



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIA CLAUDIA HASEGAWA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE COUROS
PARA REMOÇÃO DE COR E DEMANDA QUÍMICA DE
OXIGÊNIO**

Londrina
2009

MARIA CLAUDIA HASEGAWA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE COUROS
PARA REMOÇÃO DE COR E DEMANDA QUÍMICA DE
OXIGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Keiko Takashima

Londrina
2009

MARIA CLAUDIA HASEGAWA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE COUROS PARA
REMOÇÃO DE COR E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Keiko Takashima -UEL

Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora -
UFPR

Profa. Dra. Sonia Regina Giancoli Barreto-UEL

Londrina, 20 de março de 2009.

*Aos meus pais, Jicara e Maria e aos
meus avós, Yuzio e Jsuru que tanto
colaboraram para que eu chegasse até
aqui, por todo o amor, dedicação, carinho
e confiança.*

AGRADECIMENTOS

A Deus que acima de tudo orienta minha vida.

À professora Dra. Keiko, pela orientação, apoio, confiança e conhecimentos passados durante estes dois anos. Às professoras Dra. Sandra M. C. P. Silva e Dra. Aneli de Melo Barbosa, pela utilização de seus laboratórios de pesquisa, assim como pelas discussões e sugestões durante a realização deste trabalho. Às professoras Dra Juliana Feijó de Souza Daniel, Dra Ieda S. Scarmínio, Dra. Terezinha J. Faria, Dra. Sônia R.G. Barreto pelas discussões e sugestões que contribuíram neste trabalho.

Aos professores Dr Wagner J. Barreto e Dra Ieda S. Scarmínio pelo empréstimo do espectrofotômetro. Á todos os professores do Programa de Mestrado em química dos recursos naturais da UEL, pela contribuição no meu crescimento profissional.

Ao professor Dr. Dílson N. Ishikawa pela disposição e auxílio sempre que precisei.

Aos funcionários do Departamento de Química e Bioquímica que me auxiliaram durante este trabalho, em especial à Ivanira, Dalva, Rose, ao Jurandir, Mauro e ao Nelson. A Lízia pela disposição e ajuda no início da parte experimental deste trabalho. A todos os colegas de laboratório, especialmente à Adriana, Bruna, Letícia, Elcio pela amizade e ajuda durante meus experimentos. A Camila e Natália pela colaboração no laboratório. Aos colegas do Programa de Mestrado, especialmente à Renata, Eloana, Elisângela, Luciana, Froes, Renata Afonso, Sabrina, Raquel, Josana pela amizade, companheirismo e apoio.

Aos funcionários do Laboratório de Hidráulica e Saneamento – CTU, em especial à

Gisselma e à Emília pela amizade e por estarem sempre dispostas a me ajudar. A Bruna e Marcela do laboratório de orgânica pela disposição durante os testes com a Artemia.

Aos meus familiares, pela motivação. Ao Cláudio pelo amor, carinho e paciência. A Beatriz Makiyama, pela amizade e ajuda durante esses dois anos de convivência e à

Dona Isaura, pelo carinho e diversão. A CAPES pela concessão da bolsa de estudo. E a todos que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento.

“Não ame pela beleza, pois um dia ela acaba. Não ame por admiração, pois um dia você se decepciona. Ame apenas, pois o tempo nunca pode acabar com um amor sem explicação.”

(Madre Teresa de Calcutá)

HASEGAWA, M.C. **Tratamento de efluente da indústria de couros para remoção de cor e demanda química de oxigênio**. 2009. 78 p. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

RESUMO

A indústria de couros representa um setor importante na economia de muitos países. Por outro lado, gera quantidades muito grandes de águas residuais contendo amônio, sulfetos, surfactantes, ácidos, corantes, óleos sulfonados e substâncias orgânicas incluindo taninos naturais ou sintéticos. O tratamento deste tipo de efluente é muito complexo, devido principalmente à grande variedade de produtos químicos adicionados em diferentes níveis de concentração. Os processos de oxidação avançados (POAs), caracterizados pela produção de radical hidroxila, têm sido usados como alternativa no tratamento de resíduos e na degradação de diversos poluentes orgânicos. Este trabalho teve como objetivo selecionar entre os POAs (fotólise por peróxido de hidrogênio e persulfato, processos Fenton e foto-Fenton e fotocatalise por semicondutores) o processo mais adequado para degradar o efluente da indústria de couros gerado na etapa de recurtimento. Os melhores resultados para degradação do efluente por POA ocorreram quando foi utilizada a fotocatalise por semicondutor, para os quais foi determinada a demanda química de oxigênio (DQO). Quando se utilizou o ZnO como semicondutor, obteve-se 98% de redução da DQO em pH inicial 8,0 após 4 h de irradiação a 30°C. Utilizando-se a fotocatalise mediada por TiO₂, a redução da DQO foi de 68% em pH inicial 7,0 após 4 h de irradiação a 30°C. Portanto o semicondutor selecionado foi o ZnO para tratar o efluente de curtume proveniente da fase de recurtimento. Uma vez conhecido o processo mais eficiente, foi investigada a degradação do efluente através da adição do fungo *Botryosphaeria rhodina* assim como as combinações dos processos químico/biológico e biológico/químico. No tratamento do efluente da etapa de recurtimento através do fungo *Botryosphaeria rhodina* com adição de Vogel, houve redução da cor, diminuição da DQO em 91% e do COT em 93%. Por outro lado a combinação do processo fotocatalítico seguido do biológico não diminuiu a DQO significativamente, enquanto que a combinação do processo biológico seguido do fotocatalítico reduziu a DQO em 79%. O efluente tratado através do tratamento fotocatalítico por ZnO, seguiu os parâmetros experimentais recomendados pelo CONAMA e FEEMA. A análise da toxicidade do efluente tratado por fotocatalise mediada por ZnO, utilizando o bioensaio com *Artemia salina* mostrou que o efluente não permaneceu tóxico.

Palavras-chaves: Processos de oxidação. Avançados. Fotólise. H₂O₂/UV. Fenton. foto-Fenton. Fotocatalise. Efluente de curtume. *Botryosphaeria rhodina*. *Artemia salina*.

HASEGAWA, M.C. **Treatment of leather industry effluent for removal of color and chemical oxygen demand.** 2009. 78 p. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

ABSTRACT

The leather industry represents an important economic sector in many countries. On the other hand, generates large amounts of wastewater containing ammonium ion, sulfides, surfactants, acids, dyes, sulfonated oils and organic substances including natural or synthetic tannins agents. Tannery wastewater treatment is very complex, due to the addition of large number of chemicals in several concentrations. The advanced oxidation processes (AOPs) involve the generation of the hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), a very powerful and non-selective oxidizing species with the oxidation potential of 2,8 V. These processes represent an alternative for the destruction of refractory and hazardous pollutants from the industrial wastewater, contaminated surface waters and groundwater. This work has as objective to select among five AOPs (hydrogen peroxide and persulfate photolyses, Fenton and photo-Fenton processes, and photocatalysis by semiconductors) the most suitable process to degrade the leather industry effluent, generated in the retanning step. The best results for the effluent degradation took place when it was used the semiconductors photocatalysis such as zinc oxide and titanium dioxide irradiation, obtained through the determination of the chemical oxygen demand (COD). In the presence of ZnO semiconductor, the COD reduction attained 98% using an initial pH 8.0 after 4 h irradiation at 30°C. Using TiO_2 in photocatalysis, the COD maximum removal was 68% at initial pH 7.0 after 4 h irradiation at 30°C. Thus, ZnO semiconductor was selected in order to do the retanning effluent treatment. Once known the most efficient process, the *Botryosphaeria rhodina* fungus and chemical/biological and biological/chemical combinations were investigated to degrade the tanning effluent. After the treatment by *Botryosphaeria rhodina* and Vogel solution, it was observed the decolorization and 91% COD reduction and 93% TOC. Furthermore, the COD did not decrease significantly in the photocatalytic and biological sequential processes, while the combination of biological followed by photocatalytic process reduced 79% of COD. The tannery effluent, after the ZnO photocatalytic treatment, followed the experimental parameters recommended by CONAMA and FEEMA. The toxicity analysis showed that the treated effluent is not toxic to *Artemia salina* microcrustace.

Palavras-chave: Advanced oxidation processes. Photolysis. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Fenton. photo-Fenton. Photocatalysis. Tannery effluent. *Botryosphaeria rhodina*. *Artemia salina*..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efluentes gerados a partir da transformação da pele do animal em artefatos de couro.....	18
Figura 2 – Espectro UV-Vis do efluente diluído nas proporções de 1:10 até 1:200.....	47
Figura 3 – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto diluído antes e após a irradiação na presença do reagente de Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 3,5 após 30 min a 30°C	48
Figura 4 – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto em função do tempo de irradiação na presença de peróxido de hidrogênio ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 3,5 e 30°C	49
Figura 5 – Variação espectral do efluente bruto sob fotólise na presença de persulfato de potássio (a) $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de irradiação em pH 3,5 a 30°C	50
Figura 6 – Variação dos tempos de adsorção com ZnO (4 g L^{-1}) em pH 3,5 a 30°C	51
Figura 7 – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto em função do tempo de irradiação através da fotocatalise com ZnO (4 g L^{-1}) em pH 3,5 a 30°C	52
Figura 8 – Variação da concentração de ZnO com 15 min de adsorção no escuro em pH 3,5 a 30°C	53
Figura 9 – Redução da DQO do efluente tratado com ZnO (1 g L^{-1} e 4 g L^{-1}) em função do pH após 4 h de irradiação.....	55
Figura 10 – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto em função do tempo de irradiação através da fotocatalise com TiO_2 (2 g L^{-1}) em pH 3,5 a 30°C	56
Figura 11 – Espectro UV-Vis do efluente bruto em função da variação da concentração de TiO_2 em pH 3,5 a 30°C	57

