Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Tratamento de efluentes provenientes de curtumes utilizando
os processos eletroquímico e fotoeletroquímico”.

Carla Regina Costa

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Olivi

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Costa, Carla Regina

Tratamento de efluentes provenientes de curtume utilizando os processos eletroquímico e fotoeletroquímico.

Ribeirão Preto, 2009.

270 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Olivi, Paulo.

1. Efluentes de curtume. 2. Ânodos dimensionalmente estáveis. 3. Diamante dopado com boro. 4. Fotoeletroquímica.

Dedico este trabalho:

A Deus, pela saúde e disposição indispensáveis para a realização deste trabalho e por ter me dado forças para encarar e superar com maturidade todos os obstáculos que surgiram no seu decorrer.

Ao meu esposo Márcio, por sempre apoiar minhas escolhas pessoais e profissionais e por ter abdicado de sua vida aqui no Brasil para me acompanhar até a Espanha. Essa foi a maior prova de amor que você me deu. Muito obrigada por tudo.

Aos meus pais José e Marta, os quais sempre me incentivaram a estudar e com os quais eu aprendi a ter garra e determinação para batalhar de forma honesta pelos meus sonhos e ideais. Obrigada por todos os ensinamentos que me tornaram a pessoa que sou.

Ao meu irmão Carlos, por ser um irmão maravilhoso que sempre torceu pela minha vitória.

A minha amiga Cristina Amaro Silvério, a qual se dedicou e lutou incansavelmente pelo título de doutora, mas que lamentavelmente não conseguiu conquistá-lo. Espero que você consiga superar mais este obstáculo e dar a volta por cima.

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo Olivi, por ter me dado a oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa e de aperfeiçoar os meus conhecimentos em duas áreas fascinantes da química: a química ambiental e a eletroquímica. Obrigada pela confiança, orientação e, sobretudo, por ter sido um orientador democrático que sempre se mostrou disposto a ouvir minhas opiniões. Obrigada também por ter permitido que eu interagisse cientificamente com outros grupos de pesquisa, dentro e fora do Brasil.

Aos Profs. Herenilton Paulino de Oliveira e Julien Françoise Coleta Boodts, pelas valiosas dicas e conversas que muito contribuíram para o meu amadurecimento científico e pessoal.

À Profa. Adalgisa Rodrigues de Andrade, a qual eu considero a primeira responsável pelo meu interesse pela área de eletroquímica. Sempre vou me lembrar com carinho das suas aulas de graduação, bem como daquela Gisa de cabelos negros cacheados.

À Profa. Yassuko Iamamoto, por ter acreditado no meu potencial como pesquisadora e ter me incentivado a prosseguir os estudos na pós-graduação, mesmo após saber que eu abandonaria o seu grupo de pesquisa ao finalizar o mestrado.

À Profa. Emilia Morallón e ao Francisco Montilla (Paco), por terem orientado a parte do meu trabalho desenvolvida na Espanha. Sou muito grata à Emilia por ter me recebido em seu laboratório e por ter me dado a oportunidade de trabalhar com os famosos eletrodos de diamante dopado com boro (BDD). Ao Paco, o qual eu considero o fã número 1 dos eletrodos de BDD, agradeço pelas ricas discussões que me fizeram aprender muito sobre esses eletrodos.

A todos com os quais eu convivi na Universidade de Alicante, especialmente aos colegas: Antonio, Carlos, Damián, Javier, Joaquin, José Miguel, Juan Manuel, Maria de los Ángeles, Milena, Nestor, Paco, Pedro, Raquel, Raúl e Teresa.

Ao Heraldo Gallo do Instituto de Física da USP de São Carlos e ao Luciano Andrei Montoro do Departamento de Química da Filô, pelas análises de SEM e EDX.

Ao Lourivaldo dos Santos Pereira do Departamento de Química da Filô, pelas análises de DRX.

Ao Prof. Evaldo L. G. Espindola e à Dra. Clarice M. R. do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada da Escola de Engenharia de São Carlos (CRHEA/USP), pelos testes de toxicidade com *Daphnia similis*. Gostaria de agradecer também ao Amandio e ao Danilo, os quais sempre se mostraram dispostos a me ajudar quando estive no CRHEA realizando os testes de toxicidade.

A todos os funcionários do Departamento de Química da Filô, os quais sempre foram muito gentis comigo, especialmente àqueles com os quais eu tive uma proximidade maior: André, Claudinei (Dias), Cynthia, Doralice (Dora), Isabel (Bel), Lâmia, Losane, Luiz Carlos (Zanatto), Luiza, Maria, Mercia, Losane, Olimpia, Ricardo, Sônia, Valdir, Vera e Wender.

Aos grandes amigos que a química me trouxe ao longo dos dez anos de estudos no Departamento de Química da Filô: Adriano Pimenta, Aline Fernanda, Clayton (Bigode), Cristina Silvério, Daniela, Fábio Marçal, Fernando Grine, Helder, Josimar, Luiz Fernando (Pilão), Luiza, Márcia Eiko, Mariza Alves, Patrícia Riul, Roberta Coteiro, Shirley e Valdir. Todos vocês estarão sempre em meu coração.

