO DA CADEIA COUREIRO-CALÇADISTA DAS REGIÕES SUL E SUDESTE PARA A REGIÃO NORDESTE.....	25
3.5 ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO COURO.....	27
3.5.1 Classificação dos sais de cromo.....	28
3.5.2 Reações envolvidas no processo de curtimento.....	31
3.6 OS EFLUENTES DE CURTUME.....	34
3.7 SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PRESENTES NO EFLUENTE DE INDÚSTRIAS DE CURTUME.....	38
3.8 O CROMO E SUAS CARACTERÍSTICAS.....	40
3.9 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	42
3.10 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂).....	47
3.11 FOTORRETORES.....	51
3.12 MODO OPERACIONAL DOS FOTORRETORES.....	52

3.13 FONTE ARTIFICIAL DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	53
3.14 FONTE NATURAL DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	53
3.15 CONSTANTE CINÉTICA.....	54
3.16 TEMPO DE IRRADIAÇÃO.....	56
3.17 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA E DA ESPESSURA DA LÂMINA DA SOLUÇÃO AQUOSA.....	57
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	58
4.1 DESCRIÇÃO DA MONTAGEM DO EXPERIMENTO.....	58
4.2 DESCRIÇÃO GERAL DOS EXPERIMENTOS.....	59
4.2.1 Experimentos da primeira etapa.....	60
4.2.2 Experimentos da segunda etapa.....	62
4.2.3 Experimentos da terceira etapa.....	64
4.3 PARÂMETROS ANALISADOS.....	65
5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	67
5.1 VARIÁVEIS OPERACIONAIS.....	67
5.2 RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA.....	68
5.3 RESULTADOS DA SEGUNDA E TERCEIRA ETAPAS.....	70
5.4 CONSTANTES CINÉTICAS DAS TRÊS ETAPAS.....	77
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
8 ANEXOS.....	92

1 INTRODUÇÃO

O paradigma usado pelo modelo econômico predominante para o desenvolvimento das nações tem o meio ambiente como fornecedor de recursos naturais, receptor de dejetos e espaço de interações entre processos naturais e socioculturais. Para consolidar esse paradigma, desenvolveram-se práticas de gestão -da exploração dos recursos naturais e da disposição final dos dejetos industriais e domésticos- que resultaram na atual crise do meio ambiente (VIEIRA e WEBER, 2000). Um exemplo, é a poluição dos recursos hídricos que representa um dos maiores problemas da sociedade contemporânea, poluição esta advinda da atividade industrial e do crescimento não estruturado e não planejado das cidades que acabam lançando seus esgotos em rios, lagos e águas costeiras (NIETO, 2001).

No Brasil, as indústrias de curtume despejam seus resíduos em rios ou os enterram no solo, contribuindo para a poluição desses ecossistemas (GERMANN, 1985). No ano de 2004, o Brasil produziu 32 milhões de unidades de couro. A princípio este dado é benéfico ao país, devido ao comércio do couro, mas também cria expectativas de gênese de impactos negativos ao meio ambiente, pois 60% do peso inicial das peles é convertido em resíduos (MUNIZ, 1999; OSSE, 2002). Estes são formados por matéria orgânica, sais, sulfetos e metais pesados, especialmente o cromo (BARBOSA e BIDONE, 1998). A matéria orgânica lançada nos corpos hídricos tem como consequência a queda dos teores de oxigênio dissolvido (OD), pelo seu consumo no metabolismo dos microrganismos aeróbios que a estabilizam, quando esse consumo é excessivo, a sobrevivência dos demais organismos aeróbios outrora presentes é inviabilizada, provocando a “morte” do corpo aquático, nesse momento haverá predominância de processos anaeróbios de putrefação e fermentação. O cromo utilizado no processo de curtimento pode ser eliminado nas formas trivalente e hexavalente, esta última possui grande potencial carcinogênico

no homem, além de causar doenças respiratórias, dermatites e deficiências imunológicas (BRAILE e CAVALCANTI, 1979; GIANETTE et al., 2004).

Os esgotos das indústrias de curtume já são tratados por métodos convencionais, mas dependendo da escala de produção da indústria poderá ocorrer sobrecarga do sistema de tratamento, possibilitando uma significativa queda na eficiência de remoção de cromo e de material orgânico. Assim, poderá haver cromo e matéria orgânica remanescentes, em quantidades significativas, nos resíduos (lodos) e efluentes finais daquelas indústrias. A eficácia reduzida dos métodos convencionais de tratamento, pode ocorrer em diversos segmentos industriais. Nestas circunstâncias, faz-se necessária a aplicação de métodos de polimento final dos dejetos produzidos. Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) representam uma excelente alternativa técnica para o tratamento de substâncias recalcitrantes. Os POAs tem a fotocatalise heterogênea (com o dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador) como uma das principais representantes desta tecnologia. Estes métodos são eficazes na redução do cromo hexavalente (Cr(VI)) para cromo trivalente (Cr(III)), que é uma forma não tóxica, e na mineralização da matéria orgânica produzida nas indústrias de curtume. A fotocatalise heterogênea é considerada uma “tecnologia limpa”, pois não há produção de resíduos sólidos nem transferência de fase entre os poluentes, havendo geração de produtos inertes. Por esses motivos, o uso da fotocatalise heterogênea diminui significativamente a geração de impactos negativos ao meio ambiente (BAIRD, 2002; SCHRANK, JOSÉ e MOREIRA, 2002). Nesse contexto, e considerando que na Paraíba a indústria coureira se atomiza em pequenas “indústrias de fundo de quintal” que não possuem tratamento e disposição final adequada de seus dejetos, possuindo, portanto, formidável potencial de geração de impactos ambientais, foi proposto o presente trabalho de pesquisa com a finalidade de disponibilizar uma tecnologia viável de baixo custo que possa ser aplicada nestas indústrias.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Investigar o desempenho de Processos Oxidativos Avançados (usando TiO_2), na presença de radiação ultravioleta solar e artificial, no polimento de efluentes líquidos sintéticos de indústrias de curtumes.

2.2 ESPECÍFICOS

- Comparar o desempenho da fotocatalise heterogênea utilizando a radiação ultravioleta solar e artificial;
- Avaliar a remoção quantitativa da matéria orgânica em efluentes líquidos sintéticos representativos de indústrias de curtume, usando a fotocatalise heterogênea com TiO_2 imobilizado;
- Avaliar a remoção quantitativa do cromo hexavalente nesses efluentes líquidos sintéticos usando a fotocatalise heterogênea com TiO_2 imobilizado;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA PARA AS ATIVIDADES HUMANAS

A água é o um dos recursos naturais mais importantes para a manutenção da vida no planeta Terra, em especial para a espécie que domina todas as demais, o *Homo sapiens*. Esta espécie não utiliza esse recurso apenas para a sua homeostasia corpórea, a utiliza também para satisfazer necessidades sociais, políticas e econômicas, além de fazê-la receptora dos produtos indesejados formados no seio da sociedade, principalmente os advindos do setor industrial. No princípio da existência dos seres humanos a água servia apenas para higiene corpórea, preparo de alimentos e dessedentação (sua e dos demais animais). Neste período, os recursos tecnológicos não permitiam um manejo maior dos recursos hídricos, que eram abundantes para uma população relativamente pequena. Com o desenvolvimento da cognição humana nos campos científico e tecnológico, em especial após a Revolução Industrial do século XVIII, a água teve sua utilização estendida ao desenvolvimento dos setores agrícola e industrial. Na esfera industrial a água passou a ser usada em diversos setores, desde a linha de produção até o setor administrativo, e nos mais diversos segmentos industriais, como na geração de energia, no processamento de produtos farmacêuticos, alimentícios, de bebidas e em processos de curtimento de couro, entre outros. Dentre todos os setores que utilizam a água, o agrícola é o que consome a maior parte dos recursos hídricos sendo responsável por 70% do gasto de água doce no mundo. Mesmo com o manejo da água para diversos fins, o abastecimento humano continua sendo considerado a forma de uso mais nobre, pois a água sem agentes nocivos à saúde humana, é que garante a sobrevivência desta espécie (BRAGA et al., 2002; SOUSA e LEITE, 2003).

O desenvolvimento científico e tecnológico permitiu a manipulação dos recursos naturais, no caso, os recursos hídricos, surgindo o modo de vida presente em grande parte das sociedades contemporâneas, especialmente na cultura ocidental. Esse modo de vida tem como produto os dejetos domésticos e industriais que, atualmente, representam as maiores fontes de impactos negativos para os ecossistemas aquáticos, que são os principais corpos receptores dos resíduos resultantes das atividades antropogênicas. Por conseguinte, o volume de águas residuárias cresce acentuadamente enquanto a disponibilidade de água potável diminui. Aliado à contaminação e à poluição dos recursos hídricos, há fatores como o uso descompromissado, que gera desperdício, e o crescimento demográfico desordenado que potencializam o comprometimento quantitativo e qualitativo da água potável do planeta (NIETO, 2001). Um exemplo brasileiro de poluição de corpos hídricos é o rio Tietê, que nasce na cidade de Salesópolis (SP) e atravessa os municípios da Grande São Paulo e da própria cidade de São Paulo, recebendo como afluentes o rio Tamanduateí, que traz consigo os esgotos da região industrial e doméstica dos municípios do grande ABC paulista, e o rio Pinheiros, que recebe os esgotos domésticos e industriais da região sul da grande São Paulo. As figuras 1 e 2 mostram a nascente do rio Tietê em Salesópolis e o rio já poluído com espumas, na cidade de Pirapora (SP) em maio de 2003 (WEBCENTRAL, 2005).



Figura 1- Nascente do rio Tietê no município de Salesópolis (SP)
Fonte: WEBCENTRAL (2005).



Figura 2- Rio Tietê poluído e com abundante espuma ao passar pela cidade de Pirapora (SP)
Fonte: WEBCENTRAL (2005).

Os ecossistemas possuem a capacidade de se recuperar da extração dos seus recursos e da poluição pelo lançamento de dejetos. No entanto, o consumo de recursos naturais e o despejo de resíduos, industriais e domésticos, é tão acentuado que a degradação do meio ambiente, foi ampliada em escala exponencial e a capacidade de recuperação ambiental ficou seriamente

comprometida, ou seja, o equilíbrio ambiental se mostra seriamente fragilizado (PONTING, 1995). Atualmente, o desequilíbrio dos ecossistemas é tão acentuado que a espécie humana presencia uma crise de civilização, visto que é a sustentabilidade do ambiente que garante a manutenção dos recursos naturais necessários à vida (LEFF, 2001). Essa relação criminosa da sociedade com o meio ambiente é justificada pela sua cultura ideológica que valora a Natureza como objeto de exploração. A maior meta da exploração dos recursos naturais é a obtenção de lucros individuais e coletivos, a busca pelo lucro máximo tornou a esfera econômica o setor mais importante da sociedade, fazendo com que todos os seus demais setores (político, religioso, social, cultural) se articulem para a soberania e o sucesso do setor econômico. Assim, permitiu-se a apropriação, o controle, a subjugação, a transformação e a acumulação dos recursos e riquezas naturais de maneira indiscriminada (LÖWY, 1999; GONGALVES, 2002).

Com a conseqüente crise de civilização, faz-se necessário a adoção de novas ideologias de desenvolvimento da sociedade, principalmente quando se trata do crescimento econômico (LEFF, 2001). É necessário que a sociedade conceba que a Natureza não é um objeto a ser explorado indiscriminadamente. A humanidade precisa compreender que faz parte da Natureza e, que esta precisa ser manejada com o mesmo respeito que há pelos cidadãos das diversas sociedades do planeta. A ideologia que melhor se adapta ao combate da crise de civilização é a do Desenvolvimento Sustentável, que afirma que o manejo dos recursos naturais deve garantir a sobrevivência das gerações atual e futura. Para esse tipo de manejo, é necessário que haja a troca do crescimento econômico pelo desenvolvimento econômico, pois só com este último é possível aliar justiça social com coerência ecológica (BRÜSEKE, 2001). Além da adoção de novas ideologias para a mudança de hábitos culturais, é necessário a execução de medidas corretivas para a recuperação de ambientes já seriamente poluídos, para tanto deve-se utilizar recursos técnicos, a exemplo de metodologias de tratamento de esgotos.

3.2 REÚSO DE ÁGUA

A poluição das fontes de água é um dos maiores problemas a serem resolvidos pela sociedade. A não poluição dos mananciais ainda existentes e a redução do consumo de água bruta de boa qualidade nos processos produtivos industriais, são metas a serem atingidas e, para tanto, o uso de águas residuárias tratadas é a principal alternativa frente ao aumento significativo da demanda e da depreciação qualitativa e quantitativa dos recursos hídricos. O reúso ganha maior importância em regiões de distribuição irregular de água, como a região Nordeste do Brasil, e em grandes centros urbanos, como a região metropolitana da grande São Paulo, que possuem expressiva demanda de água para suprir as necessidades do enorme contingente populacional e industrial (KUNZ et al., 2002; SANTOS e SOUZA, 2004).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (1973), de acordo com o tipo de reutilização, o reúso de águas pode ser classificado: a) em reúso indireto, b) reúso direto e c) reciclagem interna. O uso indireto ocorre quando uma água já utilizada é lançada em um corpo hídrico, dilui-se e é utilizada novamente em algum ponto posterior ao lançamento. Ocorre reúso direto quando águas decorrentes de esgotos tratados são utilizados de forma planejada e deliberada (de acordo com a legislação local) em indústrias e em atividades como irrigação. A reciclagem interna ocorre quando indústrias reusam suas águas internamente em suas instalações ou em alguma etapa do processo produtivo.

A Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) adota a terminologia proposta por Westerhoff (1984), segundo a qual o reúso de água se classifica em potável e não potável. O reúso potável é subdividido em direto e indireto. O direto ocorre quando o esgoto é tratado e reutilizado no sistema de água potável. O indireto ocorre quando o esgoto tratado é lançado no corpo hídrico para diluição e autodepuração natural, para em seguida, ser

recaptado, tratado e utilizado como água potável ou em usos múltiplos. O reuso não potável se subdivide de acordo com os fins agrícolas, industriais, recreacionais, domésticos, manutenção de vazão ecológica, aqüicultura e recarga de aquíferos (BREGA FILHO e MANCUSO, 2003).

No Brasil já há exemplos reais de reuso de água. O Governo do Estado de São Paulo lançou um programa de reutilização de água chamado “Água de Reuso”, que tem como meta evitar o rodízio de água na capital e na região metropolitana, objetivando a redução de 20% no consumo total de água potável. As primeiras cidades a aderirem ao programa foram Barueri e São Caetano do Sul. A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) é o órgão estatal que vende o metro cúbico da água residuária para as indústrias por valores médios de R\$ 0,50 a 0,60, valores estes que representam grande economia já que o metro cúbico de água potável, fornecido pela mesma empresa, custa R\$ 4,00. As prefeituras também deverão comprar essas águas residuárias tratadas para utilização em fins menos nobres (como irrigação de jardins públicos, lavagem de ruas e calçadas) por um preço médio de R\$ 0,30 o metro cúbico, uma grande economia já que o metro cúbico de água potável, para os mesmos fins, custa cerca de R\$ 0,58 (CIDADES DO BRASIL, 2004). Na cidade de Barueri, a técnica de reuso planejado adotada pela Estação de Tratamento de Esgotos permite que a cada segundo 9.000 litros de esgoto possam ser reaproveitados, minimizando custos e os impactos que esses esgotos poderiam gerar no meio ambiente (COMCIENCIA, 2004).

No âmbito da indústria de curtume, o reuso pode ser aplicado para os resíduos sólidos e para os efluentes líquidos. Com relação aos resíduos sólidos não curtidos, pode-se utilizá-los para a produção de farinhas alimentares animais, cargas de incorporação de borrachas, adubos, colas, gelatinas (alimentar e farmacêuticas), invólucros para salsicharias e ligantes para os produtos de acabamento de couro. Já os resíduos curtidos, se limitam à aplicação em cargas de concreto e enchimento de embalagens. Os efluentes líquidos podem ser reaproveitados nos

banhos de depilação e de curtimento das peles. Para os banhos de depilação, faz-se um peneiramento para a remoção de sólidos finos e uma decantação para remoção de precipitados e cal. O reaproveitamento é direto podendo ser total ou parcial, de acordo com as exigências do processo de depilação, a principal vantagem desse reaproveitamento é a considerável quantidade de matéria orgânica que não é despejada no efluente destinado ao tratamento. A reutilização do banho de curtimento pode ser feita após fino peneiramento ou após precipitação do cromo e posterior decantação e/ou filtro-prensagem. Com o cromo precipitado, efetua-se novamente a sua dissolução para ser usado no processo de curtimento. A reutilização do cromo permitirá economia para a indústria curtidora e uma menor descarga desse metal pesado no efluente a ser tratado. Nos processos de tratamento dos efluentes dos curtumes, há formação de lodos que podem ser aproveitados na agricultura por causa da sua alta carga de nutrientes, mas esta é uma prática perigosa devido à presença de cromo nas formas Cr(III) e Cr(VI) (BARROS et al., 2005). Trabalho de Vieira, Costa e Ramos (2005), mostra um exemplo real de reutilização de efluentes tratados nos processos de curtimento do couro. Segundo esses autores, o curtume-escola do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco (CTCC/SENAI-PB) pratica reutilização do seu efluente tratado, por processos físico-químico e biológico por lodo ativado, na produção de couro *wet-blue* e acabado. Os parâmetros analíticos do couro *wet-blue* e os parâmetros físico-mecânicos do couro semi-acabado, ambos decorrentes da utilização dos efluentes tratados, mostraram que os couros produzidos estavam em conformidade com as especificações para comercialização.

Assim, o reciclo de água em uma indústria de curtume pode ocorrer da seguinte forma: a) Segundo Barros et al. (2005): A água utilizada nos banhos de depilação e de curtimento pode ser reaproveitada diretamente nestes mesmos processos, evitando que sejam encaminhadas para o sistema de tratamento da indústria. Sendo necessária, no entanto, a aplicação de processos

que removam os sólidos em suspensão e que precipitem o cromo dissolvido para que possa novamente ser solubilizado durante o banho de curtimento. b) Segundo Vieira, Costa e Ramos (2005): O efluente final tratado pela ETE da própria indústria pode ser diretamente reutilizado nos processos de curtimento e de lavagem em geral do setor de produção.

3.3 INDÚSTRIA DE CURTUME

A indústria coureiro-calçadista surgiu no Brasil em meados do século XIX, trazida por imigrantes europeus que implantaram a atividade de curtume de couro para a fabricação de selas para montaria e sandálias. Nesse período as unidades produtivas eram pequenas, tinham produção rudimentar e possuíam caráter familiar. Os curtumes brasileiros só incorporaram novos equipamentos e tecnologias, vindos da Europa, após a Segunda Grande Guerra. Essa assimilação permitiu o início das exportações do couro brasileiro (LEMOS e PALHANO, 2000).

Inicialmente, a região que concentrou a maior quantidade de curtumes foi a do Rio Grande do Sul, onde os imigrantes alemães e italianos aproveitaram a grande disponibilidade de peles de origem bovina, oriundas a princípio das charqueadas e posteriormente dos frigoríficos. Nesse estado, a atividade curtidora destacou-se na região dos Vale dos Sinos. Outra localidade que também se destacou foi a cidade de Franca no estado de São Paulo (CORRÊA, 2001).

O setor calçadista brasileiro é um dos maiores consumidores dos insumos produzidos pelos curtumes, a demanda de couro nas décadas de 1980 e 1990 configuram bem essa relação. Nesse período, o setor calçadista consumiu 70% (1980) e 45% (1990) de todo o couro produzido no Brasil. A história do setor calçadista brasileiro pode ser resumida em quatro períodos: o primeiro ocorreu entre os anos 1860 e 1920, foi marcado pelo dinamismo tecnológico industrial

que transformou o sistema artesanal de produção em atividade fabril. O segundo, entre 1920 a 1960, caracterizou-se pela estagnação na evolução tecnológica e pela regionalização da produção. O terceiro período, entre os anos 1970 a 1980, foi marcado por grande dinamismo no setor tecnológico, pela assimilação e implantação de técnicas organizacionais (como controle de qualidade e planejamento e controle de produção), por adoção de técnicas produtivas (processo de produção, novas tecnologias e equipamentos informatizados) e firmamento das exportações da produção nacional, principalmente para os Estados Unidos da América. O quarto período iniciou-se na década de 1990 e se estende até os dias atuais, sendo caracterizado pela migração de várias fábricas de calçados para a região do Nordeste brasileiro (CORRÊA, 2001).

No Estado da Paraíba as indústrias de curtumes surgiram nas cidades com maior importância comercial, destacando-se Campina Grande. Nesta, a indústria coureiro-calçadista teve origem em 1923 com a família Motta. Nessa época, Campina Grande apresentava bom desenvolvimento decorrente da passagem da condição de vila para cidade, em 11 de outubro de 1864. Devido a sua localização geográfica, Campina Grande tornou-se um entreposto comercial da produção nordestina. Inicialmente, o curtume dos Motta confeccionava couro para selas, arreios e rédeas para montarias, muito utilizadas no meio rural. A existência de um grande rebanho bovino, ovino e caprino na região deu origem à indústria do couro e esta por sua vez, criou as pré-condições para a fabricação de calçados e afins (subprodutos do couro) (ALBUQUERQUE, 1998).

A produção de couro em Campina Grande atingiu seu apogeu no período 1940-1954, especialmente após a Segunda Grande Guerra, quando as exportações atingiram os maiores valores. A partir da década de 60, inicia-se o período de declínio causado pela concorrência com a produção de couro no estado do Rio Grande do Sul (LEMOS e PALHANO, 2000). Atualmente, o arranjo coureiro-calçadista de Campina Grande é composto fundamentalmente por produtores

locais (de micro e de pequeno a médio porte) de calçados e artefatos de couro ou de material sintético, sendo grande parte das empresas de estrutura familiar. Existem cerca de 40 empresas formalmente constituídas e um contingente de cerca de 187 produtores informais em Campina Grande (LEMOS e PALHANO, 2004).

3.4 A EXPORTAÇÃO DA CADEIA COUREIRO-CALÇADISTA DAS REGIÕES SUL E SUDESTE PARA A REGIÃO NORDESTE

Atualmente, no Brasil, a cadeia produtiva de calçados está migrando das regiões Sul e Sudeste para a região Nordeste. Um dado que confirma essa observação é o aumento do emprego formal de 24% ao ano, entre 1994 e 2000, na indústria de calçados na região Nordeste (PROCHNIK e UNE, 2000). O pólo calçadista nordestino começou a destacar-se a partir da década de 90, tendo no ano de 2000 participação expressiva na exportação de calçados no país, atingindo a marca de 14% de toda a exportação de calçado nacional. Na região Nordeste destacam-se os estados do Ceará, da Paraíba, da Bahia, de Pernambuco, de Sergipe e do Rio Grande do Norte (CORRÊA, 2001).

