

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

O uso de fotoeletrooxidação no tratamento de efluente de curtume

José Luís Neves Xavier

Engenheiro Químico

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

**Porto Alegre
2006**

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

O uso de fotoeletrooxidação no tratamento de efluente de curtume

José Luís Neves Xavier

Engenheiro Químico

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

**Porto Alegre
2006**

Essa Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr.^a Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr.^a. Simone Stülp – UNIVATES

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - FEEVALE

Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi – DEMAT/UFRGS

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Coordenador do PPGEM

Agradecimentos

Agradeço a Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes pela oportunidade de realização desse trabalho e por acreditar na minha capacidade para fazê-lo.

A Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira, aos funcionários e aos colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR pelos inúmeros momentos em que me ajudaram.

À central analítica da FEEVALE pelas análises realizadas e ao Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues.

Ao SENAI Centro Tecnológico do Couro e a Química Kátia Fernanda Streit pelo valioso conhecimento transmitido na área de processamento de peles e pelo fornecimento de efluente.

Ao Curtume Fridolino Ritter pelo fornecimento de efluente.

À empresa De Nora do Brasil pelo fornecimento dos eletrodos.

A minha família pelo incentivo, carinho e apoio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. A TRANSFORMAÇÃO DE PELE EM COURO	5
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	6
3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POAS	8
3.4. FOTOELETROOXIDAÇÃO	9
3.4.1. Mecanismo de reação	11
3.4.2. Fonte de radiação de ultravioleta (UV)	13
3.4.3. Eletrodos de óxido de titânio	15
3.4.4. Aplicações da FEO	16
3.5. ELETRODIÁLISE	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1. ESCOLHA DA CONFIGURAÇÃO DO REATOR DE FEO	21
4.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FEO	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1. ESCOLHA DA CONFIGURAÇÃO DO REATOR DE FEO	33
5.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FEO	40
6. CONCLUSÕES.....	49
7. TRABALHOS FUTUROS	50
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Representação esquemática dos mecanismos de oxidação, (A) formação dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) na superfície do eletrodo; (B) oxidação dos compostos orgânicos.	12
Figura 2:	Esquema de uma célula de Eletrodialise	19
Figura 3:	Fluxograma do processo de tratamento proposto.	21
Figura 4:	Fluxograma das etapas de escolha da configuração do reator.	22
Figura 5:	Célula de eletrólise para a recuperação de metais da marca RETEC [®] adaptada para uso em FEO, com a lâmpada de UV colocada sobre a célula eletroquímica.....	24
Figura 6:	Lâmpada de vapor de mercúrio (sem o bulbo de vidro), ânodo de Ti/TiO_2 e cátodo poroso revestido de níquel, utilizados na célula RETEC [®]	24
Figura 7:	Segunda configuração testada de reator para uso em FEO, com duas lâmpadas imersas na solução, ânodo de Ti/TiO_2 e cátodo poroso revestido de níquel.	25
Figura 8:	Lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de quartzo, usados na segunda configuração testada.....	25
Figura 9:	Par de eletrodos, cátodo externo e ânodo interno. Ânodos revestidos com uma mistura de óxidos de titânio e rutênio, na proporção $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, da marca De Nora do Brasil [®] , e cátodos revestidos de TiO_2	26
Figura 10:	Terceira configuração de foto-reator testada, com os eletrodos dispostos ao redor da lâmpada.	26
Figura 11:	Reatores fotoeletroquímicos: (1) reservatório de PVC; (2) cátodos de titânio revestidos com óxido de titânio; (3) ânodos de titânio revestidos com $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$; (4) tubos de quartzo; (5) lâmpadas de vapor de mercúrio.....	27
Figura 12:	Fluxograma das etapas de otimização do processo de FEO.	29
Figura 13:	Foto-reator utilizado nos ensaios de otimização do processo de FEO. Onde: (1) reservatório de vidro; (2) cátodo de titânio revestido de óxido de titânio; (3) ânodo de titânio revestido com $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$; (4) tubo de quartzo; (5) lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W.	30
Figura 14:	Equipamento utilizado na terceira configuração de foto-reator testada.....	35
Figura 15:	Curvas de polarização: (A) curva com janela de potencial de -2 a 2 V, (B) curva com janela de potencial de -1 a 2 V. Eletrodo de trabalho: titânio revestido com $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, com área de $1,5\text{cm}^2$. Contra-eletrodo: platina. Eletrodo de referência: calomelano saturado. Velocidade de varredura: $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	38

Figura 16: Clareamento do efluente após processo de FEO.....	40
Figura 17: Foto-reator utilizado nos ensaios de otimização do processo de FEO.	43
Figura 18: Nova configuração do foto-reator, com mudança na disposição dos eletrodos. Onde: (1) reservatório de vidro; (2) ânodo de titânio revestido de $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$; (3) cátodo de titânio revestido de TiO_2 ; (4) tubo de quartzo; (5) lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W.	43
Figura 19: Clareamento do efluente tratado por FEO durante 1 hora.....	46
Figura 20: Espectro de Difração de Raios-X do precipitado.	47
Figura 21: Espectro de infravermelho do precipitado.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Frações de contaminantes de água residuária de curtume para processo convencional de produção.	7
Tabela 2:	Potencial eletroquímico dos agentes oxidantes mais utilizados	8
Tabela 3:	Metodologia de caracterização do efluente.	23
Tabela 4:	Metodologia dos testes de controle de qualidade do couro.	28
Tabela 5:	Comparativo entre água captada, efluente e legislação.	33
Tabela 6:	Resultados obtidos na primeira configuração testada.	34
Tabela 7:	Resultados do experimento utilizando duas lâmpadas imersas na solução (segunda configuração testada).	35
Tabela 8:	Resultados obtidos para a terceira configuração de foto-reator testada.	36
Tabela 9:	Resultados obtidos no experimento com dois reatores em série.	36
Tabela 10:	Ensaio físico-mecânicos.	39
Tabela 11:	Ensaio físico-químicos.	39
Tabela 12:	Caracterização do efluente utilizado nos ensaios de otimização do processo de FEO.	41
Tabela 13:	Resultados obtidos com aplicação de diferentes densidades de corrente.	41
Tabela 14:	Resultado dos ensaios comparativos dos diferentes fenômenos envolvidos no processo.	42
Tabela 15:	Resultados dos experimentos comparativos com a nova configuração.	44
Tabela 16:	Análises de carbono total, inorgânico e orgânico total em ensaios de 1 hora.	45
Tabela 17:	Resultado dos ensaios de 2 horas de FEO.	45
Tabela 18:	Resultado dos ensaios de 3 horas de tratamento por FEO.	45
Tabela 19:	Análise de fotometria de chama do precipitado.	46

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
COT	Carbono Orgânico Total
DSA [®]	Dimensionally Stable Anodes
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxigênio, medida a 5 dias, 20°C.
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ED	Eletrodialise
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FEEVALE	Centro Universitário
FEO	Fotoeletrooxidação
h ⁺	Lacuna positiva
hv	Energia da radiação
IULTCS	International Union of Leather Technologists and Chemists Societies
IUP	International Union of Physical Tests Methods
MO _x	Óxido metálico
MO _{x+1}	Superóxido
NBR	Norma Brasileira
·OH	Radical Hidroxila
POA	Processo Oxidativo Avançado
PVC	Poli(Clóreto de Vinila)
R	Composto Orgânico
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

SST	Sólidos Suspensos Totais
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
λ	Comprimento de onda

Resumo

Técnicas eletroquímicas como a eletrodialise tem sido largamente usadas no tratamento de diversos tipos de efluentes, principalmente nos que contém metais pesados. Esta técnica apresenta, como principal vantagem, a possibilidade do reúso do efluente tratado no processo. Entretanto, altas concentrações de matéria orgânica no efluente interferem no tratamento, prejudicando o uso de membranas. Efluentes com esta característica precisam ser previamente tratados.

Entre os diferentes processos de oxidação da matéria orgânica, o processo de fotoeletrooxidação pode ser utilizado. Neste processo a matéria orgânica é degradada com uso de radiação ultravioleta sobre o ânodo de uma célula eletroquímica.

Este trabalho de pesquisa tem por objetivo desenvolver a metodologia necessária para aplicação, como uma fase de polimento do efluente, da técnica de fotoeletrooxidação (FEO) no tratamento de efluentes do setor couro-calçadista, atualmente tratados por métodos convencionais, permitindo assim a reciclagem e reaproveitamento da água no processo produtivo.

O efluente, após ter sido tratado pelo método convencional, passa primeiramente pelo tratamento por fotoeletrooxidação e após é conduzido para o processo de eletrodialise. A fotoeletrooxidação foi utilizada como pré-tratamento para o processo de eletrodialise para reduzir o DQO do efluente.

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível verificar que o processo é eficiente para efluentes de curtume.

Abstract

Electrochemistry techniques as electrodialysis have been largely used in the treatment of many kinds of effluents, mainly wastewater containing heavy metals. This technique has, as main advantage, the possibility of wastewater treatment with the reuse of water in the process. However, high amount of organic matter interferes in the treatment, damaging the used membranes. Effluents with this characteristic should be previously treated.

Among different processes for organic matter oxidation, the photoelectrooxidation could be mentioned. In this process the organic matter is degraded by ultraviolet radiation on the anode of an electrochemistry cell.

The goal of this research is to develop the use of the photoelectrooxidation technique in the effluent treatment process of the leather industry, what can make possible the water reuse in the process.

The effluent, that had been already treated by a conventional process, was firstly treated by photoelectrooxidation and conducted to the electrodialysis process. Photoelectrooxidation was then used as a pre-treatment to the electrodialysis process in order to reduce COD (chemical oxygen demand) of a tanning effluent.

With the results obtained here it was possible to say that the treatment is efficient to tannery effluents.

1. INTRODUÇÃO

Os tratamentos de efluentes aquosos industriais, baseados em processos biológicos de degradação, são os mais utilizados para a oxidação de poluentes orgânicos. Isso se deve a características como baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes. Entretanto, a capacidade de certos microrganismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada. Além disso, variações de pH, ou da concentração de poluentes, podem inibir ou paralisar o metabolismo. Pequenas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio também podem prejudicar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido.

Paralelamente, a coloração de efluentes aquosos é outra forte limitação para os tratamentos biológicos, sendo também altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios e em lagoas, provocando alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga. Os tratamentos biológicos convencionais são pouco eficientes na remoção de cor e, em muitos casos, o efluente tratado pode apresentar uma coloração mais acentuada.

Neste sentido, a tecnologia eletroquímica pode ser uma forma eficiente e versátil de controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde o único reagente envolvido é o elétron.

Órgãos governamentais de controle ambiental têm exigido efluentes dentro de padrões de lançamento, o que significa que sistemas de tratamento têm de ser ajustados para esse controle. Nos últimos anos, com a consolidação de uma legislação de regulamentação e controle, os curtumes passaram a tratar a água utilizada no processo produtivo. Este tratamento consiste, basicamente, de duas etapas: tratamento primário ou físico-químico e tratamento secundário ou biológico. No tratamento primário ocorre uma grande redução na toxicidade do efluente permitindo que o tratamento secundário opere em condições mais favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos depuradores da matéria orgânica restante.

O tratamento convencional utilizado pela grande maioria dos curtumes brasileiros, mesmo aqueles que atendem aos padrões de lançamento de efluentes,

não é suficiente para restabelecer as características iniciais da água utilizada na produção, e não viabiliza, assim, seu reuso. Neste sentido é de grande importância o desenvolvimento de novas alternativas de tratamento de efluentes que possibilitem a reciclagem da água e também de insumos utilizados no processo produtivo. Desta forma, a instalação de processos que reduzam e reutilizem em circuito fechado os resíduos gerados é interesse de todos.

Este trabalho de pesquisa tem por objetivo desenvolver a metodologia necessária para aplicação, como uma fase de polimento do efluente, da técnica de fotoeletrooxidação (FEO) associada a eletrodialise (ED) no tratamento de efluentes do setor couro-calçadista, atualmente tratados por métodos convencionais, permitindo assim a reciclagem e reaproveitamento da água no processo produtivo.

Os processos eletroquímicos surgem como métodos alternativos ao tratamento de efluentes industriais, pois apresentam a vantagem de possibilitar a recuperação/reutilização das substâncias químicas presentes nos efluentes, diminuindo, assim, a quantidade de resíduo industrial gerado. Entre os métodos eletroquímicos aplicados ao tratamento de efluentes, a eletrodialise (ED) se destaca, pois comparada com métodos convencionais de tratamento de efluentes, tem a vantagem de não gerar lodo e possibilitar o reaproveitamento dos compostos. A eletrodialise é uma técnica de separação que emprega membranas íon-seletivas como agente de separação. Nesta técnica, íons são transportados através das membranas íon-seletivas de uma solução para outra, por ação de um campo elétrico. Este transporte origina duas novas soluções, uma mais diluída e outra mais concentrada que a original.

No caso dos efluentes de curtume, a carga orgânica presente causa problemas de entupimento nas membranas. Desta forma, métodos de degradação da matéria orgânica devem ser previamente aplicados.

Para contornar esse problema optou-se pela aplicação de um Processo Oxidativo Avançado (POA), denominado fotoeletrooxidação, o qual é responsável pela prévia degradação da matéria orgânica presente no efluente, que após será tratado por eletrodialise, onde ocorrerá a retirada da carga inorgânica presente no efluente.

Esse processo eletroquímico de oxidação anódica envolve a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie intermediária da reação de evolução de oxigênio, que adsorve fisicamente na superfície do eletrodo e tem alto potencial de oxidação. O uso dos eletrodos, cujo ânodo é revestido de óxidos de semicondutores, na oxidação eletroquímica de orgânicos, permite ainda que a eletrólise possa ser assistida pela fotocatalise heterogênea quando a superfície do eletrodo apresenta fotoatividade. O processo eletroquímico fotoassistido, também chamado de fotoeletrooxidação, consiste na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico onde o ânodo, revestido com óxidos metálicos, permanece sob a incidência da radiação UV.

A indústria curtidora demanda uma alta quantidade de água nas suas diversas etapas de transformação da pele em couro. Tendo em vista que o problema da preservação dos recursos hídricos naturais continua imperando como uma das prioridades a nível mundial, considera-se de fundamental importância esta pesquisa.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho de pesquisa tem por objetivo desenvolver a metodologia necessária para aplicação, como uma fase de polimento do efluente, da técnica de fotoeletrooxidação (FEO) no tratamento de efluentes do setor couro-calçadista, atualmente tratados por métodos convencionais, permitindo assim a redução da carga orgânica presente no mesmo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que seja atingido o objetivo principal, pretende-se aplicar tecnologias limpas para o pós-tratamento desse efluente.