A todos os colegas do Laboratório de Eletrocatalise e Eletroquímica Ambiental com os quais eu convivi durante os quatro anos de doutorado: André (Andrezão), Ana Carolina (Carô), Ângelo, Aristeu, Camila, Evandro (Chicória), Élen, Émerson, Fabiana, Fernando (Carmona), Flávio (Xicó), Franciane, Helder, Hoel, Izabel, Josimar, Juliane, Liliane, Livia, Luciano (Giraya), Luiza, Marlene, Paula, Sidney (Neto), Roberta, Rodrigo (XYZ), Talita, Tânia (*in memoriam*), Thiago (Magri) e Thiago (Santos).

A todos os professores que de alguma forma contribuíram com este trabalho: Prof. Antonio Cláudio Tedesco, Prof. Antonio Eduardo da Hora Machado, Prof. José Fernando de Andrade, Prof. Iouri Borissevitch, Profa. Laura Tieme Okano, Prof. Luciano Bachmann e Prof. Osvaldo Antonio Serra.

A todos os guardas do Departamento de Química, pelos vários cafés que inauguraram meus longos dias de trabalho aos sábados e domingos.

À Couroquímica Couros e Acabamentos Ltda, por ter fornecido as amostras de efluentes e os reagentes de curtimento que foram utilizados neste trabalho.

À FAPESP, pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa PDEE de estágio de doutorando no exterior.

O ignorante não duvida porque
desconhece o que não sabe.
(Autor desconhecido)

Sumário

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL.....	1
I.1 - O PROCESSO DE CURTIMENTO DAS PELES	2
I.1.1 - A estrutura da pele animal	2
I.1.2 - O processo de curtimento das peles.....	5
I.1.3 - Conservação e armazenamento das peles	8
I.1.4 - A ribeira	9
I.1.5 – O curtimento	14
I.1.6 - O acabamento.....	21
I.1.6.1 - O acabamento molhado.....	21
I.1.6.2 - O pré-acabamento e acabamento final.....	26
I.2 - A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE COURO E A GERAÇÃO DE EFLUENTES.....	26
I.3 - OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS E TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	33
I.4 - PARÂMETROS UTILIZADOS PARA AVALIAR A OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTES	47
I.4.1 - Carbono Orgânico Total (TOC)	47
I.4.2 - Demanda Química de Oxigênio (COD).....	49
I.4.3 - Organo-Halogenados Adsorvíveis (AOX).....	51
I.4.4 - Teste de toxicidade	53
I.4.5 - Fenóis totais	57
I.4.6 - Cor	59
I.4.7 - Cromo (VI).....	62
I.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

CAPÍTULO II: OBJETIVO	71
 CAPÍTULO III: DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE EFLUENTES DE CURTUME REAL E SINTÉTICO UTILIZANDO ELETRODOS DO TIPO DSA [®]	 73
III.1 - INTRODUÇÃO	74
III.1.1 - Ânodos Dimensionalmente Estáveis (DSA [®]).....	79
III.1.2 - Eficiência de Corrente	83
III.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	87
III.2.1 - Preparação dos eletrodos	87
III.2.1.1 - Preparação e padronização da solução precursora de estanho.....	87
III.2.1.2 - Preparação e padronização da solução precursora de rutênio	89
III.2.1.3 - Preparação e padronização da solução precursora de irídio	90
III.2.1.4 - Preparação e padronização da solução precursora de titânio	91
III.2.1.5 - Pré-tratamento dos suportes de titânio	91
III.2.1.6 – Deposição dos filmes de óxido sobre o suporte de titânio.....	93
III.2.1.7 - Confecção final dos eletrodos.....	94
III.2.1.8 - Caracterização físico-química dos eletrodos	95
III.2.2 – Coleta e caracterização de efluentes de curtume.....	97
III.2.3 - Tratamento eletroquímico de um efluente de curtume real.....	98
III.2.3.1 - Caracterização do efluente de curtume real.....	98
III.2.3.2 - Degradação eletroquímica do efluente de curtume real	99
III.2.4 - Tratamento eletroquímico de um efluente de curtume sintético	101
III.2.4.1 - Preparação e caracterização do efluente de curtume sintético.....	101

III.2.4.2 - Degradação eletroquímica do efluente de curtume sintético.....	104
III.2.5 - Cálculos de eficiência de corrente, consumo de energia e constante de velocidade.....	106
III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
III.3.1 - Caracterização físico-química dos eletrodos	107
III.3.2 - Tratamento eletroquímico do efluente de curtume real: efeito da composição eletródica, da densidade de corrente e da adição de Na ₂ SO ₄	114
III.3.3 - Tratamento eletroquímico do efluente de curtume sintético: efeito da concentração de cloreto e da presença de sulfato	133
III.4 - CONCLUSÕES	146
III.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148