Em geral, as empresas que migram são de grande porte e trazem para a região Nordeste apenas as unidades produtivas, permanecendo nas regiões de origem, a sede e a execução de atividades de maior valor agregado (como design, planejamento operacional, atividades de marketing, auditoria, etc.) (PROCHNIK e UNE, 2000). A proteção do lucro e, portanto, a busca por menores custos de produção e de transporte são as principais causas desse movimento migratório, pois a concorrência com outros mercados exportadores obrigou a redução dos preços das mercadorias oferecidas pelos calçadistas brasileiros. Na região Nordeste, esses

objetivos são mais facilmente alcançados, pelos seguintes atrativos: incentivos fiscais dos governos estaduais que permitem uma economia de 16%, baixo custo da mão-de-obra que permite em média uma economia de 10%, mercado interno consumidor significativo (sendo maior que o da Holanda ou da Áustria), maior proximidade com os mercados de exportação (EUA, Canadá e Europa), boas condições de produção encontradas na região, a fraqueza dos sindicatos operários e a maior dependência dos trabalhadores em relação ao emprego (PROCHNIK e UNE, 2000; CORRÊA, 2001).

A quantidade de fornecedores de componentes, a exemplo do couro, na região Nordeste ainda é pequena se comparada às regiões Sul e Sudeste que possuem forte tradição pecuária e grande quantidade de curtumes. Essa realidade gera grande circulação dos produtos, cuja fabricação se inicia nas regiões Sul/Sudeste e finda na região Nordeste (PROCHNIK e UNE, 2000). A região Nordeste só terá realmente um pólo calçadista de referência quando possuir, de forma consistente, toda a estrutura de um *cluster* de produção, para tanto, a região deve possuir (além das fábricas de calçados) produtores de insumos, como indústrias produtoras de solados, de adesivos, indústrias de curtumes, matrizarias, indústrias montadoras máquinas e equipamentos, agentes de mercado interno/externo e instituições que objetivem a pesquisa e a difusão de inovações tecnológicas (CORRÊA, 2001). É sabido que a pele para produção de couro pode advir de mamíferos, répteis, peixes e aves. Assim, não necessariamente todo couro para fabricação de calçados ou de outros artefatos, deve ser de origem bovina. Portanto, as peles de caprinos, oriunda da caprinocultura tão difundida no interior do Nordeste, pode ser utilizada como fonte de insumo para as cadeias produtivas em questão, juntamente com a implantação de indústrias de curtume.

3.5 ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO COURO

Os curtumes são caracterizados de acordo com as etapas de processamento do couro, sendo classificados em: I- Curtume de *wet blue* (transforma o couro cru em *wet blue*); II- Curtume integrado (realiza todas as operações, desde o couro cru até o couro acabado); III- O curtume acabado (usa como matéria-prima o couro *wet blue* e o transforma em couro *crust* (semi-acabado) e em couro acabado); IV- Curtume de acabamento (apenas transforma o couro *crust* em couro acabado) (CORRÊA, 2001).

As indústrias de curtume tem as peles de animais de abate (especialmente bovinos) como a sua principal fonte. Após o abate dos animais, separa-se a pele da carcaça. Nessa etapa a pele é chamada de fresca e é constituída de duas faces. Uma face tem os pêlos e a outra tem resquícios de hipoderme, tecido adiposo e vasos sanguíneos. Em seguida, a pele é submetida a processos de salga e secagem para produzir perda de água e conseqüente conservação. Ao chegar na indústria de curtume, a pele será preparada para o curtimento. Basicamente esta preparação consiste na retirada dos pêlos, da epiderme, da hipoderme e do tecido adiposo. As etapas de preparação são chamadas de “trabalho de ribeira” e são constituídas pelas seguintes operações: molho ou reidratação, depilação e caleiro, eliminação do tecido subcutâneo, descarnagem, descalcinação, purga e piquelagem (COUTO FILHO, 1999).

Com a preparação efetuada, a pele é submetida ao processo de curtimento. Neste processo, há transformação física e química das proteínas estruturais da derme (colágeno), portanto, do estroma do tecido, proporcionando a pele estabilização bioquímica que a torna não suscetível a ação enzimática dos microrganismos saprofiticos (bactérias e fungos) (BRITO, 1999). O agente curtiente é capaz de provocar reticulação das cadeias de colágeno, evitando que haja expansão ou retração com a absorção ou liberação de água. Essa característica pode ser

refletida através do aumento da temperatura de retração do colágeno que mostra o aumento da estabilidade hidrotérmica (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).

O curtimento pode ser classificado em: a) curtimento vegetal; b) curtimento mineral e c) curtimento sintético. No primeiro utiliza-se o tanino vegetal. No Brasil, tem-se como fontes de tanino os extratos de quebracho, acácia-negra, barbatimão e castanheira. Esse tipo de curtimento demora em torno de 12 horas e faz uso de solução com taninos a 12%. O curtimento vegetal é aplicado para a fabricação de solas. O curtimento mineral faz uso de materiais tânicos inorgânicos, sendo os mais empregados os sais de cromo, de manganês, de alumínio e de ferro. O curtimento ao cromo é o mais empregado por permitir maior rapidez e obtenção de um couro mais resistente mecânica e tecnicamente. Geralmente, a concentração aplicada é de 1,5 a 5% de Cr_2O_3 . Esse tipo de curtimento é empregado na produção de calçados, luvas, roupas, bolsas, etc. O curtimento sintético é aplicado com uso de materiais tânicos orgânicos, tais como o formol, a quinona, a quinose, os taninos sintéticos e os óleos de animais marinhos (óleo de fígado de bacalhau). Esses curtientes causam um curtimento mais uniforme que aumentam a penetração dos taninos, melhorando a qualidade final do tingimento, que será aplicado posteriormente (COUTO FILHO, 1999; ROMÃO et al., 2003). Devido os sais de cromo serem os mais aplicados, serão apresentados alguns aspectos físicos e químicos envolvidos neste tipo de curtimento.

3.5.1 Classificação dos sais de cromo

Os sais de cromo com maior aplicabilidade no curtimento de peles são os hexavalentes (cromatos e dicromatos) e os trivalentes (Cr_2O_3). Os sais de cromo não são comercializados de forma pura, mas sim acrescidos à outras substâncias podendo ser

classificados da seguinte forma: I- em relação às modificações; II- em relação ao tipo de redução e III- em relação ao estado físico (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).

I- Em relação às modificações

Aos sais de cromo podem ser acrescentadas substâncias como sais autobasificantes (são exemplos a dolomita, os carbonatos de cálcio ou magnésio, etc.), de alto esgotamento (adição de agentes complexantes a exemplo ácidos dicarboxílicos, acrilato, etc.) ou combinados (com alumínio, taninos sintéticos, etc.). A adição dessas substâncias aos sais de cromo podem causar diferenças em suas propriedades, que são descritas nos itens que seguem.

II- Em relação ao tipo de redução

Os sais de cromo podem ser obtidos a partir de reduções orgânicas (com glicose, açúcar, melão, etc) ou de reduções inorgânicas (com dióxido de enxofre, bissulfito, etc). Os licores obtidos a partir da redução do dicromato com glicose produzem um couro de melhor característica comercial. Esse fato se deve à composição do licor, onde há vários compostos orgânicos a exemplo do ácido fórmico, oxálico, acético, glicérico, tartárico e aldeídos, todos oriundos da oxidação incompleta da glicose a dióxido de carbono e água. Além dos compostos orgânicos presentes, o mascaramento dos sais de cromo resultam em couros mais macios e peles com flor mais fina e mais cheia. O mascaramento no curtimento ao cromo produz um couro menos catiônico com menor capacidade de reagir com compostos aniônicos, essa característica permite uma maior resistência à precipitação com álcali criando um sistema tamponado no banho de curtimento. O uso de sais de cromo mascarados permite uma melhor penetração dos corantes, taninos vegetais e óleos sulfonados, resultando num couro acabado mais macio decorrente da melhor distribuição do cromo e da melhor penetração das graxas. Outra vantagem dos licores

reduzidos organicamente é a menor quantidade de sais neutros, essa realidade melhora os processos de tratamento dos efluentes da indústria e permite que haja o reciclo do banho de cromo, pois a menor quantidade de sais neutros diminui a possibilidade de eflorescência salina no couro nos estágios de *wet blue* e acabado. Os licores reduzidos inorganicamente não possuem subprodutos, mas produzem grandes quantidades de sulfato de sódio (conforme mostrado na equação (1)), resultando em licores com mais de 60% de sais neutros (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).



III- Em relação ao estado físico

Os sais de cromo podem se apresentar na forma de pó (geralmente com 26% de Cr_2O_3) ou na forma de licores de cromo (xaropes com 11 a 16% de Cr_2O_3). A forma de pó advém dos licores de cromo, podendo ser através da precipitação e da moagem do sal de cromo ou pela secagem com *spray-dryer* (FLÔRES e GONÇALVES, 1997). Segundo Adzet (1985) *apud* Flôres e Gonçalves (1997), a forma de pó serve para curtimentos destinados a produção de artigos com flor de qualidade mediana, pois no processo com o sal em pó a dissolução do mesmo se inicia no momento da adição ao banho de curtimento. A dissolução está na dependência da temperatura, do sal de cromo e da agitação, podendo levar de 30 a 45 minutos para completa dissolução. Mesmo com a completa dissolução, apenas a partir de 30 minutos o sal inicia a conversão da forma aniônica para a forma catiônica, sendo esta última a única com ação curtiente. Os licores de cromo são empregados para a obtenção de artigos com flor fina com tingimento mais uniforme, essa melhor eficiência de curtimento se deve a forma catiônica do cromo que otimiza o curtimento.

3.5.2 Reações envolvidas no processo de curtimento

Durante o processo de curtimento, ocorrem as seguintes reações: hidrólise, olifização, oxolifização, mascaramento e as reações de cromo-colágeno (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).

Hidrólise:

A formação de complexos é uma tendência dos sais de cromo trivalente. Na água, o cromo trivalente se associa a seis moléculas de água formando o íon hexa-aquo cromo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Ao se dissolverem na água pó de sais de cromo trivalente, estes apresentarão hidrólise ácida, como mostrado nas equações que se seguem (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).



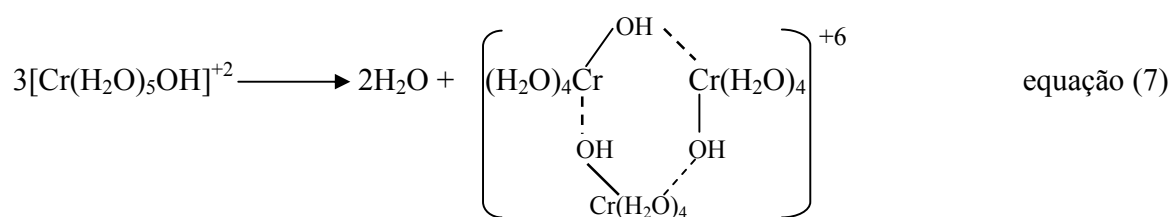
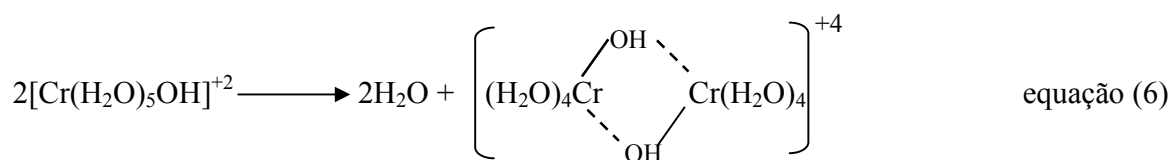
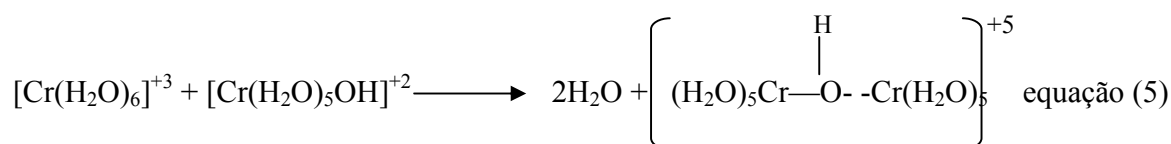
A hidrólise é influenciada pela concentração do sal de cromo, pela temperatura e o tempo. Ao diluir-se soluções de licores de sais de cromo, a hidrólise será favorecida, pois a concentração dos produtos diminuirá. O tempo e a temperatura favorecem a hidrólise, por facilitarem as reações secundárias deslocando o equilíbrio das reações para a direita (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).

Olifização:

A olifização ocorrerá durante o período de repouso da solução de sal de cromo, nesse período de tempo haverá formação de agregados moleculares de maior tamanho decorrentes da condensação de moléculas básicas de cromo, resultando em moléculas que contém de 2 até 12 ou

mais átomos de cromo. A olifização favorece a hidrólise por diminuir a concentração de sais básicos deslocando o equilíbrio para a direita (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).

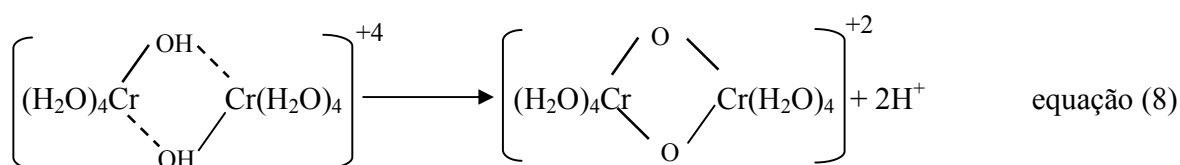
Os fatores que regem a olifização são a concentração, temperatura, tempo e a basicidade do sal de cromo. O aumento da concentração do sal favorece o aumento do número de choques entre as moléculas de cromo. O aumento de temperatura melhora a velocidade de reação. O tempo de repouso é necessário para a olifização, pois as reações não são instantâneas. A maior basicidade do sal de cromo otimiza a olifização, já que aumentará a disponibilidade do número de hidroxilas. As equações da olifização são apresentadas nas equações que se seguem (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).



Oxolifização:

São reações que ocorrem com soluções de sais de cromo olificados que ficaram por muito tempo armazenadas ou que foram aquecidas por tempo prolongado durante o armazenamento. A oxolifização é a perda de íons hidrogênio pelos grupo hidroxílicos olificados, ficando o átomo de hidrogênio ligado por valências principais ao átomo de cromo, promovendo

acidificação da solução. Os compostos oxolificados são mais estáveis que os olificados, sendo menos suscetível ao ataque de ácidos. A equação que se segue mostra a reação de oxolificação (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).



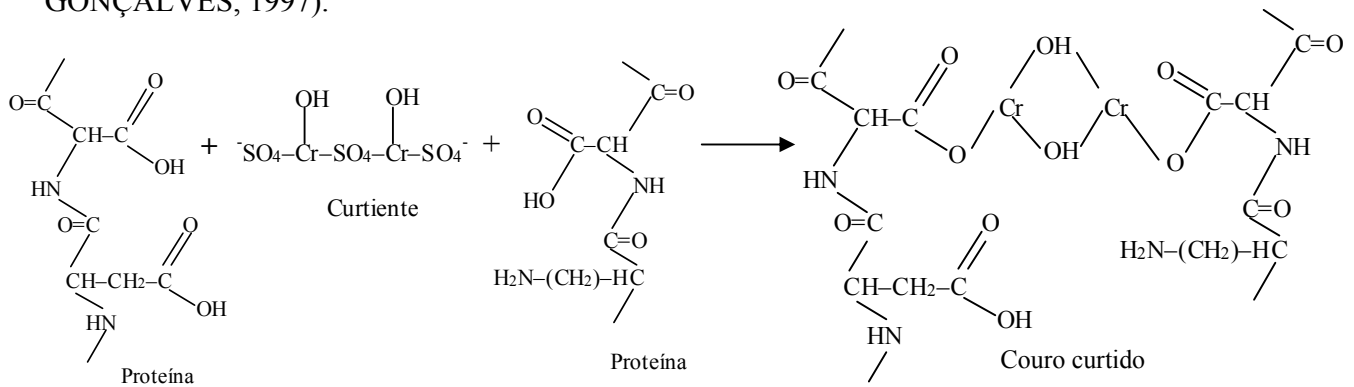
Mascaramento:

O mascaramento consiste na substituição dos grupos aquo por grupos ácidos. Estes podem ser radicais orgânicos ou sais inorgânicos, são eles: a) Orgânicos: formiato, acetato, citrato, ftalato, oxalato; b) Inorgânicos: sulfatos, sulfitos, silicatos e polifosfatos. Além destes, polímeros derivados do ácido acrílico são capazes de complexar o cromo. A temperatura elevada é um dos fatores que favorece o mascaramento por permitir a coordenação dos ânions (FLÔRES e GONÇALVES, 1997). Segundo Adzet (1985) *apud* Flôres e Gonçalves (1997), a ordenação dos íons conforme as suas capacidades de formar complexos com o átomo de cromo é a seguinte: $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{SCN}^- < \text{HCOO}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Ftalato} < \text{C}_2\text{O}_4^- < \text{OH}^-$

Reações cromo-colágeno:

O cromo inicia sua ação na pele com a difusão do sal de cromo para o interior das fibras e posterior fixação do mesmo. Durante a etapa de difusão, o pH da pele deve ser ácido para evitar interação com proteínas. Nesta condição de pH os grupo carboxílicos da molécula de colágeno se encontram na forma não ionizada, não estando disponível para a reação permitindo, assim, uma distribuição mais eficaz do sal de cromo. Além do pH da pele, a basicidade do sal de cromo também influenciará no processo de curtimento e nessa etapa de difusão, a basicidade

deve ser baixa, em torno de 33%, para evitar curtimentos superficiais. A reatividade do sal de cromo é proporcional a sua basicidade, ou seja, depende do percentual do total de valências primárias do átomo de cromo que se encontram ocupadas por grupos hidroxila. Para se aumentar a fixação do curtiente à pele e para se iniciar o curtimento, deve-se adicionar produtos alcalinos até atingir-se basicidade de 45 a 50%, processo este chamado de basificação. Neste momento, o complexo de cromo reagirá com a estrutura protéica promovendo o curtimento. Na equação que se segue é mostrado a estrutura da pele, do curtiente e do couro curtido (FLÔRES e GONÇALVES, 1997).



equação (9)

Após o curtimento, seguem as etapas de enxugamento, rebaixamento, neutralização, recurtimento, tingimento, engraxe e as operações de pré-acabamento e acabamento (CLAAS e MAIA, 1994).

3.6 OS EFLUENTES DE CURTUME

O processo de curtimento do couro usa grande variedade de produtos químicos e consome elevados volumes de água para as operações de banho e de lavagem. A poluição causada pelos curtumes está relacionada com a grande geração de efluentes líquidos e de resíduos

sólidos, que provocam a contaminação do solo, das águas e do ar (geração de odores) (DIAS et al., 1999). Segundo Torres (1996), os impactos causados pelas atividades industriais podem ser valorados em pesos de 0 a 3. Nessa escala, os curtumes possuem peso 2 para a poluição da água, peso 1 para a poluição do ar e, também, peso 1 para a demanda de recursos naturais. Em média, empregam-se 30.000 L de água por tonelada de pele salgada, as quais, após processadas, geram 250 kg de couro curtido. A produção anual mundial de couro é de 5,3 milhões de toneladas em peso salgado úmido, equivalendo ao consumo de 159 milhões de metros cúbicos de água. Este consumo corresponde à quantidade de água potável consumida na cidade de São Paulo durante 80 dias. Como o Brasil detém cerca de 12% da produção mundial de couro, o que é gasto de água supriria a cidade de São Paulo por aproximadamente 10 dias. Também são gastas consideráveis quantidades de substâncias químicas (quase na relação de 1:1 para a quantidade de pele produzida) (FARENZENA et al., 2004). As indústrias de curtume produzem, além do couro, efluentes com elevados teores de cromo e altas cargas de matéria orgânica, esta última refletida nos valores da Demanda Bioquímica de Oxigênio (MUNIZ, 1999; ROMÃO et al., 2003). As águas das operações de ribeira possuem altos teores de cal, conferindo aos efluentes forte caráter alcalino e aspecto esbranquiçado. Há também sebo em suspensão, pêlos, colágeno, tecido muscular, gordura e sangue. Em solução há sulfeto de sódio, cloreto de sódio, aminoácidos e albumina. As operações de acidificação e curtimento produzem resíduos líquidos com ácidos minerais (HCl) e orgânicos (lático e fórmico), enzimas e curtientes. Essas águas são turvas, de cor verde (curtimento ao cromo) ou castanha (curtimento ao tanino) e possuem pH ácido. Em suma, as operações de remolho, caleação, lavagem e purga são responsáveis por 65% de toda a emissão líquida do curtume, cabendo às etapas de curtimento e lavagem final os 35% restantes (ROMÃO et al., 2003). Além dos efluentes líquidos, há produção de resíduos sólidos classificados em curtidos, não curtidos e os originados nos processos de tratamento. Os resíduos

sólidos não curtidos são representados pela carnaça (obtida durante a operação de descarte, composta por tecidos adiposo, conjuntivo e muscular), aparas não caleadas (fragmentos do couro não submetidos à depilação-caleiro), aparas caleadas de 2ª (fragmentos do couro submetidos à depilação-caleiro, mas não divididos), aparas caleadas de 1ª (fragmentos de couro caleirado e dividido). Os resíduos sólidos curtidos são formados por aparas de couro curtido, pó de lixadeira e serragem da operação de rebaixamento (DIAS et al., 1999). A serragem de couro curtido ao cromo, gerada na operação de rebaixamento, é um resíduo volumoso em forma de farelo impregnado de sais curtentes altamente tóxicos. Para cada couro curtido ao cromo, gera-se de três a quatro quilogramas de serragem. Para a produção brasileira de couro no ano 2000 (32,5 milhões), houve produção de cerca de 125 toneladas de serragem. Estes geralmente tem como destino final os terrenos baldios, as margens de rios ou os banhados, contaminando o ambiente (CORRÊA, 2001). Dos processos de tratamento, pode-se ter resíduos do tratamento preliminar e lodos gerados nos tratamentos primário e secundário. O lodo advém do tratamento dos efluentes líquidos, especialmente do primário (físico-químico), apresentando consistência altamente fluídica, sendo conveniente concentrá-lo e secá-lo antes da sua disposição final (DIAS et al., 1999; BARROS et al., 2005).

No Brasil, o processo utilizado por cerca de 90% dos curtumes é o curtimento mineral com sais de cromo. Segundo a Norma Brasileira NBR-10004, da ABNT, são classificados como resíduos classe I-perigosos, necessitando de tratamento e disposição adequados. Os dados das exportações mostram que no Brasil a produção de couro *wet blue* é a mais incentivada pelo mercado comprador externo. Entre os anos de 1984 a 2000, o Brasil teve um volume de exportação de 14,5 milhões de couros, sendo 10,4 milhões de *wet blue* e 4,1 milhões de couro crust e acabado. Do ponto de vista ambiental, essa realidade é poluidora, pois a produção de couro até o estágio *wet blue* produz 85% do resíduo despejado no ambiente ao longo da cadeia

produtiva do couro, enquanto que a transformação de couro *wet blue* em calçado produz os restantes 15% (CORRÊA, 2001). O incentivo pela produção do couro *wet blue* não se restringe ao Brasil, outros países em desenvolvimento são pressionados pelo mercado comprador para a produção desse tipo de couro. Assim, a indústria curtidora mudou de nacionalidade, ficando os países em desenvolvimento com a responsabilidade pelos curtimentos das peles (que corresponde à etapa mais poluidora) e os países desenvolvidos com as etapas de recurtimentos, tingimentos, acabamento, fabricação de máquinas, equipamentos e produtos químicos. Esta realidade é mais uma vez constatada quando se verificam os números de exportação de produtos do couro no Brasil: em 2004 exportou-se ao todo 6.768.059 produtos de couro, destes 4.308.060 foram couro *wet-blue* (couro curtido pronto para receber as etapas de acabamento) (COUTO FILHO, 1999; LÖWY, 1999; REVISTA COUROBUSINESS, 2004). A tabela 1 mostra os métodos de curtimento de couro bovino no Brasil, no período de 1992 a 2000.