Assim o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar um efluente de curtume após o tratamento convencional na estação de tratamento de efluentes da empresa;
- Analisar a degradação da matéria orgânica presente no efluente após o tratamento por FEO;
- Determinar a melhor configuração para o foto-reator utilizado no processo de FEO;
- Otimizar parâmetros do processo de FEO.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A TRANSFORMAÇÃO DE PELE EM COURO

As peles são transformadas em couros através de diversos processos químicos e mecânicos. Propriedades especiais são conferidas ao couro, em função dos mais variados artigos finais, por intermédio de muitos processos diferenciados de tratamento. Para promover as condições ideais para curtimento, às peles são previamente tratadas, e após são adicionados os agentes curtentes modificadores da estrutura dérmica, seguindo-se os processos de tratamento sob ação de agentes recurtentes, engraxantes, corantes, etc [1].

A produção de todos os tipos de couros compreende, geralmente, três grandes etapas:

- ⇒ Operações de ribeira, que compreende as operações de remolho, pré-descarne, depilação/caleiro, descarne, divisão, desencalagem, purga, píquel e curtimento.
- ⇒ Operação de recurtimento.
- ⇒ Operações de acabamento, que compreende as operações subseqüentes ao curtimento.

Em todos esse processos por via úmida são adicionadas grandes quantidades de produtos químicos, e nas diversas etapas dos processos originam-se banhos residuais contendo diferentes tipos e concentrações de contaminantes químicos e material protéico, gorduras e componentes dissolvidos da própria pele [2].

O Brasil possui o segundo maior rebanho bovino mundial, superado apenas pela Índia e seguido pela China e Estados Unidos, nesta ordem. Existem no território brasileiro aproximadamente 800 empresas ligadas ao processamento de peles e couros. Destas, em torno de 230 unidades estão localizadas no estado do Rio Grande do Sul e processam, anualmente, 34,5 milhões de couros [3]. São utilizados, em média, 0,9 m³ de água por pele processada, podemos concluir que, somente no Rio Grande do Sul e, mencionando apenas a indústria curtidora, são

consumidos, a cada ano, cerca de 31 milhões de m³ de água, ou seja, mais de 31 bilhões de litros.

Tendo em vista o grande volume de água utilizada, e que sua maior parte vai para a estação de tratamento de efluentes, consegue-se ter a dimensão de quão importante é a reciclagem da água neste setor industrial.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A revisão da literatura [4] mostra que a carga inorgânica das águas residuárias de curtumes contém principalmente cromo, sulfeto, amônio e sulfato e a fração orgânica é expressa comumente em termos dos parâmetros DQO e DBO₅.

A composição dos efluentes líquidos de curtumes é basicamente a seguinte:

- Componentes orgânicos
- Proteínas, oriundas do colágeno, dos pelos, e dos acabamentos à base de caseína e albumina;
- Gorduras, advindas do remolho e dos óleos de engraxe;
- Taninos dos tipos: Vegetais: acácia e quebracho e Sintéticos: fenólicos e naftalenosulfônicos;
- Resinas acrílicas, poliuretânicas, uréicas e melamínicas;
- Tensoativos: aniônicos, não-iônicos e catiônicos;
- Solventes: hidrocarbonetos alifáticos, etilglicol, etanol, isopropanol, acetatos de etila e butila, metil-etil-cetona e outros;
- Aminas e aminoálcoois;
- Corantes: ácidos, básicos e complexados com metais;
- Ácidos: oxálico, fórmico, acético, cítrico e láctico;
- Fungicidas e/ou bactericidas: fenóis, fenóis halogenados e derivados tiazólicos;
- Componentes minerais;
- Agente de salga: cloreto de sódio;

- Desencalantes: cloreto e sulfato de amônio;
- Basificantes: formiato de sódio e de cálcio, bicarbonato e carbonato de sódio, óxidos de cálcio e magnésio;
- Alvejantes: clorito, hipoclorito, bissulfito e metabissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio;
- Curtentes e recurtentes: sais de cromo, alumínio e zircônio;
- Ácidos sulfúrico e , menos freqüentemente, fosfórico.

A Tabela 1 apresenta a composição típica de efluentes parciais e total da produção de couro segundo Renner [5].

Tabela 1: Frações de contaminantes de água residuária de curtume para processo convencional de produção.

Parâmetro	Ribeira (kg.t⁻¹)	Curtimento (kg.t⁻¹)	Recurtimento (kg.t⁻¹)	Efluente final Antes do tratamento na ETE (mg.L⁻¹)
DQO	135	5	20	5330
Cloreto	135	30	2	5570
Sulfeto	8	-	-	270
Cromo	-	2	0,5	83
Nitrogênio total	12	0,5	1	450
Nitrogênio amoniacal	3,5	0,2	0,8	150

3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POAs

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. Os processos mais eficazes, denominados de Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm servido de alternativa para a degradação de compostos orgânicos [6]. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos [7]. Na Tabela 2 pode-se verificar o alto potencial de oxidação do radical hidroxila.

Tabela 2: Potencial eletroquímico dos agentes oxidantes mais utilizados [8].

Agente Oxidante	Potencial Eletroquímico (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o Reagente de Fenton, entre outros.

O ozônio, por ser um oxidante enérgico, é muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos, entre eles os organoclorados. Na presença de radiação ultravioleta (UV), o ozônio também pode formar o radical hidroxila [9].

Outra forma de se obter o radical hidroxila é a partir de uma mistura de ozônio e peróxido de hidrogênio, na ausência ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ou presença de radiação ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ou simplesmente utilizando-se um meio fortemente alcalino (O_3/pH elevado) [10].

Utilizando-se peróxido de hidrogênio e radiação UV, também têm sido verificada a geração de radicais hidroxila e a decomposição de vários poluentes orgânicos [11].

Outro método de produção dos radicais hidroxilas é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. Usualmente esta mistura é conhecida por "Reagente de Fenton", por ter sido Fenton quem observou esta reação pela primeira vez.

Uma outra técnica que também vem sendo estudada para a degradação de várias espécies orgânicas poluentes em efluentes é o processo de oxidação por meio de ultra-som, que provoca a clivagem da molécula de água com formação de radicais hidroxila [12].

A tecnologia eletrolítica oferece opções viáveis para solucionar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. É capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Neste processo o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos [13].

Um POA de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes é a fotoeletrooxidação, que ocorre com a combinação dos processos de eletrólise e fotocatálise heterogênea [14].

3.4. FOTOELETRROOXIDAÇÃO

A aplicação de POAs têm um importante papel no tratamento de águas residuais e podem ser adicionados em vários pontos do processo de tratamento dependendo do propósito a serem utilizados: remoção de cor e odor [15], degradação de compostos orgânicos [16], precipitação de metais [17] e destruição de microrganismos [18].

A utilização de POAs no tratamento de efluentes, com presença de contaminantes orgânicos, é freqüentemente mais cara do que o tratamento biológico, mas em certas circunstâncias podem ser utilizados como pré-tratamento de um processo biológico para destruição de contaminantes resistentes a biodegradação, ou após o tratamento biológico para melhoria da qualidade do

efluente final, antes de ser despejado em corpos receptores ou reutilizado no processo produtivo [19].

O processo fotoeletroquímico consiste na combinação de dois POAs: eletrólise e fotocatalise heterogênea, ou seja, a aplicação de uma densidade de corrente ou potencial juntamente com uma fonte de radiação ultravioleta iluminando a superfície semicondutora do ânodo. Neste processo os únicos reagentes envolvidos são o fóton e o elétron. A técnica tem-se revelado bastante eficiente na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais oxidam compostos orgânicos presentes nos efluentes aquosos [20].

Essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação aos tratamentos convencionais:

- não troca o contaminante somente de fase e sim o transforma quimicamente.
- geralmente se consegue a mineralização completa (destruição) do contaminante.
- usualmente não gera lodo que requer um processo de tratamento ou disposição.
- não requer a adição de produtos químicos.
- é muito útil para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico.

Como desvantagens, pode-se citar:

- formação de subprodutos de reação, em alguns casos.
- pode necessitar de grandes tempos de retenção.
- os custos podem ser elevados quando comparados aos processos biológicos, por exemplo.
- necessita de mão de obra treinada para sua operação.

No processo fotoquímico uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), a região entre as duas bandas é denominada "bandgap". Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, criam-se sítios redutores e oxidantes

capazes de catalisar reações químicas. A degradação se dá por meio da oxidação da matéria orgânica que pode ser conduzida até CO_2 e H_2O [21].

O processo eletroquímico baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse [22].

O uso dos eletrodos de óxido, do tipo dimensionalmente estáveis (ADE), na oxidação eletroquímica de orgânicos permite ainda que a eletrólise possa ser assistida pela fotocatalise heterogênea quando a superfície do eletrodo apresenta fotoatividade. O processo eletroquímico foto-assistido, também chamado de fotoeletrooxidação, consiste na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico onde o ânodo, revestido com óxidos metálicos, permanece sob a incidência da radiação UV [14,23]. O processo deve ser conduzido a temperaturas entre 20 e 75°C [24].

Pesquisas recentes têm apontado para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos e seus efeitos sinérgicos [9,7].

3.4.1. Mecanismo de reação

O mecanismo de reação do processo de fotoeletrodegradação ainda é motivo de muitas discussões entre os pesquisadores, existindo algumas divergências. Os principais pontos de discussão com relação ao processo de oxidação são: identificação da espécie iniciadora do processo, a região onde ocorre e as espécies intermediárias formadas [7,22].

A oxidação anódica pode ocorrer por troca direta entre composto orgânico e a superfície do eletrodo ou de forma indireta pela intermediação de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo. Quando a eletrólise é conduzida a potenciais tais que a evolução de oxigênio ocorre de forma simultânea, a oxidação indireta parece ser o principal caminho [22,21]. A hipótese mais aceita atualmente para o mecanismo de fotoeletrooxidação está representada de forma esquemática na Figura 1 [25,26].

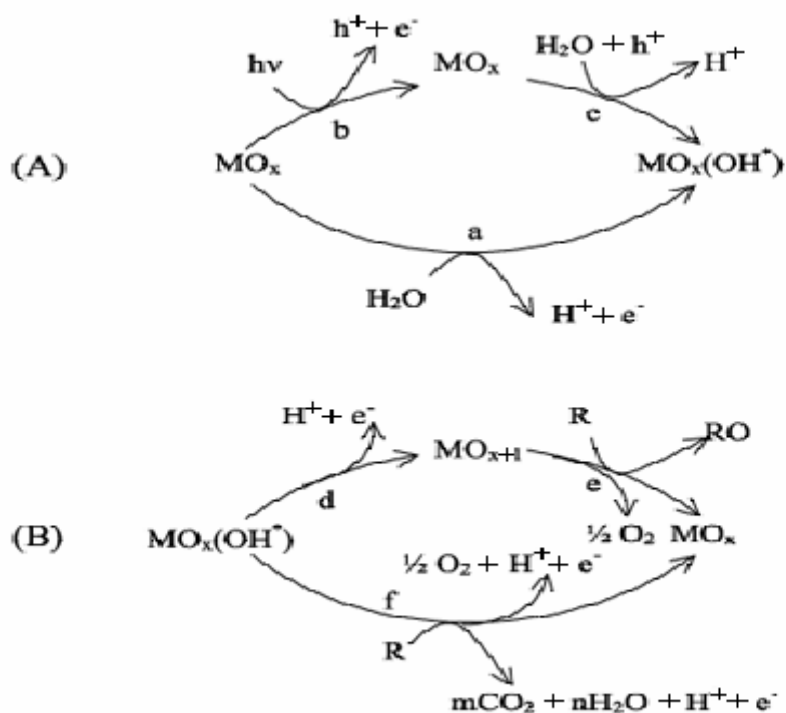


Figura 1: Representação esquemática dos mecanismos de oxidação, (A) formação dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) na superfície do eletrodo; (B) oxidação dos compostos orgânicos [25].

Na eletrólise, a descarga das moléculas de água na superfície do ânodo forma radicais hidroxila fisicamente adsorvidos, de acordo com a reação (a):



De forma paralela, a incidência de radiação, com energia $h\nu$, sobre o óxido promove elétrons para a banda de condução, ocorrendo a formação do par elétron/lacuna, conforme reação (b):



A formação da lacuna positiva (h^+) possibilita a descarga anódica da água, de acordo com o processo (c):



Após a formação do radical hidroxila duas linhas são possíveis para a oxidação: direta ou gradativa [25].

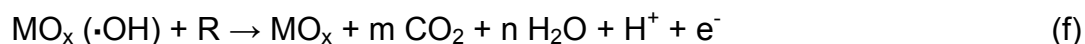
Na oxidação gradativa ocorre a promoção dos óxidos a óxidos superiores, reação (d):



Esses óxidos superiores oxidam os compostos orgânicos, conforme reação (e):



Na oxidação direta os radicais hidroxila podem oxidar diretamente os compostos orgânicos, de acordo com a reação (f):



A evolução de oxigênio concorre com os processos (e) e (f) [22,25].

3.4.2. Fonte de radiação de ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta cobre a região do espectro eletromagnético entre 400 e 100 nm, sendo classificada em:

- UV-A (400-315 nm);

- UV-B (315-280 nm);
- UV-C (280-100 nm).

Refere-se à primeira faixa como ultravioleta próximo e à última, como ultravioleta extremo ou de vácuo [27].

Na prática, o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais, isto se deve ao fato delas, terem relativamente, custo baixo e facilidade de funcionamento, além disso, possuem dois outros pontos favoráveis: boa eficiência energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e espectral (proporção de radiação emitida no UV). O espectro de emissão depende fortemente da pressão dos gases no interior do bulbo havendo, por este motivo, a distinção entre lâmpadas de baixa, média e alta pressão [27,28].

As lâmpadas de baixa pressão são essencialmente monocromáticas com $\lambda = 253$ nm, sua eficiência de conversão da potência em radiação UV é melhor do que as lâmpadas de média e alta pressão que, apesar de apresentarem potência nominal aproximadamente uma ordem de grandeza maior, convertem em luz UV somente cerca de 30% da potência elétrica consumida. No entanto, para compensar a baixa intensidade luminosa das lâmpadas de baixa pressão, torna-se conveniente a construção de bulbos compridos, às vezes enrolados em forma de espiral, de maneira a se obter um maior fluxo luminoso total [27,29].

