



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELISSON ANDRADE DE SOUZA

**APROVEITAMENTO DE LUZ SOLAR NA PRODUÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ÁGUAS
RESIDUAIS PROVENIENTES DE CURTUME DE COURO.**

Salvador

2015

ELISSON ANDRADE DE SOUZA

**APROVEITAMENTO DE LUZ SOLAR NA PRODUÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ÁGUAS
RESIDUAIS PROVENIENTES DE CURTUME DE COURO.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Almeida da Silva

Salvador

2015

ELISSON ANDRADE DE SOUZA

**APROVEITAMENTO DE LUZ SOLAR NA PRODUÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ÁGUAS
RESIDUAIS PROVENIENTES DE CURTUME DE COURO.**

Banca examinadora:

Profa. Dra. Luciana Almeida Silva (Orientadora) – UFBA

Profa. Dra. Suzana Modesto de Oliveira Brito – UEFS

Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira - UFBA

Salvador

2015

Dedico este trabalho a minha mãe, pelo verdadeiro amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de estar aqui hoje, concluindo mais uma etapa em minha vida.

Tenho muito a agradecer a muitas pessoas, pois sem elas não seria nada. Em primeiro lugar, agradeço a minha mãe, Conça, que fez o possível e o impossível por mim, sacrificando seus próprios sonhos para ver a felicidade do seu filho. Sou muito grato por todo amor. Ao meu pai, Céu, que mesmo distante em suas dificuldades sei que torceu muito por mim. A Antônio, meu padrasto, que no seu jeito taciturno tem muito carinho pelos filhos emprestados.

Agradeço ao meu irmão Gírlan, pois sem ele eu não teria conseguido nem sequer feito a seleção do mestrado. Hoje, retribuo esse apoio através das conquistas. Ao meu irmão Everton, pela amizade e carinho sempre presentes. Amo todos vocês!

A Nádia, por ter indicado a orientadora Luciana, a melhor orientadora que um aluno pode ter. Obrigado, Luciana, por me acolher, por me ajudar, e acima de tudo compreender minhas dificuldades e escolhas que precisei fazer por um bem maior. Ainda, nossa parceria deu muito certo, fizemos uma dupla com uma visão para frente, e de resultados promissores. Tive muita sorte de ter sido aceito por você.

Aos amigos de Santo Antônio, em especial Ricardo, Gabriel, Eduardo, que estiveram ao meu lado durante esses 2 anos, como irmãos, e Leo Lobo (obrigado por me mostrar que o mestrado era o caminho). E aos novos de Salvador que me ajudaram com todo apoio e amizade, tornando todos os momentos aqui mais felizes; em especial André, Dona Joana, o pessoal que morou na pensão e do curso de inglês profici. Ao grupo do laboratório, em especial Larissa e Paula que me auxiliaram nas mais diversas questões.

A João Lins, representante do Curtume Moderno, por me conceder o resíduo de maneira tão amigável e simples; e a Alex, do SENAI-Cimatec, por auxiliar a chegada desse material em minhas mãos de maneira mais simples ainda. Vocês dois têm um papel crucial neste trabalho.

Por fim, um obrigado a todos aqueles que me ajudaram, mas não sabem como.

RESUMO

Produzir hidrogênio a partir do tratamento fotocatalítico do lodo de curtume de couro é uma forma sustentável de geração de energia limpa, com baixo custo e empregabilidade de resíduos, promovendo a química verde. Aliada a isso, a incidência de luz solar na superfície da Terra é mais que suficiente para suprir as necessidades energéticas do planeta, sendo esta composta por cerca de 43% da luz visível. Neste sentido, o presente trabalho propõe o emprego do resíduo de curtume obtido da etapa de banho de caleiro, rico em sulfeto de sódio, para atuar como reagente de sacrifício e CdS como fotocatalisador na produção fotocatalítica de hidrogênio assistida por luz visível. O lodo de caleiro, material objeto do estudo, foi selecionado por apresentar elevados teores de enxofre ($73,0 \text{ g kg}^{-1}$) e carbono orgânico total ($430,0 \text{ g kg}^{-1}$), que podem atuar como reagentes de sacrifício na produção fotocatalítica de hidrogênio. Foram avaliados os quatro parâmetros reacionais que tradicionalmente influenciam na produção fotocatalítica de hidrogênio empregando um planejamento experimental: massa do Fotocatalisador (CdS), concentração do reagente de sacrifício (resíduo de curtume), pH e volume da fonte de co-catalisador (Pt). De acordo com os resultados do planejamento, a concentração de resíduo está limitada a 50% (v/v) e o $\text{pH} \geq 13$ para maior eficiência de produção de hidrogênio. Já o teor de Pt e a massa de CdS são fatores de menor relevância e fixados em 0 e 60 mg, respectivamente. A taxa de produção de hidrogênio nestas condições é de $400 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ nas primeiras 5 horas de irradiação. Esta taxa diminui com a exposição prolongada à luz e estabiliza após 27 horas de irradiação, atingindo um máximo de 184 μmol , o equivalente a $3,07 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{cat}}$. Os resultados de análises dos efluentes gasoso e líquido revelam que CO_2 não é produzido durante o período avaliado e Cr(VI) não está presente na fase líquida após irradiação, indicando que a matéria orgânica bem como o Cr(III) presentes no lodo de caleiro não atuam como reagentes de sacrifício.

Palavras chave: Fotocatálise, Hidrogênio, Curtume de Couro, Sulfeto de Cádmiu.

ABSTRACT

Producing hydrogen from photocatalytic treatment of leather tannery sludge is a sustainable form of clean energy generation, low cost and waste employability, promoting green chemistry. Besides, the sunlight incidence on the Earth's surface is more than enough for the energy needs of the planet, which is composed of about 43% of visible light. Thus, this work proposes the use of tannery waste obtained from liming bath step, rich in sodium sulfide, to act as a sacrificial reagent and CdS as photocatalyst in photocatalytic hydrogen production assisted by visible light. The liming sludge object of study was chosen because it has high sulfur content (73,0 g/kg) and high total organic carbon (430,0 g/kg), which can act as sacrificial reagents in the photocatalytic hydrogen production. Four reaction parameters that traditionally influence in the photocatalytic hydrogen production were evaluated using an experimental design, such as: mass of photocatalyst (CdS), sacrificial reagent concentration (tannery waste), pH and volume of the co-catalyst (Pt) source. According to the experimental design results, the tannery waste concentration is limited to 50% (v/v) and $\text{pH} \geq 13$ for highest hydrogen production efficiency. While the Pt content and mass of CdS are less relevant factors and fixed at 0 and 60 mg, respectively. The hydrogen production rate under these conditions is $400 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ in the first 5 hours of irradiation. This rate decreases with prolonged exposure to light and stabilizes after 27 hours of irradiation, reaching a maximum of $184 \mu\text{mol}$, equivalent to $3.07 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{cat}}$. The results of gaseous and liquid effluents analyses have shown that CO_2 is not produced during the period evaluated and Cr(VI) is not present in the liquid phase after irradiation, indicating that the organic matter and Cr(III) present in the sludge liming do not act as sacrificial reagents.

Key words: photocatalysis, hydrogen, leather tannery, cadmium sulfide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Níveis energéticos de um semicondutor [26].....	20
Figura 2: Posições de bandas de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH 1 e suas respectivas energias de band gap. A escala é indicada em volts usando como referência o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) [26].	21
Figura 3: Representação esquemática das etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímico em fotocatalise heterogênea [27].	22
Figura 4: Representação esquemática da produção fotocatalítica de hidrogênio em TiO ₂ [4].	24
Figura 5: Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal [33].	25
Figura 6: Estruturas cristalinas do CdS [8].....	26
Figura 7: Abundância da estrutura hexagonal em CdS (pó) como função da temperatura de tratamento térmico (O) e da velocidade de produção de hidrogênio (●) [35].	27
Figura 8: Estimativa de usos e aplicações do couro em 2013 [40].....	30
Figura 9: Fluxograma do processo de produção do couro [41].....	31
Figura 10: Separação, pesagem e montagem dos lotes de peles para início do seu processamento (pré-remolho ou remolho) [47].	32
Figura 11: Grupo de fulões – operação de carga de peles para processamento [47].....	33
Figura 12: Bateria de fulões e operários manuseando lote de couros recém-saído da etapa de processamento, para a sequência das operações [47].	33
Figura 13: Máquina descarnadeira – remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles [47].	35
Figura 14: Operação de divisão e ajuste das extremidades das peles, após descarte e/ou divisão [47].	36
Figura 15: Rede estrutural de grupos proteicos do couro após o processo de curtimento ao cromo [46].	37
Figura 16: Máquina da seção de rebaixadeiras – rebaixamento dos couros recém-curtidos ao cromo (<i>wet blue</i>) para ajuste de sua espessura [47].....	38
Figura 17: Serragem / pó / farelo de rebaixadeira prensado para armazenamento e/ou destinação posterior [47].	39

Figura 18: Banho de caleiro proveniente do Curtume Moderno S/A.....	42
Figura 19: Mistura confinada no reator sob irradiação de luz visível.	46
Figura 20: Gráfico de Pareto para 3 horas de irradiação.	53
Figura 21: Perfil de produção de hidrogênio na otimização dos parâmetros reacionais. Condições de reação: 60 mg de hex-CdS, pH 13 e ausência de $H_2PtCl_6.6H_2O$	56
Figura 22: Perfil de produção de hidrogênio após otimização dos parâmetros reacionais para avaliar a estabilidade do fotocatalisador. Condições de reação: 60 mg de hex-CdS, 50% de Resíduo (v/v), pH 13 e ausência de $H_2PtCl_6.6H_2O$	58
Figura 23: Perfil de produção de hidrogênio para o teste de reciclo do semiconductor fresco (R00), após 24 h (R24) e após 48 h (R48). Condições de reação: 60 mg de hex-CdS, 50% de Resíduo (v/v), pH 13 e ausência de $H_2PtCl_6.6H_2O$	59
Figura 24: Perfil de produção de hidrogênio comparativo utilizando amostras de resíduo em contato com o ar durante um mês. Condições de reação: 60 mg de hex-CdS, pH 13 e ausência de $H_2PtCl_6.6H_2O$	60
Figura 25: Curva analítica para a determinação de cromo(VI).	62
Figura 26: Comparação do aspecto da solução antes e depois do tratamento fotocatalítico....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento fatorial 2^k	44
Tabela 2: Condições do método cromatográfico para determinação de hidrogênio.	47
Tabela 3: Resultados obtidos no planejamento fatorial 2^k	50
Tabela 4: Cálculo de verificação da curvatura.	51
Tabela 5: Efeitos dos fatores e suas interações para 3 horas de irradiação.	52
Tabela 6: Determinação de coeficientes da equação modelo.	54
Tabela 7: Aplicação da equação modelo para experimentos hipotéticos.	55
Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os esperados pela equação modelo.	57
Tabela 9: Determinação de cromo total nas amostras de lodo de curtume antes e depois das reações fotocatalíticas.	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2.1 Algumas informações sobre o hidrogênio.....	16
2.2 Processos de produção de hidrogênio.....	16
2.2.1 Reforma a vapor	17
2.2.2 Gaseificação.....	17
2.2.3 Eletrólise.....	18
2.2.4 Fotocatálise.....	19
2.3 Fotocatálise heterogênea	19
2.3.1 Semicondutores fotocatalíticos.....	20
2.4 Fotoeletrólise da água.....	23
2.5 Sulfeto de cádmio	25
2.6 Curtume de couro	28
2.6.1 Perfil brasileiro	29
2.7 Processos de produção do couro.....	31
2.7.1 Ribeira	32
2.7.2 Curtimento	37
2.7.3 Acabamento	38
3. OBJETIVOS.....	40
4. METODOLOGIA.....	41
4.1 Obtenção de CdS em fase hexagonal (hex-CdS).....	42
4.2 Planejamento fatorial 2^k	43
4.3 Otimização dos parâmetros reacionais	45
4.4 Testes fotocatalíticos	45
4.5 Teste de estabilidade e reciclo.....	47
4.6 Determinação de cromo total e cromo(VI).....	48

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Planejamento fatorial 2^k	50
5.2 Otimização dos parâmetros reacionais	56
5.3 Teste de estabilidade e reciclo	57
5.4 Determinação de cromo total e cromo(VI).....	61
6. CONCLUSÃO.....	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

Em 12 de novembro de 2014 foi publicado pela Agência Internacional de Energia (IEA), em Londres, o “*World Energy Outlook 2014*” [1]. Este relatório prevê o aumento da demanda de energia em 45% até 2035, e a necessidade de redução das emissões e substituição de combustíveis fósseis. Tendo em vista esta perspectiva apresentada pela IEA, espera-se por um agravamento dos problemas climáticos e escassez de recursos fósseis se outras fontes de energia não forem utilizadas. Nesta conjuntura, o estudo e a utilização de energias alternativas torna-se um dos maiores desafios da atualidade.

De acordo com o relatório “*Energy [R]evolution 2014*” [2], publicado em maio de 2014 pelo Greenpeace e Conselho Europeu de Energia Renovável (EREC), o mercado de energias renováveis poderá suprir metade da demanda energética mundial em 2050, caso a energia seja utilizada de forma racional e eficiente. O estudo indica que a adoção maciça de fontes de energia renováveis é tecnicamente possível e pode reduzir as emissões globais de gases de efeito estufa do setor energético em até 50%.

Dentre as fontes alternativas de energia, o hidrogênio surge como uma opção altamente atrativa e rentável, pois apresenta elevada energia por unidade de massa – 1 kg de hidrogênio contém aproximadamente a energia de 2,7 kg de gasolina – o que facilita a portabilidade de energia [3]. Além disso, sua combustão gera apenas água.

Apesar da combustão de hidrogênio não produzir nada além de água, cerca de 95% do hidrogênio consumido no mundo é gerado a partir de materiais fósseis [4], sendo obtida principalmente a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos. Este processo, além de demandar grande quantidade de energia para ocorrer produz uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Para que a produção de hidrogênio seja considerada sustentável, é necessário o desenvolvimento de processos que atendam aos seguintes requisitos: que a fonte geradora seja renovável; que não ocorra a produção de poluentes como subprodutos; e que seja um processo economicamente viável.

Em tempos atuais, a principal forma de produção de hidrogênio é através do gás natural de origem fóssil, e uma pequena parte, cerca de 4%, pela eletrólise da água, processo caro que demanda grande quantidade de energia. Contudo, os avanços tecnológicos nas áreas

de produção de hidrogênio de forma econômica, eficiente e ambientalmente correta estão acontecendo em todo o mundo. Dentre as diversas tecnologias com esta finalidade, as técnicas de gaseificação de biomassa, de reforma a vapor de álcoois, e os processos biológicos, têm sido estudados por se tratarem de rotas limpas e renováveis. Ainda, um novo processo baseado na fotólise da água com auxílio de um semicondutor vem sendo amplamente estudado e hoje é considerado como uma alternativa promissora [5].

O uso de semicondutores fotocatalíticos tem despertado grande interesse após algumas aplicações relevantes envolvendo o semicondutor TiO_2 [6], como por exemplo, a descoberta de que a água pode ser fotoeletroquimicamente decomposta em hidrogênio e oxigênio usando um semicondutor (TiO_2) sob irradiação UV, com comprimento de onda menor ou igual a 380 nm. Porém, a produção de hidrogênio a partir da decomposição da água por fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 e luz solar é baixa devido a fatores como recombinação de cargas e impossibilidade de utilização de radiação visível [7]. Sendo assim, grandes esforços estão sendo concentrados no sentido de desenvolver fotocatalisadores de banda estreita ($E_g < 3,0$ eV) capazes de utilizar luz visível, que é cerca de 43% do espectro da radiação solar incidente [8].

Dentre diversos estudos realizados, Melo e Silva constataram que o semicondutor CdS é fotoativo para a produção de hidrogênio sob irradiação de luz visível [9]. Dentre os semicondutores ativos reportados para este fim, o CdS merece destaque pois possui energia de *band gap* estreita (2,4 eV) e um potencial de banda de condução adequado para reduzir efetivamente íons H^+ sob luz visível.

Nesse sentido, utilizar processos fotocatalíticos para gerar hidrogênio a partir de águas residuais provenientes de curtume de couro apresenta-se como uma linha de pesquisa de grande importância e inovadora com foco na produção de combustíveis sustentáveis. O interesse por este tipo de água residual justifica-se pelo fato de uma das etapas do processo realizado em curtumes consistir na depilação do couro com banho em solução de sulfeto de sódio, conhecido como Banho de Caleiro. Segundo Silva *et al.* [8], o sulfeto atua como um eficaz reagente de sacrifício, aumentando, assim, a taxa de produção de hidrogênio. As reações de superfície ocorrem na presença dos sistemas de doadores de elétron $\text{S}^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$ em meio básico, onde os íons sulfeto (S^{2-}) ou hidrogenossulfeto (HS^-) são facilmente oxidados a íons SO_4^{2-} e polissulfeto, S_n^{2-} , tais como S_4^{2-} e S_5^{2-} , que conferem uma cor amarela à suspensão aquosa. No entanto, os íons polissulfeto podem também atuar como filtros ópticos

e competir efetivamente com a fotorredução de prótons. A formação de íons polissulfeto pode ser suprimida por meio da reação com íons sulfito, regenerando os íons S^{2-} e produzindo tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, incolor em solução aquosa. Além disso, o excesso de sulfeto em solução estabiliza a superfície do CdS ao eliminar defeitos superficiais devido à fotocorrosão [8].