CAPÍTULO IV: DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE UM EFLUENTE DE CURTUME SINTÉTICO E DO CORANTE PRETO ÁCIDO 210 UTILIZANDO BDD.....	151
IV.1 - INTRODUÇÃO.....	152
IV.1.1 - O modelo de Comninellis.....	159
IV.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	164
IV.2.1 - Determinação do coeficiente de transferência de massa.....	164
IV.2.2 - Degradação de um efluente de curtume sintético utilizando BDD	167
IV.2.3 - Degradação do corante preto ácido 210 utilizando BDD	168
IV.2.4 - Cálculos de eficiência de corrente, eficiência de corrente instantânea, consumo de energia e constantes de velocidade.....	170
IV.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	171

IV.3.1 - Tratamento eletroquímico do efluente de curtume sintético: efeito do pH, da densidade de corrente e da natureza do eletrodo.....	171
IV.3.2 - Eletroxidação do corante AB-210 utilizando BDD na presença de íons fosfato: efeito da densidade de corrente, pH e íons cloreto	177
IV.4 - CONCLUSÕES.....	197
IV.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	199

CAPÍTULO V: DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA E FOTOELETROQUÍMICA DE UM EFLUENTE DE CURTUME SINTÉTICO	204
V.1 - INTRODUÇÃO.....	205
V.1.1 - A fotocatalise heterogênea	205
V.1.1.1 - A fotocatalise heterogênea combinada com outros processos oxidativos avançados	214
V.1.2 - A fotoeletroquímica	216
V.1.2.1 - O efeito fotogalvânico.....	217
V.1.2.2 - O efeito fotovoltáico.....	222
V.1.2.3 - A utilização de processos fotoeletroquímicos para a degradação de substâncias orgânicas.....	234
V.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	244
V.2.1 - Tratamento fotocatalítico de um efluente de curtume sintético.....	244
V.2.2 - Tratamento fotoeletroquímico de um efluente de curtume sintético	247
V.2.3 - Cálculos de consumo de energia e constantes de velocidade.....	249
V.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	252
V.3.1 - Degradação fotocatalítica de um efluente de curtume sintético	252

V.3.1.1 - Caracterização do TiO_2 suportado em uma placa de vidro e das lâmpadas de luz negra e germicida	252
V.3.1.2 - Fotodegradação do efluente de curtume sintético.....	253
V.3.2 - Degradação fotoeletroquímica de um efluente de curtume sintético.....	256
V.4 - CONCLUSÕES	262
V.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	264
 CAPÍTULO VI: CONSIDERAÇÕES FINAIS	 268

Lista de Figuras

Figura 1.1: Estrutura da pele animal.....	2
Figura 1.2: A molécula de tropocolágeno e a estrutura dos principais aminoácidos que a compõe.....	4
Figura 1.3: Esquema das etapas envolvidas no processamento das peles, desde a ribeira até o acabamento final.....	7
Figura 1.4: (A) Representação de um fulão. (B) Introdução das peles nos fulões para que sejam processadas. (C) Bateria de fulões e operários manuseando lotes de couros recém-saídos da etapa de processamento.....	10
Figura 1.5: Reação 1 – Formação reversível de uma ligação dissulfeto pela oxidação de dois resíduos de cisteína. Reação 2 – Redução da cistina por sulfetos inorgânicos ou orgânicos.	12
Figura 1.6: Composição de uma solução de sulfato de cromo típica de curtimento, $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ em Cr^{3+} com basicidade de 33%.	15
Figura 1.7: Possíveis reações de complexação entre duas espécies de Cr(III) e os grupos carboxilatos da proteína colágeno (P).	16
Figura 1.8: Formação de ligações cruzadas a partir de complexos de cromo (P = proteína colágeno).....	16
Figura 1.9: Taninos hidrolisáveis.	18
Figura 1.10: Sistema de anel flavonóide no qual os taninos condensados são baseados.	19
Figura 1.11: À esquerda, estrutura generalizada de dois taninos condensados, a procianidina e a prodelfinidina. À direita, unidades monoméricas dos taninos mimosa e quebracho.	20
Figura 1.12: Representação das ligações de hidrogênio entre as substâncias polifenólicas e o colágeno.....	20
Figura 1.13: Estrutura química do corante preto ácido 210 (Color Index no. 300825 e CAS no. 99576-15-5).....	23
Figura 1.14: Distribuição dos estabelecimentos curtidores no Brasil por região.	28
Figura 1.15: A cadeia produtiva da indústria de couro.	29
Figura 1.16: Produção do couro brasileiro por tipo de curtimento.....	31
Figura 1.17: Ciclo catalítico da reação de Fenton..	38
Figura 1.18: Representação esquemática da geração do par e_{cb}^-/h_{vb}^+ em semicondutores e suas respectivas reações.....	40
Figura 1.19: Reação entre Cr(VI) e DPC em meio ácido.	62
Figura 3.1: Reações envolvidas na eletroxidação do ácido tânico com os eletrodos Ti/TiRuO ₂ e Ti/PbO ₂ , de acordo com Panizza e Cerisola	78
Figura 3.2: Etapas envolvidas na preparação do precursor polimérico.	81