Figura 12 – Porcentagem de redução da DQO do efluente tratado com TiO_2 (1 g L^{-1} e 2 g L^{-1}) em função do pH após 4h de irradiação	58
Figura 13 – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto em função do tempo de irradiação através da fotocatalise com TiO_2 (2 g L^{-1}) e ZnO (2 g L^{-1}) em pH 3,5 a 30°C	59
Figura 14 – Variação espectral da degradação do efluente (1:200) utilizando ZnO ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) em pH 8,0 em função do tempo de irradiação	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média do efluente nas etapas de curtimento de couro.....	19
Tabela 2 – Parâmetros experimentais de lançamento de efluentes	34
Tabela 3 – Caracterização do efluente bruto de recurtimento	46
Tabela 4 – Caracterização do efluente após tratamento fotocatalítico por ZnO (1g L ⁻¹).	61
Tabela 5 – Condições e padrões de lançamento de efluentes	62
Tabela 6a – Porcentagem de organismos vivos (%vivos) em função do log da concentração do volume de efluente sem tratamento	63
Tabela 6b – Porcentagem de organismos vivos (%vivos) em função do log da concentração do volume de efluente tratado	63
Tabela 7 – Biomassa produzida pelo <i>Botryosphaeria rhodina</i> , com e sem adição de nutrientes e fonte de carbono com pH inicial 7,0	64
Tabela 8 – DQO do efluente tratado por processo biológico/fotocatalítico e fotocatalítico/biológico	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. INDÚSTRIA DE CURTIMENTO DO COURO	17
1.2. TRATAMENTO CONVENCIONAL DO EFLUENTE DE CURTUME	20
1.2.1. Tratamento Físico-Químico ou Primário	20
1.2.2. Tratamento Biológico ou Secundário	22
1.3. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs)	22
1.3.1. Processo H_2O_2/UV	23
1.3.2. Processos Fenton e Foto-Fenton	25
1.3.3. Processo $S_2O_8^{2-}/UV$	27
1.3.4. Fotocatálise por Semicondutores	28
1.4. TRATAMENTO BIOLÓGICO POR BOTRYOSPHERA RHODINA.....	30
1.5. PROCESSOS COMBINADOS	31
1.6. TOXICIDADE DO EFLUENTE.....	32
1.7 LEGISLAÇÕES VIGENTES SOBRE LANÇAMENTO DE EFLUENTES.....	33
2 OBJETIVOS	35
2.1. OBJETIVO GERAL	35
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO DE EFLUENTE.....	35
3.2. REAGENTES	36
3.3. MÉTODOS.....	37
3.3.1. Tratamento Químico do Efluente.....	37
3.3.1.1. Determinação de pH.....	38
3.3.1.2. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO).....	38
3.3.1.3. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	38
3.3.1.4. Determinação de carbono orgânico Total (COT).....	39
3.3.1.5. Determinação de sólidos totais (S.T.).....	39
3.3.1.6. Determinação de sólidos totais Fixos (S.T.F.).....	40
3.3.1.7. Determinação de sólidos totais Voláteis (S.T.V.)	40

3.3.1.8. Determinação de cloreto	41
3.3.1.9. Determinação da turbidez	41
3.3.1.10. Determinação de cromo	41
3.3.1.11. Determinação de nitrogênio amoniacal (N-NH ₃)	42
3.3.2. Extração, Separação e Identificação de Subprodutos do Efluente Após Tratamento Fotocatalítico	42
3.3.3. Tratamento Biológico do Efluente por <i>Botryosphaeria Rhodina</i>	43
3.3.4. Combinação de Processos.....	44
3.4 TESTE DE TOXICIDADE COM ARTEMIA SALINA	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE CURTUME.....	45
4.2. DILUIÇÃO DO EFLUENTE BRUTO.....	47
4.3. TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO.....	48
4.3.1. Reação de Foto-Fenton.....	48
4.3.2. Fotólise na Presença de Peróxido de Hidrogênio	49
4.3.3. Fotólise na Presença de Persulfato de Potássio	50
4.3.4. Fotocatálise Mediada por Semicondutores	50
4.3.4.1. Determinação do tempo de adsorção do efluente	50
4.3.4.2. Fotocatálise mediada por óxido de zinco	51
4.3.4.2.1. <i>Efeito da concentração de óxido de zinco</i>	52
4.3.4.2.2. <i>Efeito do pH no tratamento com ZnO</i>	54
4.3.4.3. Fotocatálise mediada por dióxido de titânio	56
4.3.4.3.1. <i>Efeito da concentração de dióxido de titânio</i>	57
4.3.4.3.2. <i>Efeito do pH no tratamento com TiO₂</i>	58
4.3.4.4. Fotocatálise mediada por ZnO e TiO ₂	58
4.3.5. Degradação do Efluente.....	59
4.3.5.1. Avaliação do efluente tratado	62
4.3.5.2. Análise da toxicidade do efluente tratado.....	63
4.3.6. Tratamento Biológico por <i>Botryosphaeria Rhodina</i>	64
4.3.7 Combinação de processos	65
5 CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO

A indústria de couros representa um setor importante na economia de muitos países. Por outro lado, gera quantidades muito grandes de águas residuais contendo amônio, sulfetos, surfactantes, ácidos, corantes, óleos sulfonados e substâncias orgânicas incluindo taninos naturais ou sintéticos, dependendo da natureza dos processos adotados no curtimento do couro (SCHRANK et al., 2005; KURT et al., 2007). Estas substâncias químicas são aplicadas para transformar a pele do animal em produtos com grande capacidade de tingimento além da resistência mecânica e hidrotérmica. Como grande parte desses compostos orgânicos resiste aos tratamentos químicos convencionais e biológicos, o despejo desses efluentes em águas naturais provoca aumento da poluição ambiental e riscos à saúde (DANTAS et al., 2003; SCHRANK, et al., 2004; SCHRANK et al., 2005; KURT et al., 2007). O tratamento deste tipo de efluente é muito complexo, devido principalmente à variedade de produtos químicos adicionados em diferentes níveis de concentração.

O fato de a legislação ambiental ser bastante rigorosa em quase todos os países produtores de couro, muitos esforços têm sido despendidos para tratamento e remediação do ambiente contaminado (ESPANTALEÓN et al., 2003; GUO et al., 2006). Diversos métodos são encontrados na literatura como reciclagem direta (GUO et al., 2006), coagulação (SONG et al., 2004), floculação (MISHRA et al., 2004), precipitação química (SONG et al., 1999; GUO et al., 2006), troca iônica (LEFEBVRE; MOLETTA, 2006), adsorção (ESPANTALEÓN et al., 2003), microrganismos resistentes a certos poluentes como cromo, sua resistência é devido à presença de um mecanismo de efluxo que permite expulsar os íons CrO_4^{2-} . (CAMPOS et al., 2005; KAMIDA et al., 2005; SRIVASTAVA et al., 2007), uso da biomassa de algas para recuperação de metais de resíduos industriais por biosorção (RAI et al., 2005), tratamento aeróbico/anaeróbico (LEFEBVRE et al., 2006), eletroquímica (VLYSSIDES e ISRAILIDES, 1997; COSTA et al., 2008), processo que utilizam membranas, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, eletrodialise e osmose reversa (CASSANO et al., 1997; SCHOLZ et al., 2005; RODRIGUES et al., 2008); técnicas térmicas (LEFEBVRE; MOLETTA, 2006; BÓDALO et al., 2007).

Destes, os processos físico-químicos como coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e membranas têm sido utilizados para remoção da cor de efluentes. Entretanto, estes tratamentos não resolvem o problema, porque somente transferem o contaminante de uma fase para outra. No tratamento biológico os microorganismos degradam substâncias assimiladas como “alimento” e fonte de energia. Fatores como temperatura, pH, nutriente, salinidade, produtos tóxicos, oxigênio, etc influenciam o tratamento biológico (POON et al., 1999; KUNZ et al., 2002; PEREIRA; FREIRE 2005).

A maior conscientização pelos riscos iminentes à saúde humana e à necessidade de conservação dos recursos naturais tem gerado desenvolvimento de tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, assim como sua completa mineralização. Por isso, os processos de oxidação avançados (POAs) têm-se destacado como alternativa para tratamento de efluentes industriais, devido à alta eficiência na degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Os mecanismos, a diversidade e a eficiência dos processos de oxidação avançados, têm sido abordados por uma série de revisões (LEGRINI et al., 1993; HOFFMANN et al., 1995; FUJISHIMA et al., 2000; ALMEIDA et al., 2004; GOGATE; PANDIT 2004 a; PERA-TITUS et al., 2004; PEREIRA; FREIRE 2005; AUGUGLIARO et al., 2006). Estes processos envolvem a formação de radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) altamente reativo, devido ao elevado potencial de redução (2.8V) e pequena seletividade de ataque. Estas características o tornam efetivo na oxidação de poluentes orgânicos de baixa degradabilidade existentes em efluentes industriais, águas superficiais e subterrâneas contaminadas. A eficiência destes processos depende da geração e da reatividade dos radicais intermediários e do grau de contaminação ou da necessidade do uso posterior da água. O desempenho dos POAs tem sido melhorado através da combinação adequada dos processos, aumentando a eficiência e diminuindo o tempo de reação em relação às operações separadas (AUGUGLIARO et al., 2006).

1.1. INDÚSTRIA DE CURTIMENTO DO COURO

A transformação da pele de animal em artefatos de couro consome grande quantidade de água e requer uma série de tratamentos químicos e físicos. O processo químico está dividido em quatro grupos: ribeira, curtimento, recurtimento e acabamento. A ribeira, constituída pelas etapas de pré-molho, lavagem, cromagem, caleiro e desencalagem, consiste em operações que hidratam, limpam, depilam e preparam a pele para curtimento e em operações mecânicas de descarte e de divisão da pele nas camadas superior e inferior (AQUIM et al., 2004). O curtimento envolve as etapas de purga, píquel, curtimento propriamente dito e enxugamento. O recurtimento é formado pelas etapas de rebaixamento, recurtimento propriamente dito, neutralização, tingimento, engraxe e secagem. Por último, no acabamento há as etapas de condicionamento, recorte, lixamento, acabamento, prensagem e medição da área (SCHRANK 2003).