O couro é um produto natural com particularidades decorrentes das condições de criação dos animais e do processo de industrialização do mesmo. A pele animal confere propriedades e características exclusivas ao couro, o qual é até hoje insubstituível por outros materiais [10]. O couro brasileiro tem valor qualitativo e também quantitativo, uma vez que o país é um dos maiores produtores do mundo, com forte inserção nos segmentos moveleiro, calçadista e automotivo. Em 2013, couros e peles tiveram participação em 10,7% da balança comercial brasileira. Já em 2014, o preço pago pelo couro obteve uma valorização de 14%. Atualmente, o Brasil conta com mais de 700 empresas ligadas à cadeia do couro, desde organizações familiares, até curtumes médios e grandes conglomerados corporativos do setor. O setor do couro emprega atualmente mais de 50 mil trabalhadores e, parte desse contingente, dedica-se exclusivamente a ações para reciclagem de águas, descarte adequado de resíduos e melhora de processos [11]. Contudo, sabe-se que os mais diversos impactos ambientais são causados pelos curtumes. Os curtumes são responsáveis pelo equivalente à poluição gerada por 1000 a 4000 habitantes por tonelada de pele [10]. Deste modo, busca-se cada vez mais mudar esta realidade com emprego de novas técnicas e produtos menos agressivos ao ambiente.

Os resíduos líquidos de curtumes contêm grande quantidade de material putrescível (proteínas, sangue, fibras musculares), e substâncias tóxicas ou potencialmente tóxicas tais como: sais de cromo, sulfeto de sódio, cal livre e compostos arseniacais. Dentre estes, o sulfeto, proveniente de Na_2S usado para depilação de peles, gera o maior desconforto nas instalações do curtume devido ao seu odor característico [12]. Além disso, gera H_2S com facilidade, que além de muito tóxico, pode tornar as águas receptoras impróprias para fins de abastecimento público, usos industriais, agrícolas e para recreação. Apresentam altos valores de DBO e DQO, podendo exaurir todo o oxigênio dissolvido nos cursos d'água receptores. A alcalinidade e amônia elevadas também podem causar mortandade aos peixes. Coloides e sabões contidos nos efluentes dão origem à formação de grande quantidade de espuma [13]. Portanto, o tratamento fotocatalítico dessas águas residuais em ambiente livre de oxigênio, além de gerar hidrogênio, deve reduzir significativamente a carga de poluentes nesses efluentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Algumas informações sobre o hidrogênio

O hidrogênio é um combustível abundante, entretanto, é encontrado em quantidades pouco expressivas na natureza em seu estado padrão. Sendo um elemento quimicamente muito ativo, o hidrogênio tende a combinar com outros elementos químicos, formando compostos que correspondem a cerca de 70% das substâncias presentes na Terra [14]. Assim, para o emprego do hidrogênio como combustível é necessário extraí-lo de sua fonte de origem (petróleo, água, biomassa, gás natural, dentre outras), o que implica em gastos energéticos. Portanto, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, mas sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, pois é apenas um vetor energético, isto é, uma moeda de troca.

Apresenta como vantagens elevada estabilidade (energia de ligação $435,9 \text{ kJ mol}^{-1}$), não toxicidade e alto poder calorífico. Quando submetido à combustão na presença de oxigênio, os únicos produtos são água e calor. Já quando a combustão ocorre na presença de ar, constituído por cerca de 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, são produzidos alguns óxidos de nitrogênio (NOx) como subprodutos [15]. Ainda assim, a combustão de hidrogênio com ar produz menos poluentes atmosféricos que os combustíveis fósseis.

Apesar disso, as tecnologias atuais para o uso do hidrogênio como vetor de energia não lhe confere competitividade frente aos combustíveis fósseis. Portanto, é indispensável o desenvolvimento de atividades de pesquisa e desenvolvimento tecnológico para conferir sustentabilidade a uma possível economia baseada no hidrogênio.

2.2 Processos de produção de hidrogênio

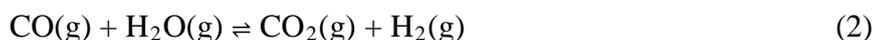
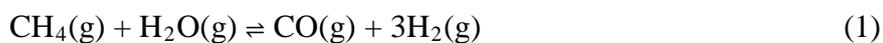
A obtenção de hidrogênio está intimamente atrelada à disponibilidade de recursos, que incluem: gás natural, resíduos de petróleo, carvão, água, biomassa, entre outros [16], e da quantidade e pureza exigida. Em escala comercial, os principais métodos de produção de hidrogênio são a reforma a vapor de petróleo e gás natural, e a gaseificação do carvão, que

correspondem a cerca de 95% da produção total de hidrogênio, além da eletrólise da água. Por causa disso, outros processos estão ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento, apresentando potencial para uma produção mais sustentável de hidrogênio. São exemplos destes processos a gaseificação de biomassa (lixo, rejeitos industriais e da agricultura, etc.), os processos fotocatalíticos e os processos biológicos [14]. Alguns destes processos são discutidos a seguir.

2.2.1 Reforma a vapor

A reforma a vapor de combustíveis fósseis, tais como o metano e a nafta, é o processo mais empregado na atualidade para a produção de hidrogênio. O gás natural é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos leves que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso [17]. Seu principal componente é o metano (em média de 80 a 90% na composição), originando-se pela decomposição da matéria orgânica ao longo de milhões de anos [18].

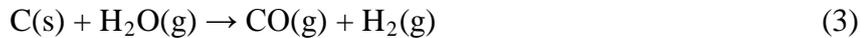
A reforma a vapor envolve a conversão de metano e vapor d'água em hidrogênio e monóxido de carbono. O processo ocorre a temperaturas entre 700 a 850 °C e pressões entre 3 a 25 bar. A primeira reação é a conversão de metano em CO e H₂ (equação 1), com posterior ocorrência da reação de deslocamento do gás d'água, ou reação de shift (equação 2) [5].



2.2.2 Gaseificação

A produção de hidrogênio através da gaseificação tem rendimento de 50 a 75%. A primeira etapa consiste na reação do carvão com oxigênio e vapor d'água a elevadas pressões e temperaturas para formar gás de síntese, como apresentado na equação 3. Em seguida, as

impurezas são eliminadas da corrente gasosa produzida. Posteriormente, o CO dos produtos gasosos reage com vapor para produzir hidrogênio adicional via reação de shift (equação 2) [5].



A produção de hidrogênio a partir do carvão é comercialmente madura, mas é mais complexa que a produção a partir do gás natural. O custo do hidrogênio resultante também é maior. Mas uma vez que o carvão é abundante em muitas partes do mundo, provavelmente será usado como uma fonte de energia independente que vale a pena explorar o desenvolvimento de tecnologias limpas para sua utilização.

2.2.3 Eletrólise

Hidrogênio é produzido através da eletrólise sob uma tensão superior a 1,23 V para quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio. O processo comercial mais conhecido é chamado de “eletrólise alcalina”. Este processo é indicado para grandes produções de hidrogênio, pois possui cerca de 80% de eficiência [19].

A força eletromotriz é gerada por uma fonte de tensão externa. A reação global da eletrólise da água é mostrada através da equação 4 [20].



Se a fonte de eletricidade for renovável, tal como energia solar ou eólica, o processo se torna mais sustentável e o hidrogênio pode ser produzido com geração negligenciável de poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa.

2.2.4 Fotocatálise

A fotocatalise, amplamente explorada para a purificação de águas residuais [21-23] por se tratar de um processo oxidativo avançado, vem se destacando como uma promissora alternativa para a produção de hidrogênio de elevada pureza. A ideia é que o processo utilize energia solar para quebrar as moléculas de água em seus constituintes, hidrogênio e oxigênio, na presença de um semicondutor (fotocatalisador), à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Grupos de pesquisa de todo o mundo tem se dedicado, nos últimos anos, à pesquisa em fotocatalise com foco na produção de hidrogênio [24,25]. O principal objetivo das investigações é desenvolver processos com rendimento elevado e capazes de produzir hidrogênio a partir da radiação solar, o que tornaria a produção de hidrogênio através desta rota um processo economicamente viável e ambientalmente sustentável. As principais linhas de pesquisas tem seu foco na modificação de fotocatalisadores.

A fotocatalise será tratada detalhadamente nesse trabalho.

2.3 Fotocatálise heterogênea

O interesse na fotocatalise heterogênea se intensificou a partir de 1972 com os estudos de Fujishima e Honda [20], quando estes reportaram o desenvolvimento da primeira célula fotoeletroquímica para a geração de hidrogênio e oxigênio a partir da água, utilizando um semicondutor como eletrodo. Desde então, materiais semicondutores vêm sendo largamente empregados com o objetivo de converter energia luminosa em energia química ou elétrica. O termo fotocatalise é melhor definido como a mudança na velocidade de uma reação ou sua iniciação sob ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de um substrato, o fotocatalisador, que absorve luz e está envolvido na transformação química dos reagentes [24,25].

2.3.1 Semicondutores fotocatalíticos

Um semicondutor é uma substância capaz de produzir, por absorção de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, transformações químicas nos reagentes. É caracterizado por apresentar dois conjuntos quase contínuos de estados energéticos: o conjunto de níveis de mais baixa energia é chamado de banda de valência (BV) e encontra-se totalmente preenchido, enquanto que o conjunto de níveis de mais alta energia é chamado de banda de condução (BC) e está vazio. Entre o nível ocupado de maior energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o nível desocupado de menor energia (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) encontra-se a zona proibida do semicondutor, denominada de *band gap* (tradução do inglês, espaço entre as bandas). A energia de *band gap* (E_g) é a energia mínima necessária para excitar elétrons da banda de valência (BV) e promovê-los para a banda de condução (BC), ou seja, do HOMO para o LUMO, gerando o par elétron-lacuna (e^-h^+) [26,27]. Uma representação esquemática dos níveis de energia de um semicondutor é apresentada na Figura 1.

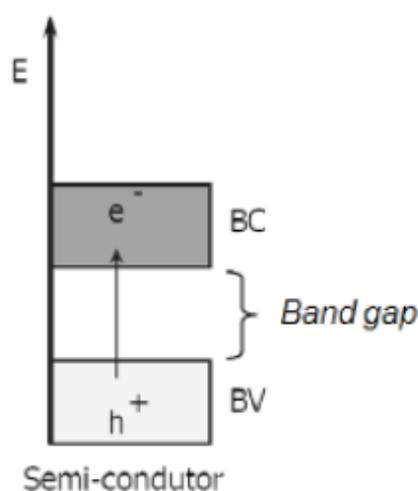


Figura 1: Níveis energéticos de um semicondutor [26].

A Figura 2 apresenta posições das bandas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de $\text{pH} = 1$ e suas respectivas energias de *band gap* [26]. O semicondutor adequado à aplicação numa dada reação de oxirredução deve apresentar estrutura de bandas com o limiar da BC (LUMO)

localizada em um potencial mais negativo que o potencial de redução das espécies químicas que serão reduzidas, ao passo que o limiar da BV (HOMO) deve estar posicionado em potenciais mais positivos do que o potencial de oxidação das espécies químicas que serão oxidadas [28]. Assim, a energia mínima dos fótons necessária para promover esta reação será a diferença entre o HOMO e o LUMO.

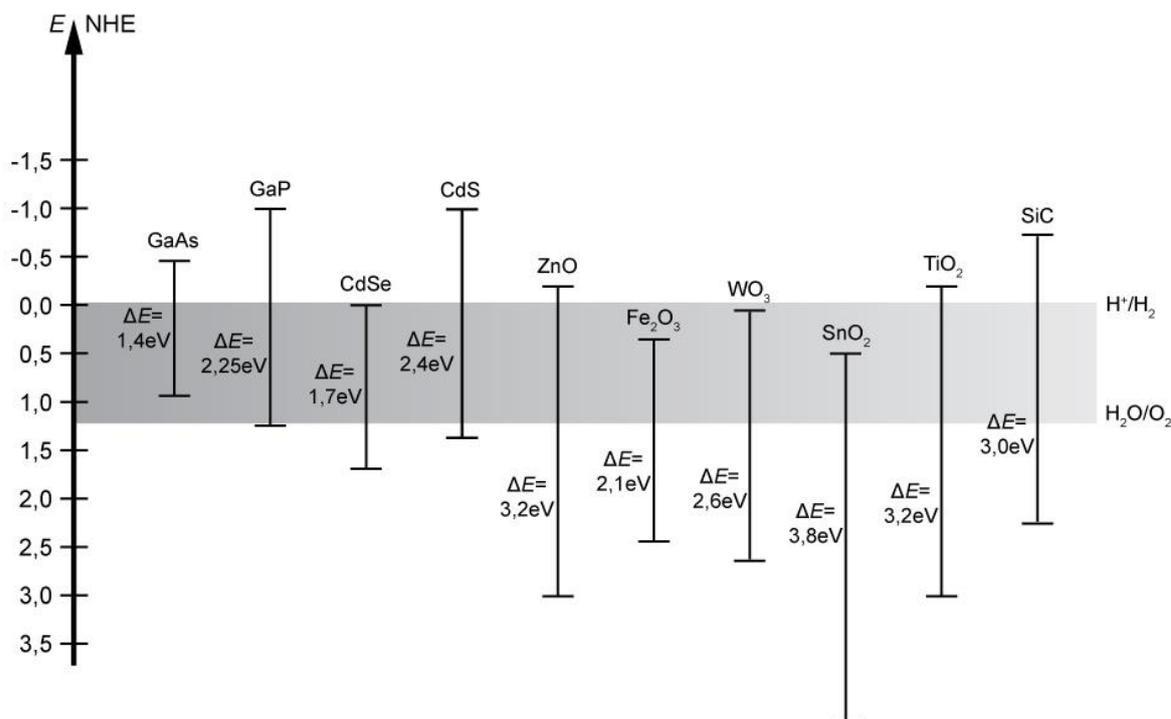


Figura 2: Posições de bandas de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH 1 e suas respectivas energias de *band gap*. A escala é indicada em volts usando como referência o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) [26].

A ativação do semicondutor envolve a absorção de fótons por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap* promove os elétrons da BV para a BC com geração simultânea de lacunas (h^+) na BV. As lacunas fotogeradas atuam como agentes oxidantes e os elétrons como agentes redutores. Quando a fotocatalise é empregada para a produção de hidrogênio, os elétrons da BC têm como papel promover a redução de água para formar moléculas de hidrogênio (H_2). A Figura 3 apresenta um esquema representativo da partícula de um semicondutor atuando em um processo fotocatalítico.

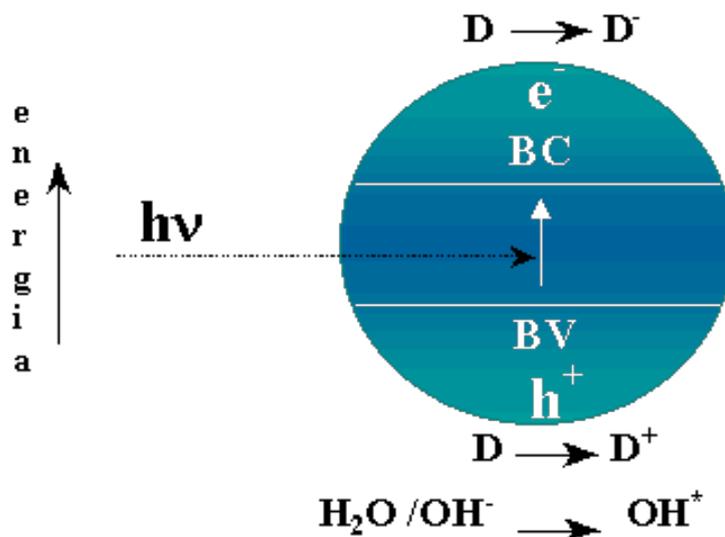
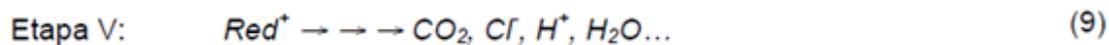
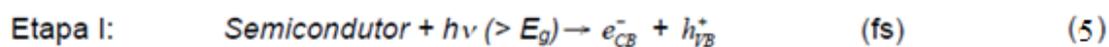


Figura 3: Representação esquemática das etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímico em fotocatalise heterogênea [27].