Figura 3.3: Ilustração dos suportes de titânio utilizados para a deposição dos filmes de óxidos.....	92
Figura 3.4: Representação esquemática de um eletrodo recém preparado.	95
Figura 3.5: Representação esquemática da célula utilizada na caracterização eletroquímica dos eletrodos.....	96
Figura 3.6: Célula eletroquímica utilizada nos estudos de degradação do efluente de curtume real.	100
Figura 3.7: Representação esquemática da célula filtro-prensa utilizada no tratamento eletroquímico do efluente de curtume sintético. Vistas frontal, lateral e superior da célula eletroquímica montada.	105
Figura 3.8: Micrografias dos filmes $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sn}_{0,99}\text{O}_2$, $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ preparados pelo método de Pechini. Ampliação de (A) 500 vezes e (B) 2000 vezes. .	109
Figura 3.9: Micrografias dos filmes $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$, $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,15}\text{Ru}_{0,15}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Ti}_{0,30}\text{Sn}_{0,40}\text{O}_2$ preparados pelo método de Pechini. Ampliação de (A) 500 vezes e (B) 2000 vezes.	110
Figura 3.10: Difractogramas de raios X dos filmes de óxidos preparados pelo método de Pechini.....	111
Figura 3.11: Voltamogramas cíclicos registrados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, à velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	113
Figura 3.12: Concentração de fenóis totais em função do tempo de eletrólise a 20 mA cm^{-2} para os experimentos realizados com diferentes composições eletródicas.	117
Figura 3.13: TOC em função do tempo de eletrólise a 20 mA cm^{-2} para os experimentos realizados com diferentes composições eletródicas.....	117
Figura 3.14: (A) Espectro visível do efluente de curtume em função do tempo de eletrólise, para os experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$. Absorbância em (B) 440 nm e (C) 600 nm em função do tempo de eletrólise a para os experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} com diferentes eletrodos.	119
Figura 3.15: (A) Espectro UV do efluente de curtume diluído 50 vezes em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$. (B) Absorbância em 228 nm em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} com difrentes eletrodos.	120
Figura 3.16: Concentração de fenóis totais em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados com o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ e com diferentes densidades de corrente:	122
Figura 3.17: TOC em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados com o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ e com diferentes densidades de corrente.	123
Figura 3.18: (A) Espectro Vis do efluente de curtume em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados a 100 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ (B) Absorbância em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados utilizando o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ diferentes densidades de corrente	124

Figura 3.19: (A) Espectro UV do efluente de curtume diluído 50 vezes em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados a 100 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$. (B) Absorbância em 228 nm em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados com o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ e com diferentes densidades de corrente.	127
Figura 3.20: Porcentagem de microcrustáceos <i>Daphnia similis</i> imóveis após 48 h de exposição a soluções de efluente de curtume de concentração 5%, antes e após 5 h de tratamento eletroquímico utilizando diferentes eletrodos a 20 mA cm^{-2}	131
Figura 3.21: Porcentagem de microcrustáceos <i>Daphnia similis</i> imóveis após 48 h e de exposição a soluções de efluente de curtume de concentrações (A) 5% e (B) 2,5%, antes e após 5 h de tratamento eletroquímico, utilizando o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ em diferentes densidades de corrente.	132
Figura 3.22: Eficiência de corrente (CE) em função do tempo de eletrólise: (A) para os experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} e (B) para os experimentos realizados com o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ a 20, 50 e 100 mA cm^{-2}	133
Figura 3.23: Efeito da concentração de cloreto e da presença de sulfato sob a remoção eletroquímica dos compostos fenólicos do efluente de curtume sintético durante as eletrólises realizadas a 20 mA cm^{-2} utilizando o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ e diferentes eletrólitos suporte:.....	134
Figura 3.24: Espectros Vis do efluente de curtume sintético em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ na presença de 20, 50 e 100 mmol L^{-1} de NaCl.	139
Figura 3.25: Diminuição de (A) TOC/TOC_0 e (B) absorbância relativa em 228 nm (Abs/Abs_0) do efluente de curtume sintético em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$	140
Figura 3.26: (A) Remoções de TOC e COD e (B) eficiências de corrente calculadas a partir dos valores de TOC e COD em função da concentração de cloreto para os experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$	141
Figura 3.27: Consumo de energia em função do tempo para as eletrólises realizadas a 20 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$	145
Figura 4.1: Representação gráfica das previsões do modelo de Comninellis para a COD e a ICE durante a oxidação eletroquímica de um composto orgânico.	162
Figura 4.2: Célula eletroquímica utilizada nos estudos com o eletrodo de BDD. Acima é mostrado um esquema dos constituintes dessa célula.	165
Figura 4.3: Curvas de corrente-voltagem para a determinação de k_m na célula eletroquímica empregada nos estudos com BDD.	166
Figura 4.4: Efeito do pH sob a remoção de (A) fenóis totais, (B) COD e (C) TOC durante o tratamento eletroquímico do efluente de curtume sintético na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 25 mA cm^{-2} , utilizando um eletrodo BDD como ânodo.	174