Na operação de ribeira, as peles são tratadas com água e substâncias entumescedoras para hidratar a proteína das peles, solubilizar as proteínas desnaturadas, eliminar os sais usados na etapa de preservação, abrir as fibras das peles secas e eliminar a sujeira (sangue, excrementos, terra) aderida à pele na lavagem. No tratamento para retirada dos pelos, conhecido como caleiro, são eliminados os componentes não transformados em couro. Através do uso de cal e sulfetos faz-se a retirada dos pelos, a saponificação parcial de gorduras naturais, a remoção da maioria das proteínas intrafibras, a degradação e a eliminação de mucosas além do entumescimento da derme. O excesso de cal é removido através de sais ácidos ou básicos na etapa de pós-caleiro. Na sequência, as peles são tratadas com enzimas proteolíticas para abrir a estrutura fibrosa da derme e aumentar a maciez. Na etapa de desengraxe o excesso de gorduras naturais é removido através da utilização de solventes orgânicos para manter a maciez, as propriedades físicas e evitar as imperfeições na cor da pele processada, tornando-a limpa e isenta de materiais indesejáveis (CASSANO et al., 2001). A pele neste estágio é instável e sujeita à degradação e à putrefação.

A estabilização, a penetração e a fixação dos agentes curtentes são efetivadas pelo ajuste do pH e das concentrações na etapa de curtimento. A fixação do corante é realizada através de reação entre as moléculas curtentes e a estrutura

protéica da pele (AQUIM et al., 2004). O sulfato de cromo(III) é adicionado para promover o enrijecimento da pele e obtenção de couros estáveis à ação química, à hidrólise sob ação de calor, à umidade, ao ataque enzimático e às tensões termomecânicas (RAO et al., 2003; FREITAS ; MELNIKOV 2006). Além disso, a pele é tratada com substâncias vegetais, aldeídos, óleos, etc para impedir a putrefação (CASSANO et al., 2001).

O aspecto visual e o aumento do valor comercial são obtidos na etapa de recurtimento através da adição ao couro já curtido, de diversos produtos químicos como corantes, taninos sintéticos e vegetais, sais de cromo e de alumínio, ácidos orgânicos, etc.

O acabamento é o conjunto de etapas que confere ao couro apresentação e aspectos definitivos. É formado por três operações finais antes da expedição ou estoque: acabamento, prensagem e medição.

Cada uma destas etapas, ou seja, a ribeira, o curtimento e o recurtimento produzem seus respectivos efluentes de difícil reuso, misturados em um tanque para gerar o efluente homogeneizado. O esquema de produção do couro e os efluentes gerados são mostrados na Figura 1.

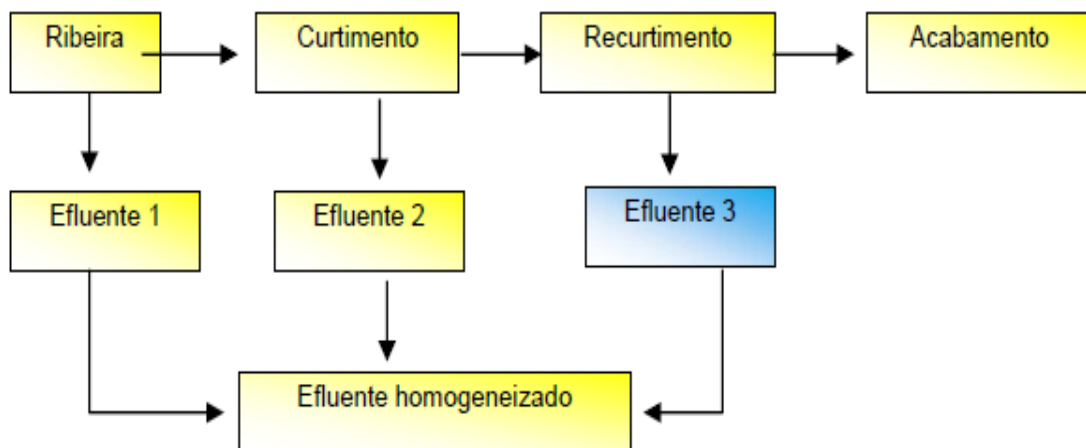


Figura 1 – Efluentes gerados a partir da transformação da pele do animal em artefatos de couro.

A Tabela 1 mostra a composição média do efluente e a porcentagem de água descartada em cada uma das etapas (CASSANO et al., 2001).

Tabela 1 – Composição média do efluente nas etapas de curtimento de couro.

Parâmetros	Ribeira						Curtimento		Recurtimento	
	Remolho		Calagem		Desencalagem		min	máx	min	máx
	Min	máx	min	máx	min	máx				
pH	6	10	12,5	13	6	11	3,2	4	4	10
temperatura (°C)	10	30	10	25	20	35	-	-	20	60
mat. sedimentável (mg L ⁻¹)	100	250	300	700	50	150	20	45	100	500
sól. suspenso total (mg L ⁻¹)	2300	6700	6700	25000	2500	10000	380	1400	10000	20000
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	2000	5000	5000	20000	1000	4000	100	250	6000	15000
DQO (mg L ⁻¹)	5000	11800	20000	40000	2500	7000	400	800	15000	75000
cromo(III) (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	4100	0	3000
sulfetos (mg L ⁻¹)	0	700	2000	3300	25	250	-	-	-	-
cloroeto (mg L ⁻¹)	17000	50000	3300	25000	2500	15000	8950	2000	5000	10000
óleos e gorduras (mg L ⁻¹)	1700	8400	1700	8300	0	5	-	-	20000	50000
solvente clorado (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	0	2500	-	-	0	250
tensoativos (mg L ⁻¹)	0	400	0	300	0	500	-	-	500	2000
água descartada (%)	18		12		22		2	3	38	

Conforme a Tabela 1, o pH é alcalino e altamente poluente na etapa de ribeira, devido à presença de cal, sulfetos, amins, além dos sub-produtos provenientes da degradação de epidermes, que elevam a DQO (demanda química de oxigênio), a DBO₅ (demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias), a sedimentação assim como de sólidos suspensos totais (SST).

A grande quantidade e a baixa biodegradabilidade das substâncias químicas utilizadas para transformar a pele animal em produtos imputrescíveis e estáveis, torna o tratamento de águas residuárias de curtume um sério problema ambiental. Estes efluentes fortemente alcalinos possuem demanda química de oxigênio muito alta e quantidades elevadas de sais não fixados, além de compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os orgânicos, os taninos são considerados compostos de difícil degradação e altamente tóxicos. Entre os inorgânicos há os sulfetos, cromo e amônio em altas concentrações (GENSCHOW et al., 1996; SCHRANK et al., 2005).

A DQO da etapa de ribeira atinge a faixa de 20000 e 40000 mg O₂ L⁻¹ como mostra a Tabela 1 e o consumo de água nesta etapa varia de 7 a 25 m³ t⁻¹ de pele e descarta a média de 17% de água (PACHECO, 2005). Na etapa de curtimento o pH é bastante ácido, porque a cal residual da pele é eliminada por meio de acidificação e desidratação das fibras, além da adição de sais, gerando de 1 a 3 m³ de efluente. Nos processos de pós-curtimento ou recurtimento, quantidades

consideráveis de substâncias orgânicas e sal de cromo são adicionadas dependendo do tipo de material a ser obtido. A concentração de cromo descartada nesta etapa poderá alcançar 3000 mg L^{-1} em águas residuais de $4 \text{ a } 8 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$.

No processo geral de curtumes, o volume de água utilizado pode variar em função de diferenças de matéria-prima, de processos e de práticas operacionais. De acordo com o Centro Tecnológico do Couro, SENAI – Rio Grande do Sul, o consumo total médio do setor brasileiro está estimado em 25 a 30 m^3 água por tonelada de pele salgada, que corresponde a cerca de 630 L água por pele salgada. As características dessa água residual sem tratamento possuem elevados valores de DQO e DBO_5 , altas concentrações de sais e de produtos tóxicos (PACHECO, 2005).

1.2. TRATAMENTO CONVENCIONAL DO EFLUENTE DE CURTUME

Atualmente, as estações de tratamento de efluentes de curtumes demandam grandes áreas para instalação de equipamentos de acionamento eletromecânicos. Além das desvantagens do custo de implantação e baixa eficiência do tratamento, uma vez que o lodo contaminado não é eliminado após estes tratamentos, as referidas estações possuem custos consideráveis de operação e manutenção, devido a utilização de grandes quantidades de produtos químicos, como sulfato de alumínio, polieletrólitos, cal, NaOH, antiespumantes, dentre outros (YENDO, 2003).

1.2.1. Tratamento Físico-Químico ou Primário

O tratamento primário constitui a base de todo processo depurador de efluentes líquidos gerados no processo produtivo de um curtume. O efluente bruto que chega ao tanque de homogeneização, é um líquido extremamente complexo quanto ao percentual que cada banho representa em relação ao volume total de efluentes gerados diariamente. Uma grande variedade de constituintes como

sais, bases e ácidos inorgânicos, tensoativos, aminas, proteínas, aminoácidos, álcoois, ácidos carboxílicos, ácidos graxos, lipídios, enzimas, polímeros, solventes orgânicos, compostos aromáticos, íons metálicos como Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , Al^{3+} , pigmentos e uma série de outros compostos, em menor concentração, constituem o efluente a ser tratado. Outro fator de suma importância a ser considerado, são as características físico-químicas que apresentam grandes diversidades durante o tratamento desse efluente como pH, potencial redox, teor de sólidos, turbidez, alcalinidade, acidez, tensão superficial, condutividade, cor, dureza, demandas química e biológica de oxigênio, entre outras. Em geral, o tratamento físico-químico de efluentes de curtumes caracteriza-se pelos seguintes processos unitários (SAUER, 2006):

- *Gradeamento* tem a finalidade de separar do efluente, materiais grosseiros como pedaços de couro e corpos sólidos no geral.
- *Remoção de óleos e graxas* é feita através de operações para separação, líquido-líquido, no caso dos óleos, e sólido-líquido, no caso das graxas.
- *Peneiramento* é feito através do uso de dispositivos mecânicos, que atuam como filtro pela simples passagem do efluente a ser peneirado.
- *Homogeneização* em tanque de equalização exerce papel fundamental no tratamento físico-químico, pois todos os efluentes gerados no processo produtivo convergem para este tanque.
- *Correção de pH e coagulação* prepara o efluente homogeneizado para as etapas posteriores. O valor ideal do pH é aquele no qual a coagulação se dá em tempo relativamente curto, com formação de flocos grandes e um clarificado límpido. O pH ótimo depende do coagulante utilizado e do tipo do efluente a ser tratado. Os coagulantes mais utilizados são os sulfatos de alumínio, ferroso, férrico e o cloreto férrico.
- *Floculação* é a operação complementar da coagulação, que agrega as partículas coloidais neutralizadas, tornando-as maiores e mais pesadas. É realizada através da adição de moléculas de cadeia longa como polímeros, cujas subunidades são ionizáveis (polieletrólitos), produzindo a união de partículas por adsorção e formação de pontes.
- *Separação* dos flocos formados na etapa anterior através de processo de decantação ou de floculação.