Já as fontes de média e alta pressão apresentam um espectro de emissão caracterizado por linhas mais alargadas e um fundo contínuo que cobre toda a região UV, inclusive a faixa do ultravioleta próximo (UV-A) e têm incursão na região visível, emitindo também uma grande quantidade de calor [27].

Cabe registrar a possibilidade de se utilizar, como fontes de UV, lâmpadas de mercúrio (e respectivo reator) do tipo usado em larga escala para iluminação pública, facilmente disponíveis no comércio, a custo relativamente baixo. Para tanto, é suficiente remover o bulbo externo de vidro, cujas paredes internas são cobertas por material fluorescente, expondo o núcleo interno da lâmpada, constituído precisamente por uma lâmpada de mercúrio de média/alta pressão num invólucro de quartzo. Para possibilitar que a mesma seja imersa na solução e não bloquear a

passagem da radiação UV coloca-se no lugar do bulbo de vidro um de quartzo. Como todas as lâmpadas de mercúrio, estas também devem ser operadas com o suporte de um reator externo [27,29].

3.4.3. Eletrodos de óxido de titânio

Atualmente o dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em processos de fotodegradação de compostos orgânicos, principalmente devido a várias características favoráveis,[22, 30, 31] dentre os quais se destacam:

- possibilidade de fotoativação;
- insolubilidade em água;
- estabilidade química numa ampla faixa de pH;
- possibilidade de imobilização em sólidos;
- baixo custo;
- ausência de toxicidade.

Entretanto, muitos outros semicondutores como CdS, ZnO, WO₃, ZnS e Fe₂O₃ podem ser utilizados em processos fotocatalíticos [22,23, 32].

Os eletrodos mais utilizados são de titânio metálico, revestidos com óxidos de metais nobres. Eles são conhecidos mundialmente como Ânodos Dimensionalmente Estáveis – ADE (DSA[®]-Dimensionally Stable Anodes). Antes de sua utilização, o principal eletrodo aplicado na indústria era de grafite maciço,mas estes eletrodos sofriam desgastes intensos ao serem usados como ânodo, além de necessitarem de grandes distâncias entre o ânodo/cátodo. Essa distância era necessária para permitir a saída dos gases e não haver o bloqueio na superfície de reação. Com o emprego de eletrodos ADE foi possível diminuir a queda ôhmica e reduzir os gastos com energia elétrica. São muito utilizados em indústrias de produção de cloro e soda [25,30,32].

O TiO₂ existe em três formas alotrópicas: anátase, rutilo e brookite, sendo a primeira a mais fotoativa e, portanto, a mais empregada nesse tipo de processo. Como a eficiência do processo está fortemente ligada ao passo de formação e recombinação do par elétron/lacuna, a introdução de mistura de óxidos de metais

nobres no revestimento do ânodo é uma maneira de inibir o passo de recombinação. Um metal muito utilizado para essa finalidade é o rutênio [22,23,25,32].

Como exemplo de aplicação inovadora pode-se citar o Japão, que tem pesquisado e utilizado o dióxido de titânio na presença de luz ultravioleta [33], para vários fins:

- Como bactericida em banheiros, ou seja, impregna-se sobre os azulejos e sob irradiação UV os mesmos mantêm-se limpos e isentos de microrganismos.
- Em placas de sinalização de estradas, que também são impregnadas com dióxido de titânio e sob irradiação UV natural, do sol, comportam-se como um sistema auto-limpante.
- Nas paredes de túneis de auto estradas que são impregnadas com esse semicondutor e que quando iluminados com luz ultravioleta atuam na degradação dos compostos tóxicos liberados pelos motores dos carros.

3.4.4. Aplicações da FEO

Na literatura o processo de FEO está sendo exaustivamente estudado para a degradação de fenóis, compostos aromáticos refratários, organoclorados, corantes da indústria têxtil, lignina e chorume [11,34,35,36,37,38].

Tauchert e Zamora [20] pesquisaram a aplicação do processo de FEO para a degradação de chorume, utilizando um foto-reator de 700 ml com eletrodos colocados de forma concêntrica em torno da lâmpada, sendo que o chorume passava por uma prévia precipitação das substâncias húmicas em meio ácido. Nos experimentos foram utilizados: uma chapa de Ti revestida $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ como ânodo, uma tela de titânio como cátodo, lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, densidade de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para um tempo de reação de 5 horas, os autores obtiveram uma redução de DQO de 20%.

Moraes e Bertazzoli [36] também estudaram a aplicação da FEO para o chorume, utilizando um foto-reator com disposição concêntrica dos eletrodos, onde o ânodo usado era uma tela de Ti revestida de $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, o cátodo era de titânio e a densidade de corrente aplicada foi de $116 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtendo para um tempo de ensaio de 3 horas uma redução de 73% do DQO. Pelos experimentos dos autores

citados [34] observa-se que um aumento de 10 vezes na densidade de corrente causou um importante aumento na redução de DQO.

A aplicação do processo de FEO para a degradação da lignina foi estudada por Pelegrini e outros [34] utilizando uma solução sintética de lignina. Foi utilizado um béquer de quartzo, onde os eletrodos foram dispostos paralelamente e as lâmpadas posicionadas na parte externa do reator. Os ânodos utilizados eram chapa de Ti revestida $70\text{TiO}_2/10\text{RuO}_2/20\text{SnO}_2$, os cátodos eram de titânio, corrente de 95 mA e foram utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de 250 W. Para um tempo de reação de 6 horas foi obtida uma redução do COT de 51% e de fenol de 83%.

Para o tratamento de efluente da indústria de papel e celulose, Freire e outros [39] utilizaram foto-reator de configuração concêntrica com ânodo de tela de Ti revestida $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, cátodo de titânio e lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Aplicando uma densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e tempo de reação de uma hora e meia alcançaram uma redução do COT de 40%.

Pelegrini e outros [35] investigaram a aplicação da FEO para a degradação de corantes. Foi utilizado um foto-reator com configuração concêntrica, ânodo de tela de Ti revestida $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, cátodo de titânio e lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W como fonte de radiação UV. Aplicando uma corrente de $23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e tempo de reação de 2 horas para uma solução sintética do corante Blue-19, foi obtida uma redução do COT de 50% e da concentração do corante em solução de 100%.

Estes trabalhos foram aplicados para pequenos volumes de solução e, em sua maioria, utilizando soluções sintéticas.

3.5. ELETRODIÁLISE

A eletrodiálise combina membranas íon-seletivas e eletrólise, com a grande vantagem de não haver a precipitação de íons na forma de hidróxidos metálicos, não gerando custos com transporte e deposição controlada de resíduos [40,41].

Neste processo, as membranas íon-seletivas são usadas para separar componentes eletricamente carregados de moléculas não carregadas [42-47]. O

desenvolvimento de novas membranas íon-seletivas [48,49] e as modificações na seletividade das membranas comerciais impulsionaram a aplicação da eletrodialise [50-52] em processos como:

- Redução da concentração de um eletrólito, como por exemplo, na dessalinização de água salobra para produzir água potável [53- 56].
- Separação de íons de mesma carga ou com cargas diferentes [57, 58].
- Troca iônica, de grande utilidade na purificação de ácidos orgânicos e inorgânicos, aminoácidos, assim como na obtenção de sais difíceis de sintetizar, a partir de outros facilmente adquiridos comercialmente [59].

O princípio do processo está apresentado na Figura 2, a qual mostra um diagrama esquemático de uma célula de eletrodialise consistindo de uma série de membranas íon-seletivas (catiônicas e aniônicas) dispostas alternadamente em um sistema tipo filtro-prensa. A distância entre as membranas deve ser a menor possível, variando normalmente entre 0,5 e 2 mm, porque as soluções apresentam uma resistência elétrica alta; espaçadores são colocados entre as membranas para dar suporte e para controlar a distribuição do fluxo. Os espaçadores devem promover fluxo turbulento das soluções na superfície das membranas e causar a mínima perda de pressão.

Este tipo de montagem proporciona a formação de compartimentos pelos quais circula a solução a ser tratada. Os eletrodos ficam posicionados nas extremidades da célula e ficam em contato apenas com uma solução de enxágüe, não tendo contato com a solução a ser tratada. A este sistema denominamos stack. Um stack típico de eletrodialise compõe-se de 200 a 500 membranas catiônicas e aniônicas. A maioria dos espaçadores usados nos stacks das plantas de eletrodialise pertence a um destes tipos: de caminho tortuoso ou de fluxo laminar. Estas designações referem-se ao tipo de "caminho" que a solução faz nos compartimentos do stack. A velocidade de fluxo no espaçador tipo laminar é de 3 a 10cm.s⁻¹, enquanto no de caminho tortuoso é de 15 a 50cm.s⁻¹. Devido a maior velocidade de fluxo no espaçador tipo tortuoso, a possibilidade de reduzir a deposição de sólidos suspensos e materiais biológicos é maior.

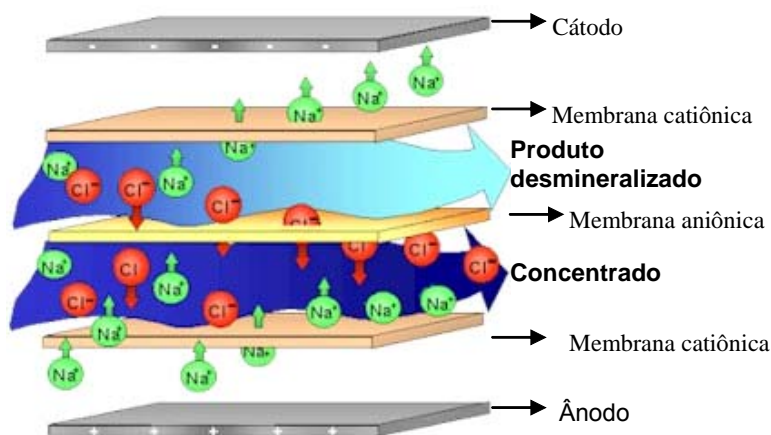


Figura 2: Esquema de uma célula de Eletrodialise [60].

Quando um campo elétrico é aplicado sobre os eletrodos, os cátions migram na direção do cátodo (negativo), passando através da membrana catiônica C, ficando retidos no compartimento seguinte, pois a membrana aniônica não permite a passagem de cátions [61].

De mesmo modo, os ânions migram na direção do ânodo (positivo), passando pela membrana aniônica, ficando retidos no compartimento seguinte, pois, a membrana catiônica não permite a passagem de ânions. Este fenômeno origina a formação de um compartimento mais concentrado e outro mais diluído em espécie iônica [62].

O arranjo alternado das membranas descrito acima é o mais comum, mas para certos tipos de separações a unidade de eletrodialise pode ser equipada exclusivamente com membranas catiônicas ou aniônicas.

Em uma solução contendo íons metálicos a migração dos mesmos, quando ocorre a aplicação de um campo elétrico, está baseada nas linhas de campo, sem que se verifique a preferência por determinado íon. Na realidade todos os íons presentes na solução migram ao mesmo tempo ocorrendo uma competição entre íons metálicos e, sendo assim, cada espécie iônica torna-se responsável por parte da corrente total conduzida. Os íons não são removidos de forma uniforme do interior da solução, a remoção ocorre devido às diferentes mobilidades iônicas e às diferentes cargas, havendo uma relação entre mobilidade relacionada com o raio atômico e a carga. Por exemplo, dois íons de mesma carga se diferenciarão pelo raio atômico, isto é, quanto menor o raio atômico maior a mobilidade e dessa forma

maior será a migração. Do mesmo modo, dois íons de raio atômico muito próximos terão seu diferencial nas cargas, ou seja, quanto maior a carga maior será a ação do campo elétrico, e conseqüentemente a migração será superior.

Os íons H^+ apresentam a maior mobilidade dos íons em meio aquoso devido ao fato de possuírem um menor raio atômico, permitindo dessa forma uma migração mais rápida em comparação com os demais íons. Esse mecanismo diferenciado na migração dos prótons provoca o transporte por parte dos mesmos de parte da corrente aplicada. Estes prótons, por apresentarem uma maior mobilidade e um pequeno raio atômico, atravessam com maior facilidade as membranas catiônicas, provocando alterações no pH da solução a ser tratada, diminuindo a condutividade do meio e por conseqüência aumentando a resistividade da solução.

Utilizando a eletrodialise no tratamento de efluentes que contenham microrganismos ou elevada concentração de matéria orgânica pode ocorrer a formação de “fouling” e “biofouling”, os quais são limitantes do uso dessa técnica [63].

O “fouling” corresponde a um depósito de matéria orgânica sobre as membranas íon-seletivas. Por serem as moléculas de matéria orgânica macromoléculas, estas não conseguem penetrar na membrana, diminuindo ou impedindo o fluxo de matéria pela mesma devido à obstrução dos poros. O “biofouling” é a retenção de microrganismos nas membranas. Além do acúmulo dos microrganismos, a sua reprodução é favorecida pela retenção de nutrientes nas membranas. Esses dois fatores propiciam a formação de biofilme na membrana, o qual diminui a eficiência do processo de ED [63,64].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A proposta final de utilização de tecnologias limpas em curtumes é o uso das técnicas de fotoeletrooxidação e de eletrodialise para o polimento final de efluentes, visando o reuso da água no processo. Na Figura 3 está representado de forma esquemática a proposta de tratamento e reuso do efluente. Neste trabalho foi estudado o processo de fotoeletrooxidação.

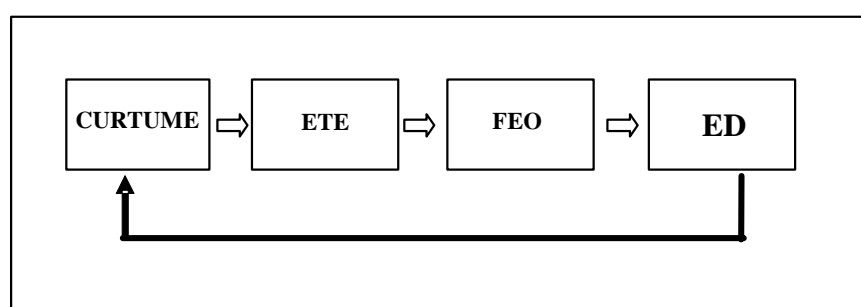


Figura 3: Fluxograma do processo de tratamento proposto.

4.1. ESCOLHA DA CONFIGURAÇÃO DO REATOR DE FEO

Para se comprovar a viabilidade do processo no tratamento de efluente de curtume foram testados diferentes tipos de materiais e configurações do foto-reator. O parâmetro utilizado para verificar a eficiência do processo foi a medida da demanda química de oxigênio – DQO. As análises foram feitas pelo método titulométrico [65]. A Figura 4 apresenta um fluxograma dessa etapa de trabalho.