Figura 4.5: Efeito da densidade de corrente sob a remoção de (A) fenóis totais, (B) COD e (C) TOC durante o tratamento eletroquímico do efluente de curtume sintético na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em $\text{pH} = 2,4$, utilizando um eletrodo BDD como ânodo.....	175
Figura 4.6: Efeito do material eletródico sob a remoção de (A) fenóis totais, (B) COD e (C) TOC durante o tratamento eletroquímico de um efluente de curtume sintético na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em $\text{pH} = 2,4$, a 25 mA cm^{-2}	176
Figura 4.7: Espectro de absorção de soluções aquosas de AB-210 50 mg L^{-1} em tampão fosfato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes condições de pH	179
Figura 4.8: Efeito da densidade de corrente sob a eletroxidação de 500 mg L^{-1} de corante AB-210 em tampão fosfato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,8$), utilizando BDD como ânodo. (A) COD/COD ₀ e (B) ICE em função do tempo de eletrólise.....	180
Figura 4.9: Diminuição da absorbância relativa (Abs/Abs_0) em 320, 460 e 600 nm para a solução de corante AB-210 500 mg L^{-1} em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados em tampão fosfato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,8$), utilizando BDD em diferentes densidades de corrente.....	182
Figura 4.10: Efeito do pH sob a eletroxidação de 500 mg L^{-1} de corante AB-210 em tampão fosfato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 mA cm^{-2} , utilizando BDD como ânodo. (A) COD/COD ₀ e (B) ICE em função do tempo de eletrólise.....	183
Figura 4.11: Diminuição da absorbância relativa (Abs/Abs_0) em 320, 460 e 600 nm para a solução de corante AB-210 500 mg L^{-1} em função do tempo de eletrólise para os experimentos realizados em tampão fosfato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, com ânodo de BDD a 25 mA cm^{-2} em diferentes condições de pH	184
Figura 4.12: Diminuição dos valores de COD em função da carga específica durante as eletrólises de 500 mg L^{-1} de AB-210 a 25 mA cm^{-2} utilizando BDD.....	188
Figura 4.13: (A) Remoções de COD e eficiências de corrente (CE) calculadas a partir de COD, após 1 h e (B) remoções de TOC após 5 h obtidas a partir da eletroxidação de 500 mg L^{-1} de AB-210 em tampão fosfato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 mA cm^{-2} sobre ânodo de BDD, na presença e ausência de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl em diferentes condições de pH	195
Figura 4.14: Concentração de AOX durante a eletroxidação de 500 mg L^{-1} de AB-210 em tampão fosfato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 mA cm^{-2} sobre ânodo de BDD, na presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl em diferentes condições de pH	197
Figura 5.1: Representação esquemática das bandas de valência (VB) e de condução (CB) nos materiais isolantes, semicondutores e condutores.....	206
Figura 5.2: Posições das bandas de valência e de condução para alguns semicondutores, suas respectivas energias de <i>bandgap</i> e alguns pares redox relevantes ($\text{pH} 0$).....	207
Figura 5.3: Representação esquemática das etapas de produção do TiO_2 P25 da Degussa.....	210
Figura 5.4: Esquema da célula fotogalvânica baseada na reação entre Thi^+ e Fe^{2+}	218

Figura 5.5: Estrutura da: (A) tionina, Thi ⁺ ; (B) semitionina, Sem ⁺ e (C) leucotionina, Leu ²⁺	219
Figura 5.6: Esquema da célula fotogalvânica formada pelo sistema Ru(bpy) ₃ ²⁺ – Fe ³⁺	221
Figura 5.7: Estrutura do complexo Ru(bpy) ₃ ²⁺ , bpy = 2,2'-bipiridina.....	221
Figura 5.8: Modelo de bandas para: (A) um semiconductor intrínseco, (B) um semiconductor extrínseco do tipo <i>n</i> e (C) um semiconductor extrínseco do tipo <i>p</i>	224
Figura 5.9: Representação esquemática da interface semiconductor-solução.	226
Figura 5.10: Tipos de região de carga espacial em um semiconductor do tipo <i>n</i> em função do potencial aplicado (V) com relação ao potencial de flat-band (VFB). (A) Não há região carga-espaço, (B) formação de uma camada de depleção e, (C) formação de uma camada de acumulação.....	227
Figura 5.11: Formação da zona de carga espacial na interface semiconductor/eletrólito: (A) antes do contato com o eletrólito e (B) em equilíbrio depois do contato com o eletrólito..	230
Figura 5.12: Representação esquemática dos processos eletródicos fotoassistidos em: (a) um semiconductor do tipo <i>n</i> (SC- <i>n</i>) e (b) um semiconductor do tipo <i>p</i> (SC- <i>p</i>).....	231
Figura 5.13: Curvas de corrente vs. potencial para um semiconductor do tipo <i>n</i> . Curva 1: sem luz; Curva 2: com luz.	232
Figura 5.14: Interface semiconductor/eletrólito: (A) após o equilíbrio com o eletrólito na ausência de luz e (B) sob iluminação.	233
Figura 5.15: Posições das bandas de valência (abaixo) e de condução (acima) para os semicondutores TiO ₂ e SnO ₂ , suas respectivas energias de <i>bandgap</i> e alguns pares redox relevantes em pH 0	241
Figura 5.16: Ilustração do princípio de separação de carga em eletrodos constituídos por SnO ₂ e TiO ₂	242
Figura 5.17: Representação esquemática do fotorreator utilizado nos estudos de degradação fotocatalítica do efluente de curtume sintético com TiO ₂	246
Figura 5.18: Tubo de vidro constituinte do reator fotocatalítico: (A) vista lateral do tubo após o lixamento, sem TiO ₂ (acima) e com TiO ₂ nas paredes internas (abaixo) e (B) vista superior do tubo sem e com TiO ₂ , respectivamente.....	247
Figura 5.19: Reator utilizado nos estudos de degradação fotoeletroquímica do efluente de curtume sintético: (A) lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão sem o bulbo, (B) ânodo de composição nominal Ti/Ru _{0,30} Ti _{0,70} O ₂ , (C) malha de titânio utilizada como cátodo e (D) corpo de vidro cilíndrico contendo os eletrodos e o tubo de quartzo contendo a lâmpada.	250
Figura 5.20: Representação esquemática da vista superior do reator fotoeletroquímico utilizado na degradação do efluente de curtume sintético.	251
Figura 5.21: Micrografias do filme de TiO ₂ suportado em uma placa de vidro jateada com areia. Ampliação de (A) 500 vezes e (B) 2000 vezes.....	252