Tabela 1- Métodos de curtimento de couro bovino no Brasil (período de 1992 a 2000)

ANO	PRODUÇÃO DE COUROS	AO CROMO	PARTICIPAÇÃO CROMO (%)	AO TANINO	PARTICIPAÇÃO TANINO (%)	OUTROS	PARTICIPAÇÃO OUTROS (%)
1992	23,00	19,55	85,02	3,25	14,11	0,20	0,87
1993	24,00	20,19	84,12	3,55	14,79	0,26	1,09
1994	26,00	22,68	87,22	3,01	11,59	0,31	1,19
1995	27,00	23,97	88,79	2,68	9,91	0,35	1,30
1996	28,50	25,10	88,07	2,80	9,81	0,60	2,12
1997	29,10	26,64	91,56	2,18	7,50	0,27	0,94
1998	30,20	28,13	93,13	1,87	6,19	0,21	0,68
1999	31,30	28,00	94,00	1,51	4,83	0,37	1,18
2000	32,50	31,01	95,43	1,10	3,39	0,38	1,18
Variação 1992/2000 (%)	41,30	58,60		(66,02)		91,77	

Fonte: Corrêa (2001).

3.7 SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PRESENTES NO EFLUENTE DE INDÚSTRIAS DE CURTUME

As substâncias tóxicas dos efluentes de indústrias de curtume são classificadas em orgânicas e inorgânicas. As orgânicas são as seguintes: bromodiclorometano, 1,2-dicloroetano, etilbenzeno, tricloeteno, triclorometano, tolueno, 1,2-diclorobenzeno, 1,2-difenilhidrazina, hexaclorobenzeno, isoforona, acenaptileno, criseno, 2,4,6-triclorofenol, di-n-butilftalato, naftaleno, fluranteno, clorobenzeno, 1,1-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, triclorofluorometano, 1,1,2,2-tetracloroetano, trans-1,2-dicloroetano, 1,4-diclorobenzeno, nitrobenzeno, n-nitrosodifenilamina, dimetilftalato, antraceno, pireno, 2,4-dimetilfenol, butilbenzilftalato, 2-cloronaftaleno, 2,4-diclorofenol, cloroetano, diclorometano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tetraclorometano, 1,3-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, benzidina, 3,3-diclorobenzidina, acenapteno, fenantreno, fenol, dietilftalato, bis-(2-etilhexil)ftalato, flureno, pentaclorofenol. As substâncias inorgânicas são os metais pesados (cromo, cobre, níquel, chumbo e o zinco) e o cianeto (CAMPOS, AUGUSTO e REVEZ, 1998).

As substâncias mencionadas causam danos em cobaias de laboratório, o que indica potencial perigo à saúde humana. Alguns dos efeitos tóxicos comprovados em testes de laboratório são citadas por Campos, Augusto e Revez (1998).

- Benzeno: é um dos solventes mais utilizado na indústria. Tem forte potencial mutagênico, podendo causar envenenamento, leucemia, renites, faringites atróficas e hipertróficas;
- Tolueno: age no sistema nervoso central causando alterações de comportamento, depressão, perda de consciência e até morte. Sabe-se que o tolueno é mutagênico,

causa rinites, faringites atróficas e hipertróficas, cirrose hepática e doença cerebelar;

- Diclorometano: ações semelhantes ao benzeno e tolueno;
- Etilbenzeno: possui toxicidade semelhantes aos acima citados;
- Tetracloroetileno: possui ação carcinogênica, causa cirrose hepática e hepatite;
- Triclorometano: pode causar lesões hepáticas, cerebrais e renais, além de ser carcinogênico;
- Benzidina: tem potencial carcinogênico causando tumores de bexiga;
- Naftaleno: é capaz de causar convulsões, alterações hematológicas e tumores malignos;
- Fenol: pode causar dores severas, irritação renal, choque e morte;
- 2,4-diclorofenol: é teratogênico e associa-se a tumores ;
- O 2,4,6-triclorofenol: apresenta ação mutagênica fraca, mas definitiva;
- Pentaclorofenol: é utilizado como biocida sendo encontrado em altas concentrações nos resíduos não curtidos. Possui atividade mutagênica fraca, mas definitiva. Pode causar alterações patológicas e histopatológicas dos rins, pulmões e cérebro;

As substâncias inorgânicas também podem causar danos à saúde humana: o níquel é capaz de inibir a liberação de insulina, deprimir o crescimento e reduzir o colesterol, podendo ser carcinogênico para as vias respiratórias. O chumbo pode provocar tumores, congestões pulmonar, esplênica, hepática e renal. O cianeto combina-se com íons metálicos, formando complexos metalo-cianetos de estabilidade variável conforme o pH e a luz solar. O efeito do cianeto provoca inibição do metabolismo do oxigênio, bloqueando o sistema da citocromo oxidase, responsável

pela transferência dos elétrons dos metabólitos reduzidos para o oxigênio molecular (CAMPOS, AUGUSTO e REVEZ, 1998).

3.8 O CROMO E SUAS CARACTERÍSTICAS

O cromo pode apresentar vários estados de oxidação: desde -2 até $+6$. As formas mais estáveis termodinamicamente são $+2$ e $+3$, enquanto as mais importantes em solução aquosa são $+3$ e $+6$ (SENA, COLLINS e COLLINS, 2001). O cromo pode ser encontrado no ambiente nas formas Cr(0), Cr(III) e Cr(VI). A espécie Cr(III) é a mais estável e está naturalmente na natureza, enquanto que as demais são introduzidas por processos industriais. Em solução aquosa, o Cr(III) ocorre como íons hidratados $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ e $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ (BARROS e SOUSA-AGUIAR, 2005). O Cr(III) é importante para o organismo humano por fazer parte do metabolismo da glicose (agindo como potencializador da insulina), colesterol e ácidos graxos. O Cr(III) pode ser encontrado em alimentos como levedura de cerveja, ostra, fígado, noz, batata, trigo, farinha integral, pimenta preta e queijos (GIANETTI et al., 2004; BARROS e SOUSA-AGUIAR, 2005).

Em solução aquosa, o Cr(VI) é rapidamente hidrolisado formando espécies neutras e aniônicas. As principais espécies de Cr(VI) presentes em solução aquosa são os íons bicromato (HCrO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e o ácido crômico (H_2CrO_4). As concentrações relativas das espécies de Cr(VI) dependem da concentração total de Cr(VI) e da acidez da solução em que o Cr(VI) está dissolvido. Em soluções de pH muito próximo de 0 só deve existir a espécie H_2CrO_4 ; na faixa de pH entre 1 e 6 a espécie predominante é a HCrO_4^- podendo coexistir com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em concentração acima de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cr(VI); em valores de pH acima de 8 haverá apenas CrO_4^{2-} (SENA, COLLINS e COLLINS, 2001). O Cr(VI) é a espécie mais perigosa à

saúde humana, pois é muito solúvel em meio aquoso e pode facilmente atravessar paredes e membranas celulares. Uma vez dentro das células, o Cr(VI) pode se combinar com as proteínas intracelulares e com os ácidos nucleicos podendo induzir mutações e câncer (VERMA et al., 2001). A fumaça contendo Cr(VI) causa doenças respiratórias como câncer e cancro do pulmão. No contato com a pele provoca dermatites, ulcerações e até perfurações do septo nasal, além de poder causar diminuição das defesas imunológicas (GIANETTI et al., 2004).

Além da indústria de curtume, o cromo também pode ser utilizado em outros segmentos industriais na fabricação de ligas metálicas, manufatura de pigmentos, dentre outros. O lançamento de efluentes com Cr(III) e Cr(VI) é uma prática perigosa, pois os metais pesados, a exemplo do Cr(VI), são capazes de se adsorver aos sólidos suspensos presentes no meio aquoso. Essa adsorção, permite que o Cr(VI) percorra grandes distâncias quando lançados em corpos hídricos a exemplo de rios ou façam parte do sedimento no fundo desses corpos, podendo ocasionar a entrada de quantidades excessivas deste metal pesado na cadeia alimentar. A presença do Cr(VI) na cadeia alimentar deve ser evitada, visto que este metal pesado é um elemento tóxico não-biodegradável e que se bioacumula (JORDÃO et al., 1999; VERMA et al., 2001; GIANETTI et al., 2004). A entrada do Cr(VI) na cadeia alimentar pode ocorrer por irrigação de culturas com águas contendo esse metal pesado ou por aplicação de resíduos sólidos (lodos) em solos para o cultivo agrícola. Neste contexto, as plantas representam importante porta de entrada do Cr(VI) na cadeia alimentar, pois estes organismos são capazes de absorver o cromo presente no solo e na água. As plantas absorvem o Cr(III) por osmose, mas esta absorção só ocorrerá em pH menor que cinco ou quando o Cr(III) estiver complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, pois estas moléculas possuem motilidade através da membrana celular. Já a absorção do Cr(VI) ocorre por processo ativo de transporte (BARROS e SOUSA-AGUIAR, 2005; MARTINES, 2005). Segundo Barros e Sousa-Aguiar (2005) e Milacic

e Stupar (1995) *apud* Martines (2005), o Cr(III) no solo pode ser convertido para Cr(VI) quando o pH for menor que cinco e quando houver óxidos que atuem como receptores de elétrons, a exemplo do óxido de manganês (Mn^{3+} e Mn^{4+}). Entretanto, a oxidação do Cr(III) para Cr(VI) só ocorrerá tão facilmente se a adição de Cr(III) ao solo for por irrigação, mas se a adição for por aplicação de lodo de curtume ou juntamente com outra fonte de matéria orgânica a passagem de Cr(III) para Cr(VI) não será facilitada, pois segundo Jahnel et al. (1999) *apud* Martines (2005) o Cr(III) formará complexos com a matéria orgânica.

3.9 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os métodos convencionais de purificação de águas poluídas possuem limitações impostas pela concentração e pelo tipo de substâncias a serem tratadas. Estes métodos possuem baixa eficácia para eliminar compostos orgânicos sintéticos dissolvidos em baixas concentrações, a exemplo dos organoclorados, e eficiência diminuída na eliminação de solventes industriais como o tricloroetano (TCE) e o percloroetano (PCE). A presença de material orgânico e de cromo, em significativas concentrações, nos efluentes tratados de indústrias de curtimento de couro, também, são exemplos das limitações dos processos convencionais de tratamento de esgotos. As águas residuárias de curtume são submetidas à processos de tratamento preliminar (gradeamento, mistura e homogeneização, retenção de gordura e lançamento em vazão regularizada), primário (coagulação, floculação e decantação) e secundário (aplicação de lodos ativados, valos de oxidação, lagoas aeradas, facultativas etc) (DIAS et al., 1999; BAIRD, 2002). Entretanto, em indústrias de grande porte essas etapas de tratamento não são suficientes para gerar efluentes seguros para serem despejados no meio ambiente, especialmente em relação aos

teores de material orgânico e de metais pesados (cromo), pois para uma indústria de curtume que consegue finalizar entre 20 e 30% de sua matéria-prima, há uma produção de valores médios de 600 kg de resíduos sólidos e 50 m³ de efluentes líquidos (com 250 kg de DQO e 100 kg de DBO) para cada tonelada de pele salgada, com isso há sobrecarga do sistema de tratamento, sendo necessário a aplicação de processos de polimento final (BARROS et al., 2005). As afirmações anteriores podem ser contextualizadas com dois exemplos reais de produção de efluentes de curtume perigosos para o meio ambiente. Segundo Gomes et al. (2003), o curtume Santo Agostinho, localizado no município de Juazeiro do Norte (CE), lança para a rede coletora da Companhia de Água e Gerenciamento de Esgotos do Estado do Ceará (CAGECE) efluentes tratados com 1.866 mg de O₂ L⁻¹ de DQO, 17.254 mg L⁻¹ de sólidos totais e 27,8 mg L⁻¹ de óleos e graxas. A produção de efluentes com grande quantidade de cromo pode ser contextualizada a partir dos dados de Verma et al. (2001) e Srinath et al. (2002). Segundo estes autores, na Índia a produção de couro se concentra nos estados de Unnao, Kanpur e Uttar Pradesh, havendo em Unnao uma central de tratamento dos efluentes dos curtumes (CETP) existentes nos estados de Unnao e Uttar Pradesh. Os curtumes desses estados produzem efluentes com grande quantidade de cromo tanto em efluentes tratados e não tratados (62 ± 34 e 3 ± 1.5 mg L⁻¹ de Cr total e Cr(VI), respectivamente). Mesmo com o tratamento dos efluentes na CETP a quantidade de cromo continua elevada, com concentração final de Cr total e de Cr(VI) de $5,48 \pm$ mg L⁻¹ e $0,96 \pm$ mg L⁻¹, respectivamente.

Os Processos Oxidativos Avançados são adequados para o tratamento de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas (naturais ou sintéticas) resistentes aos processos convencionais de tratamento (BAIRD, 2002). Segundo Goswami (1997) *apud* Lima (2002), os POAs são tecnologias limpas que não geram produtos sólidos, como os lodos, e não promovem transferências de fase dos poluentes, como na adsorção em carvão ativado. Os produtos oriundos

de POAs são inertes e inócuos. Assim, os POAs são alternativas valiosas no tratamento de efluentes por destruir poluentes. Os POAs podem ser classificados de acordo com o estado físico estabelecido entre o fotocatalisador e o substrato, que podem ser sistemas homogêneos e heterogêneos. Quando o fotocatalisador e o substrato formam um única fase são considerados homogêneos e ao formarem fases distintas (sólido-líquido ou sólido-gasoso) classificam-se em sistema heterogêneo. Pode-se classificar os POAs de acordo com a presença de radiação ultravioleta: em processos radiados e não radiados. Na tabela 2, está a classificação dos POAs de acordo com a presença do fotocatalisador na forma sólida e a radiação ultravioleta.

Tabela 2- Sistemas de processos oxidativos avançados

Sistema homogêneo		Sistema heterogêneo	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O ₃ /UV; H ₂ O ₂ /UV;	O ₃ /H ₂ O ₂ ; O ₃ /OH ⁻ ;	TiO ₂ /O ₂ /UV;	Eletro-Fenton
Feixe de elétrons;	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Ultra-Som; H ₂ O ₂ /US;			
UV/US			

Fonte: Huang et al. (1993) *apud* Daniel (2001).

Nos POAs, a formação de espécies oxidantes será fundamental para a retirada de material orgânico. Geralmente são gerados o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e o oxigênio singlete ($\text{O}_2(^1\Delta_g)$). Ambos são poderosos agentes oxidantes de baixa seletividade. Dentre esses, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é o mais importante por ser um dos radicais livres mais reativos e um dos mais fortes agentes oxidantes. No processo fotocatalítico também há formação de agentes oxidantes como o H_2O_2 e o $\text{O}_2^{\bullet-}$, mas ambos sozinhos não possuem a mesma eficiência em oxidar material orgânico se comparado ao radical hidroxila (CHO et al., 2004; DANIEL, 2005). Na tabela 3, são apresentados alguns agentes oxidantes e seus respectivos potenciais de oxi-redução. O $\bullet\text{OH}$ pode

ser gerado por meio fotoquímico e não fotoquímico. Fotoquimicamente, o $\bullet\text{OH}$ pode ser formado: a) pela absorção de energia ultravioleta pelo peróxido de hidrogênio quebrando a ligação O–O, como representado na equação 10; b) pela absorção de energia ultravioleta pelo O_3 , que resulta no átomo de oxigênio que reage com a água produzindo peróxido de hidrogênio, este absorve energia ultravioleta sendo, assim, fotolizado para produzir $\bullet\text{OH}$, ver equação 11. Por meio não fotoquímico, é possível obter-se $\bullet\text{OH}$ através: a) da combinação de peróxido de hidrogênio com ozônio, a reação geral é a equação 12; b) por via eletrolítica. Na maior parte dessas aplicações, um íon metálico (por exemplo, Ag^+ ou Ce^{3+}) é oxidado para uma forma iônica de carga mais positiva (Ag^{2+} ou Ce^{4+}), que em seguida reagirá com a água formando H^+ e $\bullet\text{OH}$ (DANIEL, 2001; BAIRD, 2002).

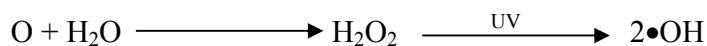
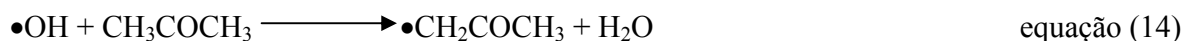


Tabela 3-Potenciais de oxi-redução de alguns agentes oxidantes

Reação redox	E° (NHE), Volt (25 °C)
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,87
$\bullet OH + H^+ + e^- = H_2O$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_3O_2^+$	1,76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- = Cl^- + 2H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49
$HOCl + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	1,49
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
$HBrO + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$	1,33
$O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-$	1,24
$ClO_{2(g)} + 1e^- = ClO_2^-$	1,15
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1,07
$HIO + H^+ + 2e^- = I^- + H_2O$	0,99
$ClO_{2(aq)} + 1e^- = ClO_2^-$	0,95
$ClO^- + 2H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	0,90

Fonte: Huang et al. (1993) *apud* Daniel (2001).

Segundo Daniel (2001), os radicais hidroxila reagem com os compostos orgânicos através de três mecanismos, são eles: I- adição de hidroxila: Ocorre com compostos orgânicos aromáticos que reagem com o radical hidroxila devido à nuvem eletrônica do anel aromático, ver equação 13; II- retirada de hidrogênio: Essa reação ocorre frequentemente com compostos orgânicos insaturados, ver equação 14; III- transferência de elétrons: ocorre nas reações entre radicais hidroxila e íons inorgânicos, ver equação 15.



3.10 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea. Este é um processo que alia reações de oxi-redução induzidas pela radiação ultravioleta e que ocorre em meio aquoso, fazendo uso de um fotocatalisador, aliando a fotoquímica com a catálise. Na fotocatalise, o fotocatalisador absorve energia dos fótons da radiação ultravioleta, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos e capazes de mineralizar a matéria orgânica (BAIRD, 2002; LIMA, 2002; SCHRANK, JOSÉ e MOREIRA, 2002).

Os processos fotocatalíticos usam diversos fotocatalisadores (chamados de semicondutores) como, por exemplo, TiO₂, CdS, ZnO, ZnS, WO₃, BiO₃ e Fe₂O₃. Destes, o dióxido de titânio é o mais utilizado, devido às seguintes características: não tem toxicidade, é resistente à corrosão, tem preço acessível, é abundante, é insolúvel em água, tem fotoestabilidade, possui estabilidade química em ampla faixa de pH, tem banda de passagem (band gap) na região do UV e pode ser usado à temperatura ambiente (BAIRD, 2002; FERREIRA e DANIEL, 2004). O TiO₂ pode existir nas formas alotrópicas anatase, rutilo e brookite, sendo a mistura das formas anatase e rutilo, na proporção de 70:30, a mais utilizada (DANIEL, 2001; LIMA, 2002). Na fotocatalise o TiO₂ pode ser utilizado em suspensão ou imobilizado. Em suspensão, a principal vantagem é a inexistência de resistência à transferência de massa entre o substrato e o

fotocatalisador. Esta forma de uso apresenta algumas desvantagens: I- necessidade de separação do fotocatalisador do substrato, após o tratamento; II- o TiO_2 em altas concentrações pode conferir alta turbidez, podendo impedir a passagem de luz por toda a mistura aquosa. O TiO_2 pode ser imobilizado em várias matrizes, podendo se utilizar pérolas de sílica ou grandes superfícies planas, a exemplo de placas de vidro jateado (DANIEL, 2001).

O fotocatalisador é formado por bandas de valência (BV) e por bandas de condução (BC), havendo entre ambas uma região energética denominada de band gap, que possui valor inicial de 3,2 elétrons-Volt (eV). Este valor representa a quantidade mínima de energia necessária para que ocorra migração de um elétron da banda de valência para a banda de condução (GOSWAMI, 1995; BAIRD, 2002).

Com a absorção de energia na forma de fótons, o TiO_2 terá elétrons da banda de valência (BV) migrando para a banda de condução (BC). Na BV haverá formação de lacunas chamadas de “positive hole h^+ ” capazes de gerar radicais hidroxila, estas lacunas possuem potenciais bastante positivos (+2 a +3,5 V) que do ponto de vista termodinâmico permitem a oxidação de qualquer composto orgânico que seja exposto a esse potencial. Os radicais hidroxila advêm de íons hidroxila ou de moléculas de água adsorvidas à superfície da molécula do TiO_2 que cedem elétrons para a BV, assim é o elétron fornecido pela OH^- e/ou H_2O , ambos adsorvidos na superfície do fotocatalisador, que permitem que o TiO_2 volte ao seu estado de equilíbrio anterior à absorção da energia fotônica, ou seja, garantem a eletro-neutralidade do fotocatalisador. Os radicais hidroxila são capazes de oxidar e mineralizar compostos orgânicos transformando-os em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (como HCl). Os elétrons que migram para a banda de condução são os responsáveis pelas reações de redução devido aos potenciais de 0 a -1 V. Esta é a banda responsável pela redução de metais pesados, a exemplo do cromo que terá a sua espécie hexavalente convertida para trivalente; este fenômeno só ocorre quando utiliza-se fontes

luminosas com comprimento de onda menor que 387 nm. Essa faixa de comprimento de onda permite a utilização da radiação ultravioleta proveniente do sol. É sabido que os comprimentos de onda nesta faixa representam 4 a 6% de toda a radiação solar que atinge a superfície terrestre (GOSWAMI, 1995; NOGUEIRA, 1995; DANIEL, 2001; BAIRD, 2002).

A etapa de adsorção, entre o TiO_2 e as substâncias a serem reduzidas e oxidadas, é de grande importância para a fotocatalise, especialmente dos aceptores de elétrons, pois são eles que impedem o retorno do elétron da banda de condução para a banda de valência, quando ocorre este retorno há emissão de calor pelo fotocatalisador. A adsorção é regida por forças eletrostáticas de atração e repulsão estabelecidas pelas cargas superficiais do fotocatalisador e do substrato, sendo o pH do meio o fator determinante da carga superficial do TiO_2 : em pH menor do que 6, a superfície do fotocatalisador terá carga positiva e em pH maior do que 6 terá carga negativa. Portanto, faz-se necessário que as substâncias a serem tratadas (em especial os aceptores de elétrons) tenham cargas superficiais opostas ao TiO_2 (GOSWAMI, 1995; CHO e CHOI, 2002). A figura 3 mostra um esquema geral do processo fotocatalítico heterogêneo citado.

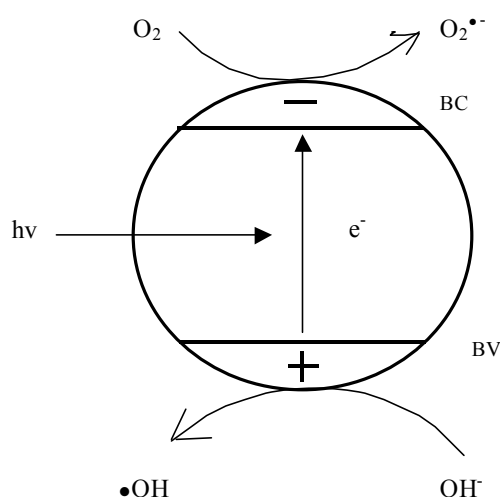
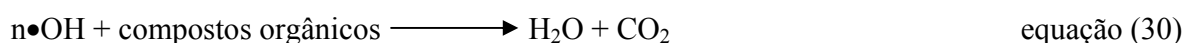


Figura 3- Esquema representativo da partícula de um semicondutor e geração de $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução.