O efluente utilizado foi fornecido pelo Curtume Fridolino Ritter, localizado em Picada Café, e era recolhido após ter passado pela estação de tratamento de efluente (ETE) da empresa, tratamento esse que consiste em processo físico-químico e biológico. Foram coletados, sempre que necessário, um volume de 100 litros de efluente, sempre que foi necessário.

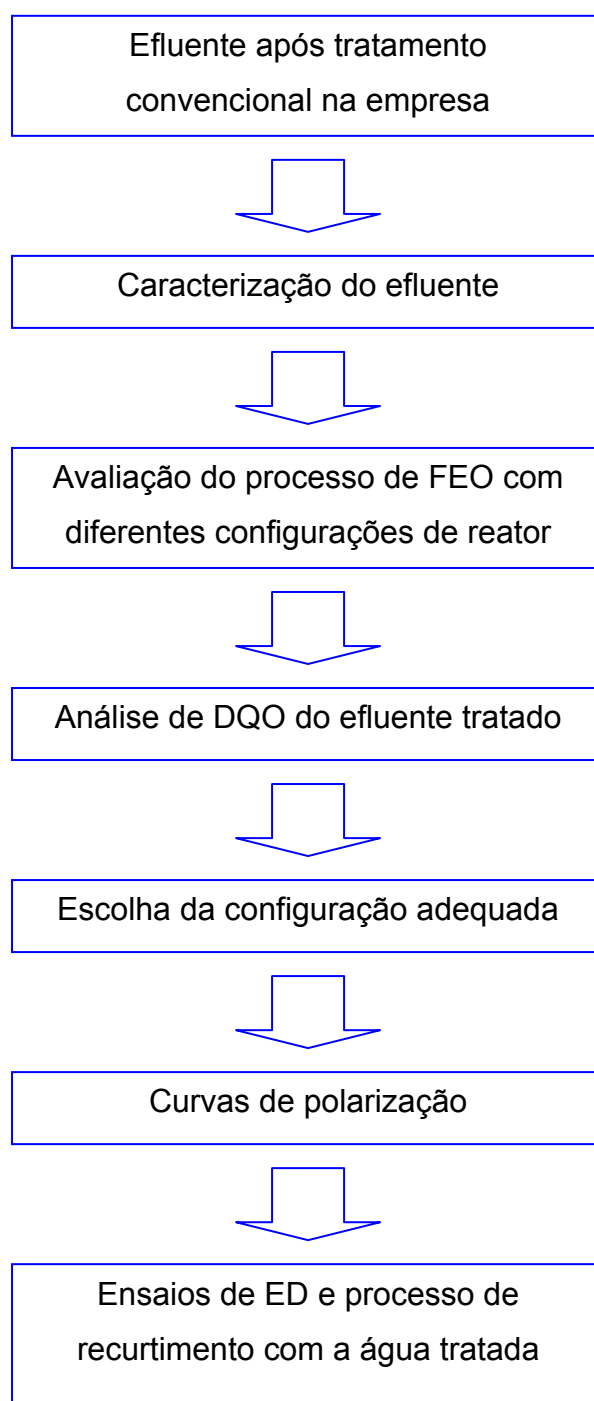


Figura 4: Fluxograma das etapas de escolha da configuração do reator.

Como o curtume pretendia efetuar em seu laboratório ensaios com a água resultante do tratamento FEO + ED, o volume mínimo que ele necessitava era de 100 litros de água.

O efluente foi caracterizado pela central analítica da FEEVALE conforme a metodologia apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Metodologia de caracterização do efluente.

Parâmetro	Metodologia
DQO	Titulometria
DBO ₅	Manometria
pH	Potenciometria
Sólidos Totais	Gravimetria
Nitrogênio Total	Titulometria
Nitrogênio Amoniacal	Titulometria
Cloretos	Titulometria
Fósforo	Espectroscopia UV/VIS
Cromo total	Absorção Atômica
Cálcio total	Absorção Atômica
Magnésio total	Absorção Atômica
Sódio total	Fotometria de Chama

O primeiro ensaio de FEO consistiu em utilizar uma célula eletroquímica de laboratório já existente no LACOR, Electrolytic Heavy Metal Recovery System - marca RETEC[®], com 32 cm de comprimento, 16,4 cm de largura e 24 cm de altura, adaptando sobre ela uma lâmpada de vapor de mercúrio sem a cápsula de vidro, conforme esquema na Figura 5. Foram utilizados ânodos de titânio revestidos com óxido de titânio e cátodos porosos recobertos de níquel. Foram utilizados 7 pares de eletrodos. Sob a cuba eletrolítica foi adaptada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400W da marca Avant[®], para a emissão de radiação ultravioleta, a uma distância de 10 cm da superfície do efluente. A distância entre os eletrodos foi de 1,2 cm, sendo cátodo e ânodo colocados alternadamente. Aplicou-se um potencial de 2,4V usando uma fonte da marca Darrah Electric Company – MOD R 35-10. Na Figura 6 estão a lâmpada e os eletrodos utilizados.

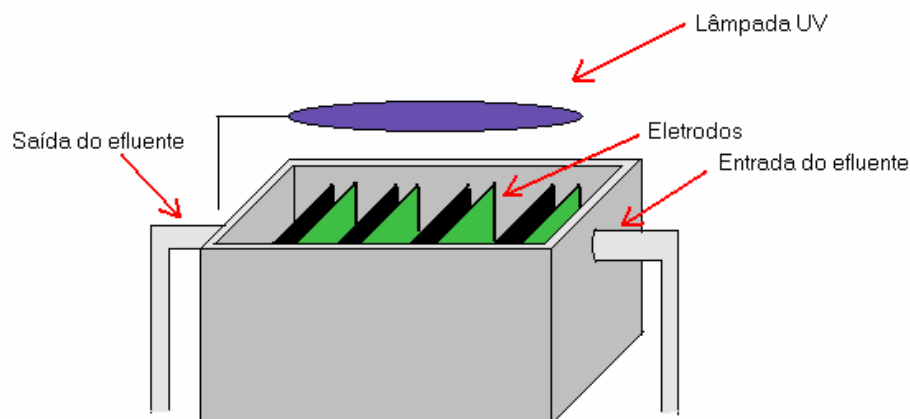


Figura 5: Célula de eletrólise para a recuperação de metais da marca RETEC[®] adaptada para uso em FEO, com a lâmpada de UV colocada sobre a célula eletroquímica.

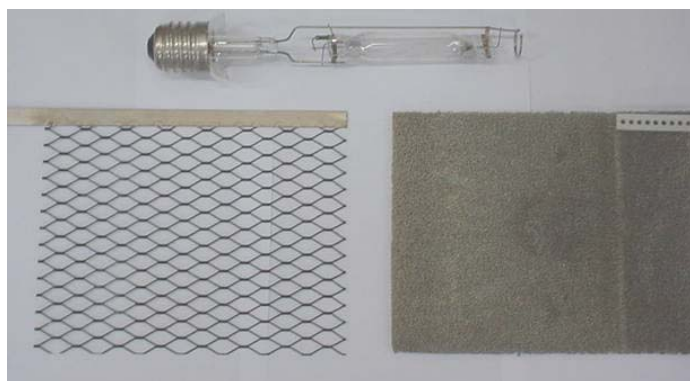


Figura 6: Lâmpada de vapor de mercúrio (sem o bulbo de vidro), ânodo de Ti/TiO₂ e cátodo poroso revestido de níquel, utilizados na célula RETEC[®].

Como os resultados obtidos não foram satisfatórios, optou-se por uma outra configuração, na qual foram imersas na solução duas lâmpadas de vapor de mercúrio iguais e equidistantes, conectadas em paralelo, já que os ensaios até então eram conduzidos potenciostaticamente. Foram utilizados o mesmo modelo de lâmpada e eletrodos do ensaio anterior, apenas as dimensões da célula foram mudadas para poder comportar as lâmpadas. A nova cuba eletrolítica utilizada possuía: 65 cm de comprimento, 21 cm de largura e 31 cm de altura e era de vidro.

Como as lâmpadas iriam ficar imersas na solução, conforme Figura 7, foi necessário colocar o bulbo para protegê-las e ao mesmo tempo não impedir a passagem da radiação UV (Figura 8). Como o vidro impede a passagem da radiação

UV, foi colocado um bulbo de quartzo. Esse material permite a passagem da radiação e impede que a solução entre em contato direto com o interior da lâmpada.

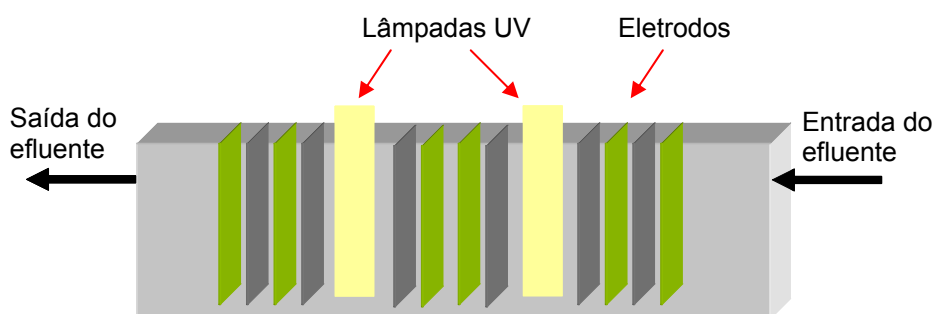


Figura 7: Segunda configuração testada de reator para uso em FEO, com duas lâmpadas imersas na solução, ânodo de Ti/TiO_2 e cátodo poroso revestido de níquel.

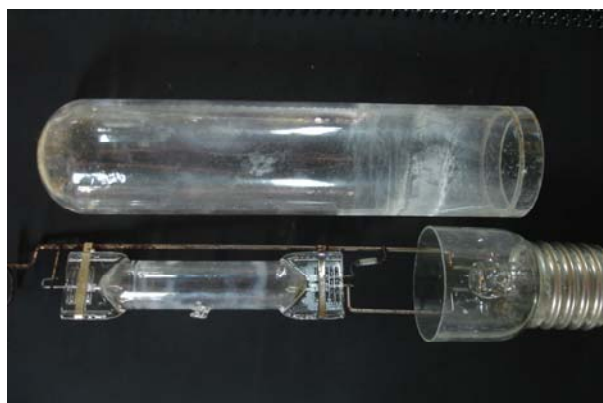


Figura 8: Lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de quartzo, usados na segunda configuração testada.

Após essas duas tentativas, a redução da carga orgânica ainda era muito pequena e tempo de tratamento muito longo. Para maximizar a eficiência do processo optou-se por mudar o material dos ânodos, que eram revestidos de óxido de titânio, por ânodos com área superficial maior ($475,2\text{cm}^2$) e revestidos com uma mistura de óxidos de titânio e rutênio, na proporção $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, da marca De Nora do Brasil[®], e cátodos de óxido de titânio (Figura 9).

Além da mudança dos eletrodos, para se obter um maior aproveitamento da radiação emitida pelas lâmpadas, a disposição dos eletrodos no reator também foi alterada, colocando-os de forma concêntrica em torno da lâmpada. Com uma

área maior dos ânodos foi possível diminuir o número de eletrodos no foto-reator, ficando apenas um par em torno de cada lâmpada (Figura 10).



Figura 9: Par de eletrodos, cátodo externo e ânodo interno. Ânodos revestidos com uma mistura de óxidos de titânio e rutênio, na proporção $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, da marca De Nora do Brasil®, e cátodos revestidos de TiO_2 .

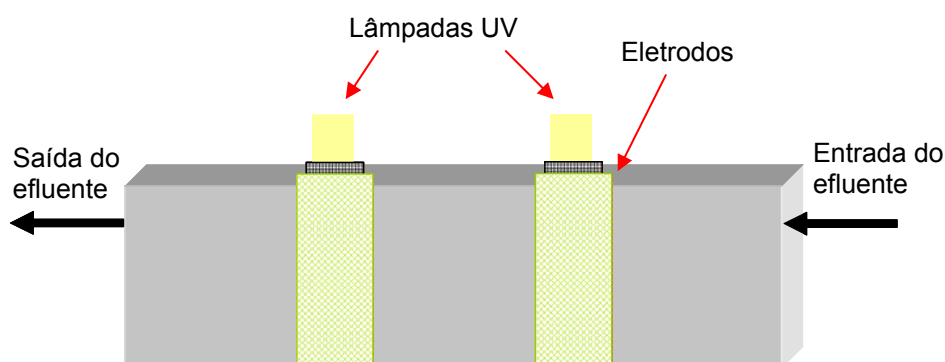


Figura 10: Terceira configuração de foto-reator testada, com os eletrodos dispostos ao redor da lâmpada.

Com essa nova configuração foi possível uma melhoria na eficiência do processo, obtendo maiores reduções do DQO que nos ensaios anteriores, mas o tempo de ensaio ainda continuava muito longo.

Dentro das possibilidades, decidiu-se mudar o volume do reator para garantir que toda solução entre em contato com sistema lâmpada/eletrodos, evitando cantos mortos e caminhos preferenciais.

A nova configuração do reator ficou com dois reatores cilíndricos menores de PVC com volume de 1 litro, dispostos em série, ânodos de titânio revestidos com óxido de titânio e rutênio na proporção de 70/30 em massa, área nominal de $475,2\text{cm}^2$, cátodos de titânio revestidos de óxido de titânio com área nominal de 118cm^2 , lâmpadas de vapor de mercúrio de 400W sem cápsula, tubos de quartzo, uma fonte de corrente, medidor de vazão, tanque de 150L e bomba centrífuga. Na Figura 11 vê-se a nova configuração dos reatores.

Durante o experimento de fotoeletrooxidação o efluente ficava recirculando pelos reatores onde foram introduzidos dois pares de eletrodos. Os eletrodos foram posicionados de maneira cilíndrica. A densidade de corrente aplicada foi de $33,6\text{mA/cm}^2$, com volume de efluente de 50L e vazão de $4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 24 horas.