Figura 5.22: Espectros de emissão das lâmpadas (A) de luz negra e (B) germicida.....	253
Figura 5.23: Espectros do efluente de curtume sintético antes e após 5 h de tratamento fotoquímico utilizando as lâmpadas de luz negra e germicida à temperatura de $31,7 \pm 1,0$ °C: (A) espectros na região visível (a foto mostra o efluente antes e após a fotodegradação com a lâmpada germicida) e (B) espectros na região ultravioleta do efluente diluído 100 vezes.	255
Figura 5.24: Diminuição de (A) TOC/TOC ₀ e (B) COD/COD ₀ para o efluente de curtume sintético em função do tempo para os experimentos realizados a 10 A com o eletrodo Ti/Ru _{0,30} Ti _{0,70} O ₂ (processos eletroquímico e fotoeletroquímico) e utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação (processos fotoquímico e fotoeletroquímico). Temperatura = $42,0 \pm 1,0$ °C.	257
Figura 5.25: Efluentes antes e após 5 h de tratamento a 10 A com o eletrodo Ti/Ru _{0,30} Ti _{0,70} O ₂ (processos eletroquímico e fotoeletroquímico) e utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação (processos fotoquímico e fotoeletroquímico). Temperatura = $42,0 \pm 1,0$ °C.	259
Figura 5.26: Consumo de energia em função do tempo para os experimentos realizados a 10 A com o eletrodo Ti/Ru _{0,30} Ti _{0,70} O ₂ (processos eletroquímico e fotoeletroquímico) e utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação (processos fotoquímico e fotoeletroquímico). Temperatura = $42,0 \pm 1,0$ °C.	261

Lista de Tabelas

Tabela I.1: Composição média de efluentes de curtumes.....	32
Tabela I.2: Potenciais de redução padrão (E_R^0) de alguns oxidantes em meio ácido.....	36
Tabela I.3: Capacidade oxidante de diversos materiais anódicos usados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido.....	44
Tabela I.4: Toxicidades agudas de diferentes efluentes industriais para <i>Daphnia magna</i>	57
Tabela I.5: Absorções típicas de cromóforos simples isolados.....	60
Tabela III.1: Densidades dos óxidos estudados neste trabalho.....	94
Tabela III.2: Valores de TOC, pH e cromo total dos efluentes de curtume.....	97
Tabela III.3: Constituintes da Solução Sintética 1 (SS1). Essa solução foi preparada pela dissolução das substâncias abaixo em 1 L de água Milli-Q.....	102
Tabela III.4: Constituintes da Solução Sintética 2 (SS2). Essa solução foi preparada pela dissolução das substâncias abaixo em 1 L de água Milli-Q.....	103
Tabela III.5: Aplicação da equação 3.14 para corrigir a variação de volume para as eletrólises realizadas na célula filtro-prensa.....	107
Tabela III.6: Porcentagens atômicas, nominais e experimentais (estas ultimas determinadas por EDX) dos metais constituintes dos filmes de óxidos preparados pelo método de Pechini.....	108
Tabela III.7: Cargas voltamétricas obtidas para as várias composições eletródicas preparadas pelo método de Pechini, calculadas a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 3.11.....	114
Tabela III.8: Características do efluente de curtume real utilizado nos estudos de degradação eletroquímica.....	115
Tabela III.9: Remoção de fenóis totais e TOC após 5 h de eletrólise a 20 mA cm^{-2}	116
Tabela III.10: Concentração de Cr(VI) durante as eletrólises.....	125
Tabela III.11: Características do efluente de curtume sintético.....	134
Tabela III.12: Constantes de velocidade para a remoção de compostos fenólicos do efluente sintético durante as eletrólises realizadas a 20 mA cm^{-2} utilizando o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ em diferentes concentrações de eletrólito suporte.....	135
Tabela III.13: Concentração de AOX no final das eletrólises realizadas a 20 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$	143
Tabela III.14: Toxicidades agudas expressas em ATU (intervalo de confiança de 95%) para o efluente de curtume sintético antes e após 5 h de eletrólises a 20 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ e na presença de diferentes concentrações de NaCl.....	144
Tabela III.15: Energia consumida na remoção eletroquímica de compostos fenólicos do efluente de curtume sintético utilizando o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ a 20 mA cm^{-2}	145