1.2.2. Tratamento Biológico ou Secundário

Após o tratamento primário, o efluente é conduzido ao tratamento secundário para depurar o efluente gerado. Entre os sistemas secundários ou biológicos aplicáveis a curtumes podem ser citados as lagoas de estabilização, as anaeróbias e as aeradas, lodos ativados, leitos percoladores, biodigestores anaeróbios, sistemas biológicos mistos (SAUER, 2006).

Uma das medidas para facilitar o processo de tratamento dos resíduos da indústria de couros é a segregação dos efluentes de ribeira daqueles de curtimento e de recurtimento. Entre outros aspectos, isto possibilitaria operações de reuso dos banhos de depilação e de curtimento. Os efluentes provenientes de curtimento através do cromo poderiam passar por tratamento específico para separação do cromo. Para evitar o desprendimento de gás sulfídrico, (H_2S), tóxico, precursor de corrosão e um dos principais responsáveis por problemas de odor nos curtumes, o sulfeto deve ser removido antes de ser misturado com os demais componentes.

Desta forma, o sistema de tratamento básico seria capaz de remover poluentes com maior eficiência, quando comparado aos tratamentos realizados sem a segregação dos efluentes.

1.3. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs)

Nas últimas décadas, os problemas decorrentes da poluição de ar, água e solo, gerados pelo desenvolvimento tecnológico têm sido controlados através de legislações cada vez mais restritivas à emissão e descarte de poluentes no ambiente. A escassez da água potável, a preocupação social e política sobre o ambiente, entre outras, vêm preocupando a comunidade científica e os governos para remediar e sustentar o equilíbrio ecológico (PERA-TITUS et al., 2004). Assim, novas pesquisas para tecnologias de tratamento de águas residuárias mais eficientes para degradar as substâncias refratárias e complexas em substâncias

mais simples são vitais no combate da deterioração da qualidade da água (GOGATE; PANDIT 2004 b).

Dentro deste contexto, investigações sobre a recuperação, reciclagem e reuso dos produtos e subprodutos provenientes das etapas de tratamento do couro são estratégias importantes para minimizar os efeitos poluidores ao meio ambiente (CASSANO et al., 2001; SCHRANK et al., 2005).

A oxidação dos compostos orgânicos pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar. As principais vantagens associadas ao uso de processos fundamentados nos processos de oxidação avançados são citados (FREIRE, et al., 2000; DOMÉNECH et al., 2001; KUNZ et al., 2002):

- A não seletividade dos processos oxidativos avançados viabiliza a degradação de substratos de qualquer natureza química (GOGATE; PANDIT, 2004 a).
- Os processos de oxidação avançados podem ser aplicados no tratamento de contaminantes em concentração muito baixa (ppb) (DOMÉNECH et al., 2001; GOGATE; PANDIT, 2004 a).
- Com exceção de alguns processos que envolvem precipitação, os processos de oxidação avançados não geram resíduos e evitam a execução de processos complementares de tratamento e disposição (MORAIS, 2005).

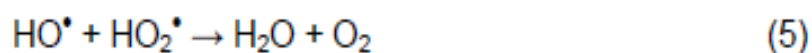
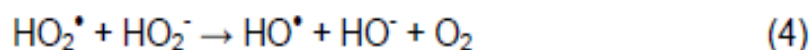
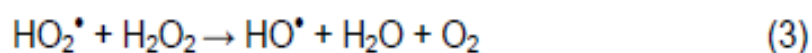
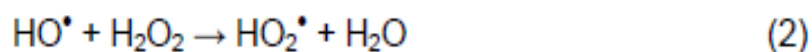
Dentre os diversos POAs, a peroxidação assistida por radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), fotólise por persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$), reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$), processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{h}\nu/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) e fotocátalise por semicondutores têm mostrado potencial para serem utilizados e combinados entre si para tratar e minimizar a contaminação causada pelos poluentes industriais. Em seguida são apresentados alguns aspectos dos processos de oxidação avançados utilizados neste trabalho.

1.3.1. Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Dentre os inúmeros processos para tratamento de água, o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ assegura a oxidação completa de poluentes orgânicos, diminuindo

sensivelmente o nível de contaminação. O uso de peróxido de hidrogênio, como oxidante, tem apresentado várias vantagens em comparação aos outros métodos químicos ou fotoquímicos para tratamento de água, devido ao baixo custo e disponibilidade comercial, estabilidade térmica e facilidade de armazenamento e manuseio, infinitamente solúvel em água. Além disso, há outras vantagens porque não forma lodo, reduz significativamente a demanda química de oxigênio em tempo de reação relativamente curto (LEGRINI et al., 1993; UTSET et al., 2000; GOGATE; PANDIT, 2004; SCHRANK et al., 2005).

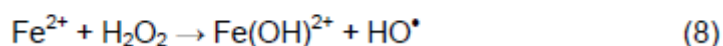
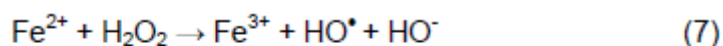
O mecanismo mais comum para a fotólise de H_2O_2 ocorre pela clivagem da molécula em radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$, na iniciação (1), pela produção do radical hidroperoxila, $\text{HO}_2\cdot$, e de $\cdot\text{OH}$ na propagação (2 -4) e a formação de espécies estáveis na terminação (5 e 6) (LEGRINI et al., 1993; PERA-TITUS et al., 2004).



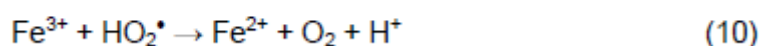
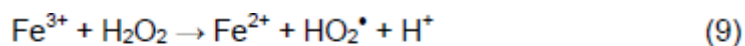
Esta técnica tem sido pesquisada para remediação de diversos tipos de efluentes. Schrank et al., 2005, utilizaram 35 mmol L^{-1} de H_2O_2 para degradar e mineralizar o efluente de curtume com valores iniciais de DQO de 130 mg L^{-1} , COT de 45 mg L^{-1} , COD de 44 mg L^{-1} e DBO de 47 mg L^{-1} que foram reduzidos a 19, 19 e 15 mg L^{-1} respectivamente. Vogna et al., 2004, investigaram a degradação de um anti-inflamatório, diclofenac, verificaram a mineralização de 39% em 90 min de reação. SHU et al., 2006, estudaram a descoloração e redução da DQO do efluente da indústria de corantes diluídos respectivamente 10% e 50%.

1.3.2. Processos Fenton e foto-Fenton

A reatividade do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi observada em 1894 por Fenton. A importância desta reação foi reconhecida em 1930, quando foi proposto o mecanismo baseado na formação do radical hidroxila e voltou a ser investigada mais intensivamente nesta última década. A partir da transferência de elétron entre H_2O_2 e Fe^{2+} , como catalisador homogêneo, a reação de Fenton ocorre espontaneamente no escuro para produzir o radical hidroxila (7, 8) (PIGNATELLO, 1992; NEYENS; BAEYENS, 2003).

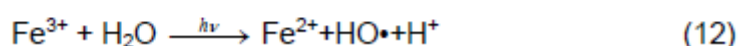
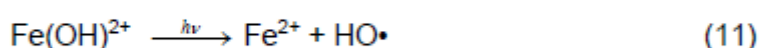


O Fe^{3+} provoca a dissociação do peróxido de hidrogênio e regenera Fe^{2+} (9, 10):

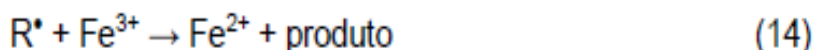


Por outro lado, o processo foto-Fenton é conhecido pela eficiência e baixo custo, porque produz mais $\bullet\text{OH}$ (PIGNATELLO, 1992; HISLOP; BOLTON, 1999; SAULEDA; BRILLAS, 2001; GOGATE; PANDIT, 2004a; PERA-TITUS et al., 2004). É baseado na interação da radiação UV ou Vis com o reagente de Fenton. O efeito positivo da luz na velocidade de degradação é devido à regeneração de Fe^{2+} causado pela redução fotoquímica de Fe^{3+} que gera de forma concomitante o radical HO^\bullet (11, 12):

HO^\bullet (11, 12):



A decomposição das substâncias orgânicas (RH) pode ocorrer segundo as equações de 13 a 15:



em que R^{\bullet} é o radical livre de RH.

A degradação de compostos depende do pH, da temperatura, das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} e da estrutura química (GOGATE; PANDIT, 2004; PERA-TITUS, 2004; BENITEZ et al., 2005; LOFRANO et al., 2007). Estes processos são eficientes em pH de 2 a 5. Em pH 1 não ocorre decomposição, atribuída à formação de íons hidrônio (H_3O_2^+), que aumenta a estabilidade do peróxido de hidrogênio e reduz sua reatividade frente ao Fe^{2+} . Em pH superior a 5 a eficiência é minimizada, devido à diminuição das espécies de ferro dissolvidas, atribuídas às espécies férricas coloidais (PERA-TITUS et al., 2004).

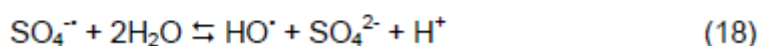
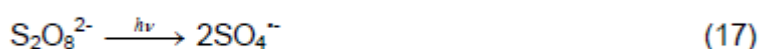
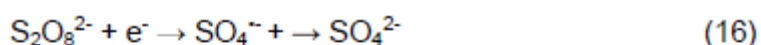
Existe ainda outras formas de reações de Fenton, conhecidas como tipo-Fenton, onde o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso.

Para isso podem ser utilizados sistemas imobilizados de ferro em uma matriz (MORAIS, 2005).