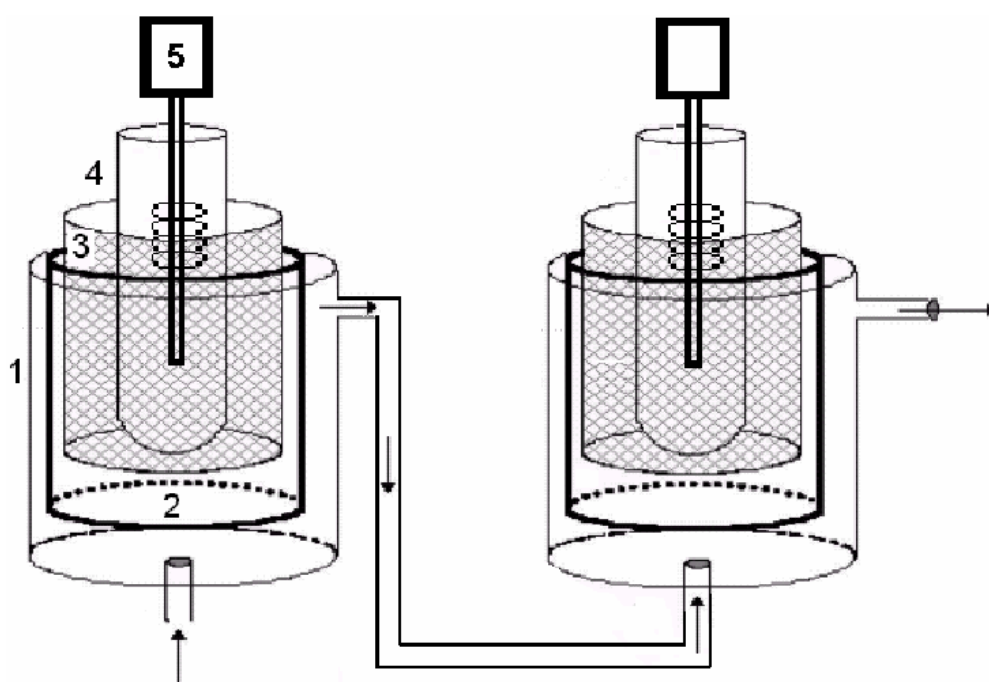


Figura 11: Reatores fotoeletroquímicos: (1) reservatório de PVC; (2) cátodos de titânio revestidos com óxido de titânio; (3) ânodos de titânio revestidos com $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$; (4) tubos de quartzo; (5) lâmpadas de vapor de mercúrio.

Outra modificação foi que os ensaios seriam galvanostáticos, todos os anteriores eram potenciostáticos. Para essa alteração foi necessário efetuar ensaios de voltametria cíclica, em diferentes janelas de potencial e velocidades de varredura,

a fim de obter a melhor densidade de corrente a ser aplicada. As voltametrias foram realizadas com o efluente a ser tratado e com eletrodo de trabalho de titânio revestido com 70TiO₂/30RuO₂, com área de 1,5cm², contra-eletrodo de platina e eletrodo de calomelano como referência. O potenciostato utilizado foi da marca EG&G Princeton Applied Reserch Modelo 273A.

A água obtida nas condições apresentada na Figura 11 foi para o processo de eletrodiálise e após enviada para o curtume, a fim de ser usada no processo de recurtimento, em escala laboratorial. Foram enviadas duas bateladas, perfazendo um total de 100 litros.

No curtume, foram utilizadas duas peles, uma foi recurtida com essa água reciclada e a outra com a água utilizada no curtume. Os couros obtidos foram analisados pelos métodos de controle de qualidade do curtume. Esses couros foram submetidos a testes físico-químicos e físico-mecânicos, conforme metodologia da Tabela 4, segundo as normas da IULTCS (International Union of Leather Technologists and Chemists Societies) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Tabela 4: Metodologia dos testes de controle de qualidade do couro.

Ensaio	Metodologia
Tração	IUP 6:2000 [66]
Rasgamento	IUP 8:2000 [67]
Lastômetro	IUP 9:1996 [68]
Peso Específico	IUP 5:2000 [69]
pH	ABNT/NBR 11056:1999 [70]
Cifra diferencial	ABNT/NBR 11056:1999 [70]
Cinza total sulfatada	ABNT/NBR 11031:1999 [71]
Extraíveis CH₂Cl₂	ABNT/NBR 11030:1997 [72]

4.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FEO

No fluxograma da Figura 12 estão representadas as etapas do procedimento de otimização do processo de FEO.

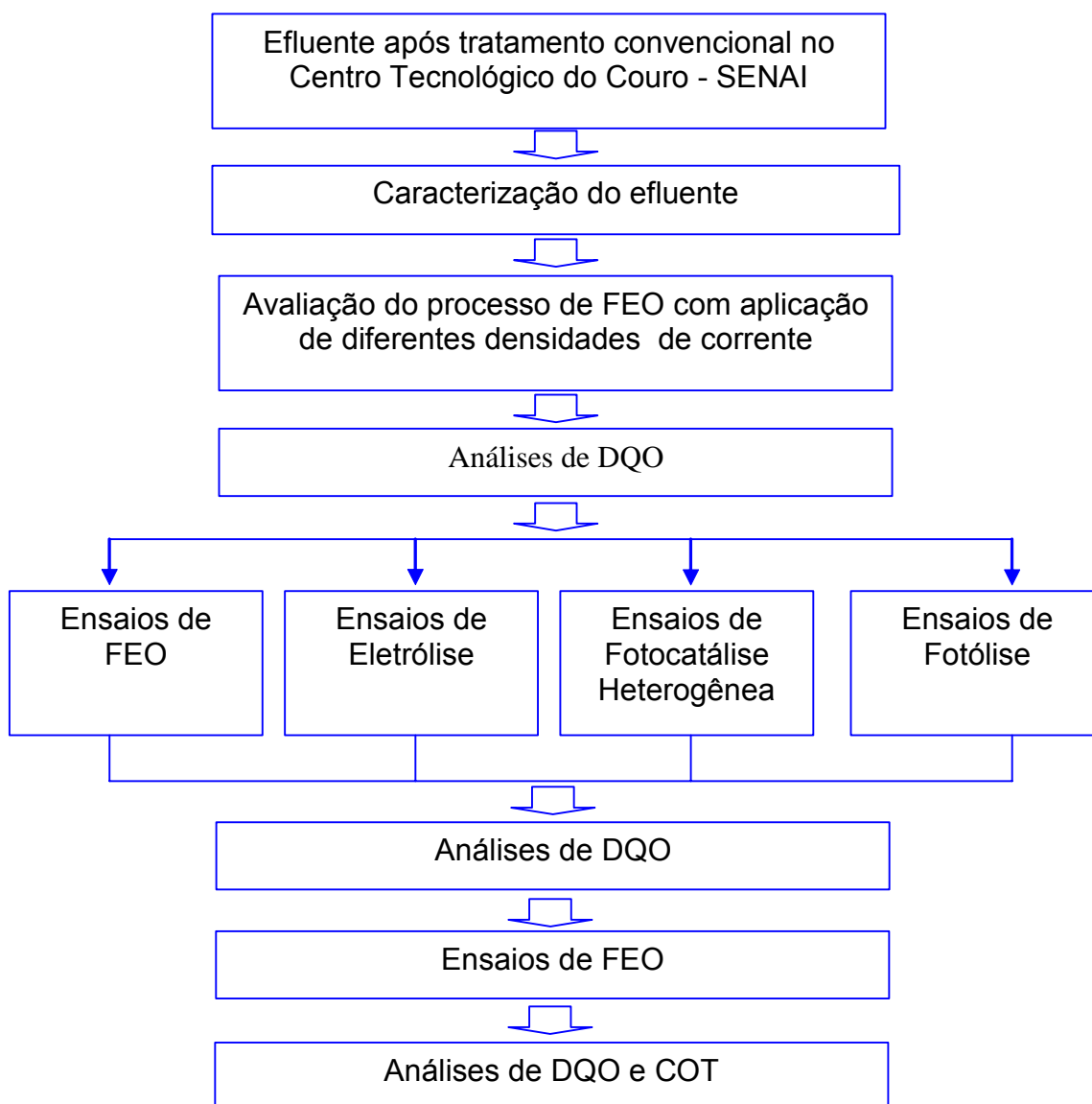


Figura 12: Fluxograma das etapas de otimização do processo de FEO.

Esta nova etapa foi realizada em escala laboratorial, utilizado apenas um reator, conforme **Figura 13**, sendo o volume de efluente e tempo de ensaio reduzidos significativamente em comparação com os experimentos anteriores. O efluente foi coletado no SENAI Centro Tecnológico do Couro, em Estância Velha,

após passar pelo processo convencional de tratamento de efluentes. Foram coletados 100 litros. O efluente foi caracterizado na central analítica da FEEVALE, utilizando a mesma metodologia da Tabela 3.

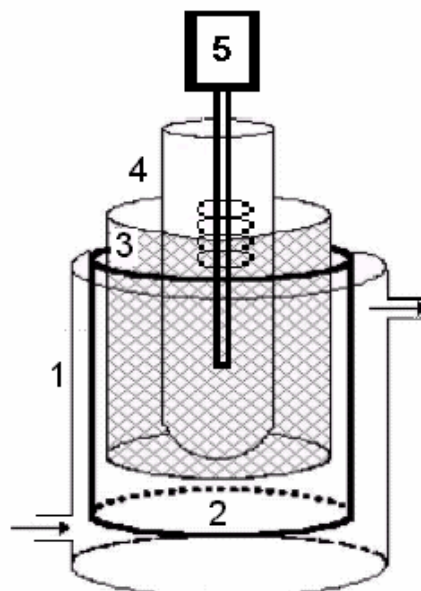


Figura 13: Foto-reator utilizado nos ensaios de otimização do processo de FEO. Onde: (1) reservatório de vidro; (2) cátodo de titânio revestido de óxido de titânio; (3) ânodo de titânio revestido com 70TiO₂/30RuO₂; (4) tubo de quartzo; (5) lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W.

Para se verificar o efeito da corrente aplicada no processo foram feitos ensaios de FEO com três valores de densidade de corrente, dentro da faixa encontrada nas voltametrias. Os valores testados foram de 32, 42 e 53 mA.cm⁻², tempo de ensaio de 5 horas e a eficiência do processo foi medida pela redução do DQO. Como o volume de efluente utilizado nesses ensaios de bancada era muito pequeno foi necessário o uso de banho de gelo, no tanque onde estava o efluente, para que a temperatura não atingisse valores superiores a 75°C.

Depois se pesquisou a contribuição de cada fenômeno em separado no processo, ou seja, a contribuição da FEO, da eletrólise, da fotólise e da fotocatalise heterogênea:

- **Fotoeletrooxidação:** aplicação de corrente elétrica e radiação UV sobre eletrodo de material semi-condutor.
- **Fotocatálise heterogênea:** aplicação de radiação UV sobre eletrodo de material semi-condutor, sem aplicação de corrente elétrica.
- **Eletrólise:** aplicação de corrente elétrica, sem uso de radiação UV.
- **Fotólise:** aplicação apenas de radiação UV, sem uso de eletrodos.

Os experimentos foram realizados no mesmo reator, utilizando um volume de 3L de efluente, uma densidade de corrente de 42 mA.cm^{-2} e tempo de 1 hora. Os eletrodos e a lâmpada foram os mesmos do ensaio anterior. Também foi utilizado banho de gelo no tanque onde estava o efluente para que a temperatura não atingisse valores superiores a 75°C . O parâmetro utilizado para avaliar a eficiência do processo continuou sendo a análise de DQO.

Não verificado o efeito sinérgico dos processos de eletrólise e fotocatalise heterogênea associados, deu-se prosseguimento ao trabalho de otimização do processo, tentando descobrir porque o processo fotocatalítico estava sendo prejudicado. Após pesquisar na literatura decidiu-se por trocar de posição o ânodo com o cátodo e repetiram-se os experimentos de comparação dos fenômenos [14,20,23,36,25,26].

Para se ter uma análise mais exata da redução da matéria orgânica, amostras foram enviadas para o Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Faculdade de Agronomia – UFRGS - para serem feitas análises de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico total (COT), pelo método de combustão catalítica e detecção por infravermelho do CO_2 gerado em equipamento da marca Shimadzu.

Durante o processo de tratamento do efluente por FEO verificou-se a formação de um precipitado branco sobre o tubo de quartzo e sobre o cátodo. Para se determinar sua composição foram efetuadas análises desse pó por: Espectroscopia no Infravermelho, no Laboratório de Materiais Poliméricos - LAPOL

do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS (Espectrômetro FTIR- Spectrum 1000 Perkin Elmer), por Difração de Raios-X no Difratorômetro de Raios-X (marca Siemens, modelo D-5000) do Instituto de Geociências da UFRGS e Fotometria de Chama (Fotômetro de Chama Digimed modelo DM-61) no LACOR.

O efluente tratado foi, além disso, caracterizado por outros parâmetros conforme apresentado na Tabela 3.

Os resultados apresentados representam a média dos valores obtidos no experimento e em sua duplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESCOLHA DA CONFIGURAÇÃO DO REATOR DE FEO

Primeiramente foi realizada a caracterização da água utilizada pelo curtume e do seu efluente gerado. A Tabela 5 mostra o resultado da análise da água de captação utilizada pelo curtume e do efluente por ele gerado. Na Tabela 5 encontram-se também os parâmetros de lançamento de efluentes exigidos pela legislação atualmente [73].

Tabela 5: Comparativo entre água captada, efluente e legislação.

Parâmetro	Água de captação	Efluente tratado (Convencional)	Parâmetros máx. de lançamento de efluentes [73]
DQO ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	8	573	160 - 450
DBO ₅ ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	6	200	40 - 200
pH	7,87	8,2	6,0 – 8,5
Sólidos Totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	142	8958	50 – 200 (SST)
Nitrogênio Total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7,83	170	10
Nitrogênio Amoniacal ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,45	150	-
Cloretos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	10,4	3411	-
Fósforo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,044	0,9	1,0
Cromo total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	<0,01	0,4	0,5
Cálcio total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	9,85	43	-
Magnésio total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,40	5,4	-

Para a primeira tentativa de configuração, a lâmpada sobre a célula eletroquímica, obteve-se os resultados da Tabela 6. O volume total de efluente tratado foi de 20 litros e o tratamento por FEO foi realizado por 66 horas. Aplicou-se um potencial constante de 2,4V e vazão de 4 litros por minuto.

Tabela 6: Resultados obtidos na primeira configuração testada.