Fonte: Nogueira (1995).

Segundo Alberici (1992), Goswami (1995), Daniel (2001) e Cho et al. (2004), as equações gerais dos processos fotocatalíticos são as seguintes:



onde: e_{CB}^- : el\u00e9tron na BC; h_{VB}^+ : lacuna positiva na BV; $n\bullet\text{OH}$: v\u00e1rios radicais hidroxila

Segundo Daniel (2001), os processos fotocatal\u00edticos possuem v\u00e1rias vantagens, tais como: a) amplo espectro de mineraliza\u00e7\u00e3o de compostos org\u00e2nicos; b) elimina\u00e7\u00e3o da necessidade de adi\u00e7\u00e3o de oxidantes qu\u00edmicos; c) n\u00e3o necessitam de adi\u00e7\u00e3o de receptores de el\u00e9trons; d) o fotocatalisador pode ser reaproveitado; e) o fotocatalisador pode ser excitado com radia\u00e7\u00e3o solar. Estas vantagens justificam a pr\u00e1tica da fotocatal\u00edse heterog\u00eanea em pa\u00edses tropicais, pois segundo

Luiz (1985) *apud* Ferreira e Daniel (2004), nações como o Brasil possuem em média 4×10^{22} J/ano de energia solar disponível, ou seja, aproximadamente $1,2 \times 10^{21}$ J/ano de energia ultravioleta que atinge a superfície territorial brasileira.

3.11 FOTORREADORES

Os reatores fotocatalíticos são classificados de acordo com a absorção de luz. Assim, podem ser agrupados em concentradores e não-concentradores. Os reatores concentradores utilizam apenas a radiação ultravioleta que incide diretamente sobre o reator. Estes reatores tem como fatores limitantes a necessidade de utilização de concentradores de luz, além de apresentarem baixa eficiência ótica (transmissão, reflexão). Os principais tipos de reatores concentradores são: a) Reator de Calha Parabólica (Parabolic Trough Reactor-PTR); b) Reator Concentrador Parabólico Composto (Compound Parabolic Concentrador-CPC). Os reatores não-concentradores são capazes de utilizar a radiação ultravioleta direta e a difusa. Quando comparados com os concentradores, os não-concentradores tem como vantagens: a simples construção, baixo custo de investimento, uso da radiação ultravioleta total. Os não-concentradores podem ser classificados como: a) Reator de Leito Fixo de Filme Fino (Thin Film Fixed Bed Reactor-TFFBR); b) Reator de Placas Planas (Double Skin Reactor-DSSR); c) Reator de Fluxo Tubular (Tubular Flow Reactor-TFR); d) Reator Tanque (Shallow Pond Reactor-SPR) (GOSWAMI, 1995).

O fotorreator empregado no presente estudo é Reator de Leito Fixo de Filme Fino. Este reator utiliza o fotocatalisador imobilizado em um suporte estacionário como por exemplo uma placa de vidro jateado. Apresenta como vantagens: alta eficiência ótica; transferência efetiva

de oxigênio dentro do filme líquido; não é necessário realizar separação entre o fotocatalisador e o substrato, após o tratamento do mesmo; simples construção; baixo custo de investimento. Uma significativa desvantagem deste tipo de reator é a necessidade de amplas áreas para a operação eficaz do mesmo (GOSWAMI, 1995; LIMA, 2002).

3.12 MODO OPERACIONAL DOS FOTORREATORES

Com relação ao modo operacional, os fotorreatores se classificam quanto a fixação do fotocatalisador e a recirculação da amostra (substrato) em estudo. Em relação à fixação do fotocatalisador, este pode ser suspenso ou imobilizado: quando em suspensão, o fotocatalisador deve ser retirado da solução após o processo, através de filtração ou centrifugação. Ao se utilizar o fotocatalisador imobilizado, não se faz necessário a retirada do mesmo no final do processo, pois ele é fixado no reator ou em outra matriz, a exemplo de esferas e fibras de vidro. Em relação a recirculação da amostra, os fotorreatores se classificam em batelada e contínuo. Em batelada, a amostra é armazenada em um reservatório e recirculada para o fotorreator até conferir à amostra as características desejadas. No modo contínuo, a área do fotorreator e a vazão de escoamento da amostra são projetadas para que a amostra obtenha o tratamento desejado em apenas uma passagem simples pelo fotorreator (GOSWAMI, 1995).

3.13 FONTE ARTIFICIAL DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

As lâmpadas tubulares são as principais fontes de radiação ultravioleta artificial. Esta fonte de radiação UV se classifica em emissão volumétrica e emissão tubular. A emissão volumétrica decorre de todo o conjunto da lâmpada, são exemplos as lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão. Se a emissão for gerada por uma substância particular que é colocada em uma camada na superfície interna da lâmpada, têm-se a emissão superficial. São exemplos de emissão superficial: tubos de lâmpadas fluorescentes, algumas lâmpadas negras e lâmpadas actinométricas (GOSWAMI, 1995; LIMA, 2002).

Nos POAs, a fonte de radiação UV artificial pode variar de posição em relação ao fotorreator. A classificação é a que se segue: a) Irradiação interna: neste tipo as lâmpadas são imersas dentro do fotorreator; b) Irradiação externa: Nesta configuração as lâmpadas são colocadas fora do fotorreator; c) Irradiação distribuída: Neste caso a irradiação atinge o fotorreator através de defletores e outros meios (GONÇALVES, 2003).

3.14 FONTE NATURAL DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

O sol é a estrela responsável pela geração da radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre. A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético que também é constituído de luz visível e radiação infravermelho. O espectro eletromagnético se divide em faixas de comprimento de onda, são elas: UV (UV-A: 315-400 nm; UV-B: 280-315 nm; UV-C: 100-280 nm), luz visível (400-700 nm) e infravermelho (700-3000 nm) (NOGUEIRA, 1995; DANIEL, 2001). Segundo Van Well et al. (1997) *apud* Lima (2002), na superfície terrestre há um

fluxo de 20 a 30 W m⁻² de radiação ultravioleta advinda do sol, dispondo de 0,2 a 0,3 mol de fótons m⁻² h⁻¹. A incidência dos raios solares na superfície terrestre está na dependência da latitude e da época do ano, em consequência do ângulo de inclinação do planeta e órbita elíptica em torno do sol. Outros fatores também influenciam a incidência dos raios solares, são eles: hora do dia, a altitude, a espessura da camada de ozônio e a turbidez da atmosfera terrestre (NOGUEIRA, 1995). A temperatura do ar também influencia a quantidade de luz incidente sobre uma superfície, pois pesquisas feitas por Cho et al. (2004) mostraram que o aumento da temperatura causa aumento da incidência de radiação UV, devido a melhora da eficácia de difusão da radiação. Segundo Luiz (1985) e Moreira e Rosa (1986) *apud* Nogueira (1995), os países situados entre as latitudes de 32° N e 32° S podem aproveitar cerca de 84% da energia solar incidente (a exemplo do Brasil que situa-se na faixa de 5° N até 32° S). De toda a radiação solar que atinge a superfície terrestre, a radiação ultravioleta varia de 4 a 6%, sendo a maior parte do comprimento de onda corresponde a UV-A, pois a absorção das ondas curtas pela camada de ozônio reduz a intensidade das radiações UV-B e UV-C (DANIEL, 2001).

3.15 CONSTANTE CINÉTICA

Segundo Goswami (1995), a cinética do processo fotocatalítico heterogêneo depende de vários fatores, podendo destacar-se a influência da intensidade de radiação ultravioleta, a concentração e o tipo de fotocatalisador, o pH, a concentração do material orgânico e a quantidade de aceptores de elétrons. O modelo que melhor descreve a realidade cinética da fotocatalise heterogênea é o de Langmuir-Hinshelwood, sabendo-se que as reações de oxidação e de redução são de pseudo-primeira ordem. Este modelo afirma que a relação entre a concentração

final (C_f) e inicial (C_o) de determinada substância, durante um tempo (t) de exposição, segue a seguinte equação:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{equação (31)}$$

Ao integrar a equação (31), obtêm-se as seguintes equações:

$$\int_{C_o}^{C_f} \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt \quad \text{equação (32)}$$

$$\ln C \Big|_{C_o}^{C_f} = -kt \Big|_0^t \quad \text{equação (33)}$$

$$\ln C_f - \ln C_o = -(t - 0) \quad \text{equação (34)}$$

$$\ln \left(\frac{C_f}{C_o} \right) = -kt \quad \text{equação (35)}$$

A radiação ultravioleta é um dos fatores determinantes do desempenho da fotocatalise heterogênea, ao se utilizar a radiação solar torna-se impossível a utilização de valores fixos de radiação UV. Assim, a equação (35) determina a constante cinética para um determinado tempo de exposição a um determinado valor de radiação UV. Segundo Goswami (1995), para um reator não-concentrador a constante cinética que reflete uma série de experimentos realizados em exposição ao sol, sob diferentes valores de radiação UV, é dado pela equação que se segue.

$$k = k_0 \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{equação (36)}$$

onde: k_0 (min^{-1}) é determinado pela equação (35); I é o valor médio de radiação UV de um dado período de tempo; I_0 é o valor de radiação UV do experimento que se obteve k_0 .

3.16 TEMPO DE IRRADIAÇÃO

O tempo de irradiação representa a quantidade de minutos ou horas em que todo o volume da solução aquosa a ser tratada deve ficar exposto a irradiação solar ou artificial, para que a substância a ser tratada obtenha a concentração final desejada. Segundo Goswami (1995), o tempo de irradiação pode ser dado pela equação (35) que também pode ser representada pelas seguintes equações:

$$\left(\frac{C_f}{C_0}\right) = e^{-kt} \quad \text{equação (37)}$$

$$t = \frac{\ln(C_0/C_f)}{k} \quad \text{equação (38)}$$

Segundo Nogueira e Jardim (1996) *apud* Ferreira e Daniel (2004), o volume do reator pode ser obtido pela seguinte equação:

$$V_{\text{reator}} = V_{\text{total}} \cdot (t_{\text{irrad}} / t_{\text{total}}) \quad \text{equação (39)}$$

onde: V_{total} é o volume a ser tratado (L ou m^3); t_{irrad} é o valor obtido pela equação (38) (min.); t_{total} é o tempo de operação do reator (min.)

3.17 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA E DA ESPESSURA DA LÂMINA DA SOLUÇÃO AQUOSA

Tendo como referência um reator de placa plana com um determinado ângulo de inclinação em relação a horizontal, o tempo de detenção hidráulica representa o tempo que necessário para o escoamento da solução aquosa desde o topo até o final da placa. A espessura da lâmina da solução aquosa representa a profundidade do filme aquoso que se forma sobre a placa, esta espessura tem como principal fator condicionante a vazão de operação do reator. Segundo Nogueira e Jardim (1996) *apud* Ferreira e Daniel (2004), o tempo de detenção hidráulica e a espessura da lâmina da solução aquosa sobre a placa, é dada por:

$$\theta = \frac{V}{Q} \quad \text{equação (40)}$$

$$\delta = \frac{V}{A} \quad \text{equação (41)}$$

onde: θ é o tempo de detenção hidráulica; δ é a espessura da lâmina; V é o volume do reator; Q é a vazão; A é a área superficial do reator

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL

Os experimentos foram instalados e conduzidos no Laboratório de Saneamento Ambiental do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Estadual da Paraíba - Campus I (Campina Grande-PB), com coordenadas geográficas de 07°13'S e 35°52'W e altitude de 560 m. A figura 4 mostra a representação da localização da cidade de Campina Grande e da Universidade Estadual da Paraíba. Foi utilizado um fotorreator constituído de placa de vidro jateado de 6 mm de espessura e dimensões de 0,70 m de comprimento por 0,50 m de largura. Nesta placa imobilizou-se o fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2) em área de $0,35 \text{ m}^2$, obtendo-se uma concentração de $10 \text{ g de TiO}_2 \text{ m}^{-2}$, seguindo-se a metodologia proposta por Nogueira (1995). O TiO_2 empregado foi P-25 Degussa-Hüls (80% anatase e 20% rutilo, com área superficial de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho médio das partículas de 21 nm). O ângulo de inclinação da placa com a horizontal foi de 7° , tendo em vista a latitude da cidade de Campina Grande. Essa inclinação é necessária para que os raios solares incidam perpendicularmente na placa. O fotorreator foi direcionado para o Norte e afastado de sombreamentos oriundo de edificações ou de vegetações circunvizinhas.

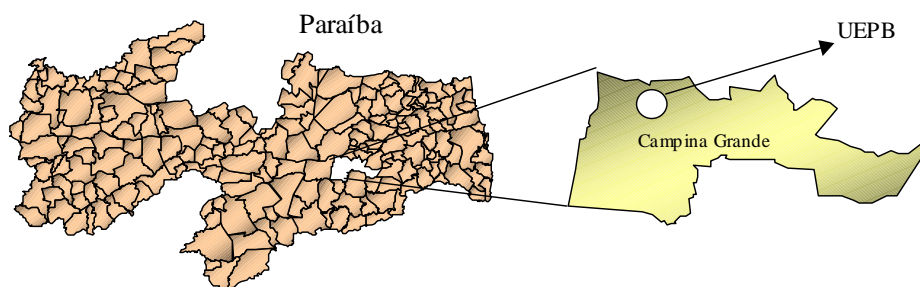


Figura 4- Localização geográfica da cidade de Campina Grande na Paraíba e da UEPB

4.2 DESCRIÇÃO GERAL DOS EXPERIMENTOS

A parte experimental foi dividida em três etapas. Na primeira, fez-se experimentos com soluções aquosas contendo apenas Cr(VI) para a determinação da faixa de pH que seria utilizado nas etapas seguintes. Na segunda e terceira etapas, utilizou-se soluções aquosas de Cr(VI) com matéria orgânica, ambos misturados em uma mesma solução com pH pré-ajustado. em experimentos com exposição ao sol e a lâmpadas germicidas.

Os experimentos foram do tipo batelada com recirculação de 4h, onde a cada 30 min se recolhia alíquotas para determinações físicas e químicas. Nas três etapas, as amostras aquosas eram conduzidas para o topo da placa do fotorreator para que escoassem por toda a sua extensão, na presença de uma fonte de radiação ultravioleta, sendo em seguida recolhidas e reconduzidas ao topo da placa. Nos sub-itens seguintes são apresentadas as particularidades de cada etapa. Na tabela 4 estão dados das etapas realizadas.

Tabela 4- Condições experimentais das três etapas dos experimentos

Etapas	Experimentos	pH	Cr(VI) (mg L ⁻¹)	Matéria orgânica	Recirculação	Fonte de radiação UV
1º Etapa	I ao III	3	1	Ausente	Bomba	Sol
	IV ao VI	3	5	Ausente	Bomba	Sol
	VII ao IX	9	1	Ausente	Bomba	Sol
	X ao XII	7	1	Ausente	Bomba	Sol
2º Etapa	1 ao 6	3	15	Presente	Manual	Sol
3º Etapa	A ao F	3	15	Presente	Manual	Lâmpadas

4.2.1 Experimentos da primeira etapa

Os experimentos da primeira etapa se destinaram à determinação da faixa de pH que seria aplicada nos experimentos das etapas seguintes. As amostras nesta etapa, foram recirculadas por 4 h com auxílio de uma bomba com vazão média de $220,13 \text{ L h}^{-1}$. Apenas um recipiente foi utilizado para armazenar e captar a solução aquosa que escoava pela placa. A bomba captava-a diretamente deste recipiente e a lançava para o topo do fotorreator. A figura 5 mostra uma representação esquemática do fotorreator e a figura 6 mostra o fotorreator de placa plana.

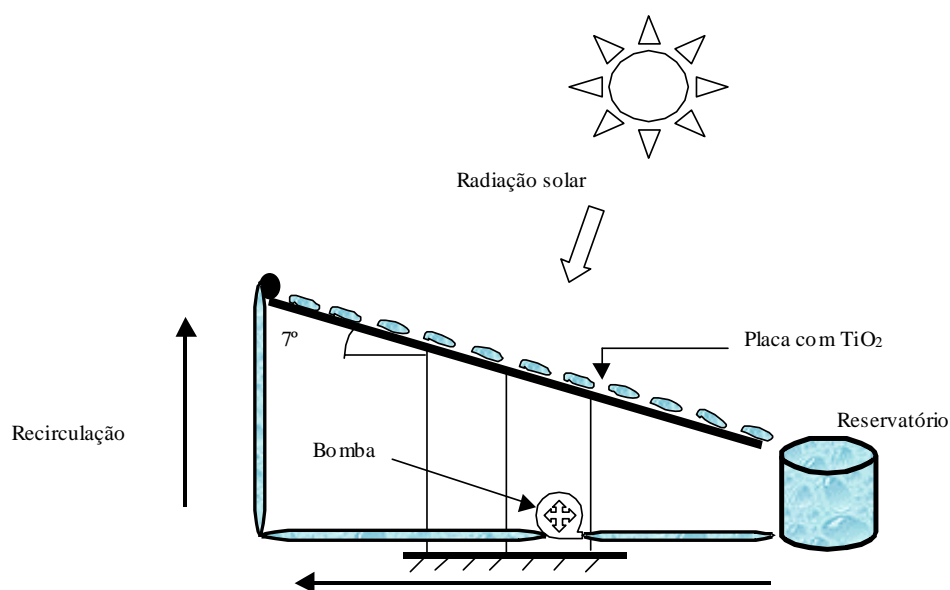


Figura 5- Representação esquemática do funcionamento do fotorreator teste (primeira etapa)



Figura 6- Configuração do fotorreator de placa plana (primeira etapa)

As amostras foram preparadas a partir de soluções padrão de dicromato de potássio denominadas soluções estoque de Cr(VI) (500 mg L^{-1}). Desta solução estoque, retirou-se uma alíquota de 10 mL e acrescentou-a a 4990 mL de água destilada, resultando numa amostra de 1 mg de Cr(VI) L^{-1} com volume total de 5 L. Para a faixa de pH que obteve retirada completa de Cr(VI), trabalhou-se também com amostras de concentração inicial de 5 mg de Cr(VI), para preparar cada amostra retirou-se uma alíquota de 50 mL da solução estoque e acrescentou-a a 4950 mL de água destilada, obtendo-se uma concentração 5 mg de Cr(VI) L^{-1} e volume total de 5 L. Portanto, em todas as faixas de pH trabalhou-se primeiramente com amostras com concentrações iniciais de 1 mg de Cr(VI) L^{-1} , apenas quando houve completa retirada de Cr(VI) é que se trabalhou com amostras de concentração inicial de 5 mg de Cr(VI) L^{-1} , a meta deste procedimento foi determinar se as configurações empregadas nesta etapa eram capazes de remover Cr(VI) em maiores concentrações. As faixas de pH empregadas foram: ácido (3), neutro (7) e básico (9). O ajuste do pH das soluções aquosas foi feito com adição de ácido sulfúrico diluído e hidróxido de potássio em solução, para medir o valor de pH fez-se uso de pHmetro (marca: Tecnal; modelo: TEC-2). Em todos os experimentos a luz solar foi utilizada como fonte

de radiação ultravioleta. Pelo fato da maior incidência dos raios ultravioleta na superfície terrestre ocorrerem entre 10:00 e 14:00 h, adotou-se este período temporal para a realização dos experimentos. Durante a realização dos mesmos, retirou-se alíquotas a cada 30 minutos para a determinação da concentração de Cr(VI). Devido à alta evaporação da água, foi necessário repor o volume evaporado com água destilada, a fim de evitar aumento de concentração do Cr(VI) nas alíquotas obtidas durante as 4 h de recirculação.

4.2.2 Experimentos da segunda etapa

Os experimentos desta etapa objetivaram determinar a retirada quantitativa de Cr(VI) e de matéria orgânica diluídos em uma mesma solução. Nesta etapa também se utilizou a luz solar como fonte de radiação ultravioleta, por isso trabalhou-se com o período de tempo de 10:00 às 14:00 h, com recirculação durante todo este período. Também a cada 30 minutos coletou-se alíquotas para caracterização física e química da amostra em todo o período de recirculação. Nesta etapa, a bomba (utilizada na primeira etapa) não foi utilizada para efetuar a recirculação da amostra, a mesma foi feita manualmente. Agora não mais se utilizou um recipiente, mas sim dois recipientes para armazenar a amostra, sendo colocados um a montante e o outro a jusante do fotoreator, o recipiente a montante ficou posicionado a uma altura maior em relação ao solo do que o topo da placa do fotoreator, esta condição permitiu que a amostra fosse conduzida ao topo da placa e escoasse através da força da gravidade, permitindo o ajuste da vazão para $26,36 \text{ L h}^{-1}$, este foi o menor valor de vazão que formou um filme homogêneo na superfície da placa com TiO_2 . Durante os experimentos dessa etapa, também foi realizado reposição de volume, devido à evaporação. Para esta reposição utilizou-se a água de abastecimento público sem ajuste de pH. Novamente, a fonte de Cr(VI) foi a solução estoque de Cr(VI) (500 mg L^{-1}), mas mudou-se o

volume da alíquota, agora trabalhou-se com alíquota de 150 mL acrescida a 4850 mL de água, que resultou em solução aquosa com 15 mg de Cr(VI) L⁻¹ num volume total de 5 L. Nesta etapa substituiu-se a água destilada pela água de abastecimento público da cidade de Campina Grande, esta substituição foi realizada porque em escala real, uma indústria de curtume irá utilizar essa fonte hídrica para as suas atividades produtivas. A matéria orgânica utilizada para adicionar na amostra foi massa de patê de carne industrializado (Oderich) vendido no comércio local, sendo sempre adicionada a mesma quantidade de massa (5,7 g para o volume total de 5 L). Essa massa foi adotada por fornecer uma DQO próxima de 700 mg de O₂ L⁻¹. Em ensaios preliminares se estabeleceu a relação do massa de patê com a concentração da DQO. A adoção por uma DQO de concentração próxima de 700 mg de O₂ L⁻¹, teve como referência o trabalho de Vieira et al. (2003). Segundo esses autores, o curtume-escola do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco (CTCC/SENAI-PB) produz efluente tratado (submetidos à tratamento físico-químico e biológico por lodo ativado) com DQO de concentração de 626 mg O₂ L⁻¹. As amostras produzidas tiveram pH ajustado para ácido (3), feito com adição de ácido sulfúrico diluído e hidróxido de potássio em solução, usando-se pHmetro (Tecnal; modelo: TEC-2). A figura 7 mostra o reator fotocatalítico utilizado na segunda etapa.



Figura 7- Reator fotocatalítico de placa plana (segunda e terceira etapas)

4.2.3 Experimentos da terceira etapa

Os experimentos foram realizados sob as mesmas condições operacionais da segunda etapa, tendo como diferença apenas a fonte de radiação ultravioleta: nesta etapa utilizou-se como fonte artificial de radiação ultravioleta três lâmpadas que emitem radiação UV no comprimento de onda de 250 nm, dispostas em três refletores parabólicos que foram posicionados logo acima da placa de vidro com o TiO_2 , os refletores receberam marcações numéricas que permitiram colocá-los sempre na mesma posição acima do fotorreator. A reposição de volume também foi necessária devido à evaporação da amostra. A figura 8 mostra uma representação esquemática dos refletores parabólicos com as lâmpadas e a figura 9 mostra os refletores parabólicos montados acima no fotorreator.