Os semicondutores, deste modo, atuam como mediadores em processos redox de acordo com o mecanismo geral apresentado pelas equações abaixo com tempos característicos estimados para cada etapa [29].

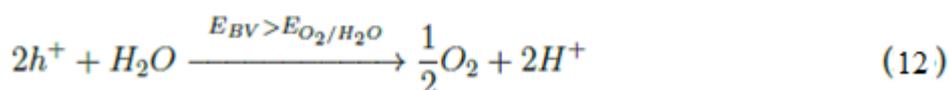
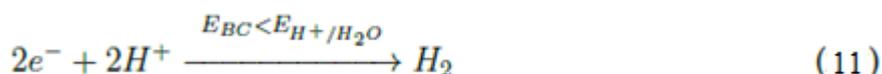


Onde cada etapa preliminar do mecanismo fotoeletroquímico representa:

- I. Separação de cargas por absorção de fótons;
- II. Recombinação de cargas com liberação de calor;
- III. Iniciação de um processo de redução por elétrons da banda de condução;
- IV. Iniciação de um processo oxidativo por lacuna da banda de valência;
- V. Processos térmicos adicionais (ex: hidrólise ou reações com espécies de oxigênio ativo) e reações fotocatalíticas que rendem produtos de mineralização.

2.4 Fotoeletrolise da água

Quando imersos em água, preferencialmente em condições anaeróbicas para aumento da eficiência, e na presença de uma fonte de energia luminosa igual ou superior à energia de *band gap* (E_g), os semicondutores são capazes de provocar a reação não-espontânea da decomposição da água em hidrogênio e oxigênio (equação 10). Entretanto, para que este processo seja possível, o limiar da BC do semiconductor deve estar posicionado em potenciais mais negativos que o potencial de redução do cátion H^+ a H_2 ($E^\circ = 0$ V versus EPH em pH 0), ao passo que o limiar da BV deve estar posicionado em potenciais mais positivos (considerando-se o potencial de redução) que aquele de oxidação de H_2O a O_2 ($E^\circ = 1,23$ V versus EPH) conforme indicado pelas equações 11 e 12 [25].



A Figura 4 apresenta um diagrama da fotodecomposição da água em H_2 e O_2 através da fotocatalise.

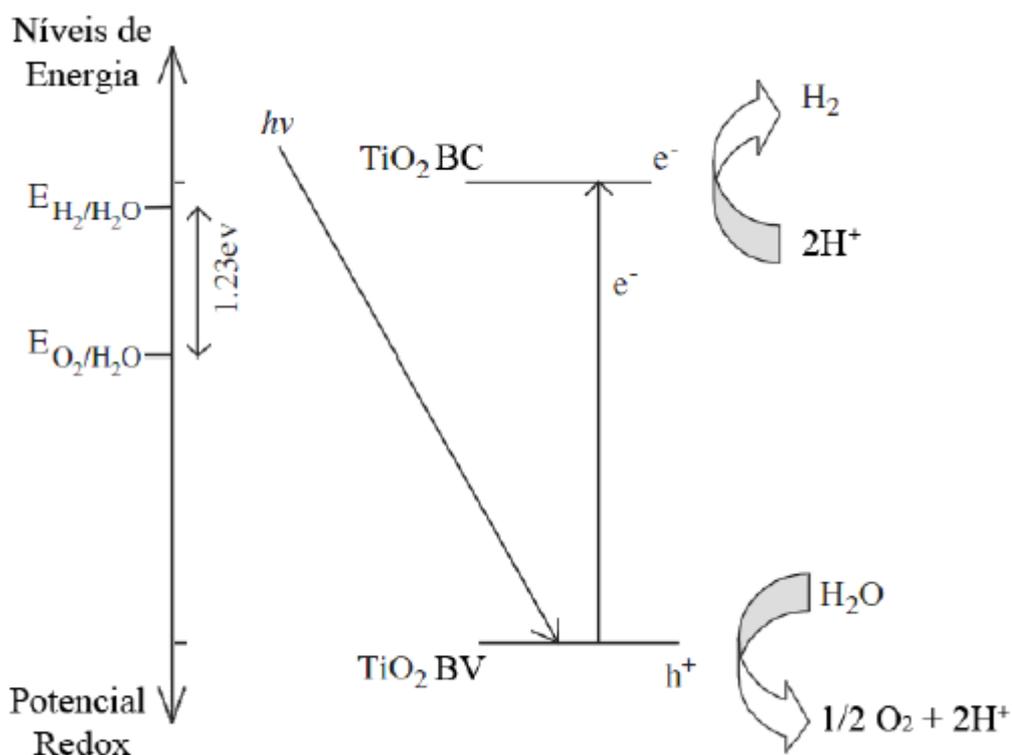


Figura 4: Representação esquemática da produção fotocatalítica de hidrogênio em TiO_2 [4].

Pode-se observar que as vacâncias fotogeradas da BV oxidam a água em O_2 e íons H^+ . Os cátions são reduzidos a H_2 por elétrons da BC. A obtenção de oxigênio por esta via é duvidosa, pois são raros os relatos que indicassem a viabilidade de obtenção deste sob condições ambientes [30]. Nesta conjuntura, estudos propõem que o oxigênio permanece adsorvido à superfície do semiconductor e/ou reage formando peróxido de hidrogênio e complexos; ou ainda, provoca a oxidação da superfície do catalisador [31,32]. Embora os fenômenos relatados ocorram, há vários relatos de produção de oxigênio em ambientes aerados [22,23].

É possível que as cargas fotogeradas (e^-_{BC} e h^+_{BV}) recombinem-se, liberando energia na forma de calor, o que diminui a eficiência do processo de geração de hidrogênio. Estas cargas fotogeradas são instáveis e sua recombinação pode ocorrer muito rapidamente (equação 6). Para tentar minimizar este problema, nanopartículas de metais são aderidas à

superfície do semicondutor, atuando como um aprisionador de elétrons e, concomitantemente, como co-catalisador (Figura 5). Neste caso, o fotocatalisador atua como anodo e o co-catalisador atua como catodo, semelhante a uma célula eletroquímica.

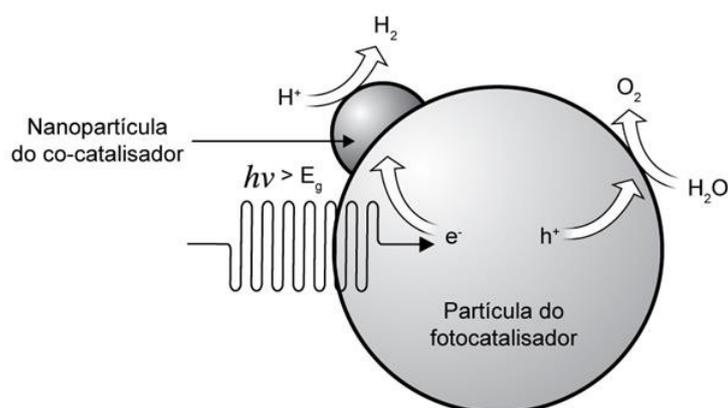


Figura 5: Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal [33].

Além da presença do metal nobre (co-catalisador) para minimizar a recombinação de cargas foto geradas, reagentes de sacrifício podem ser adicionados ao meio para minimizar mais ainda este problema. Reagentes de sacrifício são doadores de elétrons tais como: metanol, Na_2S , Na_2SO_3 e EDTA. Essas substâncias reagem irreversivelmente com as lacunas (h^+) na BV do semicondutor, contribuindo para aumentar o tempo de meia-vida dos elétrons na BC e possibilitar o uso de semicondutores de banda estreita, instáveis em meio aquoso. Deste modo, a aplicação de um reagente de sacrifício melhora a eficiência na produção de hidrogênio [34]. Estudos comprovam que o emprego de sulfetos e sulfitos como reagentes de sacrifício potencializam o rendimento da reação fotocatalítica [8].

2.5 Sulfeto de cádmio

O grande desafio da fotocatalise é elaborar sistemas que sejam eficientes e estáveis utilizando luz visível. Dentre uma gama de materiais para este fim, o sulfeto de cádmio, CdS, um semicondutor do tipo n, apresenta-se como uma opção valiosa, já que possui energia de

band gap de aproximadamente 2,4 eV, capaz de ser ativado com luz visível. Possuindo potenciais de redução de bandas de valência de +1,4 V e de condução de -1,0 V (vs EPH), conforme mostrado na Figura 2, este semiconductor é adequado para o emprego nas reações anódica e catódica almejadas neste trabalho [8].

A estrutura cristalina tem grande influência na atividade fotocatalítica dos catalisadores. As duas fases conhecidas para o sulfeto de cádmio são a cúbica e a hexagonal de acordo com as estruturas apresentadas na Figura 6.

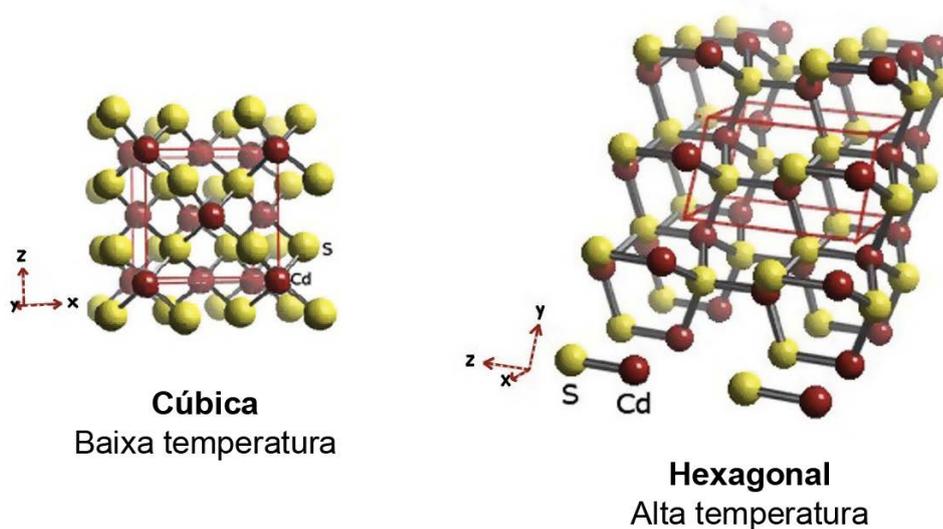


Figura 6: Estruturas cristalinas do CdS [8].

Há evidências de que a velocidade de geração de hidrogênio a partir fotoeletrolise da água está intimamente atrelada a estrutura cristalina do CdS. Estudos constataram que quando a estrutura cristalina cúbica é dominante, o semiconductor apresenta baixa eficiência na produção de H_2 , mesmo com auxílio de um co-catalisador, como Pt [35]. A Figura 7 apresenta o aumento da velocidade de geração de hidrogênio de uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_3 , usando CdS carregado com Pt. À medida que a abundância da fase hexagonal (hex-CdS), obtida com tratamento térmico em atmosfera de N_2 por 1h, aumenta, aumenta também a eficiência na geração de hidrogênio. Quando apenas a fase hexagonal está presente, a eficiência é máxima [36].

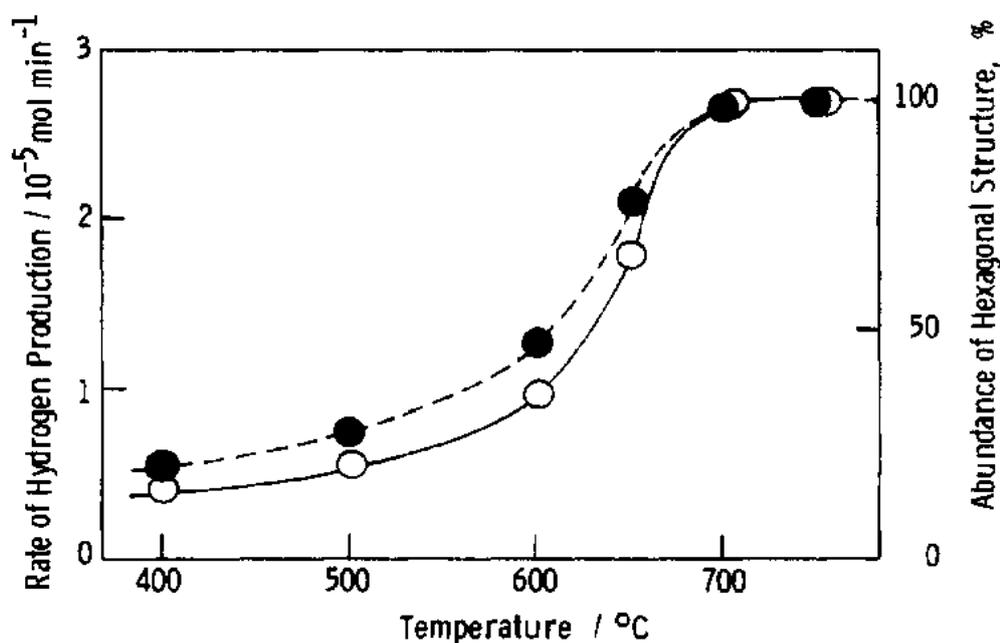


Figura 7: Abundância da estrutura hexagonal em CdS (pó) como função da temperatura de tratamento térmico (O) e da velocidade de produção de hidrogênio (●) [35].

Silva *et al.* [8] testaram variadas combinações de sulfeto de cádmio em reações fotocatalíticas de solução aquosa de álcool isopropílico e sulfeto/sulfito em meio básico para produção de hidrogênio. Dentre os resultados obtidos, pode-se destacar que quanto menor o tamanho das partículas de CdS, denominado CdS quântico e com predominância da fase cúbica, maior o rendimento na produção de hidrogênio, assim como o sistema de sacrifício mais eficiente foi a combinação sulfeto/sulfito em meio básico. A platina depositada na superfície do sulfeto de cádmio contribuiu para o aumento da eficiência na geração de hidrogênio, atuando como um aprisionador de cargas da BC. Essa reserva de elétrons facilita a sua transferência para as ligações da superfície ou para prótons coordenados à superfície.

Neste trabalho, será avaliada a atividade fotocatalítica de CdS em fase hexagonal no tratamento fotocatalítico de águas residuais de curtume de couro, ricas em sulfeto e matéria orgânica, com a finalidade de gerar hidrogênio.

2.6 Curtume de couro

A arte do curtimento de couro é conhecida como um dos mais antigos ofícios da humanidade. Todavia, os registros que relatam o local e início do interesse do homem pelas peles dos animais para uso e conversão do couro são raros. Entretanto, através de uma associação lógica da história da humanidade e pela necessidade de adaptação ao meio, como vestuário e proteções contra o clima, surgem indícios com significado especial que marcam o processo de curtume até à atualidade.

Estima-se que há 8 mil anos a.C. as primeiras etapas para a fabricação do couro foram as seguintes [37]:

- Ação conservadora dos fumos e das cinzas sobre as peles após esfolar;
- Procura de certo amaciamento por aplicação de gorduras na pele;
- Disposição das peles em tripés sobre o fogo;
- Constatação do efeito da urina e dos excrementos sobre a pele;
- Ação da saliva sobre a pele;
- Reconhecimento dos efeitos de certos materiais de origem vegetal (madeira, resinas, folhas, etc.) sobre as peles abandonadas após a esfolar e deixadas ao acaso em ambientes com os referidos materiais;
- Reconhecimento dos efeitos existentes sobre as peles quando enterradas em terrenos arenosos ou siliciosos;
- Utilização racional de materiais com ação curtidora: madeira, frutos, folhas, areia, alúmen, etc.

Além disso, formas rudimentares de manipulação das peles foram desenvolvidas, tais como: estiramento, pregagem, empilhamento e exposição das peles ao ar e umidade ambiente, acarretando a secagem da pele e queda do pelo; ao mesmo tempo, foram desenvolvidas ferramentas que auxiliavam estas manipulações [38].

Nesta conjuntura, a preparação da pele e do couro remonta às origens da humanidade e que, com o aparecimento dos primeiros aglomerados humanos, surgiu um artesão que tratava a pele. Deste modo, e na sequência natural da evolução, entre todos os ofícios, a fabricação do couro ocupa um lugar particular e quase obrigatório na existência humana.

Uma fase importante foi a introdução do curtume vegetal que, até o início do século XX, foi predominante. No início do século XX, o curtume a crômio deu os primeiros passos sendo hoje o processo de curtume mais utilizado [12].

2.6.1 Perfil brasileiro

Detentor de um dos maiores rebanhos bovinos do mundo, o Brasil também ocupa lugar de destaque na produção mundial de couros: maior produtor e quarto maior exportador, atrás dos EUA, Rússia e Índia [11].

O Brasil passou a ser importante exportador de couros na década de 1990. De acordo com as Exportações de Couros e Peles apresentadas pela SECEX (Secretaria de Comércio Exterior), no ano de 2013, couros e peles tiveram participação em 10,7% da balança comercial brasileira. Já em 2014, o preço pago pelo couro obteve uma valorização de 14% [11].