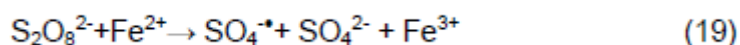
Estes processos vêm sendo investigados em termos da diminuição de DQO e toxicidade, aumento da biodegradabilidade, remoção de odor e de cor. Utilizando-se os processos foto-Fenton e Fenton no efluente de curtume, Dantas et al 2003, obtiveram a redução de 87% de DQO e 90% de remoção do nitrogênio amoniacal, utilizando-se 1 g L^{-1} de Fe^{2+} e 30 g L^{-1} de H_2O_2 a 70% em pH 2,5 após 3h de reação e fizeram uma coagulação ajustando o pH em 7,0 com NaOH e não observaram diferenças significativas entre os processos Fenton e foto-Fenton.

1.3.3. Processo $S_2O_8^{2-}/UV$

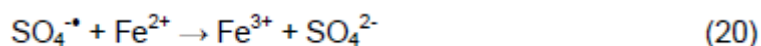
O ânion persulfato é um agente oxidante forte com potencial redox de 2,01V (LATIMER, 1952), que pode gerar o ânion radical sulfato, $SO_4^{\cdot-}$ ($E^\circ = 1,1V$) (WARDMAN, 1989) tanto por redução (16) quanto fotoliticamente (17) que ao reagir com H_2O produz o radical HO^{\cdot} (18):



Assim, a oxidação química *in situ* através do ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$) é uma técnica viável para remediação de águas contaminadas (WALDEMER et al., 2007; LIANG et al., 2008). De forma similar ao comportamento de H_2O_2 , o persulfato pode resultar na formação do ânion radical sulfato por ativação térmica de 30 a 99°C (17) (WANG; HONG, 1999) ou ainda pelo processo de ativação química através da oxidação de Fe^{2+} (19):



O $SO_4^{\cdot-}$ ao reagir com excesso de Fe^{2+} pode ser convertido em Fe^{3+} (20):



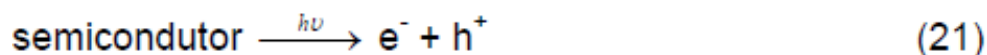
Em concentrações mais elevadas de $S_2O_8^{2-}$ o aumento de ânions sulfato pode provocar inibição da reação e redução da atividade catalítica, devido à menor reatividade de $SO_4^{\cdot-}$ com relação ao radical HO^{\cdot} (MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2004). Embora o persulfato seja eficiente na destruição de contaminantes orgânicos em efluentes, há relativamente poucos trabalhos que o utilizaram como oxidante (McCALLUM et al., 2000; WALDEMER et al., 2007; LAU et al., 2007).

1.3.4. Fotocatálise por Semicondutores

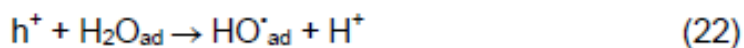
A degradação fotocatalítica por semicondutores vem sendo amplamente investigada como método alternativo e promissor para remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos da água e de efluentes industriais. A fotocatalise mediada por semicondutores como TiO_2 tem sido aplicada para uma variedade de problemas ambientais além de purificação do ar e da água. Tem sido ainda útil na destruição de microrganismos como bactérias e vírus, na inativação de células do câncer, no controle de odor, na limpeza de derramamento de óleo, etc (LEGRINI et al., 1993; MILLS et al., 1993; HOFFMANN et al., 1995; FUJISHIMA et al., 2000; ANJANEYULU et al., 2005).

Os semicondutores do tipo-n como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 , CdS , ZnS , etc são caracterizados por bandas de valência (BV) completas e de condução (BC) vazias, separadas por uma energia de “band gap” (HOFFMANN et al., 1995). Destes o TiO_2 é, sem dúvida, o fotocatalisador mais utilizado e o ZnO , em menor escala, tem sido considerado uma boa alternativa, usado para degradação de vários compostos químicos por ser similar ao TiO_2 , de baixo custo, não tóxico e largamente disponível (DINDAR e IÇLI 2001; AKYOL; BAYRAMOGLU 2004; DANESHVAR et al., 2004; KUSVURAN et al., 2004; AKYOL; BAYRAMOGLU 2005; ANJANEYULU et al., 2005; SOBANA; SWAMINATHAN 2007).

O semicondutor ao ser irradiado por fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band gap”, E_g , excita o elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando o par elétron/lacuna (21).



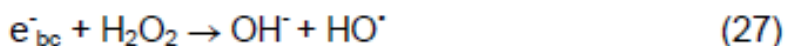
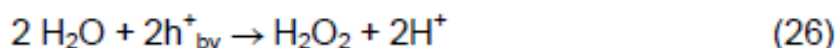
Este par pode sofrer recombinação ou migrar para a superfície do catalisador e participar de reações de oxi-redução, de espécies como H_2O , OH^- , O_2 adsorvidas e compostos orgânicos. As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna e água (22) ou com íon hidroxila (23), produzindo radical hidroxila.



As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (24),



pode produzir o peróxido de hidrogênio através da redução de O_2 (25) e pela oxidação de H_2O (26) que por sua vez, pode sofrer cisão para produzir o radical hidroxila (27) (LEGRINI et al., 1993; HOFFMANN et al., 1995).



Na literatura são encontrados inúmeros trabalhos, nos quais oxidantes são adicionados para impedir a recombinação do par elétron-lacuna através de formação de radicais reativos e conseqüentemente, aumentar a velocidade da degradação de substratos orgânicos. Entre os oxidantes mais utilizados estão IO_4^- , H_2O_2 , ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , $S_2O_8^{2-}$ (WANG; HONG, 1999; GARCIA; TAKASHIMA, 2003; IRMAK et al., 2004; ISHIKI et al., 2005; GARCIA et al., 2007; OSAJIMA et al., 2008; SAQUIB et al., 2008; SUN et al., 2008).

Muitas investigações foram realizadas no decorrer de duas últimas décadas através do emprego de diversos tipos de semicondutores, em suspensão ou imobilizados, variando-se os inúmeros parâmetros experimentais através da radiação solar ou artificial com o objetivo de investigar a degradação, o tratamento e a mineralização de efluentes industriais e outros contaminantes. Sauer et al. 2006, obtiveram redução da DQO de 66%, remoção de DBO de 92,3% e de nitrogênio amoniacal de 22,3% do efluente de curtume contendo o corante Direct Black 38, utilizando-se 1 g L^{-1} de TiO_2 e lâmpada de vapor de mercúrio (80 W).

1.4. TRATAMENTO BIOLÓGICO POR *BOTRYOSPHAERIA RHODINA*

Entre as diversas formas de tratamento dos efluentes, os microrganismos têm sido amplamente estudados com a finalidade de remover compostos tóxicos do ambiente. As pesquisas realizadas sobre a degradação de inúmeros compostos químicos têm mostrado que, vários microrganismos são extremamente versáteis em degradar substâncias recalcitrantes. Os caminhos atuais da biotecnologia têm indicado que fungos ascomicetos e basidiomicetos degradadores de lignina são eficientes na degradação de uma grande variedade de compostos e de corantes, com alto potencial de ação na recuperação de ambientes contaminados (KAMIDA et al., 2005; KNAPP et al., 1995).

O potencial apresentado por fungos no tratamento de substâncias recalcitrantes é devido à produção de enzimas extracelulares como proteases, celulasas, ligninases, lacases, entre outras, cuja ação torna os organopoluentes mais acessíveis para biodegradação (BHAT, 2000).

Espécies de *Botryosphaeria* isoladas do caule de eucalipto foram utilizadas na biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos poliaromáticos (BARBOSA, DEKKER & HARDY, 1996).

O fungo *Botryosphaeria rhodina* é um ascomiceto produtor constitutivo de lacases (EC: 1.10.3.2) que, são polifenol oxidases e estão envolvidas na degradação de lignina (BARBOSA et al., 1996; DEKKER; BARBOSA 2001; GIESE et al., 2004). Assim, as lacases catalisam reações de oxidação-redução, reagem com fenóis e aminas aromáticas e reduzem o oxigênio molecular para água. A importância tecnológica desta enzima é resultante da capacidade de catalisar a transformação de um grande número de compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos. São cupro-proteínas que podem atuar na descoloração de efluentes e biorremediação de compostos xenobióticos (HUBLIK; SCHINNER 2000; VASCONCELOS, 2001; MOUGIN, et al., 2003; GIESE, et al., 2004).

A utilização de enzimas tem aumentado devido ao desenvolvimento de novos processos biotecnológicos que promovem a melhoria da qualidade de vida da população. Além de ser útil no combate de diversos tipos de poluentes como corantes, compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos, as lacases também têm sido aplicadas nos processos indústrias como produção de bebidas e alimentos,

indústrias têxteis, papelarias e farmacêuticas (VASCONCELOS et al., 2000; WESENBERG; KYRIAKIDES; AGATHOS, 2003; GIANFREDA; RAO, 2004; SALDANHA, 2006).

1.5. PROCESSOS COMBINADOS

No combate à deterioração da qualidade de água, os processos de oxidação têm sido desenvolvidos no sentido de operá-los individualmente bem como em sinergismo com outros processos físicos, químicos ou biológicos, descritos como tecnologias híbridas (GOGATE; PANDIT, 2004b) ou processos combinados (AUGUGLIARO et al., 2006).