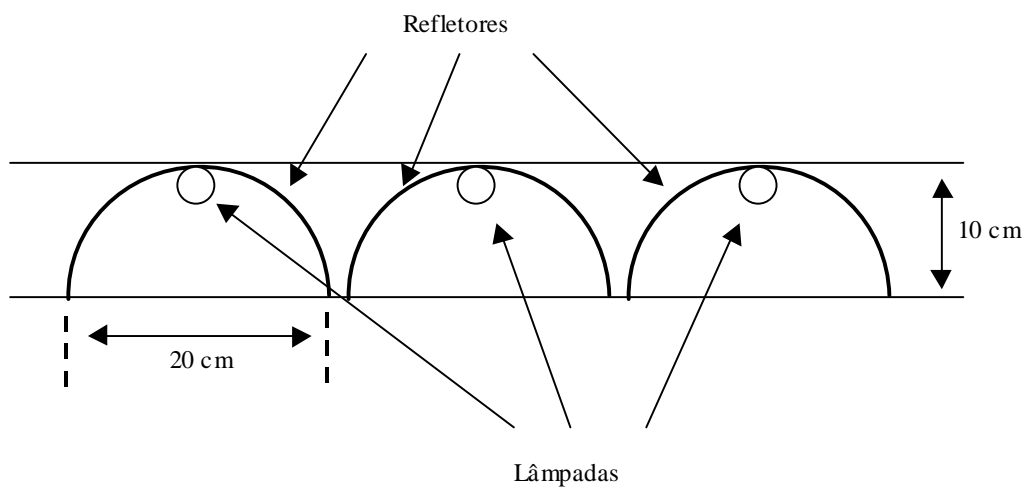


Figura 8- Representação esquemática dos refletores parabólicos



Figura 9- Refletores parabólicos montados acima do fotorreator

4.3 PARÂMETROS ANALISADOS

Para as amostras da primeira etapa determinou-se apenas o Cr(VI), já para as demais etapas determinou-se, além do Cr(VI), as seguintes análises químicas e físicas: temperatura,

oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade, turbidez, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), demanda química de oxigênio (DQO) e cromo hexavalente (Cr(VI)). Para medir a temperatura utilizou-se um termômetro de mercúrio. Para o OD e turbidez utilizou-se medidores eletrônicos específicos das marcas Clandom (modelo YSI Moder 54A) e Metalúrgica Brilhante LTDA (modelo TB 1000), respectivamente. Para a determinação de sólidos suspensos totais e suas frações, para a concentração do Cr(VI) e para a DQO, utilizou-se metodologias presentes em APHA (1998). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - Campus I (Campina Grande-PB).

A radiação ultravioleta foi medida com radiômetros portáteis de marca Cole-Parmer Instrument Co. (Chicago, III, 60648), modelo VLX RADIOMETER, série 9811, no comprimento de onda de 365 nm.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 VARIÁVEIS OPERACIONAIS

As variáveis operacionais determinadas foram vazão, tempo de detenção hidráulica (TDH), volume do reator e espessura da lâmina. O tipo de recirculação determinou alterações significativas das variáveis operacionais. A tabela 5 apresenta as variáveis operacionais de acordo com o tipo de recirculação.

Tabela 5- Valores médios das variáveis operacionais obtidas com diferentes tipos de recirculação

Recirculação	Vazão (L h ⁻¹)	TDH (s)	Vol. Reator (L)	Esp. da lam(μm)
Bomba	220,13	2,43	0,15	429,41
Manual	26,36	8,13	0,06	170,30

Na tabela 5, observa-se que com a recirculação manual houve uma vazão menor que promoveu maior tempo de detenção hidráulica e uma lâmina de água menos espessa. Essas características permitem que a amostra tenha um tempo maior de contato com o TiO₂ impregnado na superfície do reator, além de permitir uma penetração mais efetiva da radiação UV devido à lâmina de menor espessura. Em trabalho de Rodrigues et al. (2000), utilizou-se fotorreator de placa impregnado com TiO₂ em exposição ao sol, realizando recirculação com bomba que proporcionava uma vazão de 19 L h⁻¹. Trabalho feito por Ferreira e Daniel (2004), também utilizando fotorreator de placa plana com TiO₂ com recirculação da amostra por quatro horas com auxílio de bomba, aplicou três valores de vazão: 15; 22,5 e 30 L h⁻¹, seus dados mostraram que os melhores rendimentos ocorreram com vazão de 15 e 22,5 L h⁻¹.

5.2 RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

A figura 10 apresenta os resultados referentes à remoção relativa de Cr(VI) em meio ácido com concentração inicial de 1 mg de Cr(VI) L⁻¹. Observa-se que os experimentos realizados com essa concentração inicial tiveram alto rendimento, visto que, em todos os experimentos houve total remoção do Cr(VI) com apenas duas horas e meia de exposição à radiação solar. A figura 11 mostra os valores relativos de remoção de Cr(VI) com concentração inicial de 5 mg de Cr(VI) L⁻¹, no experimento IV houve remoção de 83,75% e no experimento VI a remoção foi de 58,71%. Apenas o experimento V (40,31%) apresentou remoção menor que 50%.

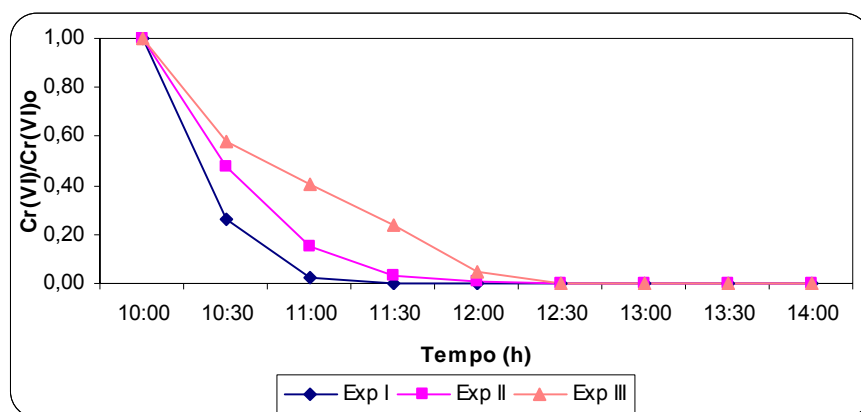


Figura 10- Valores relativos de remoção de Cr(VI) em meio ácido de soluções aquosas com concentrações iniciais de 1 mg de Cr(VI) L⁻¹

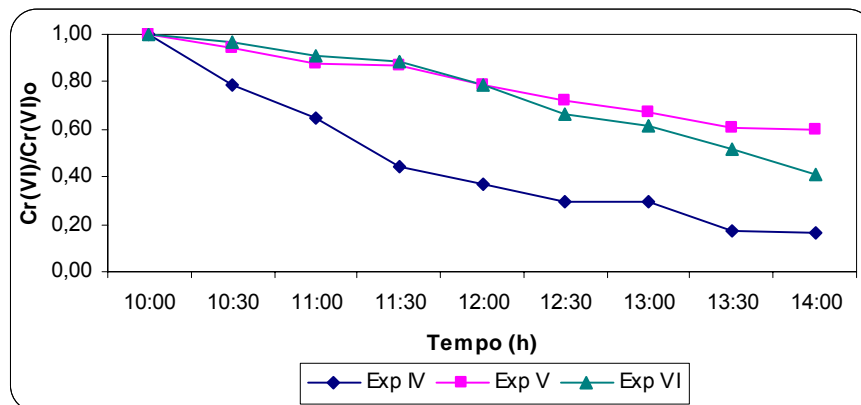


Figura 11- Valores relativos de remoção de Cr(VI) em meio ácido (3) de soluções aquosas com concentrações iniciais de 5 mg de Cr(VI) L⁻¹

A figura 12 apresenta os resultados de remoção relativa de Cr(VI) obtidos em pH básico (9) com solução aquosa de concentração inicial de 1 mg de Cr(VI) L⁻¹. Nesta faixa de pH apenas os dois experimentos finais (o VIII e o IX) apresentaram remoção de 51%. A figura 13 mostra a remoção de Cr(VI) em meio neutro com solução aquosa de concentração inicial de 1 mg de Cr(VI) L⁻¹. De todas as faixas de pH, a neutra foi a que apresentou os menores valores de remoção de Cr(VI), visto que apenas o último experimento (o XII) apresentou remoção de 56%.

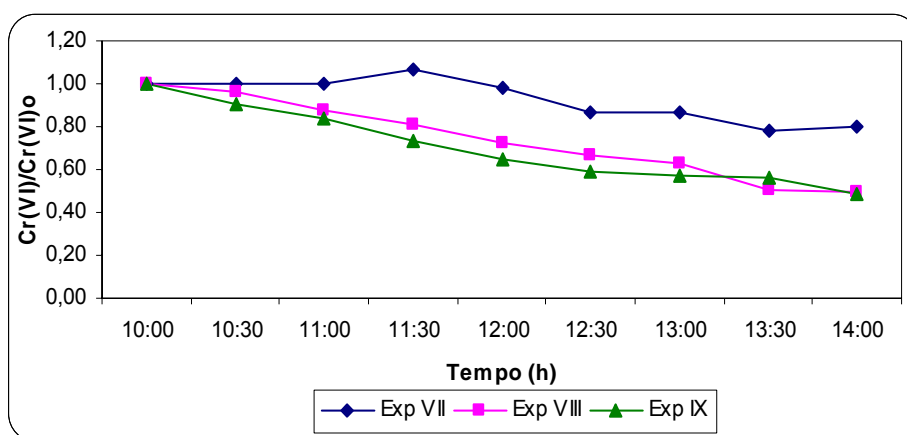


Figura 12- Valores relativos de remoção de Cr(VI) em meio básico (9) de soluções aquosas com concentrações iniciais de 1 mg de Cr(VI) L⁻¹

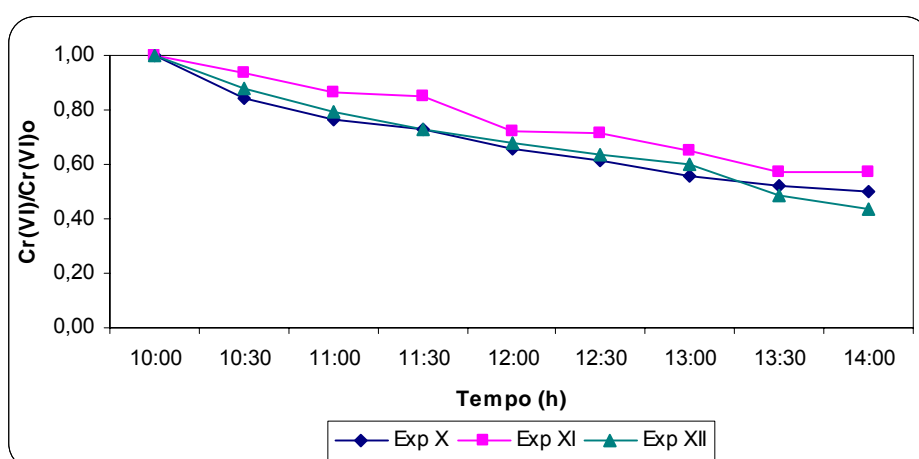


Figura 13- Valores relativos de remoção de Cr(VI) em meio neutro (7) de soluções aquosas com concentrações iniciais de 1 mg de Cr(VI) L⁻¹

Os resultados dessa etapa mostraram que o meio ácido com pH 3 é o mais indicado para a remoção de Cr(VI), em solução aquosa, fazendo-se uso da fotocatalise heterogênea com TiO₂ imobilizado. O fenômeno da adsorção é o fator determinante destes resultados, pois é necessário que as substâncias a serem tratadas pela fotocatalise heterogênea estejam adsorvidas à superfície do fotocatalisador, no caso deste trabalho ao TiO₂. A adsorção entre o fotocatalisador e a substância a ser reduzida ou oxidada é regida por forças eletrostáticas de superfície. É sabido que em solução aquosa e com pH entre 1 e 6, o Cr(VI) possui como forma predominante o íon bicromato (HCrO₄⁻) e que apenas em pH menor que 6 é que o TiO₂ fica com caráter positivo em sua superfície, assim em meio ácido haverá atração eletrostática entre o TiO₂ e o íon bicromato. Já em meio neutro e básico, onde ambos possuem pH acima de 6, o TiO₂ fica com caráter negativo em sua superfície, pelo fato de as formas aniônicas do Cr(VI) serem predominantes em todas as faixas de pH haverá, portanto, menor adsorção do Cr(VI) na superfície do fotocatalisador (SENA, COLLINS e COLLINS, 2001; CHO e CHOI, 2002). Experimentos realizados por Schrank, José e Moreira (2002), avaliaram a remoção de Cr(VI) através da fotocatalise heterogênea com TiO₂, realizando experimentos com o fotocatalisador em suspensão e expostos a lâmpadas germicidas. Os resultados desses autores mostraram que em pH 7 não há fotorredução de Cr(VI) e que esta só ocorre em pH ácido (2,5).

5.3 RESULTADOS DA SEGUNDA E TERCEIRA ETAPAS

As tabelas 6 e 7 são constituídas pelos resultados referentes à caracterização física e química (com exceção dos dados de Cr(VI) e de DQO que serão abordados separadamente) dos experimentos da segunda e terceira etapas, respectivamente.

Tabela 6- Caracterização física e química das amostras afluente e efluente dos experimentos realizados com exposição ao sol

Variável \ Experimento	1		2		3		4		5		6	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temp (°C)	25	27	-	-	25	28	25	26	25	28	25	27
OD (mg L ⁻¹)	-	-	7,30	7,40	-	-	-	-	-	-	7,29	7,35
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	0,00	50,41	0,00	24,19	0,00	24,19	0,00	24,19	0,00	10,08	0,00	16,13
Cr (VI) (mg L ⁻¹)	13,91	0,92	15,18	0,00	14,23	0,56	15,20	1,07	15,01	2,54	14,38	5,47
DQO (mg L ⁻¹)	560	39	738	269	717	283	595	165	728	240	730	230
Turbidez (NTU)	347	149 (57%)	207	74,4 (64%)	197	58,7 (70%)	152	52,5 (65%)	200	50,9 (75%)	125	42,9 (66%)
SST (mg L ⁻¹)	342	98 (71%)	114	84 (26%)	297	70 (76%)	286	64 (78%)	298	78 (74%)	288	62 (78%)
SSV (mg L ⁻¹)	338	98 (71%)	114	84 (26%)	282	61 (78%)	286	62 (78%)	298	78 (74%)	288	62 (78%)

Tabela 7- Caracterização física e química das amostras afluente e efluente dos experimentos realizados com exposição à lâmpadas germicidas

Variável \ Experimento	A		B		C		D		E		F	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temp (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
OD (mg L ⁻¹)	7,3	7,62	7,09	7,68	7,00	7,62	6,51	7,15	6,43	7,19	6,49	7,32
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	0,00	30,24	0,00	30,24	0,00	16,13	0,00	16,13	0,00	0,00	0,00	8,06
Cr (VI) (mg L ⁻¹)	15,51	7,43	14,10	3,71	15,59	6,34	14,62	5,88	15,16	6,90	15,33	7,18
DQO (mg L ⁻¹)	585	200	680	248	630	185	653	223	648	304	808	292
Turbidez (NTU)	243	59,4 (76%)	150	50,7 (66%)	140	45,5 (68%)	155	55,2 (64%)	152	101 (34%)	205	71,6 (65%)
SST (mg L ⁻¹)	223	52 (77%)	307	107 (65%)	241	72 (70%)	301	95 (68%)	129	101 (22%)	111	96 (14%)
SSV (mg L ⁻¹)	223	52 (77%)	295	87 (71%)	228	72 (68%)	293	94 (68%)	129	101 (22%)	111	96 (14%)

- Com relação à temperatura:

Nas tabelas 6 e 7, observa-se que há absorção térmica pela amostra apenas quando os experimentos são realizados com exposição ao sol. Na tabela 6, vê-se que as amostras dos experimentos 3 e 5 foram as que mais absorveram energia térmica. Essa absorção é uma das causas dos altos valores de evaporação das amostras da segunda etapa. Segundo Srithar e Mani (2003), que estudaram as causas da evaporação em amostras processadas em reatores de placa plana, os fatores que aumentam os valores de evaporação das amostras aquosas são o aumento da incidência de insolação, da ação da velocidade do vento que atinge o reator e do fluxo de massa sobre o reator.

- Com relação ao Oxigênio Dissolvido (OD)

A tabela 7 é a que melhor mostra o comportamento do oxigênio dissolvido durante as quatro horas de realização dos experimentos, tanto os expostos ao sol como os expostos à lâmpadas. Os resultados dos efluentes mostram que aumentou a quantidade de oxigênio dissolvido, para a etapa de redução do processo fotocatalítico essa adição de OD não é favorável para um bom desempenho. Ao observar a equação (18) da revisão de literatura do presente trabalho, observa-se que o OD é um acceptor de elétron da banda de condução do TiO_2 quando este absorve energia na forma de fótons. Cho et al. (2004), ao estudarem a eliminação de *E.coli* através da fotocatalise heterogênea com TiO_2 em suspensão, afirmam que a efetiva formação de radicais hidroxila só é satisfatória quando há saturação do meio aquoso com OD.

- Com relação à alcalinidade

Não houve valores iniciais de alcalinidade, devido à acidificação das amostras de todos os experimentos nas duas etapas. O pH original da água de abastecimento público de Campina Grande é geralmente próximo da neutralidade, para tornar as amostras ácidas acrescentou-se ácido sulfúrico diluído até a obtenção do pH desejado. Já os efluentes apresentaram valores de alcalinidade, uma das causas desse aparecimento pode ser devido à reposição de volume durante as quatro horas de recirculação. Essa reposição foi realizada com água de abastecimento público, mas sem ajuste de pH para ácido (3); concomitante ao aparecimento de alcalinidade houve aumento dos valores de pH dos efluentes. Segundo Legrini, Oliveiros e Braun (1993) *apud* Teixeira e Jardim (2004), a alcalinidade, que é consequência dos íons HCO_3^- e CO_3^{2-} , pode consumir os radicais hidroxila formados no processo fotocatalítico, afirmando que o carbono inorgânico da alcalinidade compete com o carbono orgânico durante a

etapa oxidativa da fotocatalise heterogenea. Trabalho feito por Aranã et al. (2002), durante o tratamento de águas residuárias da Universidade de Las Palmas de Gran Canaria com fotocatalise heterogenea com TiO_2 em suspensão, mostraram que houve consumo de 7,23 ppm de alcalinidade durante o processo.

- Com relação à turbidez

Ao visualizar os dados de turbidez nas tabelas 6 e 7, observa-se que o menor valor de remoção da segunda etapa foi de 57%, enquanto que na terceira etapa o menor valor foi de 34%. Assim, a fotocatalise heterogenea é mais eficiente para remover turbidez quando a fonte luminosa é o sol. Para a boa eficiência da fotocatalise heterogenea, é necessário a remoção de turbidez, pois segundo Ferreira e Daniel (2004), a turbidez elevada dificulta a penetração da luz no interior da solução aquosa devido ao efeito de dispersão, por conseguinte, será menor a quantidade de fótons que chegará até as partículas de TiO_2 . Trabalho de Rodrigues et al. (2000), mostrou que quanto mais turva for a amostra menor será a eficiência de remoção de bactérias indicadoras de contaminação fecal, ou seja, a quantidade de radicais hidroxila ficou comprometida pela menor taxa de absorção de fótons pelo TiO_2 .

- Com relação aos sólidos suspensos totais e voláteis

Nas tabelas 6 e 7, constata-se que os experimentos da segunda etapa apresentaram melhor rendimento que os da terceira. Os valores mínimos de remoção de SST e SSV foram 26%, enquanto que na terceira etapa os menores foram 14%. A remoção de sólidos suspensos em amostras contendo Cr(VI) é de extrema importância, uma vez que os metais pesados se adsorvem à partículas em suspensão na água, podendo ser transportados por longas distâncias em águas

naturais, como rios, ou irem compor o sedimento de fundo do corpo hídrico (JORDÃO et al., 1999).

- Com relação à concentração de Cr(VI)

As figuras 14 e 15 contêm os dados referentes ao decaimento relativo de Cr(VI), ao longo de 4 horas, dos experimentos da segunda e terceira etapas, respectivamente. Com as figuras é possível observar que a etapa de redução da fotocatalise heterogênea é mais eficaz com radiação solar, pois o menor valor relativo de remoção de Cr(VI) nos experimentos da segunda etapa foi de 62%, enquanto que na terceira etapa a menor remoção foi de 51%. Sugere-se que a incidência simultânea de raios ultravioleta A e B, da luz do sol, disponibilizem maior quantidade de fótons absorvíveis pelo TiO₂, por conseguinte, haja maior oferta de elétrons na banda de condução. Como abordado em relação aos resultados de OD, possivelmente o aumento da concentração do OD pode ter afetado negativamente a remoção de Cr(VI). Essa competição é possível pelo fato de que as etapas de redução e oxidação não serem seletivas, ou seja, qualquer substância passível de redução e/ou oxidação pode participar do processo fotocatalítico heterogêneo (BAIRD, 2002). Outro fator que pode ter interferido negativamente na etapa de remoção de Cr(VI) foi a aparente adsorção de Cr(III) à superfície do fotorreator. Em todas as etapas, ao se trabalhar com concentrações acima de 1 mg Cr(VI) L⁻¹, observou-se que na superfície do fotorreator houve desenvolvimento de coloração verde, fenômeno que sugere adsorção de Cr(III), pois durante o processo fotocatalítico o Cr(VI) (que em solução apresenta cor amarela) é reduzido a Cr(III) (que em solução apresenta cor verde). Possivelmente, essa adsorção impediu uma maior interação entre as partículas de TiO₂ e o Cr(VI) ainda presente na amostra.