Conforme dados da CICB – Centro de Indústrias de Couro no Brasil - os principais destinos dos couros brasileiros entre Janeiro e Março de 2013 foram: China com 33,7%, Itália com 19,5%, e Estados Unidos com 12,3%. Sendo os principais estados exportadores no mesmo período São Paulo e Rio Grande do Sul, com 21,9% e 19,4%, respectivamente. Na terceira posição aparece o Paraná com 11,4%, seguido por Goiás com 10,9% e Ceará com 7,6% [39].

A estimativa de usos e aplicações do couro relacionando-se com a produção brasileira no ano de 2013 estão melhores apresentados na Figura 8, a seguir.

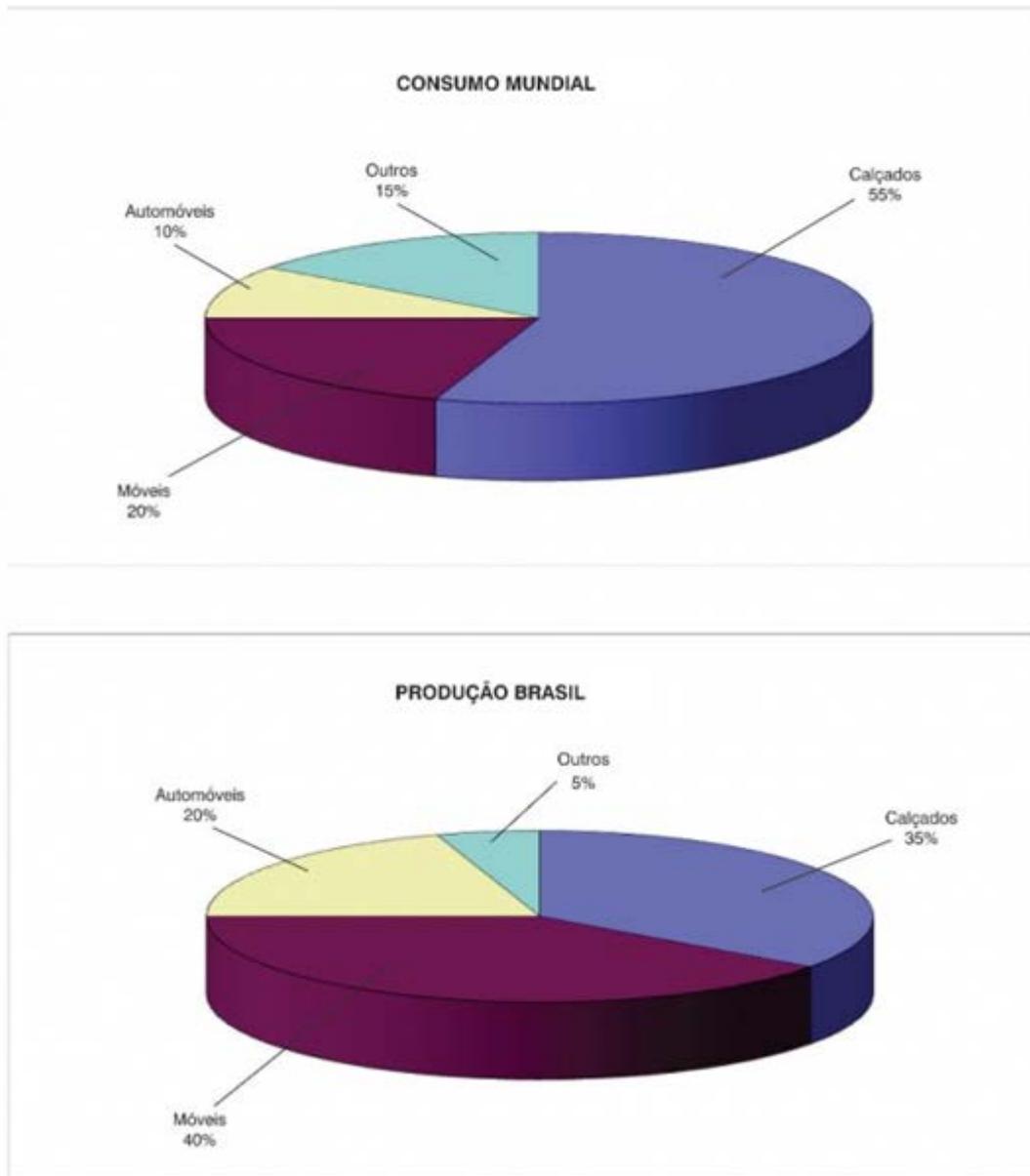


Figura 8: Estimativa de usos e aplicações do couro em 2013 [40].

Contudo, o país tem aumentado sua preocupação no tocante aos problemas associados à geração de resíduos perigosos, tais como a serragem de couro e o grande volume de efluentes líquidos resultantes do processamento das peles, principalmente entre as etapas de ribeira e curtimento ao cromo (*wet blue*). Outro agravante é o consumo total médio de água nos curtumes brasileiros, de aproximadamente 32 m³ para cada tonelada de pele salgada [10], que pode contribuir para agravar a crise hídrica vivida por estados como São Paulo.

2.7 Processos de produção do couro

O processo de conversão da pele em couro compreende uma longa sequência de etapas, desde a esfola, ainda dentro do abatedouro, até a etapa final de acabamento, e pode ser dividido em três categorias fundamentais: ribeira, curtimento e acabamento. A Figura 9 apresenta um fluxograma completo da produção do couro, desde a etapa de ribeira até a etapa de acabamento molhado, em que o couro sai semi-acabado, restando apenas as etapas de secagem e acabamento, propriamente dito [41]. A seguir, são descritas brevemente as principais etapas do processo de ribeira, observando os principais aspectos desta, na qual há a etapa de depilação, parte de interesse deste trabalho.

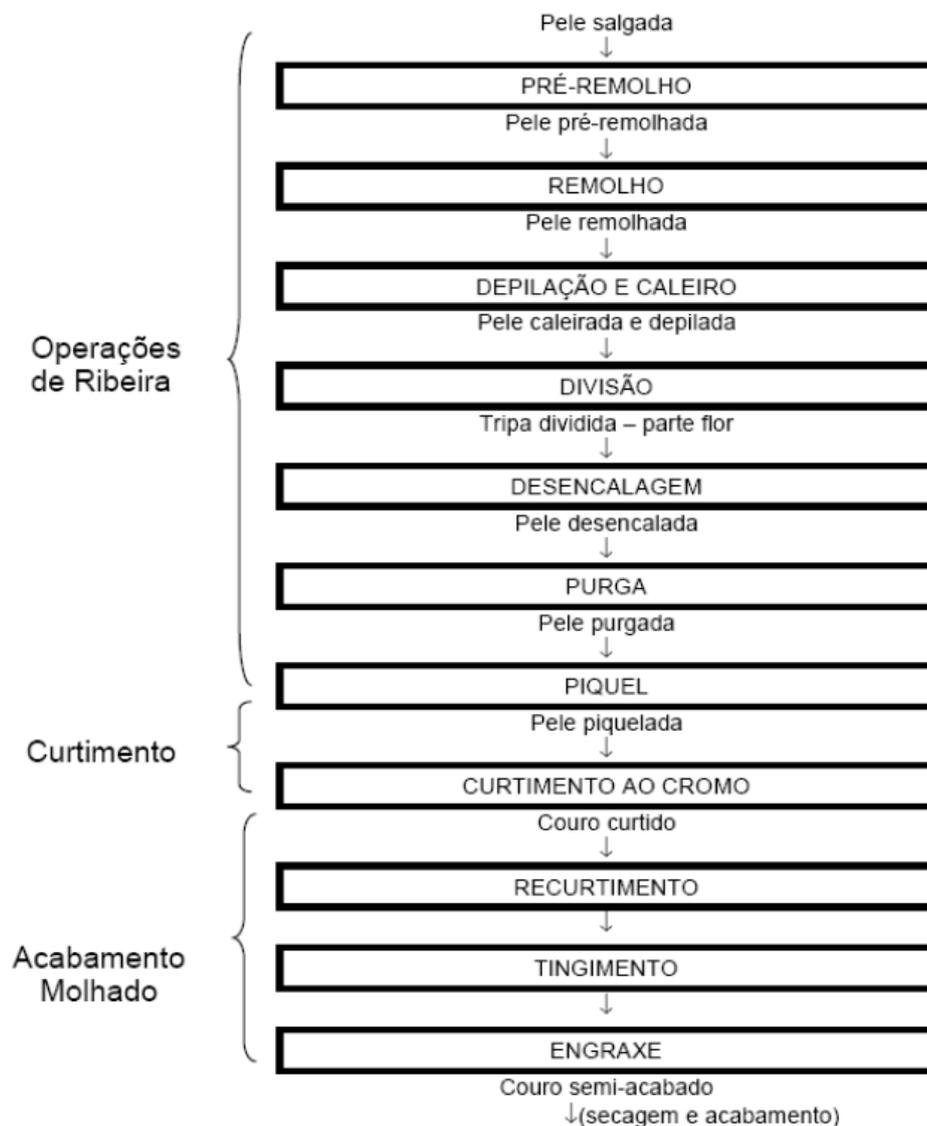


Figura 9: Fluxograma do processo de produção do couro [41].

O efluente líquido de curtume é muito estudado por seu volume significativo e por possuir altos teores de cloreto, cromo, sulfeto e cálcio, além de apresentar um DBO relevante [41-46]. No remolho o maior problema com o efluente é o sal, na depilação, o sulfeto, e no curtimento, o cromo [12].

2.7.1 Ribeira

O processo denominado de Ribeira compreende as primeiras manipulações de limpeza e preparação da pele (Figura 10), que posteriormente será encaminhada para a etapa de Curtimento. As principais etapas da Ribeira são: pré-remolho (salga), remolho, depilação/caleiro, descarne/divisão, desencalagem, purga e finalmente píquel [41-46]. Dentre elas, a depilação/caleiro merece destaque neste trabalho.



Figura 10: Separação, pesagem e montagem dos lotes de peles para início do seu processamento (pré-remolho ou remolho) [47].

Em geral, as etapas de processos que envolvem tratamentos químicos das peles (chamados “banhos”), para sua limpeza ou para condicionamento de suas fibras, bem como algumas etapas intermediárias de lavagem com água, são realizadas em equipamentos chamados fulões – cilindros horizontais fechados, normalmente de madeira, dotados de

dispositivos para rotação em torno de seu eixo horizontal, com porta na superfície lateral para carga e descarga de peles, bem como para adição dos produtos químicos. As figuras 11 e 12 mostram fulões típicos.



Figura 11: Grupo de fulões – operação de carga de peles para processamento [47].



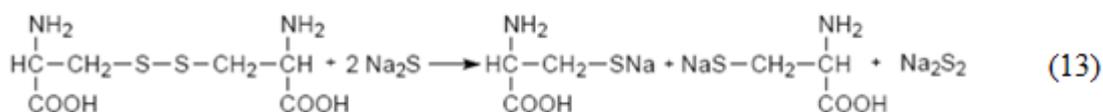
Figura 12: Bateria de fulões e operários manuseando lote de couros recém-saído da etapa de processamento, para a sequência das operações [47].

a) Pré-remolho (Salga): A salga é feita ainda no abatedouro, logo após a esfolagem, para minimizar a atividade bacteriana na pele através da adição de NaCl (agente bacteriostático), com o intuito de não deterioração da pele no traslado do abatedouro até o curtume. O conteúdo crítico de umidade das peles salgadas é da ordem de 40 a 50%. A umidade adequada para o armazenamento depende da temperatura ambiente e do grau de saturação em sal da água contida nas peles [44].

b) Remolho: Após a salga, a pele, já na indústria, passa para a etapa de “remolho”: um processo de reidratação da umidade retirada na salga pela adição de NaCl, e de limpeza de gorduras, sangue e demais sujidades [42].

c) Depilação e caleiro: depois do remolho, a pele segue para a etapa de “depilação e caleiro”, na qual é realizada a retirada dos pelos e abertura dos poros e fibras de colágeno da pele pela ação de sais de cálcio. A depilação é realizada pela ação de sulfetos, usualmente o sulfeto de sódio, que remove a camada mais superficial da pele (epiderme) em conjunto com a ação do cálcio, que promove a abertura das fibras e dos poros, facilitando a remoção dos pelos. A ação do cálcio sobre o colágeno provoca também um inchamento da estrutura fibrosa, causando o intumescimento da pele. Este inchamento permite um maior acesso à estrutura interna da pele, facilitando a limpeza e retirada de proteínas não interessantes ao couro. Esta fase de depilação/caleiro origina águas residuais de elevada carga orgânica, com altos índices de DBO e DQO, devido ao grande teor de gorduras, pelos e proteínas extraídos da pele, logo, há geração de elevada carga poluidora [41]. Aproximadamente 70% de DBO e DQO do efluente de curtumes de couro curtidos ao cromo são originados nos banhos de processo da fase de depilação e caleiro [43].

O sistema cal-sulfeto é o método mais empregado para a obtenção dos objetivos propostos. O sulfeto de sódio é empregado para destruir os pelos e a epiderme, através da ruptura da ponte cistina-dissulfeto (queratólise) por divisão redutiva. A reação é ilustrada na equação 13 [45].



d) Descarne e divisão: Com a pele intumescida no processo de caleiro, segue a mesma para a fase de descarne e divisão. O processo de descarne consiste na remoção de elementos subcutâneos da pele que não são interessantes ao produto final, tais como: tecido adiposo, tecido muscular, nervos e vasos sanguíneos. Este processo é realizado através de um rolo com uma lâmina em espiral que vai “raspando” a pele e removendo tais elementos. A divisão, por sua vez, é realizada por uma lâmina horizontal que divide a pele em sua espessura em duas ou mais camadas, e tem por objetivo o ajuste da espessura do couro [44]. A Figura 13 mostra uma máquina para descarnar as peles e a Figura 14, a etapa de divisão.



Figura 13: Máquina descarnadeira – remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles [47].



Figura 14: Operação de divisão e ajuste das extremidades das peles, após descarte e/ou divisão [47].

e) **Desencalagem:** A fase de desencalagem objetiva trazer a pele de volta ao seu estado natural, revertendo o intumescimento (provocado pelo excesso de água), promovido no caleiro pela adição dos sais de cal. Este processo visa à remoção das substâncias alcalinas depositadas ou combinadas quimicamente à pele, através da aplicação de agentes chamados desencalantes, que reagem com a cal produzindo sais solúveis em água [41-46].

f) **Purga:** A purga é a fase seguinte à desencalagem, visando à complementação do afrouxamento e a limpeza da estrutura fibrosa, aplicando enzimas pancreáticas ou bacterianas específicas que atuam sobre proteínas globulares, glândulas, gorduras naturais e componentes queratínicos degradados no caleiro. Para garantir a atividade máxima das enzimas, o pH deve estar compreendido entre 8,0 e 8,5 e a temperatura deve ser mantida em 37 °C [41-46].

g) **Píquel:** O píquel, último processo da etapa de ribeira, tem por objetivo a acidificação da pele para preparar as fibras colágenas para a penetração do agente curtente (mais comumente o cromo). Esta fase é de suma importância para o sucesso da etapa seguinte: o curtimento. Os níveis de pH devem se manter em uma faixa baixa para que o curtimento não ocorra de maneira superficial. O píquel também complementa a desencalagem, uma vez que neutraliza as substâncias alcalinas ainda presentes no banho residual [41-46].

2.7.2 Curtimento

O curtimento é a etapa que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais imputrescíveis e estáveis, através da reação do agente curtente com as fibras colágenas. O curtimento é o processo em que se aumenta a resistência da pele ao ataque químico de microorganismos e enzimas, bem como eleva sua estabilidade hidrotérmica e reduz a capacidade de inchamento [44]. A partir desta etapa a pele finalmente passa a ser couro. Após esta etapa, o produto passa a apresentar, além da característica de não putrefação, mais resistência à tração (rasgo) e maior elasticidade. O curtimento pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético.

No *curtimento mineral*, o processo ao cromo é ainda o principal na etapa de curtimento, empregado mundialmente, pelo relativo curto tempo de processo e pela qualidade que confere aos couros em suas aplicações [45]. O sulfato de cromo, onde o metal se encontra no estado trivalente, é o reagente mais utilizado no processo e sua concentração no banho de curtimento é de cerca de 1,5-5,0%, em relação à massa total bruta inicial de pele salgada.

O cromo, adicionado na forma de sulfato, atua como ponte, interligando os grupos proteicos do couro (Figura 15), resultando em uma maior estabilidade química e mecânica do produto final [46]. No entanto, esforços crescentes para sua substituição são realizados, devido ao seu impacto ambiental potencialmente negativo [47].