Parâmetro	Inicial	Após 66h de FEO
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	200	173
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	8,0	4,0
Cloretos (mg.L ⁻¹)	4892	5717
Cromo total (mg.L ⁻¹)	0,2	ND*
Cálcio total (mg.L ⁻¹)	81,9	71
Sódio total (mg.L ⁻¹)	2147	727

*ND = Não detectado

Pode-se verificar pela redução do DQO que a eficiência do processo de tratamento por FEO está muito baixa, cerca de 13,5%. Observa-se, também, a redução dos outros parâmetros avaliados, com exceção dos cloretos onde se verifica um aumento de sua concentração. Isso pode ocorrer devido à dissolução de sais e sólidos dissolvidos durante o processo em função de alterações de pH e temperatura do efluente. Ou ainda, pela formação de produtos intermediários no processo de degradação da matéria orgânica contida no efluente, principalmente se tivermos a presença de organoclorados, já que no efluente temos a presença de matéria orgânica e compostos clorados, principalmente cloreto de sódio. Macedo e outros [74] citam em seu artigo que já no tratamento de água potável com compostos clorados existe a possibilidade de formação de organoclorados. Desta forma, pode-se supor que o efluente estudado neste trabalho deve conter substâncias orgânicas contendo cloro, passíveis de degradação por processos avançados de oxidação, com conseqüente liberação de cloretos. A degradação promovida pelo processo de FEO pode tornar esses cloretos mais disponíveis para a detecção nas análises, visto que as amostras do efluente bruto analisadas não passaram por um processo prévio de digestão.

Na segunda configuração testada foi mantido o número de pares de eletrodos, tipos de eletrodos, potência da lâmpada, vazão e potencial aplicados no ensaio anterior. O diferencial é que foram inseridas duas lâmpadas de igual potência na solução entre os eletrodos. O volume tratado foi de 100 litros, e o tempo de ensaio foi de 60 horas. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados do experimento utilizando duas lâmpadas imersas na solução (segunda configuração testada).

Parâmetro	Inicial	Após 30 h de FEO	Após 60h de FEO
DQO ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	660	341	255
Nitrogênio Total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,8	2,5	0,4
Cloretos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2222	4177	4735
Cromo total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1	0,6	0,3

Obteve-se uma redução do DQO igual a 61%, entretanto o valor absoluto da concentração de DQO ainda era muito alto, não permitindo que o efluente fosse tratado pelo processo de ED sem que houvesse o problema de entupimento das membranas íon-seletivas. Além disso, o tempo de tratamento continuava muito longo.

Na Figura 14 tem-se uma foto do equipamento montado para o ensaio com a terceira configuração testada para o foto-reator, com a utilização dos novos eletrodos (cátodo – TiO_2 e ânodo $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$). Os resultados obtidos no experimento realizado encontram-se na Tabela 8.

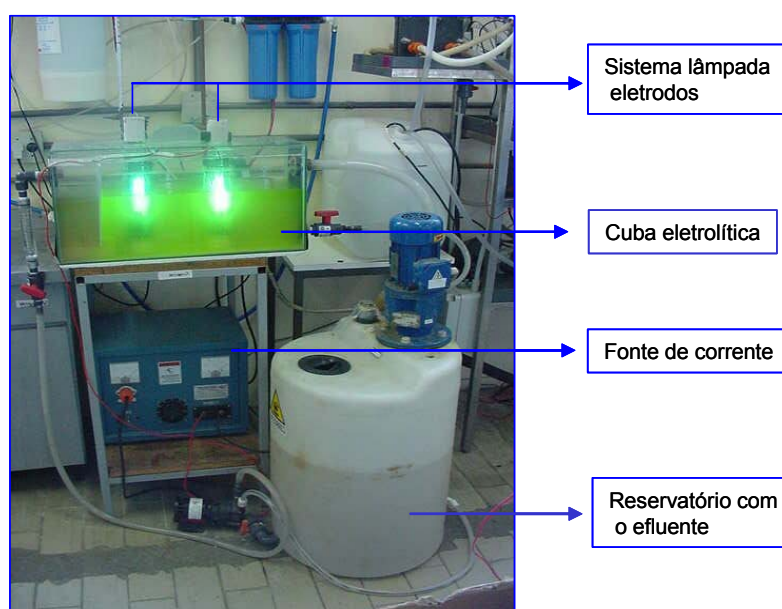


Figura 14: Equipamento utilizado na terceira configuração de foto-reator testada.

Tabela 8: Resultados obtidos para a terceira configuração de foto-reator testada.

TEMPO (h)	DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)
0	150
11	128
60	56

Com essa nova configuração foi possível atingir uma redução da DQO muito similar a do ensaio anterior, cerca de 63%. Esse resultado ainda não era satisfatório, pois quando testada essa água no processo de ED ocorreu o entupimento das membranas. Era necessário atingir valores menores de DQO, para tanto, decidiu-se por reduzir o volume do reator para aumentar o contato da solução com os eletrodos.

Na quarta configuração testada foram utilizados dois reatores em série, com volume de um litro cada, por 24 horas. Na Tabela 9 encontram-se os resultados obtidos nesse teste, são apresentados os parâmetros monitorados para: o efluente inicial, o tratado pelo processo de FEO e as reduções dos mesmos.

Tabela 9: Resultados obtidos no experimento com dois reatores em série.

Parâmetros	Inicial	Efluente Tratado por FEO	Redução (%)
DQO (mg.O ₂ L ⁻¹)	149	19	87
DBO₅(mg.O₂L⁻¹)	94,5	5	95
pH	7,7	7,6	1
FOSFORO TOTAL (mg.L⁻¹)	0,7	0,6	11
SULFATOS (mg.L ⁻¹)	2867	1953	32
SÓDIO (mg.L⁻¹)	2850	3,5	99
CÁLCIO (mg.L ⁻¹)	207	5,39	97
MAGNÉSIO (mg.L⁻¹)	201	153	25

Com essa nova configuração foi possível reduzir a DQO em 87% em 24 horas de tratamento. O valor obtido para o DQO de $19 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ é bem mais baixo do que os valores alcançados nos testes anteriores e bem próximo ao da água utilizada pelo curtume ($8 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$). A água obtida após esse tratamento por FEO foi testada no processo de ED e não ocorreu entupimento das membranas, tornando viável o tratamento.

Verificando as reduções dos parâmetros na Tabela 9, pode-se observar que para sódio se atingiu uma redução próxima a 100 %. Além disso, para DBO e cálcio foram atingidas reduções superiores a 90%.

Cabe ainda salientar que com os resultados obtidos, com a aplicação do processo de FEO, para os parâmetros DQO, DBO, pH, sólidos totais e fósforo, foram alcançados valores inferiores aos parâmetros máximos de lançamento de efluentes estabelecidos pela legislação. Além disso, um resultado importante é que os valores de concentração obtidos para os parâmetros monitorados estão bem próximos aos do corpo receptor onde o curtume capta sua água de abastecimento.

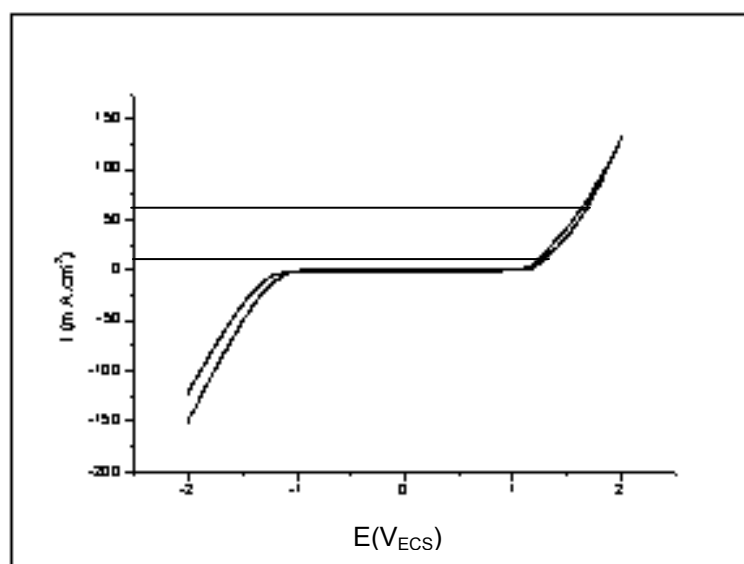
Como esse resultado se mostrou satisfatório, essa configuração de reator foi a escolhida como a mais adequada para o foto-reator.

As voltametrias foram realizadas com o efluente a ser tratado e com eletrodo de trabalho de titânio revestido com $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, com área de $1,5\text{cm}^2$, contra-eletrodo de platina e eletrodo de calomelano como referência. Foi utilizada uma velocidade de varredura de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As curvas obtidas encontram-se na Figura 15.

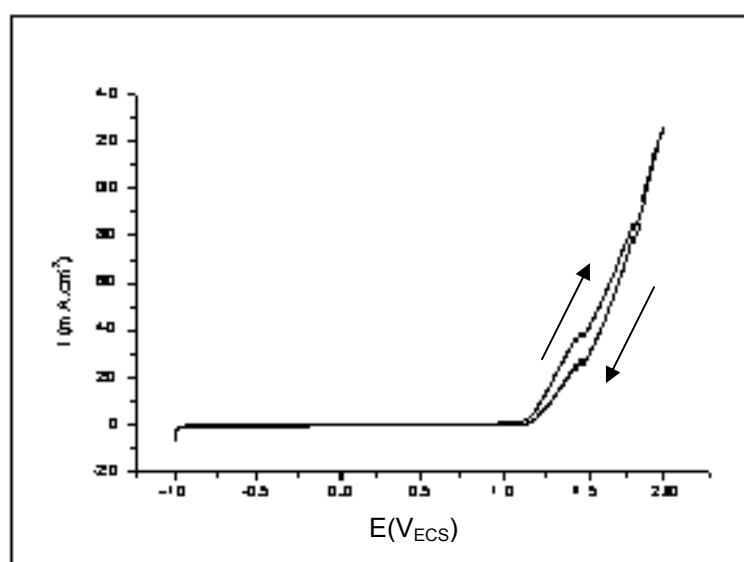
Analisando as voltametrias verifica-se que as reações são mais intensas em densidades de corrente entre 15 e $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Foi escolhido um valor intermediário de $33,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o tratamento por FEO com a melhor configuração encontrada.

Foram realizadas duas bateladas de 50 litros de efluente, sendo essa água tratada pelo processo de FEO associado ao tratamento por ED. Essa água foi depois encaminhada para o curtume. No curtume ela foi utilizada, em escala laboratorial, na etapa de recurtimento da pele. O couro obtido utilizando a água tratada por FEO-ED foi comparado com outro couro produzido pelo processo

convencional da empresa. Os couros foram submetidos aos testes de controle de qualidade do couro. Os resultados obtidos pelo curtume encontram-se nas Tabela 10 e Tabela 11.



(A)



(B)

Figura 15: Curvas de polarização: (A) curva com janela de potencial de -2 a 2 V, (B) curva com janela de potencial de -1 a 2 V. Eletrodo de trabalho: titânio revestido com 70TiO₂/30RuO₂, com área de 1,5cm². Contra-eletrodo: platina. Eletrodo de referência: calomelano saturado. Velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹.

Analisando os resultados obtidos pelo curtume pode-se verificar que o couro produzido com a água tratada pelo processo de FEO-ED (processo reuso) apresentou propriedades físicas e químicas iguais ou melhores que o couro produzido pelo processo padrão do curtume, portanto a viabilidade técnica do processo de tratamento proposto para o reuso do efluente foi comprovada.

Tabela 10: Ensaio físico-mecânicos.

Ensaio	Processo Padrão	Processo Reuso	Referência (mín.)
Tração (N)	198	348	150
Rasgamento (N)	43	63	36
Lastômetro (mm)	5,45	5,82	7,0
Peso Específico (g/cm³)	0,69	0,68	

Tabela 11: Ensaio físico-químicos.

Ensaio	Processo Padrão	Processo Reuso	Referência
pH	3,9	3,8	mín. 3,5
Cifra diferencial	0,35	0,33	máx. 0,7
Cinza total sulfatada (%)	2,4	2,6	máx. 3,0
Extraíveis em CH₂Cl₂ (%)	6,8	7,2	máx. 18

Outro resultado muito importante obtido neste experimento de FEO foi a grande redução da cor e do odor do efluente após o processo de tratamento. Na Figura 16 pode-se verificar a redução da cor (efluente antes e após o tratamento por FEO).

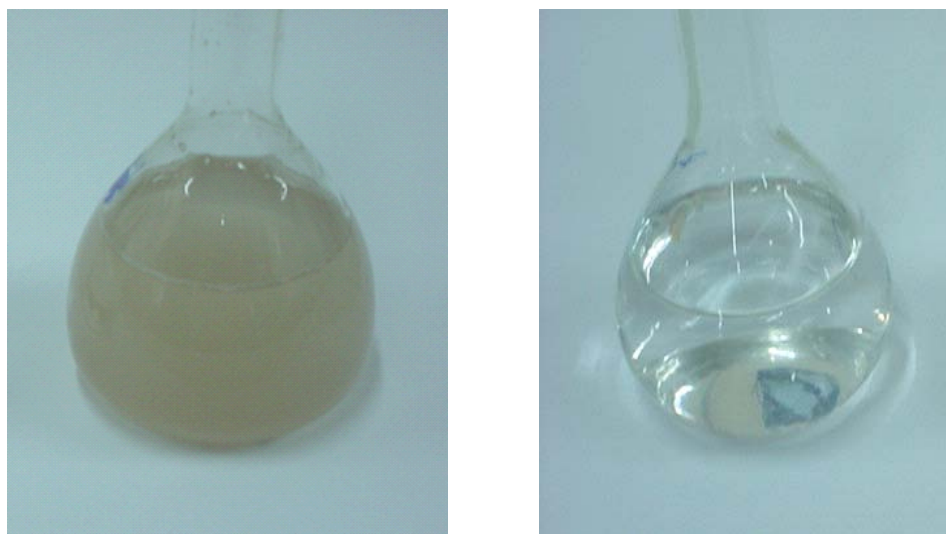


Figura 16: Clareamento do efluente após processo de FEO.

5.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FEO

Nesta etapa de trabalho foi utilizado efluente coletado no SENAI Centro Tecnológico do Couro, em Estância Velha, após passar pelo processo convencional de tratamento de efluentes. Foram coletados 100 litros.

A caracterização do efluente utilizado nos próximos experimentos encontra-se na Tabela 12.

Para esses ensaios foram utilizados três litros de efluente por batelada, um tempo fixo de cinco horas, vazão constante e lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W de potência. Foram testados três valores de densidade de corrente: 32, 42 e 53mA.cm⁻², todos dentro da faixa estabelecida como adequada pelas curvas de polarização. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 13. Na Figura 17 tem-se uma foto do reator.

Tabela 12: Caracterização do efluente utilizado nos ensaios de otimização do processo de FEO.