Tabela III.16: Energia consumida na remoção eletroquímica de TOC e COD do efluente de curtume sintético utilizando o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ a 20 mA cm^{-2}	146
Tabela IV.1: Equações que descrevem ICE e COD durante a oxidação de compostos orgânicos sobre BDD.....	163
Tabela IV.2: Eficiências de corrente calculadas a partir de COD e TOC e consumo de energia após 4 h de eletroxidação do efluente sintético na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (pH inicial = 2,4).....	173
Tabela IV.3: Constantes de velocidade para a remoção de COD e absorbância em 460 nm obtidas a partir da oxidação eletroquímica de 500 mg L^{-1} de AB-210 utilizando ânodo de BDD.....	179
Tabela IV.4: Remoção de TOC em função do tempo e consumo de energia na eletroxidação de 500 mg L^{-1} de AB-210 utilizando ânodo de BDD.....	186
Tabela V.1: Radiação global incidente verticalmente sobre a superfície da terra.....	209
Tabela V.2: Exemplos de células fotoeletroquímicas com semicondutores do tipo <i>n</i> e do tipo <i>p</i>	234
Tabela V.3: Remoções de COD e fenóis totais e consumo de energia após 5 h de fotodegradação do efluente sintético de curtume à temperatura de $31,7 \pm 1,0^\circ\text{C}$	254
Tabela V.4: Constantes de velocidade para a remoção de TOC e COD para os experimentos realizados a 10 A com o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ (processos eletroquímico e fotoeletroquímico) e utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação (processos fotoquímico e fotoeletroquímico). Temperatura = $42,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$	258
Tabela V.5: Remoções de compostos fenólicos do efluente sintético após 1e 5 h de tratamento a 10 A com o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ (processos eletroquímico e fotoeletroquímico) e utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação (processos fotoquímico e fotoeletroquímico). Temperatura = $42,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$	259

Lista de Siglas e Abreviaturas

4-AAP (4-Aminoantipyrine): 4-Aminoantipirina

AB-210 (Acid Black 210): Preto Ácido 210

AOP (Advanced Oxidation Process): Processo Oxidativo Avançado

AOX (Adsorbable Organic Halogen): Organo-Halogenados Adsorvíveis

BDD (Boron-Doped Diamond): Diamante Dopado com Boro

BOD (Biochemical Oxygen Demand): Demanda Bioquímica de Oxigênio

CB (Conduction Band): Banda de Condução

CE (Current Efficiency): Eficiência de Corrente

COD (Chemical Oxygen Demand): Demanda Química de Oxigênio

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

4-CP (4-Chlorophenol): 4-Clorofenol

CVD (Chemical Vapor Deposition): Deposição Química a partir da fase Vapor

DPC (Diphenylcarbazine): Difenilcarbazida

DSA[®] (Dimensionally Stable Anode): Ânodo Dimensionalmente Estável

EDX (Energy Dispersive X-Ray): Energia Dispersiva de Raios X

EC (Energy Consumption): Consumo de Energia

EC₅₀ (Median Effective Concentration): Concentração de um contaminante que causa um efeito agudo a 50% dos organismos

EMATER: Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FID (Flame Ionization Detector): Detector de Ionização de Chama

HTCO (High Temperature Catalytic Oxidation): Oxidação Catalítica à Alta Temperatura

IC (Inorganic Carbon): Carbono Inorgânico

ICE (Instantaneous Current Efficiency): Eficiência de Corrente Instantânea

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LC₅₀ (Median Lethal Concentration): Concentração de um contaminante que causa a morte de 50% dos organismos