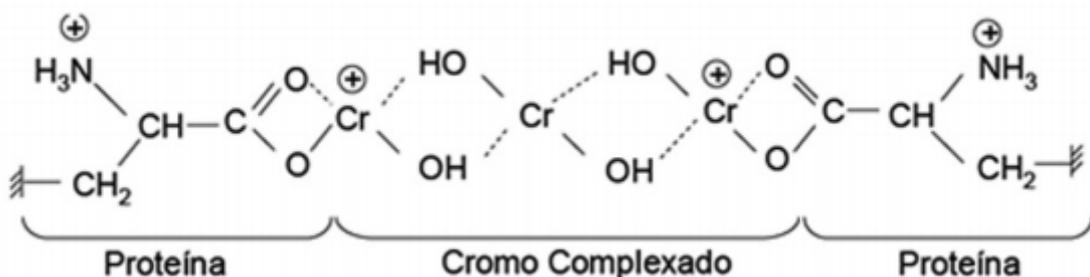


Figura 15: Rede estrutural de grupos proteicos do couro após o processo de curtimento ao cromo [46].

2.7.3 Acabamento

O acabamento é a etapa posterior ao curtimento, realizada para conferir certas características ao produto final. O acabamento tem a finalidade de manter, ou melhorar, o aspecto do couro e atender às especificações do produto final, como cor, resistências físico-mecânicas, físico-químicas e microbiológicas, maciez e toque do artigo, entre outras [45]. O acabamento é composto por uma série de etapas agrupadas nas fases de acabamento molhado, secagem, pré-acabamento e acabamento propriamente dito. O acabamento molhado confere qualidades ao artigo, como enchimento, maciez, cor, aspecto de poro e lixabilidade [41-46]. A Figura 16 mostra a operação de rebaixamento, no qual o couro passa por uma máquina que uniformiza sua espessura, esta etapa é conhecida por gerar uma elevada quantidade de resíduo sólido (farelo de *wet blue*) [47].



Figura 16: Máquina da seção de rebaixadeiras – rebaixamento dos couros recém curtidos ao cromo (*wet blue*) para ajuste de sua espessura [47].

A serragem cromada (Figura 17) – conhecida também como raspa de couro – é oriunda da máquina de rebaixar (Figura 16), que uniformiza a espessura do couro e, devido à sua baixa massa específica, apresenta um grande volume. A serragem cromada apresenta uma umidade de 40% e, em base seca, o teor de cromo pode chegar a 3%. Normalmente são gerados cerca de 100 kg deste tipo de resíduo para cada tonelada de couro salgado [43]. Esta

elevada geração da raspa de couro é motivo de forte preocupação ambiental e, com o intuito de buscar uma alternativa ambientalmente adequada para sua inertização, já foi proposto o uso como aditivo em matriz cimentícia [48].



Figura 17: Serragem / pó / farelo de rebaxadeira prensado para armazenamento e/ou destinação posterior [47].

3. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar a empregabilidade de águas residuais provenientes de curtume de couro (banho de caleiro) na produção fotocatalítica de hidrogênio, sob ação de luz visível, empregando CdS como fotocatalisador e um planejamento experimental multivariado para otimização dos parâmetros reacionais.

Objetivos Específicos

- Realizar testes preliminares para avaliar a atividade fotocatalítica de CdS na geração de hidrogênio a partir de resíduo de curtume;
- Otimizar, através de um planejamento fatorial 2^k , os parâmetros de reação: massa de CdS, pH, concentração de resíduo e quantidade de co-catalisador;
- Avaliar a estabilidade e reciclo do CdS no meio reacional;
- Determinar os teores de cromo total antes e depois das reações fotocatalíticas.
- Identificar a espécie que atua como reagente de sacrifício por meio de análise dos efluentes líquido e gasoso;
- Promover a formação de recursos humanos, comunicações científicas e publicações de artigos.

4. METODOLOGIA

Inicialmente, contatou-se o CICB (Centro de Indústrias de Curtume do Brasil) a fim de se estabelecer uma ponte com os diversos curtumes da Bahia para obter as amostras objetos de estudo. Entretanto, nenhum destes deu retorno, implicando na necessidade de contatar curtumes do restante do nordeste. Assim, o resíduo de curtume foi concedido pelo Curtume Moderno S/A, localizado na cidade de Petrolina-PE, representado legalmente pelo Sr. João Lins.

Os parâmetros químicos enviados pelo curtume corroboram com a escolha do lodo de caleiro como material objeto de estudo, tais como: elevados teores de enxofre ($73,0 \text{ g kg}^{-1}$) e carbono orgânico total ($430,0 \text{ g kg}^{-1}$) que podem atuar como reagentes de sacrifício na produção fotocatalítica de hidrogênio. Porém, a mistura é complexa e estão presentes cromo ($37,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e diversos outros cátions metálicos. Embora a adição de cromo ocorra no processo de Curtimento, sua concentração no resíduo é apreciável, segundo dados do boletim de análise.

Foram disponibilizados dois litros de amostra de lodo de caleiro distribuídos em quatro recipientes, que foram acondicionados em geladeira até o momento dos testes. Um deles é apresentado na Figura 18.



Figura 18: Banho de caleiro proveniente do Curtume Moderno S/A.

Os testes fotocatalíticos foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ), utilizando um sistema de irradiação, equipado com fonte de lâmpada de arco-Xe da *Newport*. Para análise dos efluentes gasosos foi utilizado um cromatógrafo a gás, *Shimadzu CG-2014*, com detectores de condutividade térmica (TCD) e por ionização em chama (FID) com metanador. O trabalho contou com a colaboração do Laboratório de Catálise, também localizado na UFBA, coordenado pela Profa. Heloysa Andrade para obtenção do hex-CdS. Ainda, as análises para determinação de cromo total foram realizadas no Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas, UNICAMP, pelo colaborador Fábio Santos.

4.1 Obtenção de CdS em fase hexagonal (hex-CdS)

O sulfeto de cádmio em fase hexagonal, hex-CdS, foi obtido por tratamento térmico do CdS comercial em atmosfera dinâmica de nitrogênio a 700 °C por 1h. Este material foi empregado como fotocatalisador em todos os testes fotocatalíticos.

4.2 Planejamento fatorial 2^k

Foi empregado um planejamento fatorial 2^k para avaliar os quatro parâmetros reacionais que tradicionalmente influenciam na produção fotocatalítica de hidrogênio, são eles: massa do fotocatalisador (hex-CdS), concentração do reagente de sacrifício (resíduo de curtume de couro) (% v/v), pH e quantidade de co-catalisador - platina (dado por volume em μL de solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Os resultados foram expressos em μmol de H_2 sob um tempo de irradiação total de 3 horas.

a) Massa de semicondutor (hex-CdS): Foi avaliado o domínio experimental que compreende os níveis representados por 60 mg (-) e 120 mg (+). Em geral, espera-se que com o aumento da massa do fotocatalisador haja um aumento na produção de hidrogênio devido ao maior número de centros absorvedores que resulta num aumento do número de portadores cargas fotogerados e consequente promoção da redução de água a H_2 .

b) pH: O pH foi avaliado numa faixa entre 9 e 13. Neste caso, espera-se que os melhores resultados sejam encontrados em soluções mais básicas, pois nessas condições as perdas de sulfeto (reagente de sacrifício) na forma de H_2S são minimizadas. O pH natural do resíduo foi avaliado em aproximadamente 11, o ajuste foi realizado com soluções de HCl e NaOH, ambas a 1 mol L^{-1} .

c) Concentração de resíduo de curtume: O principal fator deste trabalho foi avaliado numa faixa de concentração entre 10 e 50% (v/v), dissolvido em água. Espera-se que com o aumento da concentração deste se obtenha um aumento na produção de hidrogênio, visto que a quantidade de resíduo é proporcional à quantidade de íons sulfeto (reagente de sacrifício). O preparo das soluções de resíduo de curtume em água se deu por retirada de uma alíquota do sobrenadante após decantação do material putrescível.

d) Volume da solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A fonte de platina (co-catalisador) foi avaliada numa faixa de volume entre 0 a $40 \mu\text{L}$. A platina é depositada na superfície do fotocatalisador *in situ*, ou seja, no meio reacional, pela fotorredução de Pt(IV) presente no ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a $\text{Pt}^0(\text{s})$. Espera-se que com o aumento da quantidade do co-catalisador haja um aumento no rendimento da reação, pois o mesmo é responsável por minimizar efeitos de recombinação de cargas fotogeradas e, além disso, atua no processo de transferência de elétrons aos prótons adsorvidos a sua superfície.

Após definição dos fatores e seus respectivos níveis, o planejamento fatorial 2^k pôde ser montado da maneira representada na Tabela 1, apresentando 4 fatores e, conseqüentemente, 16 experimentos, mais 5 pontos centrais para serem averiguados a curvatura e erro experimental ou erro puro. O sinal (+) ou (+1) representa o nível superior; (0) representa o ponto central; e o sinal (-) ou (-1) representa o nível inferior. Todos estes são conhecidos como valores codificados e os valores reais estão apresentados entre parênteses na tabela a seguir.

Tabela 1: Planejamento fatorial 2^k .

Experimento	hex-CdS (mg)	pH	% Resíduo (v/v)	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O (μL)
1	+ (120)	+ (13)	+ (50)	+ (40)
2	+	+	+	- (0)
3	+	+	- (10)	+
4	+	+	-	-
5	+	- (9)	+	+
6	+	-	+	-
7	+	-	-	+
8	+	-	-	-
9	- (60)	+	+	+
10	-	+	+	-
11	-	+	-	+
12	-	+	-	-
13	-	-	+	+
14	-	-	+	-
15	-	-	-	+
16	-	-	-	-
17 (PC)	0 (90)	0 (11)	0 (30)	0 (20)
18 (PC)	0	0	0	0
19 (PC)	0	0	0	0
20 (PC)	0	0	0	0
21(PC)	0	0	0	0

4.3 Otimização dos parâmetros reacionais

Após conclusão dos testes preconizados pelo planejamento fatorial, foram realizados novos testes a fim de otimizar a produção de hidrogênio baseando-se nos fatores significativos testados.

4.4 Testes fotocatalíticos

Para cada teste fotocatalítico no reator de 120 mL, foram adicionados 60 mL de solução previamente preparada, levando em conta o estudo dos fatores anteriormente citados. A mistura foi confinada no reator que contém canais de entrada e saída de gás (Figura 19), conectados em linha a um cromatógrafo a gás, *Shimadzu GC-2014*. Todos os testes foram conduzidos em atmosfera de argônio e sob irradiação de luz visível, utilizando uma fonte de luz de arco-xenônio (simulador de luz solar) com potência fixada em 500 W e auxílio de filtros de corte de água para a radiação infravermelha ($\lambda > 700$ nm) da Newport com refrigeração por meio de um banho termostático da *Quimis* e um filtro óptico que corta radiação ultravioleta ($\lambda \leq 418$ nm). Antes do início da irradiação, oxigênio molecular foi removido do reator (solução e *headspace*) com borbulhamento de argônio por 30 a 40 minutos, cujo objetivo é evitar a formação de radical superóxido ($O_2\cdot^-$), já que oxigênio concorre com a água pelos elétrons fotoexcitados na banda de condução, formando esses radicais. Cada mistura foi irradiada por um período de tempo, com coleta e análise da fase gasosa a cada hora, de modo que foram realizadas injeções no cromatógrafo a gás (CG).

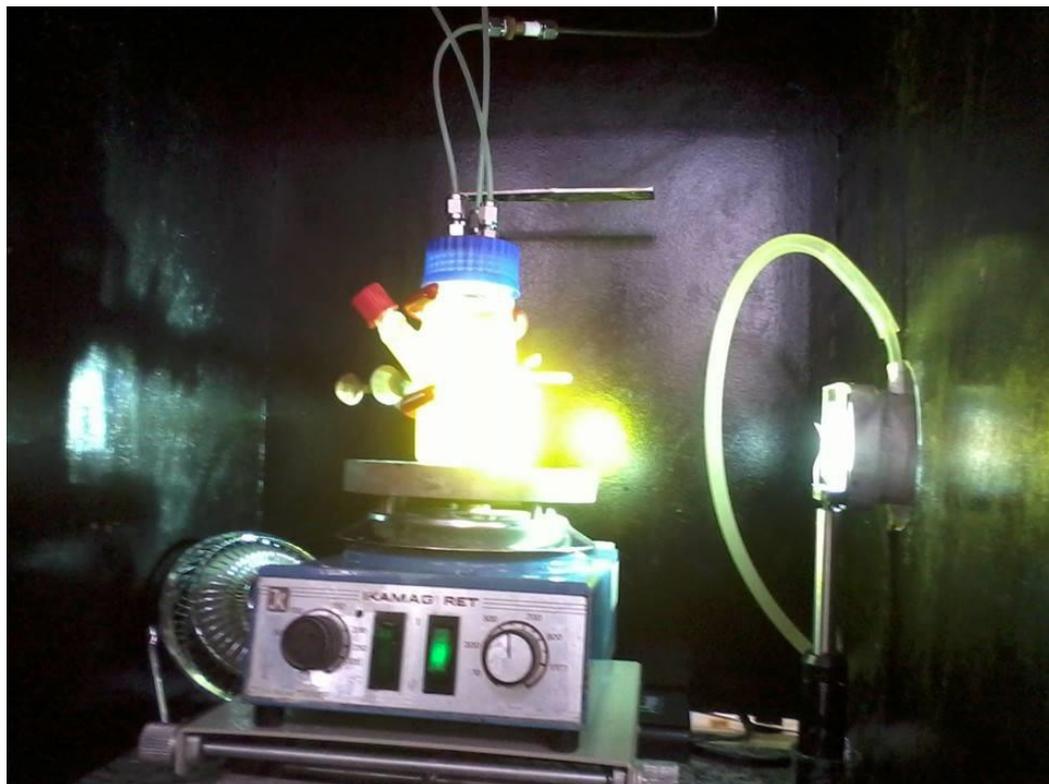


Figura 19: Mistura confinada no reator sob irradiação de luz visível.

As alíquotas coletadas da fase gasosa foram injetadas no CG com auxílio de uma bomba de gás *SCHARZER*, modelo *PN SP625EC*. A bomba é ligada por 30 segundos para preencher o *loop* do CG com o gás arrastado do reator. A amostra é, então, levada para dentro de colunas cromatográficas de diferentes diâmetros, cuja temperatura é mantida a 60°C. O tempo que o hidrogênio leva para eluir da coluna, ou seja, seu tempo de retenção é 3 minutos. O hidrogênio molecular produzido é, então, analisado por cromatografia a gás com detector de condutividade térmica (TCD), nas condições representadas na Tabela 2, usando argônio como gás de arraste ao invés de hélio, uma vez que este apresenta valor de condutividade térmica semelhante a do hidrogênio. Os resultados obtidos em forma de cromatograma contendo a área de pico do H₂ foram usados para calcular a quantidade de matéria (n) de hidrogênio produzido por comparação com um padrão de calibração contendo hidrogênio a 5% diluído em argônio, através da equação 14.

$$n_{H_2} = \left(\frac{\text{Pico } H_2 \times 0,05}{\text{Pico Padrão} \times \text{Fator Diluição}} \right) \times \left(\frac{\text{Volume headspace}}{22,4 \text{ L}} \right) \quad (14)$$

Onde:

0,05 = concentração do gás H₂ no padrão

22,4 L = volume molar do gás nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP)

O Fator de Diluição é determinado fazendo-se sucessivas injeções do Padrão (H₂ 5%).

Tabela 2: Condições do método cromatográfico para determinação de hidrogênio.

Gás de arraste	Argônio
Temperatura do detector (TCD)	200°C
Vazão	10 mL min ⁻¹
Tempo de retenção (H₂)	3 minutos
Tempo de corrida	6 minutos

4.5 Teste de estabilidade e reciclo

Com os resultados do teste de otimização em mãos foram avaliados a estabilidade do semicondutor e seu reuso num período de 48 horas. Para o teste de estabilidade foram avaliadas as quantidades de CO e CO₂ a fim de se detectar se a matéria orgânica presente no resíduo atuava como reagente de sacrifício em detrimento ao sulfeto. Os gases CO e CO₂ foram analisados simultaneamente ao hidrogênio, uma vez que o cromatógrafo a gás utilizado também é equipado com um detector por ionização em chama (FID) com metanador.

4.6 Determinação de cromo total e cromo(VI)

O cromo é adicionado ao processo na forma de sulfato básico de cromo, no qual, encontra-se no estado de oxidação III. Embora adicionado em etapa posterior à ribeira, no curtimento, os parâmetros químicos enviados pelo curtume indicam um elevado teor de cromo (37 mg kg^{-1}), o que justifica uma investigação para avaliar se ocorre a fotooxidação de Cr(III) a Cr(VI) durante as reações fotocatalíticas. A toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação, sendo o Cr(VI) mais tóxico que o Cr(III). O cromo hexavalente é relativamente estável ao ar, mas reduzido ao estado trivalente em contato com matéria orgânica do solo e água [49].