Parâmetro	Efluente tratado (Convencional)
DQO ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	98,2
DBO ₅ ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	12
pH	7,9
Sólidos Totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4369
Nitrogênio Total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20
Nitrogênio Amoniacal ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	ND*
Cloretos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1375
Fósforo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,13
Cromo total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,05
Cálcio total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	76
Magnésio total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	42
Sódio total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1535
Condutividade (mS)	5,0

*ND = Não detectado

Tabela 13: Resultados obtidos com aplicação de diferentes densidades de corrente.

Densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Redução (%)
32	24	75
42	20	80
53	29	70

Analisando os dados da Tabela 13, pode-se verificar que obteve-se um melhor resultado com uma densidade de corrente de $42\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

O próximo passo foi o estudo comparativo dos processos, os experimentos foram realizados no mesmo reator da **Figura 17**, utilizando um volume de 3L, uma densidade de corrente de 42 mA.cm^{-2} e tempo de ensaio de 1 hora.

Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultado do ensaios comparativos dos diferentes fenômenos envolvidos no processo.

	pH final	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	DQO final (mg.L ⁻¹)	Redução do DQO (%)
FEO	9,8	14	64	67,2	32
fotocatálise heterogênea	7	17	42	92,8	5
Eletrólise	8,9	17	37	46,0	53
Fotólise	8,5	23	51	84,6	14

Analisando os dados da Tabela 14 verifica-se que a maior redução do DQO ocorre na eletrólise (53%) e a menor na fotocatalise heterogênea (5%). Isso demonstra que o processo fotocatalítico está sendo prejudicado. A condutividade da solução não sofreu alterações significativas.

Revendo na literatura [14,20,36,25] observou-se que o ânodo ficava posicionado mais externamente e o cátodo em torno da lâmpada, configuração essa oposta a até então utilizada. A explicação encontrada na literatura é que essa configuração facilita a saída dos gases que se formam durante a reação. Esses gases podem dificultar o contato das moléculas de matéria orgânica com a superfície dos eletrodos, dificultando a oxidação. Além disso as bolhas atrapalham a penetração da luz na solução, barrando a chegada dos fótons a superfície do semicondutor [20,23,25,26].

Tendo observado isso, trocou-se de posição o cátodo com o ânodo, ficando o cátodo em torno da lâmpada e o ânodo mais externamente (**Figura 18**).

Com a nova configuração do reator se repetiu o experimento de estudo comparativo dos fenômenos. Os resultados encontram-se na Tabela 15.



Figura 17: Foto-reator utilizado nos ensaios de otimização do processo de FEO.

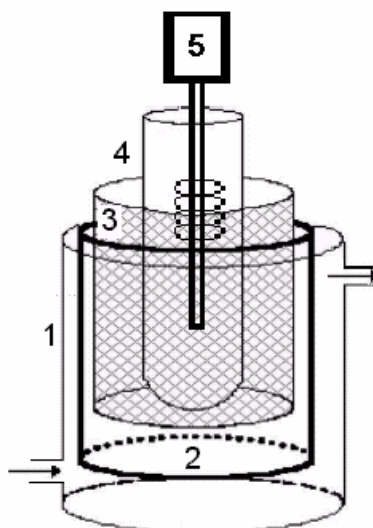


Figura 18: Nova configuração do foto-reator, com mudança na disposição dos eletrodos. Onde: (1) reservatório de vidro; (2) ânodo de titânio revestido de $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$; (3) cátodo de titânio revestido de TiO_2 ; (4) tubo de quartzo; (5) lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W.

Tabela 15: Resultados dos experimentos comparativos com a nova configuração.

	pH final	Temp. inicial (°C)	Temp. final (°C)	DQO final (mO ₂ .L ⁻¹)	Redução do DQO (%)
FEO	9,9	19	55	37	62
fotocatálise heterogênea	8,5	22	46	83	15
Eletrólise	9,2	22	36	48	51
Fotólise	8,5	23	51	84,6	14

Analisando os dados da Tabela 15 verifica-se que a maior diminuição do DQO ocorre no processo de fotoeletrooxidação (62%) e a menor ocorre na fotólise, (14%). Como era esperado com essa nova configuração, os processos fotocatalisados obtiveram um significativo aumento de eficiência, tanto na fotocátálise heterogênea quanto na fotoeletrooxidação.

O teste de DQO mede o consumo de oxigênio durante a oxidação química da matéria orgânica. O valor obtido é, portanto, uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente. No teste de DQO são oxidados tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do despejo, logo, certos constituintes inorgânicos podem ser oxidados e interferir no resultado. O uso de testes, com medida direta do teor de matéria orgânica, como o COT, que mede todo o carbono liberado na forma de CO₂, tem se mostrado mais satisfatório e preciso que o DQO. Para garantir que o carbono sendo medido seja realmente o carbono orgânico, as formas inorgânicas de carbono devem ser corrigidas quando no cálculo, sendo subtraídas do carbono total analisado [75]. Considerando-se a complexidade da matriz, testes de DQO podem não fornecer a precisão requerida nas análises, desta forma foram feitas análises de carbono total, carbono inorgânico total e carbono orgânico total.

Com o mesmo reator utilizado no experimento anterior e as mesmas condições dos ensaios de FEO, foram realizados ensaios de 1 a 3 horas, com retirada de amostras de meia em meia hora. O efluente foi novamente fornecido pelo Centro tecnológico do Couro – SENAI. Foram coletados mais 50 litros de efluente,

com DQO inicial de $160 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 16: Análises de carbono total, inorgânico e orgânico total em ensaios de 1 hora.

Tempo (H)	Carbono Total (mgL^{-1})	Carbono Inorgânico (mgL^{-1})	COT (mgL^{-1})	DQO ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)
0,0	52	32	20	160
0,5	51	33	18	
1,0	37	26	11	80

Analisando a Tabela 16 verifica-se uma redução em todos os parâmetros investigados, para o carbono total em cerca de 30%, para o COT 45% e para o DQO 50% de redução. O carbono inorgânico também sofre uma redução, em torno de 19%. Esses resultados demonstram que o processo é eficiente para a degradação da matéria orgânica.

Tabela 17: Resultado dos ensaios de 2 horas de FEO.

Tempo (H)	Carbono Total (mgL^{-1})	Carbono Inorgânico (mgL^{-1})	COT (mgL^{-1})	DQO ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)
0,0	51,7	31,8	19,9	160,0
0,5	50,6	33,1	17,5	
1,0	40,1	24,7	15,4	80,2
1,5	31,3	18,2	13,1	
2,0	27,7	13,1	14,6	38,2

Tabela 18: Resultado dos ensaios de 3 horas de tratamento por FEO.

Tempo (H)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	COT (mgL^{-1})	DQO ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)
0,0	26,0	19,9	160
2,0	65,0	9,0	73
3,0	60,0	4,4	27

Analisando os resultados da Tabela 17 e Tabela 18 pode-se verificar uma tendência de redução de todos os parâmetros monitorados, mas a reprodutibilidade dos resultados obtidos não é muito boa, pois valores não são lineares e, em alguns momentos, ocorre um aumento do COT. Contudo, verifica-se claramente uma tendência da redução da concentração de matéria orgânica.

Nesse tratamento se verificou um clareamento do efluente bem mais rápido. Na Figura 19 são apresentadas amostras tiradas de 15 em 15 minutos durante uma hora de ensaio, a água fica totalmente translúcida.



Figura 19: Clareamento do efluente tratado por FEO durante 1 hora.

Para a caracterização do precipitado formado sobre o tubo de quartzo e sobre o cátodo foram efetuadas análises de Fotometria de Chama, Difração de Raios-X e Espectroscopia no Infravermelho. Os resultados encontram-se na Tabela 19, nas Figuras 20 e 21.

Tabela 19: Análise de fotometria de chama do precipitado.

Cálcio (%)	Sódio (%)	Potássio (%)
14	1	ND*

*ND = Não detectado

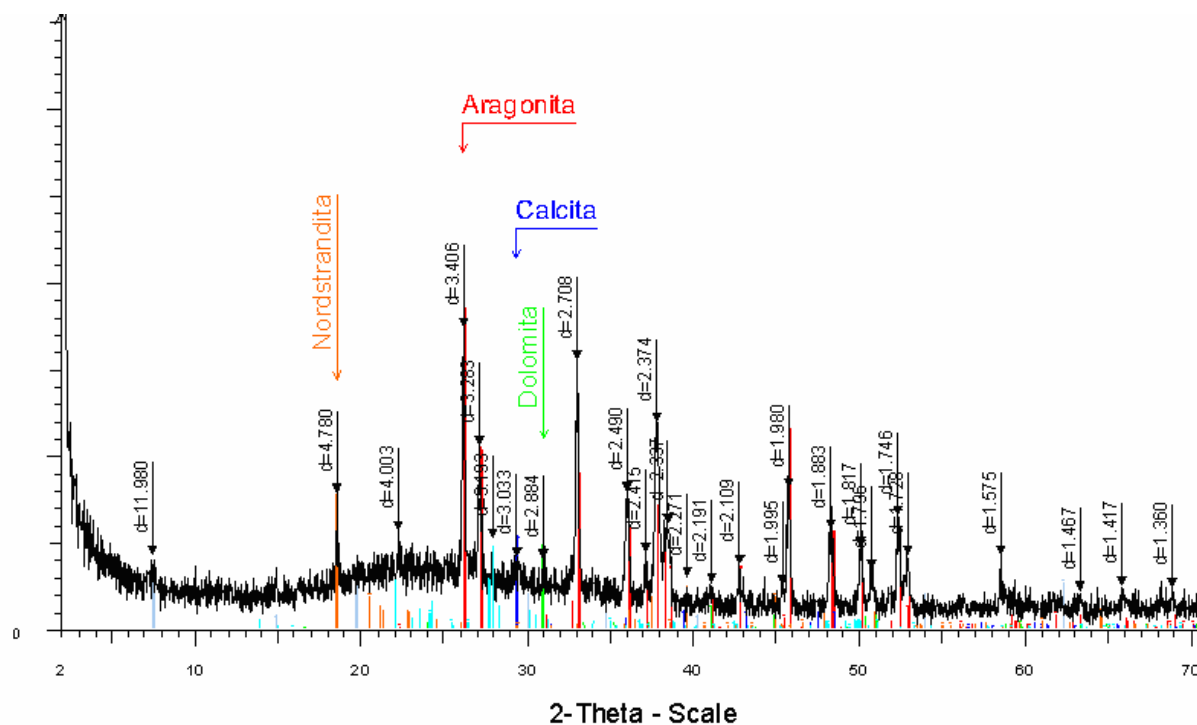


Figura 20: Espectro de Difração de Raios-X do precipitado.

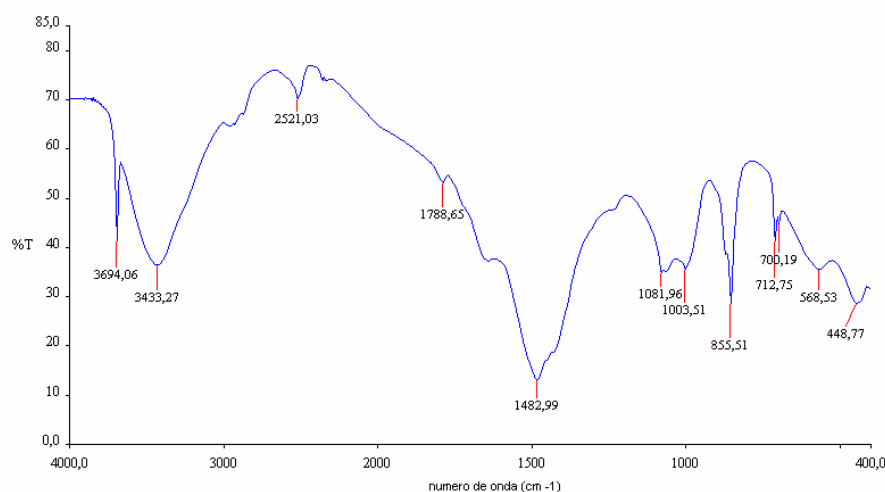


Figura 21: Espectro de infravermelho do precipitado.

Analisando-se os resultados da caracterização do precipitado pode-se verificar que se tem cálcio e sódio na sua composição. Na análise por difração de raios-X verificou-se a presença de carbonato de cálcio (aragonita e calcita), carbonato de cálcio e magnésio (dolomita) e óxido de alumínio (nordstrandita), além

de silicatos de sódio e alumínio. Analisando-se o espectro de infravermelho, verificam-se grandes absorções na região entre 1000 e 1500 cm^{-1} , região essa característica da presença de silicatos (próximo de 1000 cm^{-1}) e carbonatos (próximo de 1500 cm^{-1}).

Durante o processo de FEO ocorre redução das concentrações de Sódio, Cálcio e Magnésio. Isto pode estar ocorrendo porque esses elementos estão precipitando na forma de carbonatos e/ou silicatos.

A redução do carbono inorgânico durante o tratamento por FEO pode ter relação com a formação desse precipitado branco.

Como esse precipitado se forma principalmente sobre o bulbo da lâmpada é necessária uma limpeza periódica do mesmo, para que o fluxo de fótons emitidos pela lâmpada não seja reduzido.

6. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que para uma melhor configuração do reator é importante utilizar reatores de menor volume, para propiciar uma maior interação entre o sistema lâmpada/eletrodos, evitando cantos mortos e caminhos preferenciais.

A configuração concêntrica para o sistema lâmpada/eletrodos, com a lâmpada no centro do reator, envolta pelo cátodo, e mais externamente o ânodo é a mais indicada para a degradação da matéria orgânica.

A utilização de ânodo do tipo DSA[®], com matriz de titânio e revestido por óxidos de titânio e de rutênio, na proporção em massa de 70/30, mostrou-se eficiente.

A melhor disposição encontrada foi de reatores em série.

Na etapa de otimização do processo de FEO concluiu-se que a melhor densidade de corrente a ser aplicada é de 42 mA.cm⁻². Também foi confirmado o efeito complementar dos processos fotoquímicos e eletroquímicos, quando associados.

Ficou confirmada a capacidade de degradação da matéria orgânica utilizando o processo de FEO, possibilitando o tratamento posterior por ED.

Em vista dos bons resultados obtidos nos testes de controle de qualidade efetuados no couro produzido com a água tratada por FEO+ED pode-se garantir a viabilidade técnica desse processo de pós-tratamento de efluente para efluente de curtume visando o reuso da água.

É necessária uma limpeza periódica da lâmpada para a remoção do precipitado que se acumula sobre ela.

7. TRABALHOS FUTUROS

Estudo da relação entre as áreas dos eletrodos (ânodo e cátodo).

Aplicação do processo de FEO para outros tipos de efluentes.

Análise da influência da distância entre ânodo, cátodo e lâmpada.