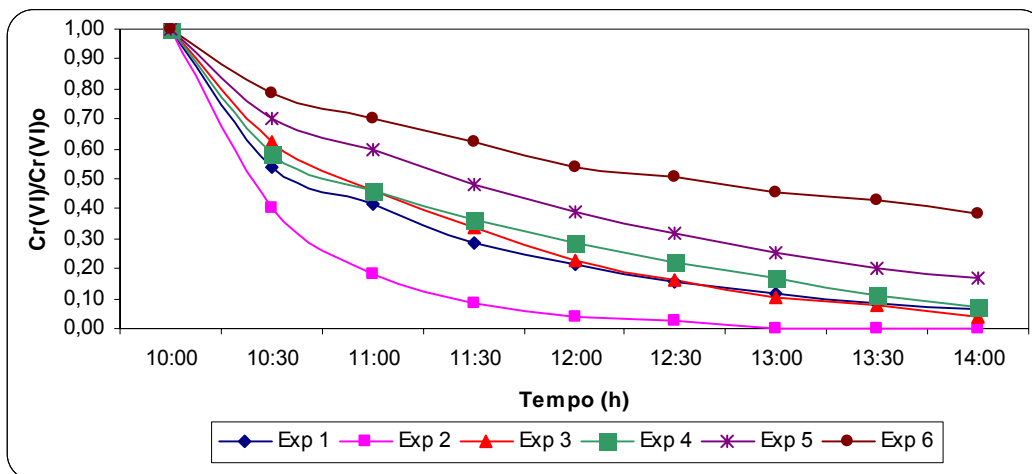


Figura 14- Remoção relativa de Cr(VI), no período de 4 horas de recirculação, com exposição à radiação UV solar

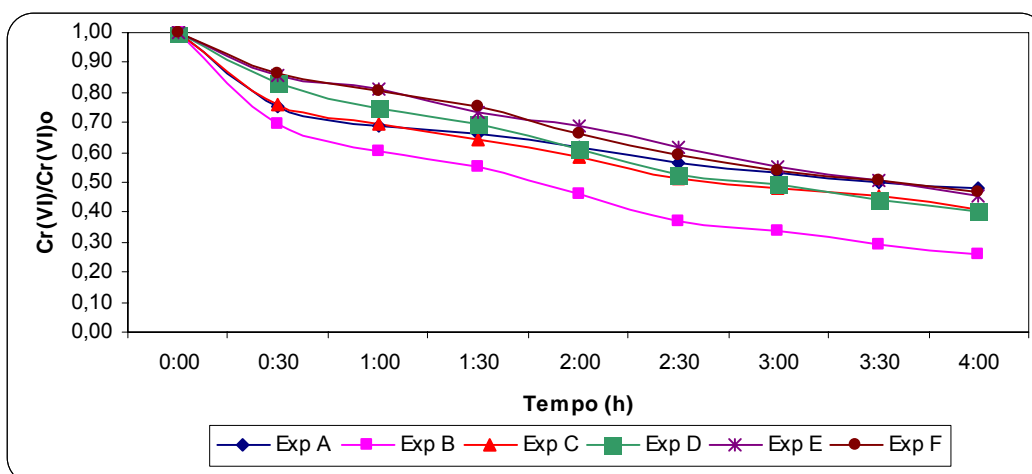


Figura 15- Remoção relativa de Cr(VI), no período de 4 horas de recirculação, com exposição à lâmpadas germicidas

- Com relação à remoção de DQO

As figuras 16 e 17, mostram os valores de remoção de todo o material orgânico suscetível à oxidação química com consumo de oxigênio. Novamente, a segunda etapa apresentou melhor eficiência que a terceira, visto que o menor valor de remoção de DQO foi de 60% e 53% para a segunda e terceira etapas, respectivamente. O melhor desempenho da etapa

oxidativa está diretamente relacionado com a efetiva captação de elétrons que migraram para a banda de condução após a absorção de fótons pelo TiO_2 . A captação de elétrons por aceptores, no caso o Cr(VI) presente em solução, não permite o regresso dos mesmos para a banda de valência, assim estas produzem uma maior quantidade de radicais hidroxila a partir da captação de elétrons das hidroxilas (OH^\cdot) e das moléculas de água adsorvidas à partícula no TiO_2 . Com os dados de remoção de Cr(VI) , deduz-se que houve maior quantidade de migração de elétrons com a absorção de energia solar pelo fotocatalisador, portanto, houve maior captação de elétrons pelo Cr(VI) e conseqüente aumento de radicais hidroxila disponíveis em solução.

A complexidade constitucional da massa do patê de carne utilizado como fonte de matéria orgânica e a sua não homogeneidade, podem ter influenciado negativamente o desempenho da etapa oxidativa da fotocatalise heterogênea. Segundo indicações na embalagem do patê de carne, o mesmo é formado por: carne suína, carne bovina, fígado suíno, toucinho, miúdos de bovinos, caldo de carne, amido, proteína vegetal, sal e especiarias, polifosfatos alimentícios e nitrito de sódio. Segundo Cho e Choi (2002), a complexidade macromolecular pode diminuir a rendimento da etapa oxidativa da fotocatalise heterogênea para um determinado tempo, pois as macromoléculas podem ser constituídas por vários centros redox que retardam sua rápida mineralização.

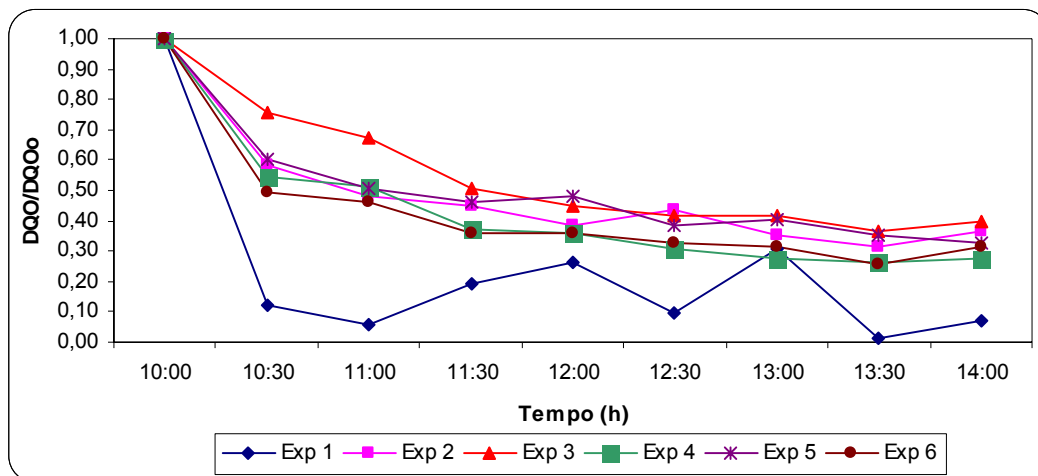


Figura 16- Remoção relativa de DQO, no período de 4 horas de recirculação, com exposição à radiação UV solar

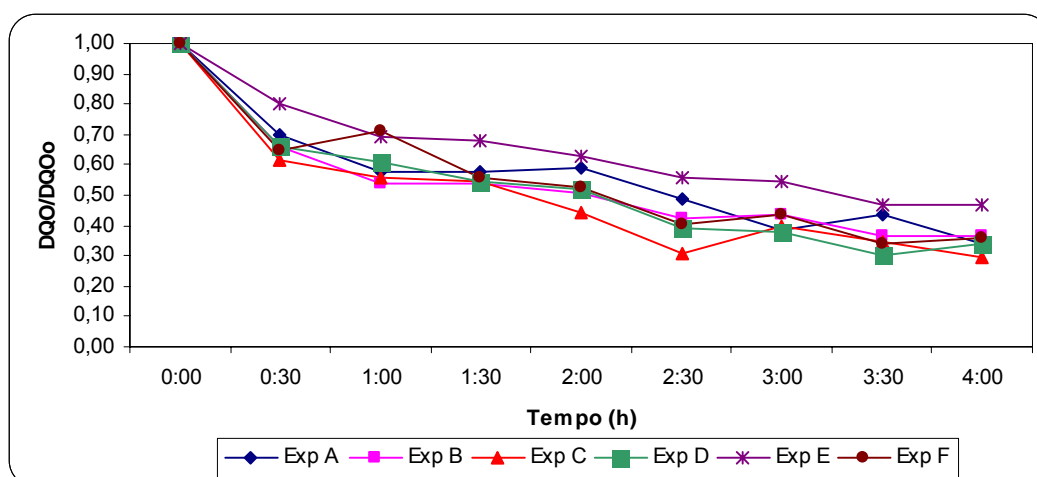


Figura 17- Remoção relativa de DQO, no período de 4 horas de recirculação, com exposição à radiação UV de lâmpadas

5.4 CONSTANTES CINÉTICAS DAS TRÊS ETAPAS

A tabela 8 contem os valores das constantes cinéticas obtidas com os experimentos da primeira etapa. É possível observar que os experimentos conduzidos em meio ácido possuem

valores de constante cinética maiores do que as outras faixas de pH. A maior adsorção do Cr(VI) ao TiO₂ em meio ácido, viabilizou uma rapidez maior de redução do Cr(VI).

Tabela 8- Constantes cinéticas referentes à redução de Cr(VI) obtidas na primeira etapa

Experimento	Variável Cr(VI) (mg L ⁻¹)	pH	Cr(VI)	
			k (min ⁻¹)	R ²
Exp I	1	3	0,0634	0,9730
Exp II	1	3	0,0428	0,9780
Exp III	1	3	0,0228	0,9055
Exp IV	5	3	0,0077	0,9769
Exp V	5	3	0,0023	0,9810
Exp VI	5	3	0,0036	0,9353
Exp VII	1	9	0,0012	0,7544
Exp VIII	1	9	0,0031	0,9754
Exp IX	1	9	0,0030	0,9772
Exp X	1	7	0,0028	0,9806
Exp XI	1	7	0,0025	0,9756
Exp XII	1	7	0,0032	0,9783

As tabelas 9 e 10 possuem os valores das constantes cinéticas obtidas com os experimentos da segunda e terceira etapas, respectivamente. Na tabela 9, pode-se observar que a fase de redução da fotocatalise heterogênea possui maior eficiência do que a etapa de oxidação, visto que os valores cinéticos de redução de Cr (VI) são maiores que os da oxidação da matéria orgânica. Esse mesmo comportamento ocorreu com os dados cinéticos dos experimentos da terceira etapa. Ao se comparar as duas etapas, novamente constata-se que a cinética dos experimentos realizados em exposição ao sol é maior do que a dos experimentos expostos à lâmpadas. Com as figuras das constantes cinéticas (figuras presentes no anexo I), observa-se que a cinética da fotocatalise heterogênea seguiu o modelo de Langmuir-Hinshelwood, mostrando que as reações de oxidação e de redução são de pseudo-primeira ordem. Essas figuras também permitem deduzir que a matéria orgânica é mais sensível à evaporação da amostra, pois vê-se a flutuação dos pontos em torno da linha de tendência, especialmente nos períodos mais quentes do

dia (11:00 até 12:00 h). As constantes cinéticas referentes à fase de oxidação da fotocatalise heterogênea apresentaram valores inferiores às menores constantes cinéticas obtidas por Ferreira e Daniel (2004), que foram de $0,016 \text{ min}^{-1}$ e $0,021 \text{ min}^{-1}$ para inativação de *E. coli*, e por Goswami, Mathur e Jotshi (1994) que obtiveram $0,0263 \text{ min}^{-1}$ para a remoção de benzeno através da fotocatalise heterogênea.

Tabela 9- Constantes cinéticas referentes à redução de Cr(VI) e oxidação de matéria orgânica (segunda etapa)

Variável Experimento	UV (mW cm^{-2})	Cr(VI)		DQO	
	365 nm	k (min^{-1})	R ²	k (min^{-1})	R ²
Exp 1	2,215	0,0109	0,9901	0,0081	0,3
Exp 2	1,880	0,0243	0,9837	0,0036	0,7366
Exp 3	1,538	0,0127	0,9915	0,0039	0,8685
Exp 4	2,590	0,0100	0,9859	0,0048	0,8336
Exp 5	2,534	0,0072	0,996	0,0037	0,8176
Exp 6	1,546	0,0038	0,9744	0,0041	0,7223

Tabela 10- Constantes cinéticas referentes à redução de Cr(VI) e oxidação de matéria orgânica (terceira etapa)

Variável Experimento	UV (mW cm^{-2})	Cr(VI)		DQO	
	254 nm	k (min^{-1})	R ²	k (min^{-1})	R ²
Exp A	2,22	0,0027	0,9205	0,0037	0,8847
Exp B	2,22	0,0053	0,9763	0,0036	0,8660
Exp C	2,22	0,0034	0,9645	0,0044	0,8449
Exp D	2,22	0,0037	0,9921	0,0044	0,9172
Exp E	2,22	0,0032	0,9944	0,0030	0,9477
Exp F	2,22	0,0032	0,9926	0,0041	0,9031

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, a fotocatalise heterogênea com TiO_2 é mais indicada para realizar tratamento terciário ou polimento de efluentes industriais, pois a aplicação de repetidas amostras com concentrações elevadas de Cr(VI) e de matéria orgânica comprometeram a eficiência do processo de tratamento. A partir dos valores relativos de remoção de Cr(VI) e de DQO e dos valores das constantes cinéticas, conclui-se que as configurações adotadas no presente estudo otimizaram a fase de redução da fotocatalise heterogênea, ou seja, as condições experimentais adotadas são mais eficazes para remover quantitativamente Cr(VI) em solução aquosa. Observou-se também que para o tratamento de metais pesados que em solução aquosa apresenta-se na forma aniônica, é necessário que a amostra a ser tratada tenha pH ácido, pois só assim será possível haver forças de atração eletrostática entre o TiO_2 e o metal pesado a ser tratado. A radiação UV de origem solar tem melhor aplicabilidade do que a radiação advinda de lâmpadas germicidas, pois observou-se que em todos os parâmetros envolvidos com as fases de redução e oxidação da fotocatalise heterogênea, obtiveram melhores desempenhos nos experimentos que foram expostos ao sol durante a sua realização. Acredita-se que a aplicação simultânea de radiação UV-A e UV-B permita uma maior migração de elétrons da banda de valência para a banda de condução na partícula de TiO_2 . A baixa seletividade dos processos de redução e de oxidação é outro fator limitante da fotocatalise heterogênea com TiO_2 , pois a presença de oxigênio dissolvido e de carbono inorgânico podem diminuir a eficiência de remoção das substâncias a serem tratadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERICI, R. M. **Fotodegradação de fenol e fenóis clorados catalisada por dióxido de titânio**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1992. 91 p.

ALBUQUERQUE, M. **Trabalho monográfico sobre o setor coureiro de Campina Grande**. Universidade Estadual da Paraíba. 1998. Disponível em: <http://www.terravista.pt/meco/3447/campinagrande/pb1998>. Acesso em: 07 mai. 2004.

APHA. AWWA. WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 15 ed. Washington, DC. American Public Health Association. American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 1998. 1134 p.

ARANÃ, J.; MELIÁN, J. A. Herrera; RODRÍGUEZ, J. M. Donã; DIAZ, O. González; VIERA, A.; PENÃ, J. Pérez; SOSA, P. M. Marrero & JIMÉNEZ, V. Espino. **TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater**. *Catalysis today*. 76. 2002. p. 279-289.

BAIRD, Colin. **Química ambiental**. 2 ed. Bookman. Porto Alegre. 2002. 622 p.

BARBOSA, Rosana Maria & BIDONE, Francisco R. Andrade. **Absorção, acumulação e translocação de cromo em plantas cultivadas em vermicomposto de resíduos de curtumes codispostos com composto domiciliar**. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental-Gerenciamento Ambiental. 2. Anais. Porto Alegre. 1998. v. 2. p. 312-315.

BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas; ARROYO, Pedro Augusto; SOUSA-AGUIAR, Eduardo Falabella & SEGARRA, Vicente. **O processamento de peles**. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyed/monografiasteneria/capituloiv.pdf>>. Acesso em: 12 abri. 2005.

BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas & SOUSA-AGUIAR, Eduardo Falabella. **O elemento cromo e suas características**. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es.pdf>>. Acesso em: 03 mai. 2005.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N. & EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental**. Prentice Hall. São Paulo. 2002. 305 p.

BRAILE, Pedro Márcio & CAVALCANTI, José Eduardo W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB. São Paulo. 1979. 764 p.

BREGA FILHO, D. & MANCUSO, P. C. S. **Conceito de reúso de água**. In: MANCUSO, P. C. S. & SANTOS, H. F. **Reúso de Água**. Manole. Barueri. 2003.

BRITO, André Luiz Fiquene. **Codisposição de resíduos urbanos e resíduos sólidos de indústrias de curtume**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba/Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande. 1999. 125 p.

BRÜSEKE, Franz Josef. **O problema do desenvolvimento sustentável.** In: CAVALCANTI, Clóvis (org). **Desenvolvimento e natureza: estudos para uma sociedade sustentável.** São Paulo-Cortez/Recife-Fundação Joaquim Nabuco. 3 ed. 2001.

CAMPOS, Andreia Filipa Guerra; AUGUSTO, Maria João Celerinda & REVEZ, Nuno Manuel Malveiro. **Impactos dos efluentes de curtumes nas populações.** Universidade Técnica de Lisboa/Faculdade de Medicina Veterinária. Toxicologia. 1998. Disponível em: <http://fmv.utl.pt/democ/asf/sem9899/g018.htm.htm>. Acesso em: 29 abril. 2004.

CHO, Min; CHUNG, Hyeonmi; CHOI, Wonyong & YOON, Jeyong. **Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection.** Water Research. 38. 2004. p. 1069-1077.

CHO, Youngmin & CHOI, Wonyong. **Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂.** Journal of Photochemistry and Photobiology. 148. 2002. p. 129-135.

CIDADES DO BRASIL. Disponível em: <http://www.cidadesdobrasil.com.br/geral.htm>. Acesso em: 13 mai. 2004.

CLAAS, Isabel Cristina & MAIA, Roberto Augusto Moraes. **Manual básico de resíduos industriais de curtume.** SENAI/RS. Porto Alegre. 1994. 664 p.

COMCIENCIA. Disponível em: <http://www.comciencia.br/noticias.htm>. Acesso em: 13 mai. 2004.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357. 17 de março de 2005.

CORRÊA, Abidack Raposo. **O complexo coureiro-calçadista brasileiro**. BNDES Setorial. n 14. set. Rio de Janeiro. 2001. p. 65-92.

COUTO FILHO, Cândido. **O couro: história e processo**. Edições UFC. Fortaleza. 1999. 136 p.

DANIEL, Luiz Antonio. **Desinfecção com agentes físicos**. In: Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Projeto PROSAB. Rima, ABES. Rio de Janeiro. 2001. p. 45-67.

DIAS, Marilza Carmo Oliveira; PEREIRA, Mauri César Barbosa; DIAS, Pedro L Fuentes & VIRGÍLIO, Jair Fernandes. **Manual de Impactos Ambientais: orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividades produtivas**. Fortaleza (Brasil) Banco do Nordeste. 1999. p. 97-99.

FARENZENA, M.; FERREIRA, L. S.; TRIERWEILER, J. O. & AQUIM, P. M. **Curtumes: do desperdício à sustentabilidade**. In: XV COBEQ; A engenharia química e o crescimento sustentável, 2004. Disponível em: http://www.enq.ufrgs.br/dequi/pos/projetos/curtume/arqs/artigo_cobeq_curtume.pdf. Acesso em: 10 out. 2005.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes & DANIEL, Luiz Antonio. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Revista de Engenharia Sanitária Ambiental. Rio de Janeiro. v. 9. n. 4. 2004. p. 335-342.

FLÔRES, Álvaro & GONÇALVES, Edinea. **Fundamentos do curtimento ao cromo e a utilização de licores reduzidos organicamente.** Revista do couro. Estância Velha. ano 23. n. 123. 1997. p. 36-44.

GERMANN, H. P. **Chrome tannage from the viewpoint of ecology.** In: Journal of the Society of Leather Trades' Chemists. United Kingdom. v. 79. 1985. p. 82-85.

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B.; BONILLA, S. H. & VENDRAMETO, O. **Nosso cromo de cada dia: benefícios e riscos.** Laboratório de Físico-química e Aplicada. Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista. Disponível em: <<http://hottopos.com.br.htm>>. Acesso em: 08 abri. 2004.

GOMES, Luciano Andrade; LIMA, Maria Gorethe Sousa; PEDROZA, Marcelo Mendes & ARAÚJO, Germário Marcos. **Caracterização do efluente da indústria do couro, curtume Santo Agostinho, no município de Juazeiro do Norte, região Nordeste, estado do Ceará.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais. II-275.** Joinville. Brasil. 22. 2003.

GONÇALVES, Carlos Walter Porto. **Os (des)caminhos do meio ambiente.** Contexto. 10 ed. São Paulo. 2002.

GONÇALVES, Ricardo Franci. **Desinfecção por radiação ultravioleta**. In: Desinfecção de efluentes sanitários. Projeto PROSAB. Rima. ABES. Rio de Janeiro. 2003. 438 p.

GOSWAMI, D. Yogi. **Engineering of solar photocatalytic detoxification and disinfection processes**. In: BÖER, Karl W. **Advances in Solar Energy: an annual review of research and development**. American solar energy society, inc. Boulder. Colorado. New York. v. 10. 1995. p. 165-209.

GOSWAMI, D. Y.; MATHUR, G. D. & JOTSHI, C. K. **Methodology of design of non-concentrating solar detoxification systems**. Engineering Systems Design and Analysis. v. 3. n. 64. 1994. p. 1-5.

JORDÃO, Cláudio Pereira; SILVA, Alessandro Costa; PEREIRA, José Luiz & BRUNE, Walter. **Contaminação por crômio de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais**. Revista Química Nova. São Paulo. v. 22. n. 1. 1999. p. 47-52.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra Gomes & DURÁN, Nelson. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova. v. 25. n. 1. 2002. p. 78-82.

LEFF, Enrique. **Globalização, ambiente e sustentabilidade do desenvolvimento**. In: _____. **Saber ambiental: sustentabilidade, racionalidade, complexidade, poder**. Vozes. Petrópolis. 2001.

LEMOS, Cristina & PALHANO, Alexandre. **Arranjo produtivo coureiro-calçadista de campina grande/PB**. Relatório final. Nota técnica 22. Instituto de economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2000. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/arquivos/arranjos.pdf>. Acesso em: 09 mai. 2004.

LIMA, Carlos Antônio Pereira. **Análise teórica de um reator fotocatalítico solar: determinação dos perfis de radiação e identificação de parâmetros radiativos**. Tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2002. 143 p.

LÖWY, Michael. **De Marx ao ecossocialismo**. In: SADER, Emir; GENTILI, Pablo (orgs). **Pós-neoliberalismo II; que estado para que democracia?**. Vozes. Petrópolis. 1999. p. 90-109.

MARTINES, Alexandre Martin. **Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo**. Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2005. 62 p.

MUNIZ, Ana Cristina Silva. **Processo de tratamento aeróbio de resíduos sólidos urbanos e industriais**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba/Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande. 1999. 113 p.

NIETO, Regis. **Caracterização ecotoxicológica de efluentes líquidos industriais**. Saneamento Ambiental. n. 74. 2001. p. 30-40.

NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. 1995. 87 p.

OSSE, José Sérgio. **Brasil deixa de ganhar US\$ 2 bi com falta de qualidade do couro.** 2002. Disponível em: <<http://www.uol.com.br/folhaonline/>>. Acesso em: 29 abri. 2004.

PONTING, Clive. **Uma história verde do mundo.** Civilização brasileira. Rio de Janeiro. 1995. 648 p.

PROCHNIK, Victor & UNE, Maurício Yoshinori. **A migração da cadeia produtiva de calçados para a região nordeste do Brasil.** 2000. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/stifultindustria_2_10.pdf>. Acesso em: 24 out. 2004.

REVISTA COUROBUSINESS. n. 32. Jan/fev. 2004. Disponível em: <<http://www.revistacourobusiness.com.br>>. Acesso em: 06 mai. 2004.

RODRIGUES, Cecília Pereira; ZIOLLI, Roberta Lourenço; GUIMARÃES, José Roberto & FIGUEIREDO, Roberto Feijó. **Descontaminação bacteriológica de água de abastecimento por meio de fotocátalise heterogênea utilizando luz solar.** In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais II-006.** 2000. p. 1-8.

ROMÃO, Cristiane César; SALVADOR, Luciana; LOPES, Thiago Araújo; BARROS, Rodrigo Moraes; CONEGLIAN, Cassiana M. R.; BRITO, Núbia Natália; SOBRINHO, Geraldo Dragoni; TONSO, Sandro & PELEGRINI, Ronaldo. **Tratamento de efluentes da indústria de curtume**. III fórum de estudos contábeis 2003. Rio Claro. Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br/baite/artigos/3fec2404.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 05.