Iaconi et al., 2002, acoplaram o tratamento biológico em reator seqüencial com biofilmes ao tratamento químico, utilizando-se o ozônio para degradar o efluente de curtume (DQO 4000 mg L^{-1} ; COT 800 mg L^{-1} ; DBO 2400 mg L^{-1} ; SST 2500 mg L^{-1} ; $\text{NH}_3\text{-N}$ 300 mg L^{-1} e pH 8,5). Este tratamento foi dividido em duas fases. Na primeira a aclimação dos microrganismos com duração de quatro meses resultaram em valores de DQO, $\text{NH}_3\text{-N}$ (nitrogênio amoniacal) e SST (sólido suspenso total) respectivamente iguais a 500, 4,5 e 2 mg L^{-1} . No segundo período o tratamento biológico (anóxico e aeróbico) foi combinado com a ozonização realizada em 60 min. Os valores resultantes de 125, 43, 3 e 2 mg L^{-1} correspondem à remoção de 97, 98,5 e 99,9% de DQO, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SST respectivamente. Essam et al., 2007, degradaram clorofenóis através da combinação seqüencial dos tratamentos fotocatalítico e biológico. Os processos $\text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2 e $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ foram investigados para destoxificação de misturas de 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol e pentaclorofenol antes do tratamento biológico por microflora de lodo ativado. Destes, o $\text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ foi mais adequado que, combinado ao biológico, removeu e destoxificou os poluentes com descloração de 99% e remoção de 88% de DQO. Os dois outros tratamentos não foram adequados, pois formaram produtos recalcitrantes. Vidal et al, 2004, obtiveram a remoção de DBO e DQO entre 85 a 91% do efluente de curtume. Constataram que a combinação desses tratamentos aumentou a remoção da matéria orgânica do efluente de curtume (etapa de ribeira)

em 95%. Malato et al., 2007 utilizaram luz solar (entre 12:00 e 13:30) no processo foto-Fenton combinado ao tratamento biológico para tratar o efluente industrial contendo α -metilfenilglicina, com COT inicial de aproximadamente 500 mg L^{-1} . Utilizaram 20 mg L^{-1} de Fe^{2+} , adicionando-se até 100 mg L^{-1} de H_2O_2 em pH 2,8 mineralizando 70% do contaminante em 1h de reação. O tratamento biológico foi feito em pH de 6,5 a 7,5 no reator biológico aeróbico imobilizado e inoculado com lodo ativado que reduziu o COT para $\sim 60 \text{ mg L}^{-1}$. Martín et al., 2008, também utilizaram a reação foto-Fenton combinada ao tratamento biológico através da bactéria *Pseudomonas putida* CECT 324. Estudaram a degradação de uma mistura formada por quatro pesticidas como dimetoato, oxidemetona-metil, carbaril e metildationa. No foto-Fenton obtiveram a degradação de aproximadamente 40% do carbono orgânico dissolvido na mistura dos pesticidas. O pH foi ajustado em 7,0 para o microrganismo ($80 \mu\text{L}$) ser inoculado no meio de cultura (20 mL). Após o tratamento biológico, observaram a remoção de 21% do dimetoato e 24% do carbaril, 50% de metildationa e 69% do metil oxidemetona. Moraes et al., 2000, combinaram a ozonização e a fotocatalise por TiO_2 para estudar a degradação e redução da toxicidade de um efluente têxtil, utilizando-se 200 mL de efluente em pH 11 e 200 mg de TiO_2 e 14 mg L^{-1} de ozônio. Esta combinação resultou na descoloração de 95%, degradação de carbono orgânico total de 50%, mineralização de aproximadamente 60% e redução da toxicidade em 50% em 60 min.

Desta forma, dependendo de como os processos sejam combinados entre POAs ou entre POA e processo biológico, associado ao tipo de resíduo a ser tratado, poderá haver aumento na eficiência de degradação.

1.6. TOXICIDADE DO EFLUENTE

As análises físico-químicas quantificam e qualificam as substâncias presentes nos efluentes, porém não definem nada sobre os efeitos biológicos. Ensaio de toxicidade determinam o potencial tóxico de um agente químico ou de uma mistura complexa, nos quais os efeitos destes poluentes são medidos através da resposta dos organismos vivos. Os efeitos tóxicos causados nos organismos

testes ou bioindicadores podem ser observados através da morte, falta de locomoção, diminuição da capacidade reprodutiva, etc. Dentre os bioindicadores mais utilizados há bactérias, algas, crustáceos, bivalves, peixes e plantas aquáticas (www.feema.rj.gov.br). Entre estes o microcrustáceo *Artemia salina*, tem sido utilizado como indicador de toxicidade, pois, é de baixo custo e não exige condições rígidas de assepsia.

Assim, o grau de toxicidade do efluente pode ser avaliado através do efeito que a sua concentração pode causar a um determinado organismo num intervalo de tempo. Estes efeitos podem ser classificados em agudos ou crônicos. A toxicidade aguda corresponde a uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos a um estímulo, que se manifesta, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas. A letalidade é um dos indicadores utilizados para avaliar a resposta dos organismos à toxicidade aguda provocada por um composto ou um efluente. Pode ser expressa por várias siglas, como CL₅₀ (concentração letal média – concentração do agente tóxico que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos em 24 a 96 horas), CENO (concentração de efeito não observado – maior concentração do agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo) e CE₅₀ (concentração efetiva média – concentração do agente tóxico que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos, em 24 ou 48 horas de exposição). A toxicidade crônica corresponde à resposta a um estímulo prolongado ou contínuo, por um longo período de tempo, podendo abranger parte ou todo ciclo de vida do organismo (GHERARDI-GOLDSTEIN et al., 1990).

1.7. LEGISLAÇÕES VIGENTES SOBRE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

O lançamento de efluentes nos corpos receptores é regido por normas estabelecidas pelos seguintes órgãos:

- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução N° 357 (17/03/2005): Classifica os corpos de água e as diretrizes ambientais, bem como as condições e padrões de lançamento de efluentes. Não dá indicação sobre padrões de DQO.

- Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente (FEEMA) DZ-205.R-5 (05/10/1991): Estabelece as diretrizes de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial. Define procedimentos para limitar o descarte das cargas orgânicas biodegradáveis e não biodegradáveis contidas no efluente, assim como dos compostos orgânicos de origem industrial que interfiram nos mecanismos ecológicos dos corpos d'água e na operação de sistemas biológicos de tratamento (www.feema.rj.gov.br).

Segundo a FEEMA o efluente de curtumes e processamento de couros e peles poderá ser lançado, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeça ao limite de demanda química de oxigênio menor que 400 mg L^{-1} .

Segundo a Resolução 357 do CONAMA as águas doces de classe 3 (águas destinadas para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado, assim como à pesca, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais) deverão ter a DBO_5 até 10 mg L^{-1} .

Alguns critérios estabelecidos pelo CONAMA 357, apresentado na Tabela 2, regulam o descarte dos efluentes líquidos. Esta resolução, porém, não dá nenhuma indicação sobre padrões de DQO. A Diretriz DZ-205 R5 define o procedimento para atender as limitações do descarte de carga orgânica não biodegradável contida no efluente.

Tabela 2 – Parâmetros experimentais de lançamento de efluentes

Parâmetros	Valor Máximo
Cromo total	$0,5 \text{ mg L}^{-1}$
Nitrogênio amoniacal total	$20,0 \text{ mg L}^{-1}$
DBO_5	10 mg L^{-1}
pH	5-9
Turbidez	Até 100 NTU
Sólido total	500 mg L^{-1}

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Selecionar o processo mais eficiente para degradar o efluente da indústria de couros entre cinco processos de oxidação avançados e combinar o tratamento biológico usando o fungo *Botryosphaeria rhodina*.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar entre os POAs (Fenton, foto-Fenton, fotólise por persulfato e por peróxido de hidrogênio e fotocatalise por semicondutores) o processo mais eficiente para degradação do efluente da indústria de couros através dos espectros UV-Vis.
- Degradar o efluente por diferentes processos de oxidação e determinar a DQO.
- Utilizar o fungo *Botryosphaeria rhodina* para degradar o efluente de curtume e determinar a DQO.
- Combinar o POA mais eficiente com o processo biológico, usando o fungo *Botryosphaeria rhodina*.
- Avaliar a toxicidade do efluente tratado e não tratado pelo microcrustáceo *Artemia salina* Leach.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO DE EFLUENTE

O efluente utilizado neste trabalho foi gerado na etapa de recurtimento (efluente 3, Fig.1). O frasco de plástico de 5 L contendo o efluente foi agitado vigorosamente para homogeneizar a grande quantidade de sólidos

suspensos antes de ser transferido para um béquer de 200 mL. Este conteúdo foi filtrado (papel de filtro) na seqüência para remover os sólidos. Todas as diluições foram feitas em balão volumétrico de 200 mL usando água destilada.

3.2. REAGENTES

Nos processos foto-Fenton, fotólise por peróxido de hidrogênio e persulfato, foram utilizados os reagentes peróxido de hidrogênio (H_2O_2) $\geq 60\%$, Nuclear; sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 99%, Vetec; hidróxido de sódio (NaOH) 97%, Quimex; ácido sulfúrico (H_2SO_4) 96 – 98%, Nuclear; persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 98%, Synth. No processo fotocatalítico foi utilizado óxido de zinco (ZnO) Colleman; dióxido de titânio (TiO_2 P-25) Degussa.

No tratamento biológico para o preparo do meio mínimo de Vogel foram utilizados citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 99%, Biotec; diidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) 98%, Nuclear; nitrato de amônio (NH_4NO_3) 98%, Nuclear; sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 98%, Chemco; cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 100%, Vetec; ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 99%, Synth; sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 99%, Synth; sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 98%, Synth; sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 98%, Quimibrás; sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 98%, CAAL; ácido bórico (H_3BO_3) 99%, Merck; molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 84%, Synth; No preparo da solução de glucose foram utilizados D(+)-glucose anidra ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 99%, Biotec; No preparo da solução de Vogel-Glicose-Agar (VGA) utilizou-se o Agar, Biobrás; No preparo da solução salina artificial foram utilizados o cloreto de sódio (NaCl) 98%, Synth; cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 99%, Nuclear; brometo de potássio (KBr) 98%, Synth; cloreto de potássio (KCl) 98%, Merck;; sulfato de sódio (Na_2SO_4) 98%, Merck; bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 98%, Synth; cloreto de magnésio (MgCl_2) 98%, Merck todos de grau analítico.

3.3. MÉTODOS

Os tratamentos do efluente através dos POAs foram feitos no Laboratório de Processos de Oxidação Avançados do Departamento de Química. As determinações de DQO, DBO5 e turbidez foram realizadas no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Centro de Tecnologia e Urbanismo da UEL. As determinações referentes ao tratamento biológico com o *Botryosphaeria rhodina* foram realizadas no Laboratório de Biotecnologia do Departamento de Bioquímica. Os testes de toxicidade usando o microcrustáceo *Artemia salina* foram realizados no Laboratório de Moléculas Bioativas do Departamento de Química.