O cromo, especialmente na forma de cromato, é um importante agente causador de dermatites de contato em trabalhadores. Por ser corrosivo, pode causar ulcerações crônicas na pele e perfurações no septo nasal. A ingestão acidental de altas doses de compostos de cromo hexavalente pode causar falência renal aguda caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina. A forma trivalente do metal é um nutriente essencial para o ser humano, atuando na manutenção do metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, e a deficiência do cátion acarreta prejuízo na ação da insulina [50].

O cromo metálico e os compostos de Cr(III) são classificados pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) no Grupo 3: não classificável quanto a carcinogenicidade. Essa categoria comumente é usada para agentes para os quais a evidência de câncer é inadequada no ser humano e inadequada ou limitada em animais de experimentação. Os compostos de Cr(VI) são classificados pela mesma agência como cancerígenos para o ser humano [49]. Os valores orientados de cromo nos efluentes são de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cromo trivalente e $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cromo hexavalente, de acordo com a resolução 430/2011 do CONAMA [51]. É preciso assim quantificar o cromo no material para que haja correspondência com as leis vigentes.

Para quantificação de cromo total nas amostras antes e depois da reação fotocatalítica foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica sequencial com plasma indutivamente acoplado, marca *Perkin Elmer*, modelo *Optima 8300* (Melbourne, Austrália) equipado com câmara de nebulização do tipo ciclônica (*Glass Expansion*, Melbourne, Austrália) e nebulizador *V-Groove* (*Glass Expansion*). Todas as determinações foram realizadas utilizando as seguintes condições de operação: potência incidente de 1200 W; vazão do gás plasma,

auxiliar e nebulização de 10, 0,5 e 0,6 L min⁻¹, respectivamente; linha de emissão do Cr 267.716 nm e altura de observação 10 mm; vazão de introdução da amostra de 2,8 mL min⁻¹. As amostras foram diluídas 20 vezes (200 µL em 10 mL) para reduzir a interferência da matéria orgânica.

Embora o estado de oxidação majoritário do cromo no resíduo de curtume de couro seja trivalente, graças ao sulfato básico de cromo, nas condições de reação há possibilidade de ocorrer fotooxidação, levando Cr(III) a Cr(VI), o que é indesejável pelo alto índice de toxicidade deste.

Assim, procedeu-se à determinação de Cr(VI) na amostra antes e depois da reação fotocatalítica através do método padrão para análise de água e águas residuais 3500-Cr CHROMIUM (B) [52] que é, em geral, empregado em amostras que possuam uma faixa de concentração entre 0,10 e 1,00 µg mL⁻¹ de Cr(VI), mas sendo possível trabalhar em soluções mais diluídas. A priori, foi construída uma curva analítica, através do seguinte procedimento: pipetou-se 5 alíquotas distintas de uma solução estoque de Cr(VI) (5 µg mL⁻¹) com o objetivo de abranger a faixa de 0,10 a 1,00 µg mL⁻¹ de cromo(VI). Esta porção foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL. O desenvolvimento da coloração e posterior medição procederam-se da seguinte forma: adicionou-se 0,25 mL de H₃PO₄, em seguida, com o auxílio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, foi ajustado o pH para 1,0 ± 0,3. A esta solução foram adicionados 2 mL de difenilcarbazida para formação do complexo violeta com cromo(VI). Avolumou-se o balão com água deionizada. A medição da absorbância foi realizada a 540 nm. Para a amostra, utilizou-se o equivalente a 0,12 µg mL⁻¹ de cromo (de acordo com os resultados encontrados pelo colaborador Fábio Santos - concentração de 0,6 µg mL⁻¹ de Cr).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Planejamento fatorial 2^k

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos em termos de quantidade de matéria de H₂ em μmol para o planejamento fatorial 2^k.

Tabela 3: Resultados obtidos no planejamento fatorial 2^k.

Exp.	hex-CdS (mg)	pH	% Resíduo (v/v)	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O (μL)	nH ₂ (μmol)/tempo de irradiação		
					1 hora	2 horas	3 horas
1	+(120)	+(13)	+(50)	+(40)	3,54	20,48	54,60
2	+	+	+	-(0)	3,91	21,07	52,53
3	+	+	-(10)	+	2,20	4,44	6,24
4	+	+	-	-	2,69	4,37	6,06
5	+	-(9)	+	+	4,32	7,58	11,04
6	+	-	+	-	4,42	7,34	10,62
7	+	-	-	+	1,00	1,58	2,16
8	+	-	-	-	0,64	1,16	1,57
9	-(60)	+	+	+	7,41	24,93	48,04
10	-	+	+	-	4,60	21,14	52,99
11	-	+	-	+	1,90	3,90	5,80
12	-	+	-	-	2,81	4,61	6,05
13	-	-	+	+	4,82	8,60	12,33
14	-	-	+	-	4,79	9,40	12,90
15	-	-	-	+	0,77	1,52	2,10
16	-	-	-	-	0,58	1,15	1,48
17 (PC)	0 (90)	0 (11)	0 (30)	0 (20)	3,52	6,32	8,74
18 (PC)	0	0	0	0	3,74	6,42	8,80
19 (PC)	0	0	0	0	3,53	6,26	8,64
20 (PC)	0	0	0	0	3,80	6,51	8,88
21(PC)	0	0	0	0	3,48	6,35	8,70

O primeiro estudo analítico tangeu à determinação da curvatura para averiguar melhor o efeito de um fator dentro do domínio experimental estudado. A Tabela 4 apresenta os dados necessários para investigação da curvatura.

Tabela 4: Cálculo de verificação da curvatura.

	Planejamento fatorial	Ponto central
Número de determinações	16	5
Média	18,31	8,75
Desvio padrão	21,20	0,09
t-Student	2,13	2,78
Intervalo de confiança	18,31 ± 11,29	8,75 ± 0,11
Faixa do sinal a NC 95%	7,02 a 29,60	8,64 a 8,86

Os resultados encontrados conforme intervalo de confiança demonstram que as médias dos resultados do planejamento fatorial e dos pontos centrais não são estatisticamente diferentes. Desta forma, a diferença entre estas médias é igual à zero. Conclui-se que não existe condição de máximo ou de mínimo na região central dos domínios experimentais dos fatores estudados.

O experimento 10 do planejamento fatorial apresentou uma taxa de produção de hidrogênio de 294,38 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}} \text{h}^{-1}$. Este resultado apresenta-se apenas 12% abaixo do valor encontrado por Silva *et al.* [8] com hex-CdS em condições controladas de laboratório utilizando o sistema sulfeto/sulfito como reagente de sacrifício.

A investigação dos efeitos e suas interações foi realizada com auxílio do software *STATISTICA 10.0*, bem como todos os outros dados estatísticos deste trabalho. A Tabela 5 apresenta os valores dos efeitos dos fatores e suas interações

Tabela 5: Efeitos dos fatores e suas interações para 3 horas de irradiação.

Fator	Efeito
(2) % Resíduo (v/v)	27,95 ± 0,26
(3) pH	22,26 ± 0,26
(23)	18,05 ± 0,26
(34)	1,25 ± 0,26
(14)	1,05 ± 0,26
(4) Massa hex-CdS (mg)	0,39 ± 0,26
*(24)	0,24 ± 0,26
*(1) Volume H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O (μL)	-0,24 ± 0,26
(13)	-0,50 ± 0,26
(12)	-0,52 ± 0,26

*Não significativos

A investigação dos fatores significativos com nível de confiança (NC) de 95% foi realizada com o auxílio da ferramenta estatística conhecida como Gráfico de Pareto (Figura 20).

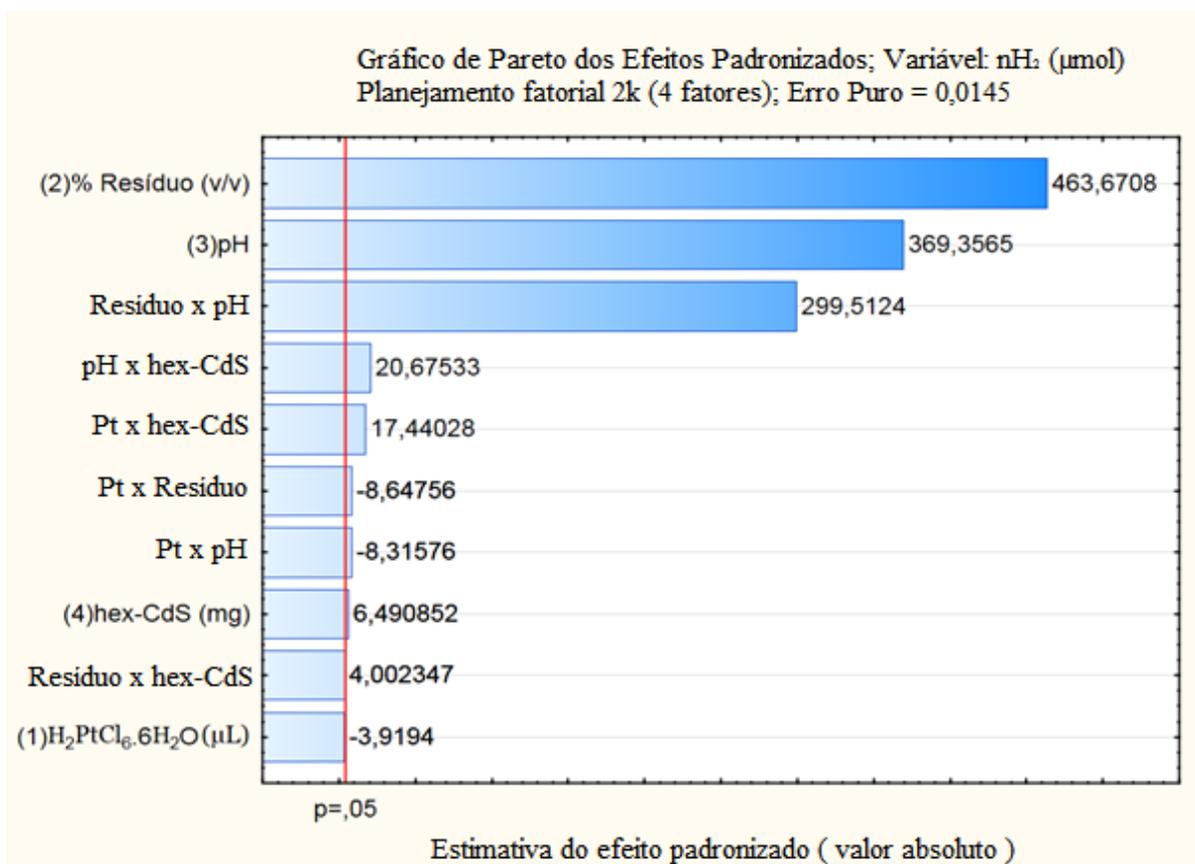
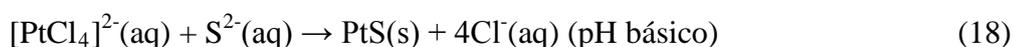
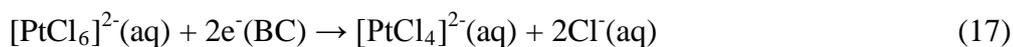


Figura 20: Gráfico de Pareto para 3 horas de irradiação.

A análise dos efeitos e do Gráfico de Pareto revela que a geração de hidrogênio está intimamente relacionada ao aumento da concentração de resíduo de curtume, que atua como reagente de sacrifício, e ao aumento do pH que potencializa seu efeito.

A não significância do fator 1 (volume de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) pode estar associada ao fato de que a Pt(IV) não está sendo fotorreduzida a Pt(0) durante a irradiação, chegando apenas a Pt(II); isso por conta da presença de íons sulfeto no meio reacional que deve precipitar na forma de Pt(II)S, de acordo com as equações abaixo:



Em sistema semelhante, onde CdS foi empregado como fotocatalisador e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de platina, Jin *et al.* [53] constataram a presença de Pt(II) por XPS após a reação fotocatalítica, indicando a formação de PtS. O sulfeto de platina, PtS, é inativo tanto como co-catalisador quanto como aprisionador de elétrons, perdendo assim sua função. Deste modo, conclui-se que o processo de fotodeposição de platina para esse sistema mostrou-se ineficaz, indicando a necessidade de se avaliar outro processo de deposição das nanopartículas do metal na superfície do semicondutor para atuar como co-catalisador. Assim, os resultados referentes à significância da fonte de platina não são conclusivos, tendo em vista que a Pt(IV) não é foto-reduzida a Pt(0).

Já a baixa significância do fator 4 (massa de hex-CdS) pode estar associada ao fato de que a acessibilidade dos sítios absorvedores do semicondutor deve ser limitada em função da coloração enegrecida da solução contendo o resíduo de curtume, sendo 60 mg suficientes para absorver os fótons que atingem a superfície do fotocatalisador. Além disso, quanto maior quantidade de sólido disperso na solução, maior o fenômeno de espalhamento de radiação.

A partir dos efeitos e seus coeficientes significativos, é possível montar uma equação modelo para calcular valores esperados de experimentos hipotéticos. Esta equação leva em conta os coeficientes dos efeitos significativos que é calculado como a metade do valor destes efeitos, conforme apresenta a Tabela 6.

Tabela 6: Determinação de coeficientes da equação modelo.

Fator	Efeito	Cálculo do coeficiente	Coeficiente
(2) % Resíduo (v/v)	$27,95 \pm 0,26$	$27,95/2 = 13,98$	$13,98 \pm 0,12$
(3) pH	$22,26 \pm 0,26$	$22,26/2 = 11,13$	$11,13 \pm 0,12$
(23)	$18,05 \pm 0,26$	$18,05/2 = 9,02$	$9,02 \pm 0,12$
(34)	$1,25 \pm 0,26$	$1,25/2 = 0,63$	$0,63 \pm 0,12$
(14)	$1,05 \pm 0,26$	$1,05/2 = 0,53$	$0,53 \pm 0,12$
(4) Massa hex-CdS (mg)	$0,39 \pm 0,26$	$0,39/2 = 0,20$	$0,20 \pm 0,12$
(13)	$-0,50 \pm 0,26$	$-0,50/2 = -0,25$	$-0,25 \pm 0,12$
(12)	$-0,52 \pm 0,26$	$-0,52/2 = -0,26$	$-0,26 \pm 0,12$

Assim, a partir dos coeficientes, é possível traçar uma equação modelo que tem a seguinte forma (sendo A, o fator Volume $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (μL); B, o fator Massa de hex-CdS; C, o fator % Resíduo; e D o fator pH - substituídos por valores codificados): $\mathbf{R = a + bB + cC + dD + eAB + fAC + gAD + hBC + iCD}$; onde a é o termo independente (média de todos os experimentos); B, C e D representam fatores; AB, AC, AD, BC e CD representam interações. E, por fim, b, c, d, e, f, g, h e i são os coeficientes calculados na Tabela 6.

Considerando que a média dos experimentos foi de $15,73 \pm 0,12$ com NC de 95%, monta-se a Equação modelo:

Equação modelo (19)

$$\begin{aligned} R = & (15,73 \pm 0,12) + (13,98 \pm 0,12)(B) + (11,13 \pm 0,12)(C) + (0,20 \pm 0,12)(D) \\ & + (-0,26 \pm 0,12)(AB) + (-0,25 \pm 0,12)(AC) + (0,53 \pm 0,12)(AD) + (9,03 \pm 0,12)(BC) \\ & + (0,63 \pm 0,12)(CD) \end{aligned}$$

A equação modelo revela que para experimentos hipotéticos nos quais são utilizados 60 mg de hex-CdS (-1), pH 13 (+1), ausência de solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-1) e concentrações de resíduo superiores a 50%, encontram-se os valores representados pela Tabela 8 em termos de μmol de H_2 em 3 horas de irradiação, e respectiva taxa de produção.

Tabela 7: Aplicação da equação modelo para experimentos hipotéticos.

%Resíduo (v/v)	Valor codificado	Resultado esperado	
		$n\text{H}_2$ (μmol)	$d[\text{H}_2]/dt$ ($\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}} \text{h}^{-1}$)
75	2,25	$79,18 \pm 0,12$	$439,89 \pm 0,12$
100	3,50	$108,26 \pm 0,12$	$601,44 \pm 0,12$

5.2 Otimização dos parâmetros reacionais

Após definição dos parâmetros significativos através do planejamento fatorial 2^k , foram realizados testes para otimização do sistema em termos de produção de hidrogênio e diminuição dos custos do processo. Assim, fixaram-se os fatores em: 60 mg de hex-CdS (-1), pH 13 (+1), ausência de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-1), variando apenas as concentrações de resíduo de curtume. A Figura 21 apresenta o perfil de produção de hidrogênio ao longo de 5 horas de irradiação para as diferentes concentrações de resíduo de curtume, 75 e 100%.