LOEC (Lowest Observed Effect Concentration): Concentração de Efeito Observado

MBTH (2-Hydrazono-3-methylbenzothiazoline): 2-Hidrazona-3-metilbenzotiazolina

NDIR (Nondispersive Infrared): Infravermelho não Dispersivo

NHE (Normal Hydrogen Electrode): Eletrodo Normal de Hidrogênio

NOEC (No Observed Effect Concentration): Concentração de Efeito não Observado

NPOC (Nonpurgeable Organic Carbon): Carbono Orgânico Não Purgável

PNP (*para*-Nitrophenol): *p*-Nitrofenol

RHE (Reversible Hydrogen Electrode): Eletrodo Reversível de Hidrogênio

SCE (Saturated Calomel Electrode): Eletrodo de Calomelano Saturado

SEM (Scanning Electron Microscopy): Microscopia Eletrônica de Varredura

TC (Total Carbon): Carbono Total

TPC (2,4,6-Trichlorophenol): 2,4,6-Triclorofenol

TOC (Total Organic Carbon): Carbono Orgânico Total

UV: ultravioleta

VB (Valence Band): Banda de Valência

Vis: visível

WCO (Wet Chemical Oxidation): Oxidação Química Úmida

XRD (X-Ray Diffraction): Difração de Raios X

Resumo

Neste trabalho foi estudada a degradação de efluentes de curtume utilizando os processos eletroquímico, fotocatalítico e fotoeletroquímico. Nesses estudos foram utilizados efluentes coletados em uma indústria e soluções preparadas em laboratório que simularam os efluentes reais. No processo eletroquímico, os efeitos do material anódico, da densidade de corrente, da presença de íons sulfato e cloreto, da concentração de cloreto e do pH foram avaliados. Eletrodos do tipo DSA[®] de diferentes composições, SnO₂-Sb₂O₅ e BDD foram utilizados como ânodo. A oxidação eletroquímica do corante preto ácido 210 utilizando o eletrodo de BDD em soluções tampões de fosfato também foi estudada. A degradação eletroquímica dos efluentes de curtume foi capaz de promover a diminuição da concentração de fenóis totais, do TOC, da COD, da absorbância nas regiões UV-Vis e da toxicidade para *Daphnia similis*. Maiores concentrações de cloreto resultaram em remoções mais rápidas de fenóis totais, TOC e COD. Apesar disso, a redução da toxicidade do efluente foi menor para maiores concentrações de cloreto, devido à formação de maiores concentrações de AOX. A presença de Na₂SO₄ dificultou a oxidação das substâncias orgânicas presentes no efluente. Na ausência de cloreto, os melhores resultados foram obtidos quando BDD foi utilizado como ânodo e esses resultados não foram afetados pelo pH. Entretanto, os melhores resultados para a degradação eletroquímica do corante preto ácido 210 foram obtidos em solução alcalina contendo íons fosfato, provavelmente devido à formação de espécies oxidantes a partir desses íons.

O tratamento fotocatalítico do efluente de curtume foi realizado utilizando TiO₂ P25 da Degussa suportado sobre as paredes do foto-reator. Duas lâmpadas de 15 W, uma de luz negra e a outra germicida, foram utilizadas para avaliar o efeito da fonte de radiação. A lâmpada de luz negra não modificou as características do efluente e os resultados obtidos com a lâmpada germicida na presença e ausência de TiO₂ foram equiparáveis. O tratamento fotoeletroquímico foi realizado utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W como fonte de radiação e um eletrodo de composição nominal Ti/Ru_{0,30}Ti_{0,70}O₂ como ânodo. O efeito dos íons sulfato e cloreto sob a eficiência do processo fotoeletroquímico foi avaliado. Os resultados obtidos com o processo eletroquímico na presença de cloreto foram melhores do que aqueles obtidos com o processo fotoeletroquímico na presença de sulfato. Além disso, os resultados alcançados com o processo fotoeletroquímico na presença de NaCl foram melhores do que os alcançados com os processos eletroquímico e fotoquímico aplicados separadamente.

Abstract

In this work the degradation of tannery wastewaters using electrochemical, photocatalytic and photoelectrochemical processes was studied. Wastewaters collected in an industry and solutions prepared in the laboratory, which simulated real wastewaters, were used in these studies. Effects of the anodic material, current density, presence of sulfate and chloride ions, chloride concentration, and pH on the electrochemical process were evaluated. Different compositions of DSA[®]-type electrodes, SnO₂-Sb₂O₅ and BDD were employed as anode. The electrochemical oxidation of acid black 210 dye in phosphate buffer solutions was also studied using the BDD electrode. The electrochemical degradation of tannery wastewaters was able to promote the decrease in the concentration of total phenols, TOC, COD, absorbance in the UV-Vis region, and toxicity for *Daphnia similis*. However, the higher the chloride concentration in the wastewater, the lower the toxicity reduction because of the higher AOX concentration. The presence of Na₂SO₄ made the oxidation of organic compounds in the wastewater more difficult. In the absence of chloride, the best results were obtained when BDD was used as anode, and these results were not affected by the pH. However, the best results for the electrochemical degradation of acid black 210 dye were reached in alkaline solution containing phosphate ions, which is probably due to the formation of oxidizing species from these ions.

The photocatalytic treatment of the tannery wastewater was performed with TiO₂ P25 Degussa supported on the photoreactor walls. Two 15 W-lamps, a black light lamp and a germicide lamp, were used to evaluate the effect of the radiation source. The black light lamp did not change the wastewater characteristics, while the results obtained with the germicide lamp in the presence and absence of TiO₂ were similar. The photoelectrochemical process was performed using a 125 W high-pressure mercury vapor lamp as radiation source and an electrode of nominal composition Ti/Ru_{0.30}Ti_{0.70}O₂ as anode. Effects of sulfate and chloride ions on the efficiency of the photoelectrochemical process were evaluated. The results obtained with the electrochemical process in the presence of chloride were better than those obtained with the photoelectrochemical process in the presence of sulfate. Moreover, the results obtained with the photoelectrochemical process in the presence of chloride were better than those obtained with the electrochemical and photochemical processes applied separately.