3.3.1. Tratamento Químico do Efluente

O efluente bruto (200 mL) foi tratado quimicamente no interior de uma câmara de madeira com dimensões iguais a 50x50x50 cm. A parte frontal é provida de uma cortina de tecido preto para evitar a dispersão da radiação emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem bulbo (Osram) em posição vertical, fixada na parte superior e central à 2 cm da solução. A intensidade de luz (irradiância) foi medida através do radiômetro (Topcon mod. UVR-2). A intensidade média foi de $1850 \mu\text{W cm}^{-2}$. Sobre o agitador magnético (Fisaton mod. 752) foi colocado o reator cilíndrico de borosilicato de 200 mL ($h = 9 \text{ cm}$, $\phi_{\text{int}} = 6 \text{ cm}$) contendo 150 mL da suspensão, com parede lateral dupla para permitir a circulação de água para controle da temperatura em 30°C proveniente do banho termostático com refrigeração (Microquímica mod. MQBTC 99-20). A coleta de amostras foi feita através de uma cânula de silicone ($l = 55 \text{ cm}$ e $\phi = 13 \text{ mm}$) com uma das extremidades imersa na solução e a outra conectada a uma seringa de plástico (Plastipak) de 3 mL. Alíquotas de 1,0 mL foram coletadas em tempos pré-determinados, analisadas, filtradas quando necessário, armazenadas em tubos de reação (1,5 mL), medido o pH, registrado o espectro UV-Vis (Hitachi mod. U3000), determinada a DQO, concentração de cromo, turbidez e sólidos totais.

3.3.1.1. Determinação de pH

O pH do efluente antes e após os tratamentos foi determinado em um pHmetro (Marte, mod. MB-10) previamente calibrado com solução-tampão em pH 7,0 e 4,0.

3.3.1.2. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

As determinações de DQO antes e após os tratamentos fotocatalítico e biológico foram feitas segundo o método colorimétrico 5220D, descrito em Standard Methods for the Examination of Water; Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 2005), empregando-se o reator (COD Reactor, Hach) para digestão de amostras em celas de 16 x 100 mm. Foram adicionados 1,5 mL da solução de digestão (10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, 167 mL de H_2SO_4 conc e 33,3 g de $HgSO_4$ dissolvidos em 1000 mL de água destilada), 3,5 mL do reagente de ácido sulfúrico (5,5 g de Ag_2SO_4 / kg de H_2SO_4 conc) e 2,5 mL da amostra. Após a digestão das amostras a 150°C por 2 h, a absorvância foi determinada em 620 nm no espectrofotômetro (Hach mod. DR/2010).

Calibração foi feita utilizando solução padrão de biftalato de potássio (KHP). O biftalato de potássio foi seco até peso constante à 120 °C e dissolvido 425 mg em água destilada e diluído para 1000 ml. O KHP tem uma DQO de 1.176 mg de O_2 mg⁻¹ e esta solução tem uma DQO teórica de 500 μ g de O_2 ml⁻¹. Em seguida foram preparadas diferentes soluções de padrão de DQO conhecida e os volumes de reagentes e o processo de digestão foram realizados da mesma forma quando se determinou a DQO para as amostras de efluente.

3.3.1.3. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

As determinações de DBO foram realizadas segundo o método 5210B (teste de DBO_5) (APHA, AWWA, WEF, 2005).

Inicialmente foram aerados 3 L de água destilada num barrilete de plástico (5 L) até atingir, pelo menos, $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 . Na seqüência, adicionou-se 3 mL de tampão fosfato (pH 7,2), 3 mL de MgSO_4 $9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, 3 mL de FeCl_3 $9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e 3 mL de CaCl_2 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foram introduzidos 200 mL de cada amostra de efluente no frasco de DBO (300 mL) e completados com a solução aerada. Determinou-se a concentração de oxigênio dissolvido inicial (medidor de oxigênio dissolvido, YSI mod 5100O.D) imediatamente após a preparação das amostras aeradas. Na seqüência, estas amostras foram incubadas a 20°C por 5 dias ao abrigo da luz e medidas as concentrações

3.3.1.4. Determinação de carbono orgânico total (COT)

A determinação do COT do efluente antes e após o tratamento foi realizada pelo método de combustão a alta temperatura no analisador de carbono orgânico total (Shimadzu mod. TOC 5000 A) no Laboratório de Saneamento – SHS-EESC-USP em São Carlos/SP. A calibração é realizada pela empresa fabricante do equipamento, utilizando solução padrão de biftalato de potássio.

3.3.1.5. Determinação de sólidos totais (S.T.)

A concentração de sólidos totais no efluente antes e após o tratamento foi determinada pelo método de secagem a $103\text{-}105^\circ\text{C}$, descrita na seção 2540 B (APHA, AWWA, WEF, 2005).

Uma cápsula de porcelana vazia (100 mL) foi colocada na mufla a 550°C por 1 h, esfriada no dessecador e pesada. Na seqüência, 100 mL do efluente, sem tratamento e tratado, foi homogeneizado, transferido para essa cápsula e colocada na estufa a 105°C por 24 h. Após este período, a cápsula contendo a amostra foi esfriada em dessecador e pesada. A concentração de sólidos totais foi determinada seguindo a equação 28:

$$S.T. (mg L^{-1}) = \frac{(A - B)}{V_{amostra} (L)} \quad (28)$$

em que

A = peso do resíduo seco + cápsula em mg

B = peso da cápsula vazia em mg

3.3.1.6. Determinação de sólidos totais fixos (S.T.F.)

Os sólidos totais fixos do efluente, sem tratamento e tratado, foram determinados pelo método de ignição a 550°C, descritos na seção 2540 E (APHA, AWWA, WEF, 2005). A mesma cápsula utilizada para determinação dos sólidos totais foi colocada na mufla a 550°C por 1 h, esfriada no dessecador e pesada. A concentração foi determinada pela equação 29:

$$S.T.F. (mg L^{-1}) = \frac{(C - B)}{V_{amostra} (L)} \quad (29)$$

em que

C = peso do resíduo seco + cápsula após a ignição em mg

B = peso da cápsula vazia em mg

3.3.1.7. Determinação de sólidos totais voláteis (S.T.V.)

Os sólidos totais voláteis ($mg L^{-1}$) foram determinados pela diferença entre os sólidos totais (28) e sólidos totais fixos (29).

3.3.1.8. Determinação de cloreto

O teor de cloreto foi determinado pelo método de Mohr, padronizando-se inicialmente AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ usando-se K_2CrO_4 5% m/v de coloração amarela, como indicador.

50 mL do efluente degradado foi titulado com AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado na presença de algumas gotas do indicador K_2CrO_4 5%, sob agitação contínua até a mudança de coloração de amarela para marrom avermelhada (precipitação de K_2CrO_4).

3.3.1.9. Determinação da turbidez

A turbidez foi medida colocando-se 20 mL do efluente antes e após o tratamento em cubetas e analisado em turbidímetro (Hach mod. 2100P).

Segundo o manual de operação este turbidímetro portátil foi calibrado na fábrica com o padrão primário de formazina e não exige recalibragem antes de ser usado.

3.3.1.10. Determinação de cromo

A concentração de Cr foi determinada através do espectrofotômetro de absorção atômica (Shimadzu – mod. 6601 F) com lâmpada de cátodo oco do elemento, utilizando-se a chama de alta temperatura, em 357,9 nm, corrente baixa de 10 mA, abertura de fenda de 0,5 mm, correção de fundo com lâmpada de deutério e uma mistura gasosa na proporção de 2,8 de acetileno para 1 de ar. A curva de calibração foi obtida, utilizando-se soluções-padrões com 6 concentrações de 0,5 a 3,0 ppm de Cr ($r = 0,99773$).

3.3.1.11. Determinação de nitrogênio amoniacal (N-NH₃)

O nitrogênio amoniacal foi determinado pelo método 4500-NH₃ (APHA, AWWA, WEF, 2005), preparando-se as seguintes soluções:

- Tampão borato: solubilizando-se 88 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em 500 mL de tetraborato de sódio 2,5x10⁻³ mol L⁻¹ completando-se 1 L com água ultra pura.
- Indicador misto: 200 mg de vermelho de metila em 100 mL de etanol e 100 mg de azul de metileno em 50 mL de etanol.
- Indicador de ácido bórico: 20 g de H₃BO₃ dissolvido em 20 mL de indicador misto e completado o volume para 1 L com água ultrapura.

5 mL de tampão borato foi adicionado a 100 mL de efluente e mediu-se o pH, adicionando-se NaOH 0,5 mol L⁻¹ gota a gota para elevar o pH até 9,5. Após a adição desta solução e contagem do número de gotas a amostra foi descartada.

Adicionou-se 50 mL do indicador de ácido bórico em balão volumétrico de 250 mL e acoplou-se à saída do destilador de nitrogênio (Marconi, mod 036). 100 mL da amostra foi transferido para balão Kjeldahl e adicionou-se 5 mL do tampão borato e o número de gotas de NaOH 0,5 mol do teste anterior, conectando imediatamente o balão ao destilador. Coletou-se a amostra até 250 mL. O nitrogênio amoniacal N-NH₃ foi calculado pela equação 30.

$$[N - NH_3] / mol L^{-1} = \frac{V_{\text{gotas } H_2SO_4} \times M_{H_2SO_4}}{V_{\text{amostra}}} \quad (30)$$

3.3.2. Extração, Separação e Identificação de Subprodutos do Efluente Após Tratamento Fotocatalítico

A extração consiste na separação de um componente de uma mistura por meio de solvente. Esta operação é empregada para separar um

composto orgânico de soluções ou suspensões aquosas. Neste trabalho foi realizada a extração líquido-líquido em que a solução aquosa (efluente) foi colocada em contato com um solvente orgânico imiscível, a fim de transferir um ou mais de um soluto para o solvente.

Para se fazer a extração líquido-líquido, foram colocados 30 mL de efluente tratado e 10 mL de solvente orgânico em um funil de separação. Os solventes utilizados foram o diclorometano, acetato de etila, éter etílico, hexano, misturas de solventes, acetona / água nas proporções 60/40 e 80/20. O funil foi agitado por 2 min. e foram feitas três extrações para cada solvente. Foram feitas separações cromatográficas em camada delgada, utilizando-se placas de sílica gel. A placa com sílica gel foi ativada em estufa a 110°C por 5 min. Em seguida, foram aplicadas as amostras de efluente utilizando-se pipetas Pasteur.