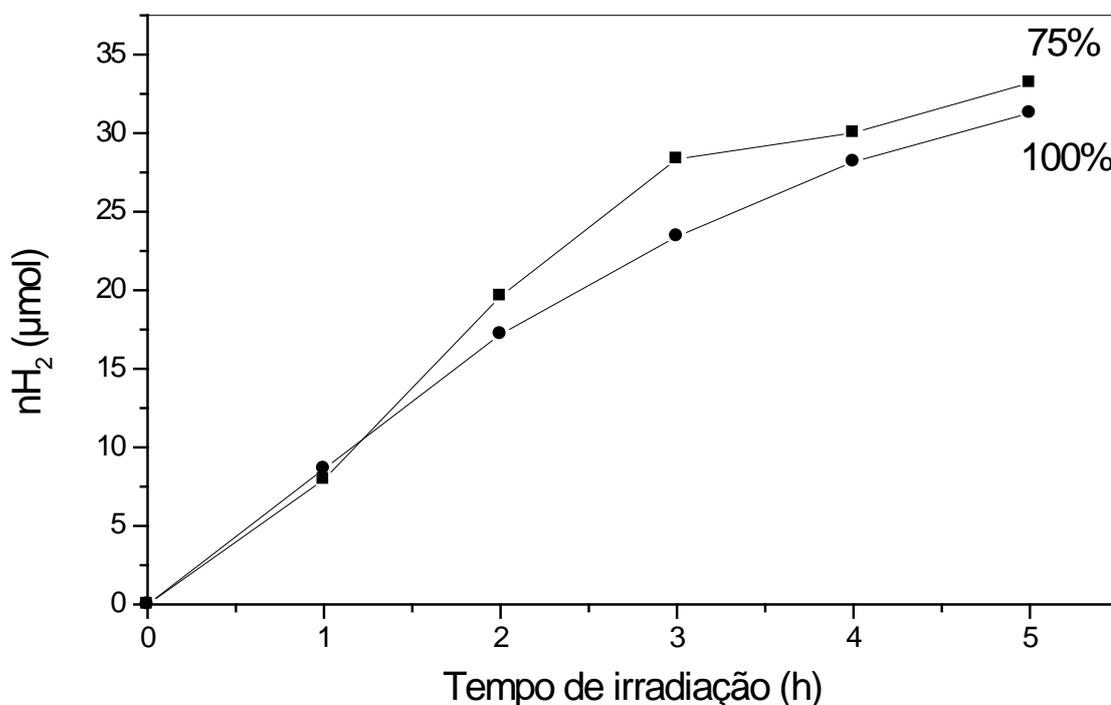


Figura 21: Perfil de produção de hidrogênio na otimização dos parâmetros reacionais.

Condições de reação: 60 mg de hex-CdS, pH 13 e ausência de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A Tabela 8 compara os resultados obtidos experimentalmente após 3 horas de irradiação com os resultados esperados através da equação modelo.

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os esperados pela equação modelo.

%Resíduo (v/v)	nH ₂ (μmol)	
	Resultado experimental	Resultado teórico
75	28,35	79,18 ± 0,12
100	23,42	108,26 ± 0,12

Os resultados experimentais são muito menores que os resultados preconizados pela Equação modelo. Esse fato pode ser explicado em decorrência da turbidez do meio causada pela coloração enegrecida do resíduo de curtume, provocando resistência à penetração da radiação e conseqüente redução da formação dos portadores de cargas. Testes com 120 mg de hex-CdS foram realizados com estas concentrações, mas foram obtidos os mesmos resultados. Para contornar este problema é necessário realizar um pré-tratamento do resíduo a fim de se reduzir a elevada turbidez do meio causada pelo material imputrescível. Para isto, sugere-se o emprego de Processos Oxidativos Avançados (POAs), como a Reação de Fenton.

5.3 Teste de estabilidade e reciclo

A partir da definição dos parâmetros ótimos (60 mg de CdS, reagente de sacrifício a 50% (v/v), pH 13 e ausência de H₂PtCl₆.6H₂O), realizou-se teste para avaliar a estabilidade do fotocatalisador. Foi verificado que a produção de hidrogênio cessa após 27 horas de irradiação, atingindo um máximo de 184 μmol, o equivalente a 3,07 mmol g⁻¹_{cat} conforme apresenta a Figura 22. Não foram detectados sinais de CO e nem de CO₂.

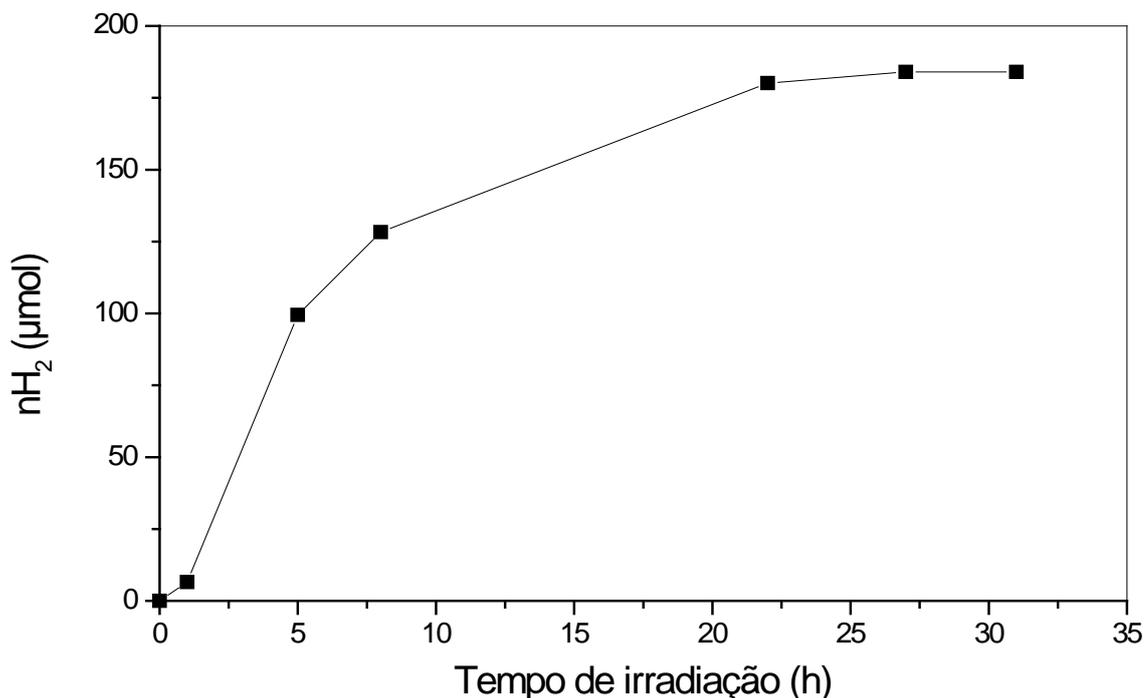


Figura 22: Perfil de produção de hidrogênio após otimização dos parâmetros reacionais para avaliar a estabilidade do fotocatalisador. Condições de reação: 60 mg de hex-CdS, 50% de Resíduo (v/v), pH 13 e ausência de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

De acordo com dados do curtume, são gerados 10 L de resíduo para processar 1 kg de pele na etapa da Ribeira. Neste caso, pode-se concluir que se 30 mL de resíduo geram 184 μmol de H_2 , 10 L de resíduo produziriam 61,33 mmol de H_2 .

Para se avaliar empregabilidade do semicondutor no que tange a sua reutilização, procedeu-se o teste de reciclo em 48 h utilizando parâmetros reacionais ótimos. O teste consistiu em repetir o experimento após 24 h e 48 h, deixando a mistura contendo fotocatalisador e solução em contato com o ar durante o período da noite, no escuro. Após cada período de descanso, o reator foi novamente desaerado ao passar uma corrente de argônio, em seguida, a irradiação é novamente iniciada. A Figura 23 apresenta os resultados encontrados.

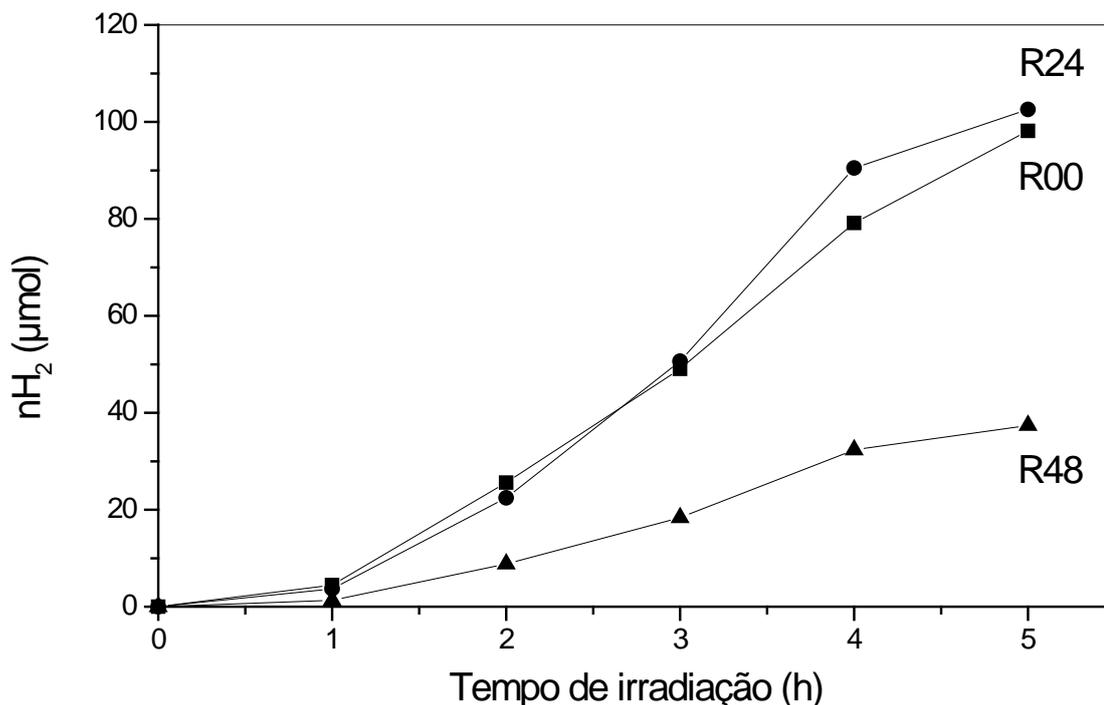


Figura 23: Perfil de produção de hidrogênio para o teste de reciclo do semicondutor fresco (R00), após 24 h (R24) e após 48 h (R48). Condições de reação: 60 mg de hex-CdS, 50% de Resíduo (v/v), pH 13 e ausência de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Os resultados apresentados permitem concluir que é possível o reuso do fotocatalisador hex-CdS nesse sistema após 24 horas de exposição ao ar sem perda da atividade; porém, a sua eficiência é reduzida em cerca de 63% após 48 horas de exposição, inviabilizando o uso no terceiro ciclo. A perda de atividade também pode estar relacionada com o consumo do reagente de sacrifício que é continuamente fotooxidado durante os ciclos anteriores, reduzindo drasticamente a sua concentração.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade do lodo de calcário por um longo período, uma das amostras do resíduo foi retirada da geladeira e deixada em contato com o ar durante um mês, à temperatura ambiente. Os resultados para os testes simulados de otimização dos parâmetros reacionais são apresentados na Figura 24.

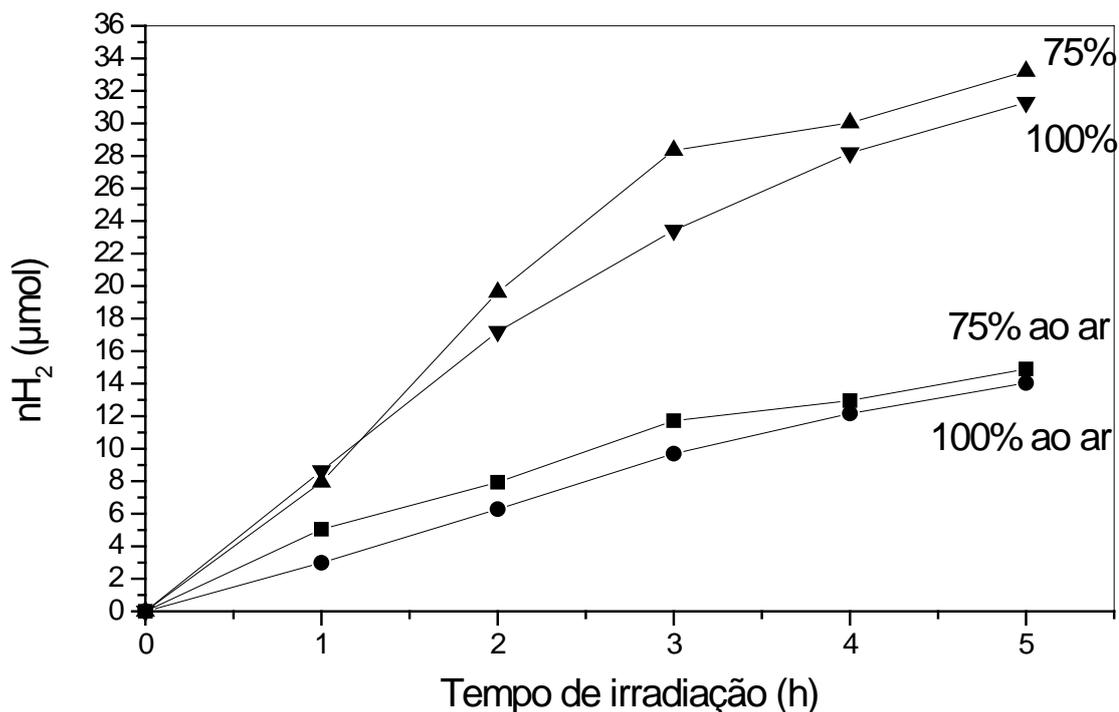


Figura 24: Perfil de produção de hidrogênio comparativo utilizando amostras de resíduo em contato com o ar durante um mês. Condições de reação: 60 mg de hex-CdS, pH 13 e ausência de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Pode-se observar que ocorre um decréscimo de cerca de 45% da atividade fotocatalítica após este período de exposição do resíduo ao ar atmosférico e à temperatura ambiente. Os resultados indicam que parte das espécies que atuam como reagente de sacrifício é perdida por oxidação induzida pelo ar a esta temperatura, diminuindo a eficiência do processo, o que corrobora com os resultados encontrados no teste de reciclo. Deste modo, para emprego na geração fotocatalítica de hidrogênio, sugere-se o uso imediato do resíduo após sua geração ou deve-se mantê-lo refrigerado.

5.4 Determinação de cromo total e cromo(VI)

Foi feita uma investigação a fim de avaliar o papel do cromo no meio reacional durante o tratamento fotocatalítico do lodo de curtume, visto que os parâmetros químicos fornecidos indicam um elevado teor desse elemento ($37,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Inicialmente, foi feita a determinação de cromo total por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) em amostras de resíduo antes e depois do tratamento fotocatalítico. Os resultados encontrados para determinação de cromo total estão representados na Tabela 9, a seguir.

Tabela 9: Determinação de cromo total nas amostras de lodo de curtume antes e depois das reações fotocatalíticas.

Amostra	Concentração de Cr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Desvio padrão
Antes da reação fotocatalítica	$60,0 \times 10^{-2}$	$18,0 \times 10^{-5}$
Depois da reação fotocatalítica	$8,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-5}$

Os resultados indicam que o teor de cromo total encontrado na amostra de resíduo antes do tratamento fotocatalítico, neste trabalho, é muito inferior aos dados do boletim. Da comparação dos resultados antes e depois dos testes fotocatalíticos, pode-se perceber uma redução drástica da concentração de cromo total em solução, cerca de 87%. Estes resultados sugerem que a diminuição do cromo no meio reacional ocorre devido à deposição deste metal sob as partículas do CdS, no entanto, não foi possível quantificar o cromo depositado sobre o fotocatalisador. Este fenômeno é de extrema importância para reduzir os danos provocados ao meio ambiente pelo despejo de metais pesados nos diversos efluentes.

Para avaliar a possibilidade de Cr(III) atuar como reagente de sacrifício nas reações fotocatalíticas, foi feita a determinação de Cr(VI) empregando o método padrão para análise de água e águas residuais 3500-Cr CHROMIUM (B) [52]. A escolha da faixa de concentração para construção da curva analítica foi com base nos resultados de concentração de cromo total obtidos nesse trabalho e levando em conta as diluições necessárias no procedimento ($0,10$ a $1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$). A curva analítica, com a equação da reta e o R^2 , é apresentada na Figura 25.