Estudo mais detalhado das reações redox que ocorrem durante o processo.

Avaliação do uso de lâmpadas de diferentes potências.

Estudo da relação da dureza do efluente com a formação do precipitado.

Verificação do efeito do uso de outros materiais para o cátodo.

Pesquisa da relação entre o número de foto-reatores em série e redução do tempo de tratamento.

Avaliação dos efeitos térmicos no tratamento do efluente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABQTIC. Guia Brasileiro do Couro. Estância Velha, 2004.
- [2] CLAAS, I. C. e MAIA, R. A. M. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.
- [3] FEE – Fundação de Economia e Estatística. Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Secretaria de Coordenação e Planejamento. Site: <http://www.fee.tche.br>, Outubro, 2005.
- [4] JOST, Paulo de Tarso. Tratamento de Efluentes de Curtume. Porto Alegre, SENAI/RS, 1990.
- [5] Renner, G. Abwässer aus Gerbereien und Möglichkeiten der Belastungsverminderung. “Veränderung der organischen Belastung von Gerbereiabwasser durch biologische Behandlung. In: Abwässer aus der Zellstoffindustrie und der Lederherstellung”. Colóquio TU Berlim 1994 P. 187-201.
- [6] Bolton, J.R. Bircher, K. G.; Tumas, W.; Tolman, C.A.; “Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Process” Journal of Advanced Oxidation Technologies, 1995.
- [7] Freire, R. S.; Pelegrine; R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Zamora, P. P. ,”Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas”, Química Nova, vol. 23 (4), p 504-511, 2000.
- [8] Metcalf & Eddy, “Wastewater Engineering”, Ed. Mc Graw Hill, 2003.
- [9] Kuns, A.; Peralta, P. P.; Moraes, de S. G.; Duran, N., “Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis”, Química Nova, vol. 25, p 78-82, 2002.
- [10] Gogate, R. P.; “A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods”, Advances in Environmental Research, (8), p 553–597, 2004.
- [11] Alnaizy, R. ; Akgerman, A.; “Advanced Oxidation of Phenolic Compounds”, Advances in Environmental Research, vol 4 p 233-244, 2000.

- [12] Adewuyi, Y.; “Sonochemistry in Environmental Remediation. Combinative and Hybrid Sonophotochemical Oxidation Process of the Treatment of Pollutants in Water” *Environmental Science & Technology*, vol. 39 (10), p 3409-3420, 2005.
- [13] Dziewinski, J.; Marczak, S.; Nuttall, E.; Purdy, G.; Zhou, C., “Developing and Testing Electrochemical Methods for Treating Metal salts, Cyanides and Organic Compounds in Waste Streams”, *Waste Management*, (18), p 257-263, 1998.
- [14] Pelegrini, R.T.; Freire, R. S.; Durán, N.; Bertazzoli, R., “Photoassisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on a DSA Type Oxide Electrode: Process Test for a Phenol Synthetic Solution and Its Application for the E1 Bleach Kraft Mill Effluent”, *Environmental Science & Technology*, vol. 35, p 2849-2853, 2001.
- [15] Li, F. B.; Li, X. Z.; Hou, M. F., “Photocatalytic Degradation of 2-mercaptobenzothiazole in Aqueous La^{3+} - TiO_2 Suspension for Odor Control”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004.
- [16] Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R., “In-Line TiO_2 -assisted Photodigestion of Organic Matter in Aqueous Solution for Voltammetric Flow Analysis of Heavy Metals in Water Samples”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 445, p 127-138, 2001.
- [17] Gkika, E.; Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., “Photocatalytic Reduction of Chromium and Oxidation of Organics by Polyoxometalates”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 62, p 28–34, 2005.
- [18] Robertson, J. M. C.; Robertson, P. K. J.; Lawton, L. A., “A Comparison of the Effectiveness of TiO_2 Photocatalysis and UVA Photolysis for the Destruction of Three Pathogenic Micro-organisms”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005.
- [19] Wang, G.; Chen, H.; Kang, S., “Catalyzed UV oxidation of Organic Pollutants in Biologically Treated Wastewater Effluents”, *The Science of the Total Environment*, vol. 227, p 87-94, 2001.
- [20] Tauchert, E.; Zamora-Peralta, P., “Avaliação de processos Fotoeletroquímicos no tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários”, *Engenharia Sanitária Ambiental*, vol. 9, p 197-201, 2004.

- [21] Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F., "A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental", *Química Nova*, vol. 21 (1), p 69-72, 1998.
- [22] Ziolli, R. L.; Jardim, W. F., "Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO_2 ", *Química Nova*, vol. 21 (3), p 319-325, 1998.
- [23] Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; Trasatti, S., "Electrocatalytic Properties of Ru+Ti+Ce Mixed oxide Electrodes for the Cl_2 Evolution Reaction", *Electrochimica Acta*, vol. 42, p 3525-3530, 1997.
- [24] Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A., "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, vol 32, p. 33–177, 2004.
- [25] Bertazzoli, R.; Pelegrini, R., "Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas Através do Processo Fotoeletroquímico", *Química Nova*, vol. 35, p. 477-482, 2002.
- [26] Simond, O.; Schaller, V.; Comninellis, Ch., "Theoretical Model for the Anodic Oxidation of Organics on Metal Oxide Electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 42, p. 2009-2012, 1997.
- [27] Cavicchioli, A.; Gutz, I. G., "O Uso de Radiação Ultravioleta para o Pré-tratamento de Amostras em Análise Inorgânica", *Química Nova*, vol. 26, p. 913-921, 2003.
- [28] Sant`Ana, T. D.; Oliveira, F. F.; Neto, J. V.; Zandonade, E.; Keller, R.; Gonçalves, R. F., "Influência do Tempo de Funcionamento das Lâmpadas UV na Eficiência de Reatores de Desinfecção de Esgoto Sanitário por Radiação Ultravioleta", 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.
- [29] Golimowski, J.; Golimowska, K., "UV-photooxidation as Pretreatment Step in Inorganic Analysis of Environmental Samples", *Analytica Chimica Acta*, vol. 325, p. 111-133, 1996.
- [30] Trasatti, S., "Electrocatalysis: Understanding the Success of DSA", *Electrochimica Acta*, vol. 45, p. 2377-2385, 2000.

- [31] Ferreira, I. V.; Daniel, L. A., “Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário”, Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 09, p. 335-342, 2004.
- [32] Lassali, T. A.; Boodts, J. F.; Castro, S. C., “UHV and Electrochemical Studies of the Surface Properties of Ru+Pt+Ti Mixed Oxide Electrodes”, Landers, R.; Trasatti, S., *Electrochimica Acta*, vol. 39, p. 95-102, 1994.
- [33] Fukunaga, M. T., Tese de Doutorado, “Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através de eletrólise fotoassistida”, Campinas, SP, 2003.
- [34] Pelegrini, J. R.; Reyes, J.; Durán, N.; Zamora, P. P.; Andrade, de A.R., “Photoelectrochemical Degradation of Lignin”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, p 953-958, 2000.
- [35] Pelegrini, R.; Zamora, P. P.; Andrade, A. R.; Reyes, J., “Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 22, p. 83-90, 1999.
- [36] Moraes, de P. B.; Bertazzoli, R., “Eletrodegradação de Chorume de Lixo Gerado em Aterros Sanitários”, 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.
- [37] Santana, V. S.; Machado, N. R., “Estudo da Fotodegradação de Corantes Têxteis em Suspensão Aquosa”, 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 2002.
- [38] Pelegrini, R. L.; Iglia, R. A.; Sanches, C. G.; Avaca, L. A.; Bertazzoli, R., “Comparative Study of Commercial Oxide Electrodes Performance in Electrochemical Degradation of Organics in Aqueous Solutions”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, vol 13, p. 60-65, 2002.
- [39] Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Bertazzoli, R.; Kubota, L. T.; Durán, N., “Tratamento do efluente papelero Kraft E1 empregando o processo fotoeletroquímico”, resumos SBQ, 2004.
- [40] Gómez, J.R.O., “Tecnologías Sostenibles. Revalorización de Efluentes Industriales Mediante Tecnologías de Electromembrana”, *Revista Mensual de Gestión Ambiental*, 3, p.13-25, 1999.

- [41] Costa, R. F. D.; Klein, C.; Bernardes, A. M.; Zoppas-Ferreira, J., "Evaluation of the Electrodialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater", *Journal of Brazilian Chemical Society*, vol. 13, p. 540-547, 2002.
- [42] Strathmann, H.; "Membrane Separation Process", *Journal of Membrane Science*, 9, p.121-189, 1981.
- [43] Strathmann, H.; "Membrane Science and Technology", Cap.6, *Electrodialysis and related process*, p.213-281, 1995.
- [44] Rautenbach, R.; Albrecht, R., "Membrane Process", John Wiley & Sons, Cap.11: *Electrodialysis*, p.333-362, 1988.
- [45] Jamaluddin, A.K.M. et al., "Salt Extraction from Hydrogen-sulfide Scrubber Solution Using Electrodialysis", *AIChE Journal*, 41(5), p.1194-1203, 1995.
- [46] Rowe, D.R.; Abdl-Magid, I.M., "Handbook of Wastewater Reclamation and Reuse", CRC Press, Inc., 550p, p.165-258, 1995.
- [47] Birkett, J.D. *Electrodialysis*. In: Berkowitz, J.B., "Unit Operations for Treatment of Hazardous Industrial Wastes", New Jersey: Noyes Data Co., p. 406-420, 1978.
- [48] Amado, F. D. R.; Rodrigues Jr, L. F.; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Zoppas-Ferreira, J., "Development of Polyurethane/polyaniline Membranes for Zinc Recovery Through Electrodialysis", *Desalination*, vol. 186, p. 199-206, 2005.
- [49] Scherer, R.; Bernardes, A. M.; Zoppas-Ferreira, J., "Preparation and Physical Characterization of a Sulfonated Poly (Styrene-co-divinylbenzene) and Polypyrrole Composite Membrane", *Material Chemistry and Physics, Irlanda*, vol. 71, p. 131-136, 2001.
- [50] Rodrigues, M.A.S.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z.; Rosana, S.; Ferreira, C.A., "Modificação de uma Membrana Aniônica com Polímeros Condutores: Caracterização e Estudo da Monoseletividade por Eletrodialise", In: VI Congresso Brasileiro de Polímeros IX International Macromolecular Colloquim, Gramado, 2001.
- [51] Sata, T.; Ishii, Y.; Kawamura, K.; Matsusaki, K., "Composite Membranes Prepared from Cation Exchange Membranes and Polyaniline and their Transport

Properties in Électrodialysis”, Journal of Electrochemical Society 146(2), p. 585-591, 1999.

[52] Sata, T., “Properties of Composite Membranes Formed from Ion-exchange Membranes and Conducting Polymers. Change in Membrane Resistance During Electrodialysis in the Presence of Surface – Active Agents”, Journal Phys. Chem. 97, p.6920-6923, 1993.

[53] Applegate, L.E., “Membrane Separation Process”, Chemical Engineering, 91(12), p.64-89, 1984.

[54] Andrés, L.J.; Riera, F.A.; Alvarez, R.; Audinos, R, “Separation of Strong Acids by Electrodialysis with Membranes Selective to Monovalent Ions an Approach to Modelling the Process”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 72, p.848-853, 1994.

[55] Chiapello, J.M.; Gal, J.Y., “Recovery by Electrodialysis of Cyanide Electroplating Rinse Waters”, Journal of Membrane Science 68, p. 283-291, 1992.

[56] The U.S.A.I.D. Desalination Manual, CH2M Hill International Corporation, 1980.

[57] Bernardes, A.M.; Dalla Costa, R.F., Fallavena, V.L.V.; Rodrigues, M.A.S.; Trevisan, M.D.; Ferreira, J.Z., “Electrochemistry as a Clean Technology for the Treatment of Effluents: The Application of Electrodialysis”, Metal Finishing, 98(11), p.52-58, 2000.

[58] Velizarova, E.; Ribeiro, A.B.; Ottosen, L.M., “A Comparative Study on Cu, Cr and As Removal from CCA-treated Wood Waste by Dialytic and Electrodialytic Processes”, Journal of Hazardous Materials B94, p. 147-160, 2002.

[59] Scott, K., “Handbook of Industrial Membranes”, Elsevier Advanced Technology, 1ed, Oxford, UK, 912p. , 1997.

[60] <http://www.ionics.com>, junho de 2006.

[61] Rodrigues, M. A. S.; Korzenowiski, C.; Gondran, E.; Bernardes, A. M.; Zoppas-Ferreira, J., “Evaluation of Changes on Íon-selective Membranes in Contact with Zinc-cyanide Complexes”, Journal of Membrane Science, 2006.

- [62] Marder, L.; Zoppas-Ferreira, J.; Bernardes, A. M., “cadmium Electroplating Wastewater Treatment Using a Laboratory-scale Electrodialysis System”, Separation and Purification Technology, vol. 37, p. 247-255, 2004.
- [63] Arsand, D., “Eletrodialise – uma tecnologia limpa no tratamento de efluentes líquidos”, p. 56-60, Gráfica UNICRUZ, 2005.
- [64] Lindstrand, V.; Jonson, A.S.; Sundstrom, G., “Organic fouling of electrodialysis membranes with and without applied voltage”, Desalination 130, p.73-84, 2000.
- [65] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 60° edição, American Public Health Association, 1985.
- [66] IUP 6, “Measurement of tensile strength and percentage elongation”, IULTCS - Physical Test Methods, 2000.
- [67] IUP 8, “Measurement of tear load - Double edge tear”, IULTCS - Physical Test Methods, 2000.
- [68] IUP 9, “Measurement of distension and strength of grain by the Ball Burst Test”, IULTCS - Physical Test Methods, 1996.
- [69] IUP 5, “Measurement of apparent density”, IULTCS - Physical Test Methods, 2000.
- [70] NBR11056, “Couros - Determinação de sais de magnésio solúveis em água”, Publicada em 01/12/1988.
- [71] NBR11031, “Couro - Determinação da cinza total sulfatada”, Revisada em 01/08/1999.
- [72] NBR11030, “Couro - Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano”, Revisada em 01/07/1997.
- [73] SSMA – Portaria nº 05/89 – Norma Técnica SSMA 01/89 – DMA, 1989.
- [74] Macedo, J. A. B., “Cloraminas orgânicas uma solução para evitar a formação de trihalometanos no processo de desinfecção de águas para abastecimento público”, Revista Higiene Alimentar, vol. 15, n.90/91, p. 93 – 103, 2001.
- [75] Von Sperling, M., “Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos”, vol. 1, cap. 2, UFMG,1995.