SANTOS, Ilma Jesus & SOUZA, Marco Antonio Almeida. **Reúso de água: uma análise da adequabilidade da utilização das águas residuárias tratadas no distrito federal**. XXVII Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental **Anais I-025**. Disponível em: <<http://www.cepis.ops-oms.org/bvsaidis/aresidua/i-025.pdf>>. Acesso em: 13 mai. 2004.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J. & MOREIRA, R. F. P. M. **Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 147. 2002. p. 71-76.

SENA, Marcelo M., COLLINS, Carol H. & COLLINS, Kenneth, E. **Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de Cr(VI) em solução aquosa**. Química nova. vol. 24. n. 3. 2001. p. 331-338.

SRINATH, T.; VERMA, T.; RAMTEKE, P. W. & GARG, S. K. **Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria**. Chemosphere. 48. 2002. p. 427 - 435.

SRITHAR, K. & MANI, A. **Comparison between simulated and experimental performance of an open solar flat plate collector for treating tannery effluent.** Int. Comm. Heat Mass transfer. Pergamon. v. 30. n. 4. 2003. p. 505-514.

SOUSA, José Tavares. & LEITE, Valderi Duarte. **Tratamento e utilização de esgotos domésticos na agricultura.** EDUEPB. Campina Grande. 2003. 135 p.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa & JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Caderno temático. Volume 3. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Laboratório de Química Ambiental. 2004. Disponível em: www.iqa.iqm.unicamp.br/cadernos/cadernopoa1.pdf Acesso em: 03 mai. 2005.

TORRES, H. G. **Indústrias sujas e intensivas em recursos naturais: importância crescente no cenário industrial brasileiro.** In: MARTINE, George (org). **População, meio ambiente e desenvolvimento: verdades e contradições.** 2 ed. UNICAMP. CAMPINAS. 1996.

VERMA, Tuhina; SRINATH, T.; GADPAYLE, R. U.; RAMTEKE, P. W.; HANS, R. K. & GARG, S. K. **Chromate tolerant bacteria isolated from tannery effluent.** Bioresource technology. 78. 2001. p. 31-35.

VIEIRA, Maria de Fátima A.; COSTA, Maria Angélica do Socorro Mina & RAMOS, Maria Coutinho. **Reutilização do efluente tratado da indústria de curtume.** In: Workshop uso e reúso de águas de qualidade inferior: realidades e perspectivas. **Anais XIII.** Campina Grande. 2005.

VIEIRA, Maria de Fátima A.; COSTA, Maria Angélica do Socorro Mina; BASTOS, Scheherazade de Araújo; CAMPOS, Ana Maria Beserra; FIGUEIREDO, Francisco Chagas & BARROS, Dellane Ginane Rocha. **Reutilização do efluente tratado da indústria de curtume.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais. II-315.** Joinville. Brasil. 22. 2003. p. 1-7.

VIEIRA, Paulo Freire & WEBER, Jacques. **Introdução geral: sociedades, naturezas e desenvolvimento viável.** In:____. Gestão de Recursos naturais renováveis e desenvolvimento. Cortez. 2 ed. São Paulo. 2000. p. 17-37.

WEBCENTRAL. Disponível em: <<http://www.webcentral.com.br/pirapora/fotosae>>. Acesso em: 06 fev 2006.

WORLD HEALTH ORGANIATION. **Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards.** Of a WHO meeting of experts. Technical report series n. 517. Genebra. 1973.

8 ANEXOS

Anexo 1: Valores das concentrações dos parâmetros físicos e químicos

Tabela 1-A- Valores das concentrações de Cr(VI) (mg L⁻¹) das amostras da segunda etapa.

Tempo \ Experimento	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00	12:30	13:00	13:30	14:00
Exp 1	13,91	7,50	5,78	4,01	2,94	2,20	1,62	1,18	0,92
Exp 2	15,18	6,16	2,76	1,25	0,59	0,44	0,00	0,00	0,00
Exp 3	14,23	8,88	6,53	4,83	3,27	2,30	1,48	1,12	0,56
Exp 4	15,20	8,90	6,96	5,52	4,35	3,34	2,52	1,72	1,07
Exp 5	15,01	10,48	8,97	7,18	5,88	4,76	3,81	3,06	2,54
Exp 6	14,38	11,32	10,05	8,95	7,78	7,29	6,53	6,12	5,47
Média	14,65	8,87	6,84	5,29	4,14	3,39	2,66	2,20	1,76
Mediana	14,70	8,89	6,75	5,17	3,81	2,82	2,07	1,45	1,00
Mínimo	13,91	6,16	2,76	1,25	0,59	0,44	0,00	0,00	0,00
Máximo	15,20	11,32	10,05	8,95	7,78	7,29	6,53	6,12	5,47
Desvio Padrão	0,55	1,89	2,56	2,65	2,50	2,38	2,28	2,16	2,01
Variância	0,30	3,56	6,54	7,03	6,23	5,67	5,18	4,68	4,03

Tabela 2-A- Valores das concentrações de DQO (mg L⁻¹) das amostras da segunda etapa.

Tempo \ Experimento	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00	12:30	13:00	13:30	14:00
Exp 1	560	70	31	109	147	54	171	8	39
Exp 2	738	431	354	331	285	323	262	231	269
Exp 3	717	543	480	362	323	299	299	260	283
Exp 4	595	322	306	223	215	182	165	157	165
Exp 5	728	440	368	336	352	280	296	256	240
Exp 6	730	361	336	262	262	238	230	189	230
Média	677,90	361,14	312,50	270,49	263,98	229,35	237,02	183,32	204,38
Mediana	722,27	395,71	344,96	296,53	273,46	258,85	245,52	209,65	234,75
Mínimo	559,86	69,77	31,01	108,53	147,29	54,26	165,29	7,75	38,76
Máximo	738,46	543,31	480,31	362,20	352,00	323,08	299,21	259,84	283,46
Desvio Padrão	78,91	161,65	150,19	94,74	74,39	99,21	59,28	94,80	90,90
Variância	6226,46	26131,53	22557,99	8975,57	5533,71	9843,06	3513,74	8986,44	8263,67

Tabela 3-A- Valores das concentrações de Turbidez (NTU) das amostras da segunda etapa.

Tempo \ Experimento	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00	12:30	13:00	13:30	14:00
Exp 1	347,0	125,0	240,0	235,0	217,0	228,0	186,0	174,0	149,0
Exp 2	207,0	88,4	82,3	88,3	80,0	78,6	75,6	76,2	74,4
Exp 3	197,0	127,0	86,9	80,0	75,8	73,9	65,9	60,3	58,7
Exp 4	152,0	75,0	69,5	62,0	59,5	57,6	51,6	52,8	52,5
Exp 5	200,0	141,0	136,0	102,0	82,2	74,6	67,7	58,5	50,9
Exp 6	125,0	73,0	70,6	62,4	57,4	48,4	52,1	46,4	42,9
Média	204,67	104,90	114,22	104,95	95,32	93,52	83,15	78,03	71,40
Mediana	198,50	106,70	84,60	84,15	77,90	74,25	66,80	59,40	55,60
Mínimo	125,00	73,00	69,50	62,00	57,40	48,40	51,60	46,40	42,90
Máximo	347,00	141,00	240,00	235,00	217,00	228,00	186,00	174,00	149,00
Desvio Padrão	76,77	29,60	66,28	65,54	60,52	66,90	51,25	48,05	39,45
Variância	5893,07	875,90	4392,57	4295,33	3662,98	4475,29	2626,18	2309,27	1556,35

Tabela 4-A- Valores da Temperatura (°C) das amostras da segunda etapa.

Experimento \ Tempo	Tempo								
	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00	12:30	13:00	13:30	14:00
Exp 1	25	27	27	29	28	28	29	30	27
Exp 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Exp 3	25	25	26	28	28	28	29	26	28
Exp 4	25	27	29	28	27	29	28	28	26
Exp 5	25	27	29	28	29	29	28	28	28
Exp 6	25	27	26	27	27	26	27	26	27
Média	25,00	26,60	27,40	28,00	27,80	28,00	28,20	27,60	27,20
Mediana	25,00	27,00	27,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	27,00
Mínimo	25,00	25,00	26,00	27,00	27,00	26,00	27,00	26,00	26,00
Máximo	25,00	27,00	29,00	29,00	29,00	29,00	29,00	30,00	28,00
Desvio Padrão	0,00	0,89	1,52	0,71	0,84	1,22	0,84	1,67	0,84
Variância	0,00	0,80	2,30	0,50	0,70	1,50	0,70	2,80	0,70

Tabela 5-A- Valores das concentrações de Alcalinidade (mg CaCO₃ L⁻¹) das amostras da segunda etapa.

Experimento \ Tempo	Tempo		
	10:00	12:00	14:00
Exp 1	0,00	42,34	50,41
Exp 2	0,00	24,19	24,19
Exp 3	0,00	22,18	24,19
Exp 4	0,00	20,16	24,19
Exp 5	0,00	0,00	10,08
Exp 6	0,00	16,13	16,13
Média	0,00	20,83	24,87
Mediana	0,00	21,17	24,19
Mínimo	0,00	0,00	10,08
Máximo	0,00	42,34	50,41
Desvio Padrão	0,00	13,65	13,77
Variância	0,00	186,45	189,70

Tabela 6-A- Valores das concentrações de SST e SSV (ambos mg L⁻¹) das amostras da segunda etapa.

Experimento \ Tempo	SST			SSV		
	10:00	12:00	14:00	10:00	12:00	14:00
Exp 1	342	168	98	338	164	98
Exp 2	114	80	84	114	80	84
Exp 3	297	118	70	282	109	61
Exp 4	286	102	64	286	102	62
Exp 5	298	-	78	298	-	78
Exp 6	288	97	62	288	97	62
Média	270,83	113,00	76,00	267,67	110,40	74,17
Mediana	292,50	102,00	74,00	287,00	102,00	70,00
Mínimo	114,00	80,00	62,00	114,00	80,00	61,00
Máximo	342,00	168,00	98,00	338,00	164,00	98,00
Desvio Padrão	79,51	33,60	13,62	78,02	31,82	15,16
Variância	6321,77	1129,00	185,60	6087,07	1012,30	229,77

Tabela 7-A- Valores das concentrações de Cr(VI) (mg L⁻¹) das amostras da terceira etapa.

Tempo	0:00	0:30	1:00	1:30	2:00	2:30	3:00	3:30	4:00
Experimento									
Exp A	15,51	11,64	10,66	10,30	9,59	8,73	8,23	7,73	7,43
Exp B	14,10	9,79	8,49	7,78	6,47	5,19	4,72	4,14	3,71
Exp C	15,59	11,88	10,80	9,98	9,10	8,04	7,46	7,05	6,34
Exp D	14,62	12,16	10,93	10,11	8,90	7,68	7,18	6,42	5,88
Exp E	15,16	13,02	12,29	11,11	10,48	9,34	8,32	7,70	6,90
Exp F	15,33	13,24	12,31	11,54	10,18	9,10	8,24	7,78	7,18
Média	15,05	11,96	10,92	10,14	9,12	8,01	7,36	6,80	6,24
Mediana	15,25	12,02	10,87	10,21	9,35	8,39	7,84	7,37	6,62
Mínimo	14,10	9,79	8,49	7,78	6,47	5,19	4,72	4,14	3,71
Máximo	15,59	13,24	12,31	11,54	10,48	9,34	8,32	7,78	7,43
Desvio Padrão	0,58	1,24	1,40	1,30	1,43	1,52	1,38	1,41	1,36
Variância	0,34	1,53	1,96	1,70	2,06	2,30	1,89	1,98	1,86

Tabela 8-A- Valores das concentrações de DQO (mg L⁻¹) das amostras da terceira etapa.

Tempo	0:00	0:30	1:00	1:30	2:00	2:30	3:00	3:30	4:00
Experimento									
Exp A	585	408	338	338	346	285	223	254	200
Exp B	680	448	368	368	344	288	296	248	248
Exp C	630	387	353	345	277	193	252	218	185
Exp D	653	430	397	355	339	256	248	198	223
Exp E	648	520	448	440	408	360	352	304	304
Exp F	808	525	575	450	425	325	350	275	292
Média	667,35	452,83	413,18	382,73	356,55	284,52	286,85	249,61	241,95
Mediana	650,45	438,88	382,35	361,69	345,08	286,31	274,05	250,92	235,57
Mínimo	584,62	386,55	338,46	338,46	277,31	193,28	223,08	198,35	184,87
Máximo	808,33	525,00	575,00	450,00	425,00	360,00	352,00	304,00	304,00
Desvio Padrão	75,95	57,80	88,23	49,37	53,27	57,40	54,96	38,00	48,44
Variância	5768,21	3341,21	7784,54	2437,78	2838,09	3295,06	3021,03	1443,99	2345,97

Tabela 9-A- Valores das concentrações de Turbidez (NTU) das amostras da terceira etapa.

Tempo	0:00	0:30	1:00	1:30	2:00	2:30	3:00	3:30	4:00
Experimento									
Exp A	243,0	106,0	136,0	83,7	78,1	72,4	63,1	60,4	59,4
Exp B	150,0	86,3	85,5	74,8	77,3	72,7	65,5	56,5	50,7
Exp C	140,0	65,8	69,7	70,6	66,0	53,2	58,6	53,3	45,5
Exp D	155,0	134,0	132,0	122,0	84,1	71,5	62,4	58,6	55,2
Exp E	152,0	162,0	179,0	181,0	166,0	147,0	130,0	116,0	101,0
Exp F	205,0	190,0	193,0	167,0	161,0	134,0	85,2	80,0	71,6
Média	174,17	124,02	132,53	116,52	105,42	91,80	77,47	70,80	63,90
Mediana	153,50	120,00	134,00	102,85	81,10	72,55	64,30	59,50	57,30
Mínimo	140,00	65,80	69,70	70,60	66,00	53,20	58,60	53,30	45,50
Máximo	243,00	190,00	193,00	181,00	166,00	147,00	130,00	116,00	101,00
Desvio Padrão	40,74	46,97	48,96	48,30	45,40	38,66	27,39	24,06	20,22
Variância	1659,77	2206,51	2397,57	2332,46	2060,93	1494,22	750,42	579,08	408,89

Tabela 10-A- Valores das concentrações de Alcalinidade (mg CaCO₃ L⁻¹) das amostras da terceira etapa.

Experimento	Tempo		
	0:00	2:00	4:00
Exp A	0,00	30,24	30,24
Exp B	0,00	12,10	30,24
Exp C	0,00	14,11	16,13
Exp D	0,00	12,10	16,13
Exp E	0,00	0,00	0,00
Exp F	0,00	0,00	8,06
Média	0,00	11,43	16,80
Mediana	0,00	12,10	16,13
Mínimo	0,00	0,00	0,00
Máximo	0,00	30,24	30,24
Desvio Padrão	0,00	11,17	12,01
Variância	0,00	124,66	144,17

Tabela 11-A- Valores das concentrações de SST, SSV e OD (todos mg L⁻¹) das amostras da terceira etapa.

Experimento	SST			SSV			OD	
	00:00	02:00	04:00	00:00	02:00	04:00	00:00	04:00
Exp A	223	75	52	223	75	52	7,30	7,62
Exp B	307	126	107	295	124	87	7,09	7,68
Exp C	241	100	72	228	100	72	7,00	7,62
Exp D	301	110	95	293	106	94	6,51	7,15
Exp E	129	78	101	129	78	101	6,43	7,19
Exp F	111	153	96	111	153	96	6,49	7,32
Média	218,67	107,00	87,17	213,17	106,00	83,67	6,80	7,43
Mediana	232,00	105,00	95,50	225,50	103,00	90,50	6,76	7,47
Mínimo	111,00	75,00	52,00	111,00	75,00	52,00	6,43	7,15
Máximo	307,00	153,00	107,00	295,00	153,00	101,00	7,30	7,68
Desvio Padrão	83,34	29,66	20,93	78,62	29,37	18,49	0,37	0,24
Variância	6946,27	880,00	438,17	6181,77	862,80	341,87	0,14	0,06

Anexo 2: Figuras das constantes cinéticas (k) dos experimentos de todas as fases

Figuras das distribuição gráficas dos dados de remoção de Cr(VI) e constantes cinéticas dos experimentos da primeira etapa.

Figura 1-A-Experimento I

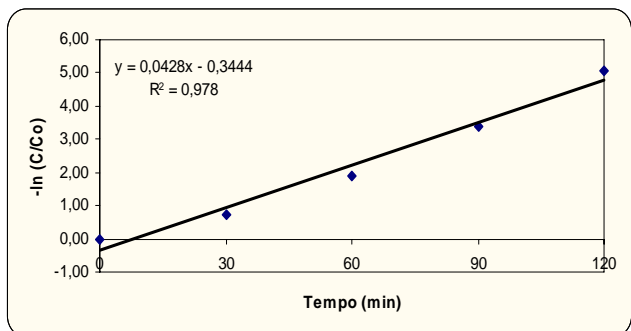


Figura 2-A-Experimento II

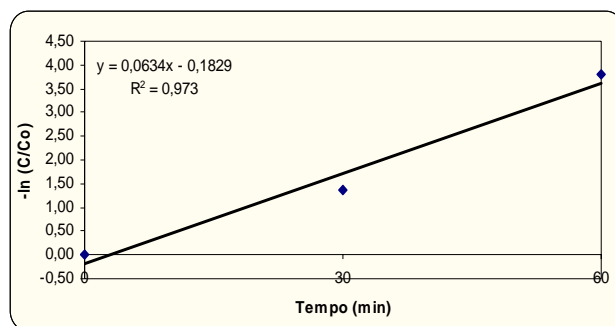


Figura 3-A-Experimento III

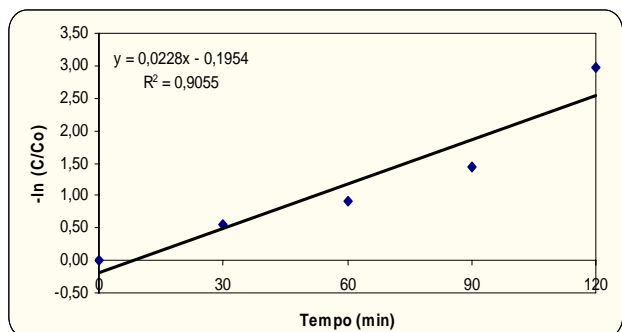


Figura 4-A-Experimento IV

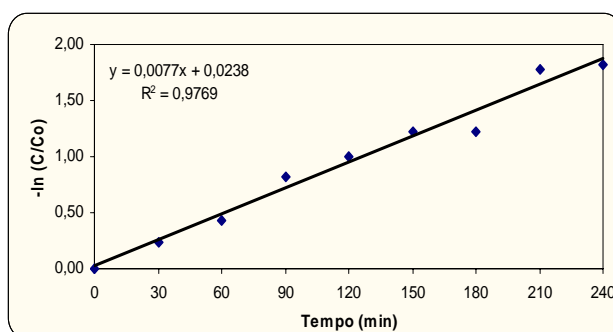


Figura 5-A-Experimento V

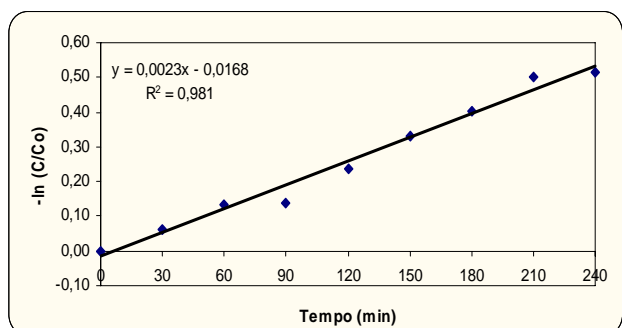


Figura 6-A-Experimento VI

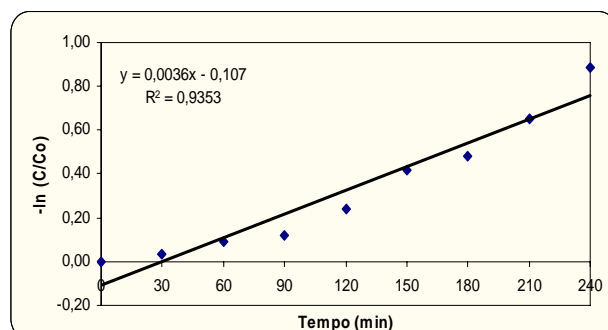


Figura 7-A-Experimento VII

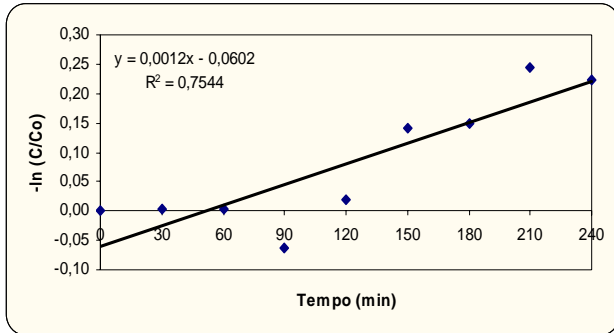


Figura 8-A-Experimento VIII

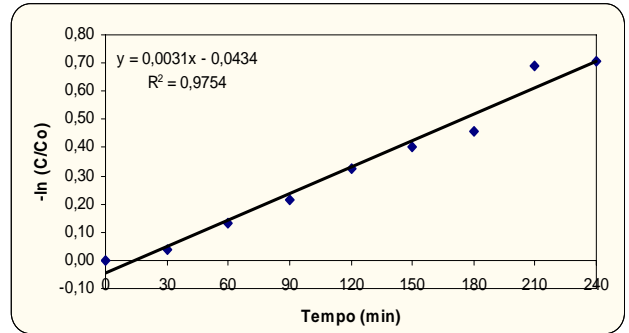


Figura 9-A-Experimento IX

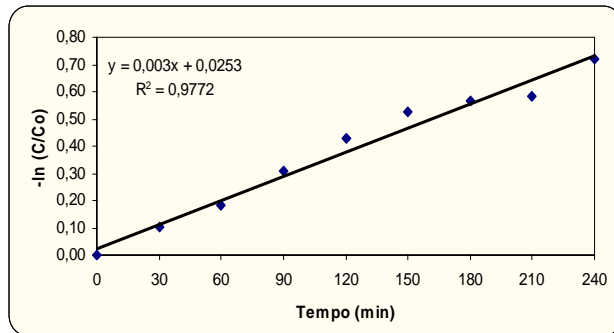


Figura 10-A-Experimento X

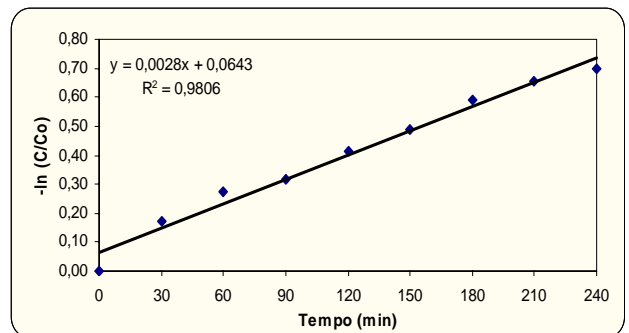


Figura 11-A-Experimento XI

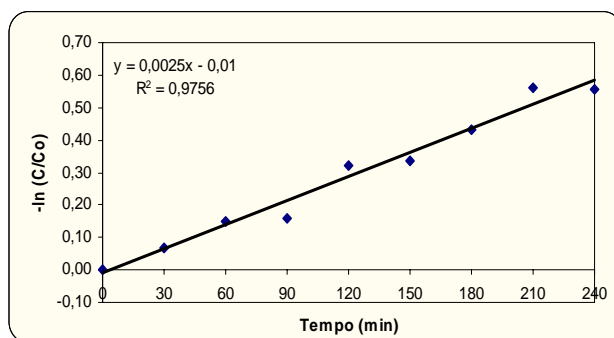
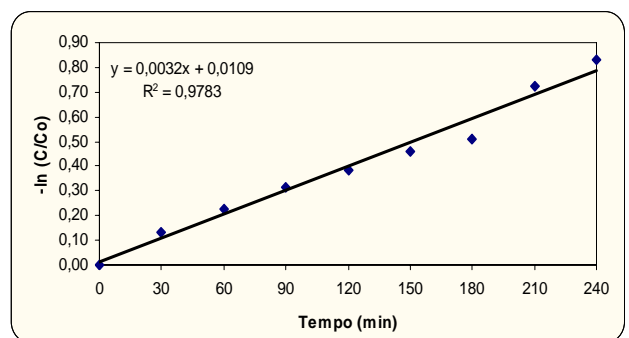


Figura 12-A-Experimento XII



Figuras das distribuição gráficas dos dados de remoção de Cr(VI) e constantes cinéticas dos experimentos da segunda etapa.