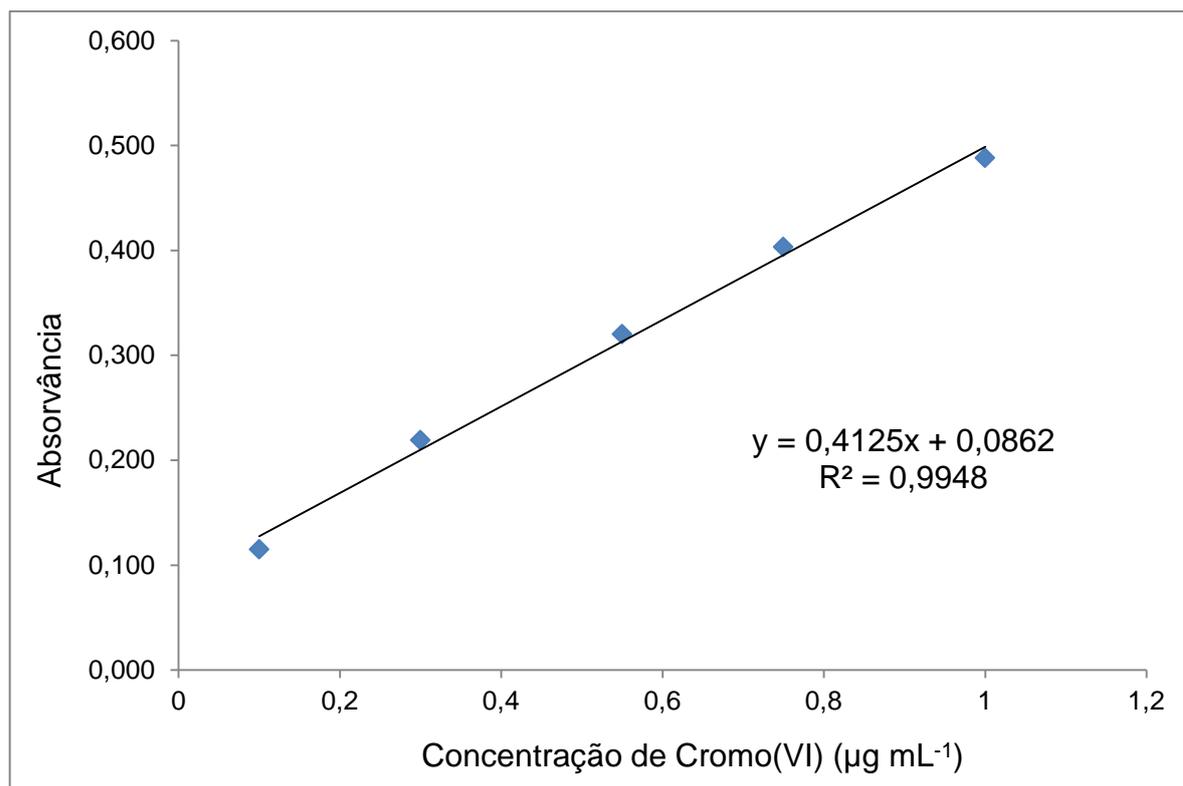
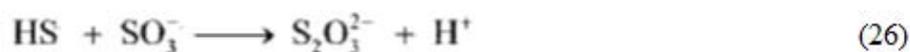
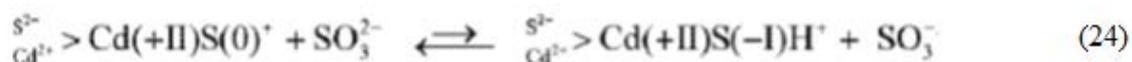
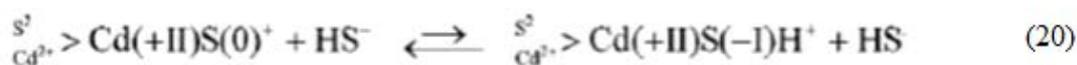


Figura 25: Curva analítica para a determinação de cromo(VI).

Os resultados da análise indicaram que Cr(VI) não estava presente nas amostras de lodo de caleiro antes e nem depois do tratamento fotocatalítico. A partir desses resultados, conclui-se que Cr(III) não é fotooxidado a Cr(VI) durante o tratamento fotocatalítico do resíduo de curtume. Esta constatação é muito relevante, visto a maior toxicidade de Cr(VI) em comparação ao Cr(III); garantindo maior sustentabilidade do processo por não estar gerando mais poluentes ao meio ambiente. Esses resultados associados ao fato que CO_2 não foi detectado nos efluentes gasosos reforçam a suposição de que são os íons sulfeto que atuam como reagente de sacrifício.

De acordo com Silva *et al.* [8], os íons sulfeto são fotooxidados a polissulfeto durante o tratamento fotocatalítico em presença de sulfito, segundo as equações (20) a (26).



A presença de sulfito naquele trabalho é para garantir a regeneração dos íons sulfeto e evitar que a solução adquira tonalidade amarelada. Neste trabalho, o sulfito não foi adicionado, de modo que os polissulfetos resultantes da fotooxidação do sulfeto devem ser os responsáveis pelo aspecto amarelado da solução após o tratamento fotocatalítico, conforme indica a Figura 26.

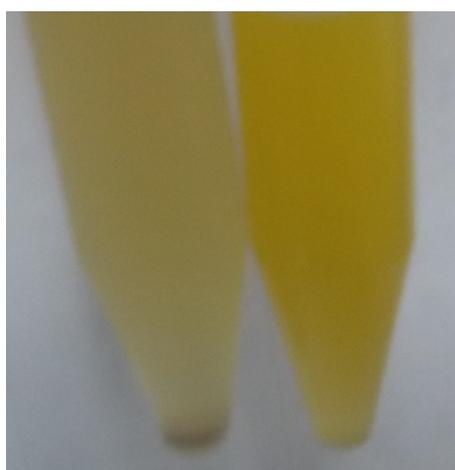


Figura 26: Comparação do aspecto da solução antes e depois do tratamento fotocatalítico.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que dentre os parâmetros estudados, a concentração de resíduo de curtume e o pH foram os principais fatores responsáveis pela taxa máxima de produção de hidrogênio, apresentando um valor de $294,38 \mu\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}} \text{h}^{-1}$. Este resultado é promissor, tendo em vista a boa atividade obtida sem a necessidade da aplicação da platina, co-catalisador, sobre o fotocatalisador, que possui um elevado custo.

Os testes de reciclo indicam que é possível o reuso do fotocatalisador após o primeiro ciclo, no entanto, ocorre perda drástica de atividade no terceiro ciclo. Os testes de estabilidade também indicaram que o fotocatalisador é desativado após 27 horas de irradiação e o resíduo perde sua eficiência de atuar como reagente de sacrifício quando é exposto por um longo período ao ar em temperatura ambiente.

A determinação de cromo total revelou que há redução da quantidade do metal no efluente líquido após reação fotocatalítica, e a determinação de Cr(VI) revelou que não há indício do metal neste estado de oxidação antes ou depois da reação fotocatalítica. Estes fatos estão em consonância com a química verde e garantem a empregabilidade do resíduo de curtume de couro na produção de hidrogênio por fotocatalise tendo em vista o alto grau de toxicidade desse elemento.

Os resultados de análise dos efluentes gasosos demonstraram a ausência de CO e CO₂, indicando que é pouco provável que a matéria orgânica atue como reagente de sacrifício. A análise do efluente líquido também exclui a possibilidade de Cr(III) atuar como reagente de sacrifício, visto que Cr(VI) não foi detectado. Esses resultados sugerem que são os íons sulfeto que atuam como reagente de sacrifício. Isso explica também a necessidade do meio básico, visto que o sulfeto não é perdido na forma de H₂S.

O desenvolvimento deste trabalho permitiu avaliar a empregabilidade de um agente poluidor comum ao meio ambiente, o resíduo de curtume de couro, na geração de hidrogênio a partir da reação de decomposição fotocatalítica da água, utilizando sulfeto de cádmio como semicondutor e um simulador de radiação solar. Os resultados permitiram concluir que é possível produzir hidrogênio a partir de uma situação real por meio da fotocatalise, revelando resultados e propostas promissoras no que tange a empregabilidade e a importância que a fotoquímica apresenta para química verde.

Perspectivas futuras:

- Investigar novos materiais semicondutores para atuar como fotocatalisador na geração de hidrogênio com redução do emprego do cádmio, metal pesado.
- Aumentar a escala de produção de hidrogênio utilizando quantidades cada vez maiores de resíduo através de sistema de larga escala.
- Ampliar as investigações a cerca do reagente de sacrifício, com acompanhamento de sulfeto e polissulfeto por voltametria.
- Reduzir DQO e a turbidez do meio através do pré-tratamento por Reação de Fenton, um Processo Oxidativo Avançado (POA), para potencializar a geração de hidrogênio.

Indicadores gerados com o trabalho

- Aproveitamento de luz solar na produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de águas residuais provenientes de curtume de couro. Elisson A. de Souza, Luciana A. Silva. Trabalho apresentado na 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2015, Águas de Lindóia – SP.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BIROL, F. World Energy Outlook 2014. London, UK: International Energy Agency (IEA), 2014.
- [2] AUBREY, C. (Ed.). Energy [R]evolution. Brussels, Belgium: Greenpeace International and European Renewable Energy Council (EREC), 2014.
- [3] SMITH, B.; SHANTHA, M. S. Membrane reactor based hydrogen separation from biomass gas – a review of technical advancements and prospects. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 5, p.1-10, 2007.
- [4] NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, n. 3, p. 401-425, Apr. 2007.
- [5] RIIS, T.; HAGEN, F. E.; VIE, P. J. S.; ULLEBERG, O.; Hydrogen Production R&D: Priorities and Gaps. Paris, France: International Energy Agency (IEA), 2006.
- [6] TSUJI, I.; KATO, H.; Kobayashi, H.; KUDO, A. Photocatalytic H_2 Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* v. 126, p. 13406 - 13413, 2004.
- [7] OLIVEIRA, H. Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO_2 nanocristalino e células solares. 107 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2008.
- [8] SILVA, L. A.; RYU, S. Y.; CHOI, J.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. J. Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 12069-12073, 2008.
- [9] MELO, M.O.; SILVA, L.A. Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt–CdS– TiO_2 photocatalysts. *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*; v. 226: 36 – 41, 2011.
- [10] MAIOLI, P.; SILVA, A.; Reaproveitamento dos banhos residuais do recurtimento em sistema de circuito fechado. *Revista do Couro*, Janeiro, p. 46-60, 2001.

- [11] CICB, Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil; O Couro e o Curtume Brasileiro – A Indústria e o Produto, 2015.
- [12] AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. Indústria do Couro – Análises Químicas da Pele e do Banho nos Processos de Ribeira e Curtimento. XV COBEQ, 2004.
- [13] RIBEIRO, M. L.; IDE, C. N.; DE LUCA, S.J.; DE LUCA, M. A. Potencialidades dos Processos de separação por Membranas no Tratamento de Efluentes Aquosos da Indústria de Couro. 2002.
- [14] RAMAGE, M. The Hydrogen Economy. Washington: The National Academies Press, 257 p., 2004.
- [15] VLASSOV, D. Fundamentos de combustão. 2008. Disponível em: <http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/motores/downloads/FUNDAMENTOS%20DA%20COMBUST%20C3%83O.pdf>. Acesso em 29/12/2014 às 21:02
- [16] MONTENEGRO, R.; PAN, S. Gás natural como matéria prima para a produção de eteno no estado do Rio de Janeiro. n. 12. BNDES Setorial. Rio de Janeiro, 2000.
- [17] MMA. Gás Natural. Disponível em <http://www.mma.gov.br/clima/energia/fontes-convencionais-de-energia/gas-natural>. Acesso em 29/12/2014 às 23h43.
- [18] TRIMM, D.,L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*. v. 49. pp. 3-10. 1999.
- [19] CLARK III, W. W.; RIFKIN, J. A green hydrogen economy. *Energy Policy*, 34, n. 17, p. 2630-2639, Nov 2006.
- [20] SOUZA, M.M. Tecnologia do hidrogênio. Rio de Janeiro: Synergia - FAPERJ, 132 p., 2009.
- [21] KISLOV, N.; LAHIRI, J.; VERMA, H.; GOSWAMI, D. Y.; STEFANAKOS, E.; BATZILL, M. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO: Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO. *Langmuir*, v. 25, p 3310-3315, 2009.
- [22] QAMAR, M.; MUNEEER, M. A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin. *Desalination*, v. 249, n. 2, p. 535-540, 2009.
- [23] LU, C.; WU, Y.; MAI, F.; CHUNG, W.; WU, C; LIN, W.; CHEN, C. Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 310, n. 1-2, p. 159-165, 2009.

- [24] ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W.; Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. Elsevier: Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 128, p. 85-101, 2014.
- [25] ACAR, C.; DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C.; A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. International Journal of Energy Research. Vol. 38, Issue 15, p. 1903-1920, 2014.
- [26] NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F.; A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. Instituto de Química - UNICAMP -1997.
- [27] HASHIMOTO, K.; IRIE, H; FUJISHIMA, A. Jpn. J. Appl. Phys., 2005, 44, 8269-8285.
- [28] NISAR, J.; SILVA, L.A.; e cols. Phys. Status Solidi C 9, 7, 1593–1596, 2012.
- [29] MELO, M. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic Production of Hydrogen: An Innovative Use for Biomass Derivatives. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 22, No. 8, 1399-1406, 2011.
- [30] MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 108, n. 1, p. 1-35, Jul 1997.
- [31] PATSOURA, A.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. Catalysis Today, 124, n. 3-4, p. 94-102, Jun 2007.
- [32] ESPINDOLA, J. S; Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água. 114 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [33] MELO, M. O.; SILVA, L. A.; J. Braz. Chem. Soc., 22, 8, 1399-1406, 2011.
- [34] SUIB, S. L. (Editor), New and Future Developments in Catalysis. Department of Chemistry and Chemistry Engineering and Institute of Materials Science, The University of Connecticut, Storrs, Elsevier, 478, 2013.
- [35] MATSUMURA, M.; FURUKAWA, S.; SAHO, Y.; TSUBOMURA, H. J. Phys. Chem. 1985, 89, 1327
- [36] MELO, M. O; Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol. 59 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

- [37] SOL, B.; Aux sources de la tannerie: Les débuts – cuir et préhistoire, Technicuir n° 10, 15e année, Paris, 1981.
- [38] DIAS, A. C. L.; Otimização de Recursos numa Indústria de Curtumes. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2009.
- [39] CICB, Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil; O Couro e o Curtume Brasileiro – Disponível em: <http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2013/04/TOTAL-MAR13.pdf>. Acessado em 01/02/2015 às 16h21.
- [40] Guia Brasileiro do Couro. Disponível em: <http://www.guiabrasileirodocouro.com.br/dados-estatisticos>. Acessado em 01/02/2015 às 16h31.
- [41] SOUZA, D. T.; Tratamento Biológico para Remoção de Nitrogênio de Efluentes de Curtumes. 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [42] PRIEBE, G. P. S.; Avaliação das Condições Operacionais da Produção de Oleína Obtida a Partir de Tecido Subcutâneo de Peles Bovinas. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [43] HAMMES, A. S.; Estudo Sobre a Ação Enzimática na Produção do Couro na Etapa de Remolho. 41 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [44] GUTTERRES, M.; A Ciência rumo à Tecnologia do Couro. 11. Ed. Porto Alegre: Editora Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais. ISBN 978-85-61980-00-9, p. 171-179, p. 204 e p. 289-296, v. 1. p. 505, 2008.
- [45] HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G; Manual Básico de Processamento do Couro, Porto Alegre: SENAI/RS, p. 402, 1994.
- [46] FUCK, W. F.; Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [47] PACHECO, J. W. F.; Curtumes. 76 p. CETESB, São Paulo, 2005.

- [48] RIBEIRO, D. V.; YUAN, S. Y.; MORELLI, M. R.; Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento Portland. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 6, 979-983, 2011.
- [49] FIT: Ficha de Informação Toxicológica: Crômio e seus compostos. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cromio.pdf>. Acessado em 01/02/2015 às 16h48min.
- [50] AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (eds). *Metais: Gerenciamento da toxicidade*. 554 p. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.
- [51] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resoluções e outros atos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/> Acessado em 02/02/2015 às 15h46min.
- [52] American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 3500-Cr CHROMIUM*#(101)*, 1999.
- [53] JIN, Z. S.; LI, Q. L.; ZHENG, X. H.; XI, C. J.; WANG, C. P.; ZHANG, H. Q.; FENG, L. B.; WANG, H. Q.; CHEN, Z. S.; JIANG, Z. C. J. *Photochem. Photobiol. A-Chem.* 1993, 71, 85.
- [54] FERREIRA, S. L. C.; *Introdução às técnicas de planejamento de experimentos*; 190 p.; ISBN 978-5-8140-067-9; Editora Vento Leste, Salvador, 2015.
- [55] PEREIRA, E. R.; *Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados*; 88 p.; ISBN 978-85-7600-397-7; EdUFSCar, São Carlos, 2015.