Figura 13-A-Experimento 1

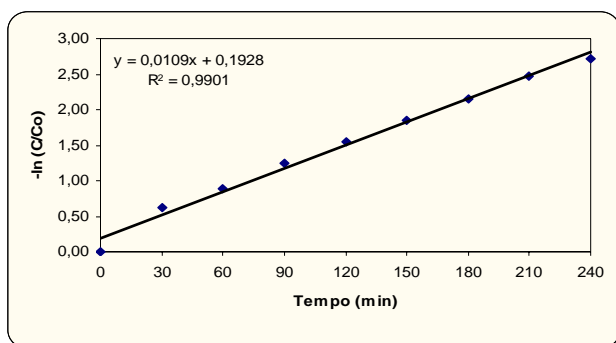


Figura 14-A-Experimento 2

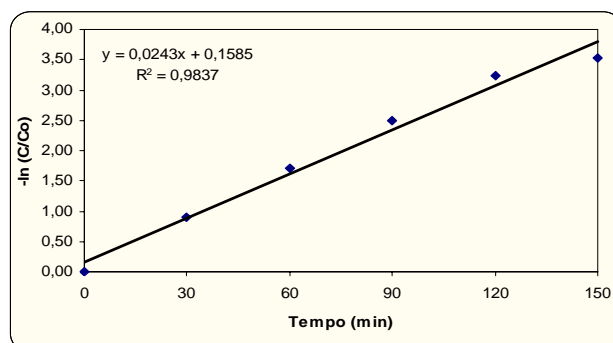


Figura 15-A-Experimento 3

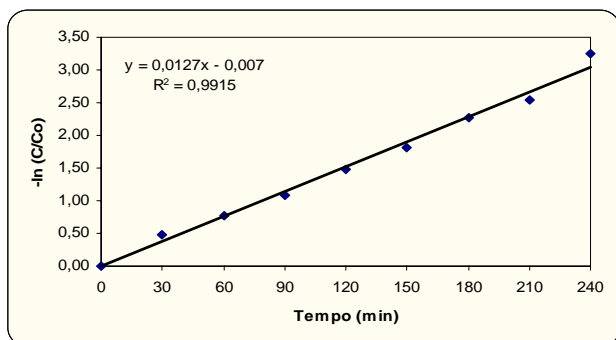


Figura 16-A-Experimento 4

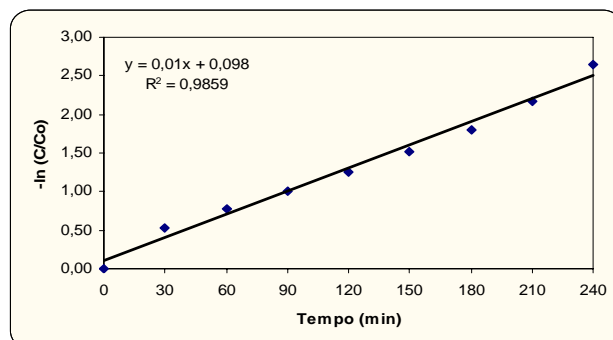


Figura 17-A-Experimento 5

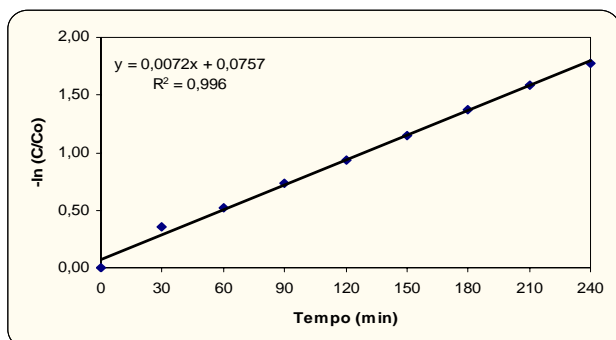
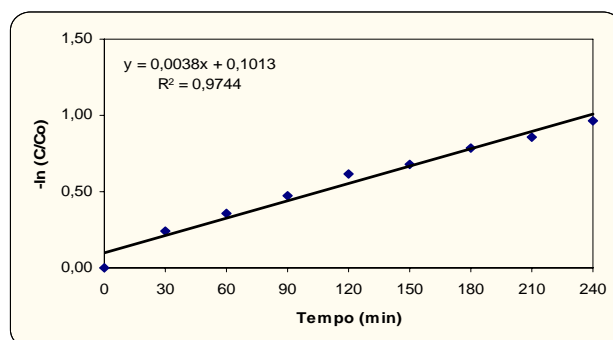


Figura 18-A-Experimento 6



Figuras das distribuição gráficas dos dados de remoção de DQO e constantes cinéticas dos experimentos da segunda etapa.

Figura 19-A-Experimento 1

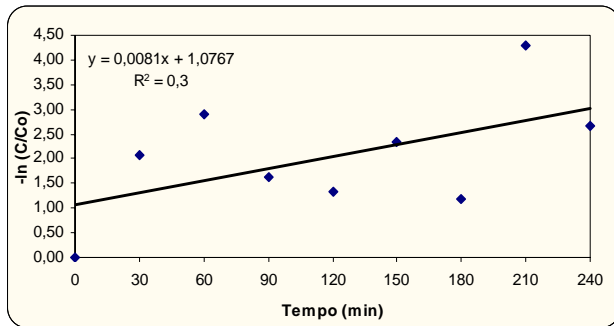


Figura 20-A-Experimento 2

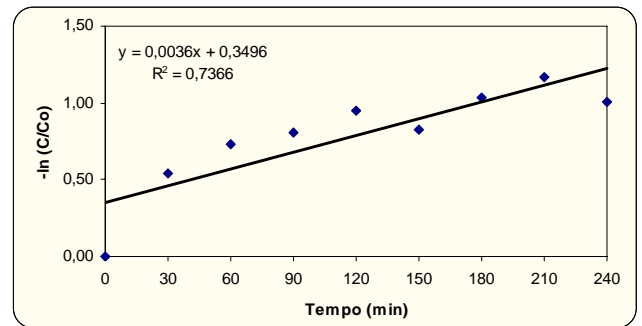


Figura 21-A-Experimento 3

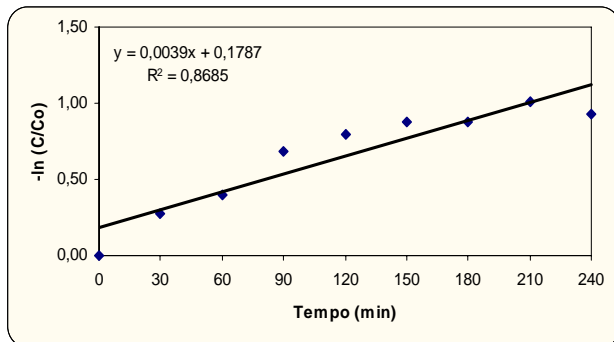


Figura 22-A-Experimento 4

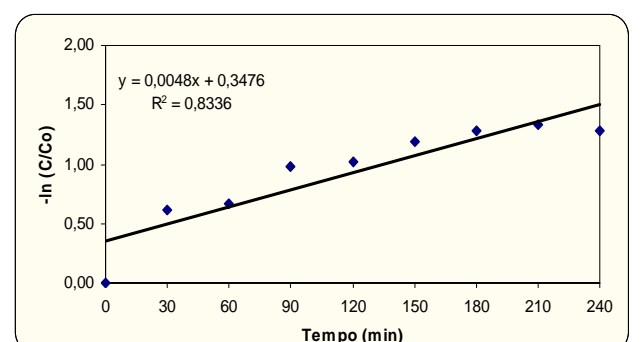


Figura 23-A-Experimento 5

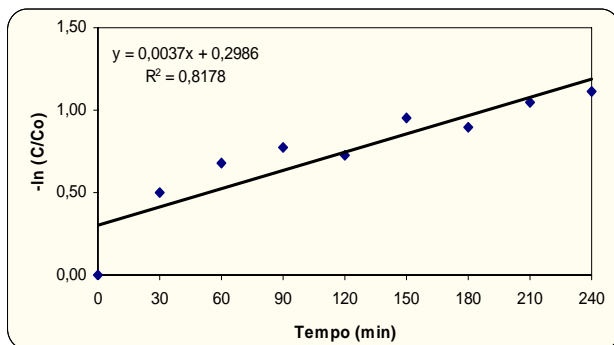
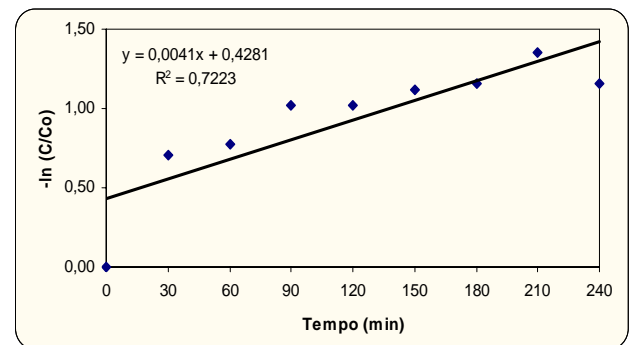


Figura 24-A-Experimento 6



Figuras das distribuição gráficas dos dados de remoção de Cr(VI) e constantes cinéticas dos experimentos da terceira etapa.

Figura 25-A-Experimento A

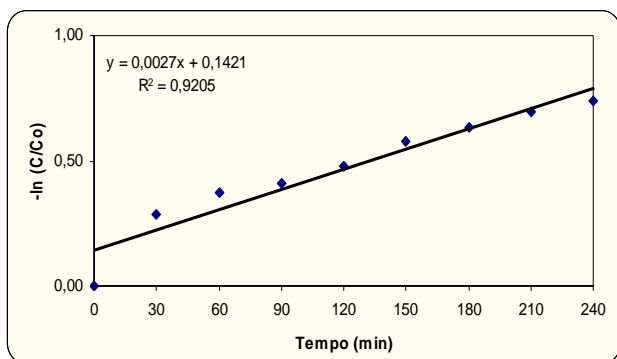


Figura 26-A-Experimento B

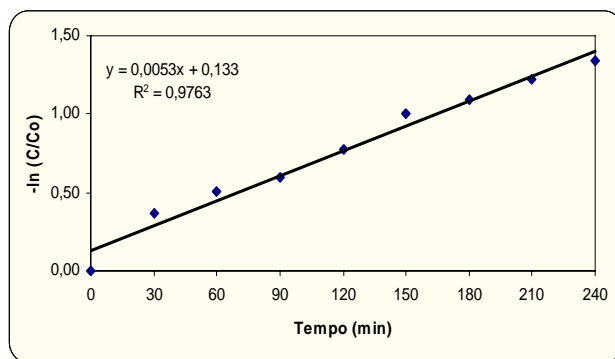


Figura 27-A-Experimento C

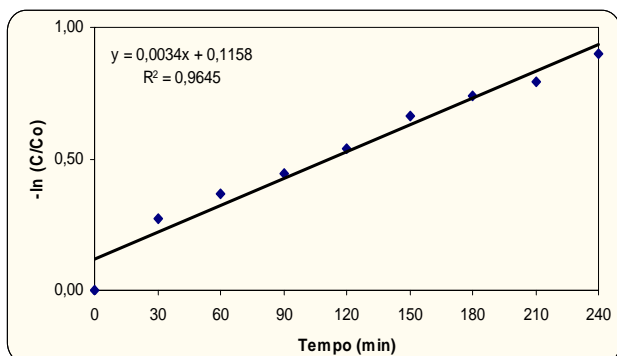


Figura 28-A-Experimento D

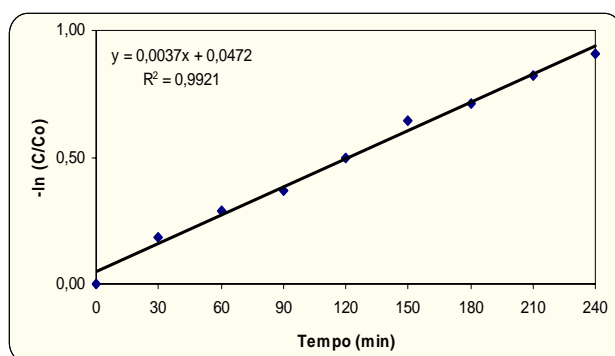


Figura 29-A-Experimento E

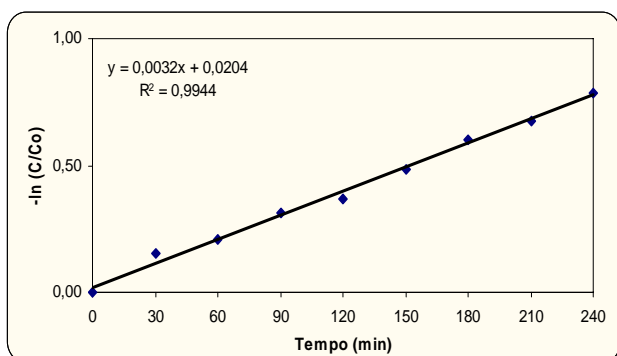
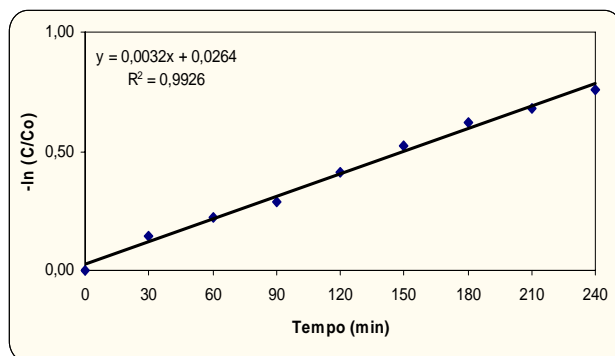


Figura 30-A-Experimento F



Figuras das distribuição gráficas dos dados de remoção de DQO e constantes cinéticas dos experimentos da segunda etapa.

Figura 31-A-Experimento A

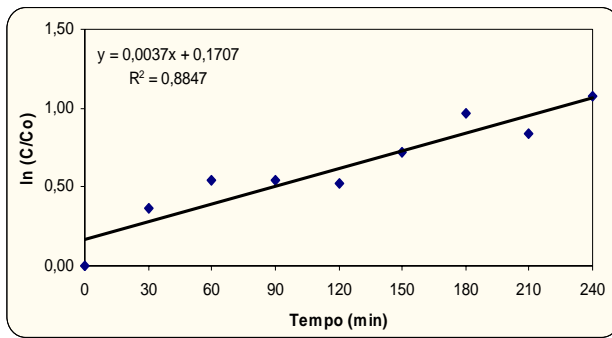


Figura 32-A-Experimento B

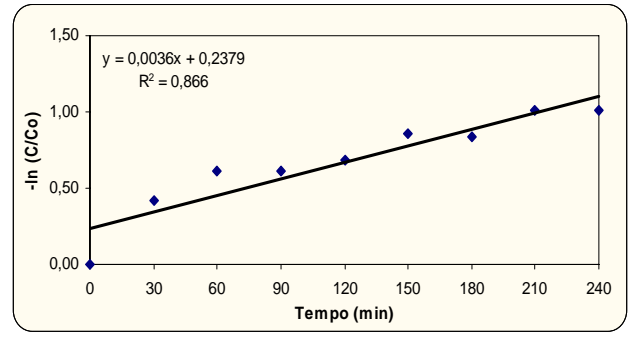


Figura 33-A-Experimento C

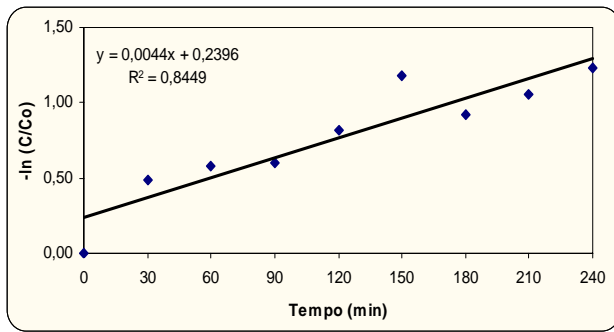


Figura 34-A-Experimento D

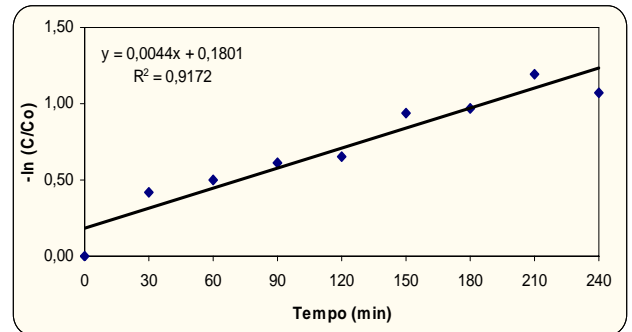


Figura 35-A-Experimento E

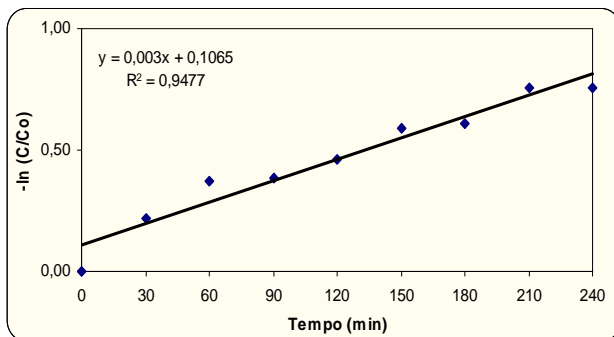
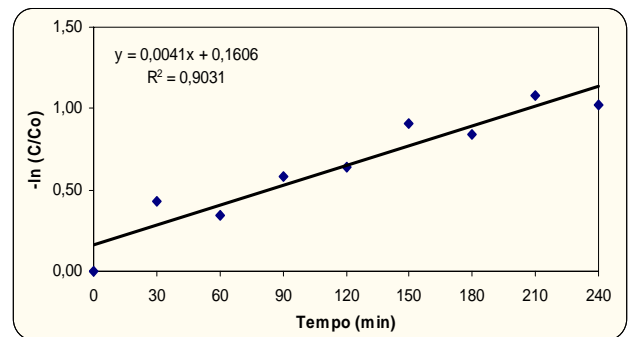


Figura 36-A-Experimento F



Para se configurar um reator não-concentrador do tipo Reator de Leito Fixo de Filme Fino, utilizando-se uma placa plana com TiO_2 imobilizado, deve-se primeiramente realizar testes com a aparelhagem que regulará a vazão. Inicialmente deve-se promover a fixação do TiO_2 à superfície do fotocatalisador, de acordo com metodologia proposta por Nogueira (1995), que consiste na aplicação de solução aquosa de TiO_2 a 1% e com pH 3, com posterior secagem em estufa a 100 °C, se for utilizado vidro jateado deve-se lavá-lo com detergente e ácido nítrico diluído (10%) antes da imobilização no fotorreator. Deve-se usar a menor vazão que forme uma lâmina de líquido uniforme que aproveite toda a área coberta com o fotocatalisador. É importante que se realize uma série de experimentos para a obtenção de dados de remoção relativa das substâncias a serem tratadas, pois são nesses que se aplica a função $-\ln(C_f / C_o)$ e constrói-se um gráfico em função do tempo. Este gráfico mostrará a linha de tendência e a equação da reta, cujo coeficiente angular será a constante cinética (k_o), assim obtêm-se um k_o para cada ensaio realizado. É importante que se tenha dados da incidência da radiação UV no período de ensaio.

Feitos os ensaios, segue-se os seguintes passos: a) Determinação de K; b) Determinação do tempo de irradiação; c) Determinação do volume calculado do reator; d) Determinação da TDH e da vazão; e) Determinação do volume do reator real; f) Determinação da espessura da lâmina aquosa na superfície do fotorreator; g) Determinação da área superficial necessária para uma passagem e h) Determina-se a quantidade de recirculações necessárias para obter-se o efluente tratado. O exemplo a seguir demonstra com mais clareza a configuração do reator.

Exemplo: Como os resultados deste trabalho mostraram que as configurações adotadas melhor se aplicam na remoção de Cr(VI), esta será a substância utilizada no exemplo. Tendo por base dado fornecido por Verma et al. (2001), que encontrou uma concentração máxima de 3mg de Cr(VI) L⁻¹

¹. Este valor será utilizado como concentração inicial, o valor final a ser atingido será o determinado pelos órgão normativo de cada localidade, no caso do Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (resolução nº 357 de março de 2005), estabelece que o lançamento máximo permitido de Cr total é de 0,05 mg L⁻¹. Assim, a concentração final do efluente deverá ter no máximo 0,05 mg de Cr(VI) L⁻¹. Para a configuração do reator, os seguintes valores serão considerados:

Volume a ser tratado (V) = 1000 L; C_o = 3 mg de Cr(VI) L⁻¹; C_f = 0,05 mg de Cr(VI) L⁻¹; Vazão (Q) = 26,36 L h⁻¹; A_s = 0,35 m²; I = 0,20505 W m⁻²; I_o = 0,1546 W m⁻²; k_o = 0,0038 min⁻¹; tempo de recirculação = 4 h; θ = 8,13 s

Com esses dados estabelecidos segue-se os seguintes passos:

- Com a equação (36) calcula-se o valor de K que será 0,005 min⁻¹
- Com a equação (38) obtêm-se o tempo de irradiação (t_{irrad}) que será de 818,8 min ou 13,64 h
- Com a equação (40) determina-se o volume do reator nos ensaios que será 0,06 L
- Com a equação (41) determina-se a espessura da lâmina (δ) dos ensaios que será 0,000171 m;
- Com a equação (39) determina-se o volume do reator necessário para obtenção da C_o, no exemplo será 3411,7 L
- Adotando-se a espessura da lâmina como uma constante, aplica-se agora a equação (41) e obtêm-se a área superficial necessária para o tratamento com apenas uma passagem, o valor será de aproximadamente 19951,47 m²
- Com a divisão da área necessária pela área disponível obtêm-se o número de recirculações, que será de 57004.