Apos a aplicação, a placa foi eluída com 20% de etanol, 80% de acetato de etila e 5 gotas de ácido acético. Apos a eleição, a placa foi seca e visualizada através de lâmpada UV (365 nm).

A amostra extraída foi liofilizada (Liobras L 101) e os metabolitos analisados no espectrofotômetro de absorção atômica.²⁸

3.3.3. Tratamento Biológico do Efluente por *Botryosphaeria Rhodina*

O fungo *Botryosphaeria sp* é mantido em tubos de ensaio em meio sólido de BDA (batata – dextrose – agar) com a superfície de contato com o ar inclinada a 4 °C e repicado trimestralmente.

O inóculo foi preparado, repicando o fungo em câmara de fluxo laminar (Veco mod. MM200600) e transferindo-o para placas de Petri ($\phi = 10$ cm) contendo 30 mL do meio basal sólido VGA (meio mínimo de Vogel, glicose 1% e agar 2%)

Estas placas foram incubadas durante 5 dias a $28 \pm 2^\circ \text{C}$, em estufa (BOD Nova Ética mod. 411D). Apos este período, foram removidos quatro discos ($\phi = 0,7$ cm) do meio de cultivo recoberto pelas hifas do fungo e transferidos para o efluente previamente esterilizado em autoclave (Fabbe Primar mod. 103) por 20 min.

O cultivo do *Botryosphaeria rhodina* foi desenvolvido em meio líquido adicionando-se em 25 mL de efluente bruto, previamente esterilizado, em erlenmeyers (125 mL). Os frascos foram mantidos em incubadora de bancada (Cientec mod. CT712) sob agitação a 180 rpm e 28 ± 2 °C durante 5 dias com ou sem adição do meio mínimo de Vogel ou glucose 1%. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Os cultivos foram interrompidos através de centrifugação a 7000 rpm (Boecomod. U-32R) e 4° C por 15 min. O sobrenadante foi filtrado em lã de vidro, coletado e posteriormente utilizado para as determinações analíticas. A biomassa micelial produzida pelo fungo foi determinada por gravimétrica, ate peso constante, a 70°C em estufa para secagem e esterilização (Fanem mod. 315-SE). Na seqüência, foram determinados a DQO, COT e turbidez.

3.3.4. Combinação de Processos

O efluente de recurtimento (1:10 e 1:200) foi tratado através do acoplamento dos processos biológico (*Botryosphaeria*) / fotocatalítico (ZnO) e fotocatalítico / biológico. Para cada combinação o processo fotocatalítico foi acoplado respectivamente a quatro tratamentos biológicos, usando o fungo, fungo + glucose; fungo + Vogel; fungo + Glucose + Vogel. Apos cada tratamento foi determinada a DQO.

3.4. TESTE DE TOXICIDADE COM *ARTEMIA SALINA*

A toxicidade do efluente tratado e não tratado foi avaliada pelo microcrustaceo *Artemia salina* (Maramar). O microcrustaceo foi submetido ao teste de toxicidade utilizando-se a solução salina artificial (24,0 g de NaCl; 1,5 g de CaCl₂; 0,1 g de KBr; 0,7 g de KCl; 4,0 g de Na₂SO₄; 0,2 g de NaHCO₃; 11,0 g de MgCl₂ dissolvidos em 1,0 L de água deionizada).

Um recipiente plástico (3x9x13 cm), dividido em dois compartimentos com uma placa com orifícios de 2 mm de diâmetro, foi utilizado para permitir a passagem dos microcrustáceos. A solução salina (~150 mL) foi adicionada ao recipiente levemente inclinado. Em seguida, colocou-se uma quantidade de ovos de *Artemia* na parte superior deste recipiente e cobriu-se com papel alumínio, mantendo-o sob iluminação de uma lâmpada incandescente (60 W) por 48 h para eclosão dos ovos. Após a eclosão destes ovos, as *Artemias* foram retiradas do recipiente com uma pipeta Pasteur, e transferidas de 9 a 11 *Artemias* em cada tubo de ensaio e mantido sob iluminação por 24 h. Para o efluente não tratado foram utilizadas proporções que variaram de 1 a 16% de efluente no meio salino e no efluente tratado a proporção foi de 10 a 100%.

Todos os experimentos foram realizados em quadruplicatas para cada concentração. O controle negativo foi feito utilizando-se a água salina e o controle positivo através do dicromato de potássio (5 mg mL⁻¹) correspondente a CL₅₀ de 16,24.

O valor de CL₅₀ foi determinado para avaliar a toxicidade aguda. Os resultados obtidos a partir do teste com as *Artemias* foram inseridos em um programa estatístico de Probits (Finney, 1971 apud PARRA et al., 2001). A CL₅₀ foi calculada, plotando-se a porcentagem de organismos vivos pelo log da concentração do efluente utilizado. A porcentagem de vivos foi obtida pelo cálculo da quantidade média e número de organismos vivos acumulados em cada ensaio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO FLUENTE DE CURTUME

O efluente bruto foi fornecido pela indústria de curtimento de couros (Apucacouros Indústria e Exportação de Couros S.A.) localizada na região Norte do Estado do Paraná. O efluente de coloração negra, utilizado neste trabalho, foi proveniente da etapa de recurtimento (efluente 3, Fig 1), coletado em 10/12/2007 e armazenado em câmara fria.

Parâmetros como DQO, DBO₅, COT, pH, turbidez, etc. foram determinados para caracterização do efluente bruto de recurtimento antes dos tratamentos e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização do efluente bruto de recurtimento

Propriedade	Valor
pH	3,5±0,7
DQO / mg L ⁻¹	15023±60
DBO ₅ / mg L ⁻¹	4374±0,1
DBO/DQO mg L ⁻¹	0,29
COT / mg L ⁻¹	4685
Sólidos totais / mg L ⁻¹	28500±2
Sólidos totais fixos / mg L ⁻¹	17983±2
Sólidos totais voláteis / mg L ⁻¹	10517±4
Cloreto / mg L ⁻¹	2911±0,3
Turbidez / NTU	331±0,02
Concentração de cromo / ppm	198±0,5
Nitrogênio amoniacal / mg L ⁻¹	376±0,1

Conforme esta tabela, o efluente em estudo apresenta pH ácido, com valores elevadíssimos de DQO, DBO₅, sólidos totais, carbono orgânico total e concentração de cloreto, atribuídos a adição ao couro já curtido de diversos produtos químicos como corantes, taninos sintéticos e vegetais, tensoativos, dispersantes, sais de cromo, sais de alumínio, ácidos orgânicos, etc. 31.

Os valores apresentados na Tabela 3 indicam que o efluente seja recalcitrante e altamente poluente. Estes valores em termos de DQO, DBO, COT, etc., são, pelo menos, cerca de 100 vezes maiores do que aqueles utilizados por Schrank et al., 2005, Dantas et al., 2003, Sauer et al., 2006, e mais do que em relação ao efluente utilizado por Preethi et al., 2009. Pois, os efluentes de curtume reais, utilizados por Dantas et al., 2003, possuía a DQO de 1803 mg O₂ L⁻¹, Schrank et al., 2005, trabalharam com um efluente com DQO de 130 mg O₂ L⁻¹, Sauer et al., 2006, de 801 mg O₂ L⁻¹ e Preethi et al., 2009, de 5000 mg O₂ L⁻¹.

4.2. DILUIÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

O efluente foi diluído em balões volumétricos nas proporções de 1:10 a 1:200, cujos espectros UV-Vis foram registrados de 200 a 900 nm conforme podem ser observados na Fig 2.

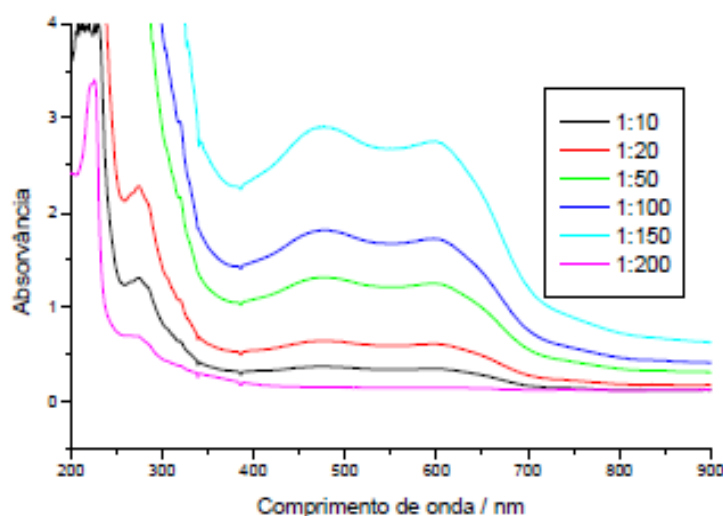


Figura. 2 – Espectro UV-Vis do efluente diluído nas proporções de 1:10 ate 1:200.

Neste trabalho foi utilizada a diluição de 1:200, pois ao aplicar os processos de oxidação avançados no efluente concentrado ou diluições menores que 1:200 não ocorreu redução de cor, DQO, turbidez e não foi possível degradá-lo. É importante salientar que a absorbância máxima (~3,4) em 226 nm foi mensurável espectrofotometricamente e reproduzível em todas as medidas. A carga poluidora dos efluentes, expressa normalmente como DQO, pode ser convenientemente tratada através dos POAs, segundo Malato et al., 2002, para 32 resíduos com DQO menores que 2000 mg O₂ L⁻¹, uma vez que elevadas DQO requerem consumo de grande quantidade de reagentes.

4.3. TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO

4.3.1. Reação de Foto-Fenton

Na Fig. 3 são mostrados os espectros do efluente bruto diluído (1:200) em Ph natural de 3,5 e na presença de FeSO_4 1×10^{-3} mol L⁻¹ e H_2O_2 5×10^{-3} mol L⁻¹ a 30°C no tempo zero e apos 30 min. de irradiação. Quando comparado ao espectro do efluente bruto diluído com absorção máxima em 226 nm, observou-se que ao adicionar o reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) as absorbâncias aumentaram em toda extensão e o pH variou de 2,92 ate 2,97.200 225

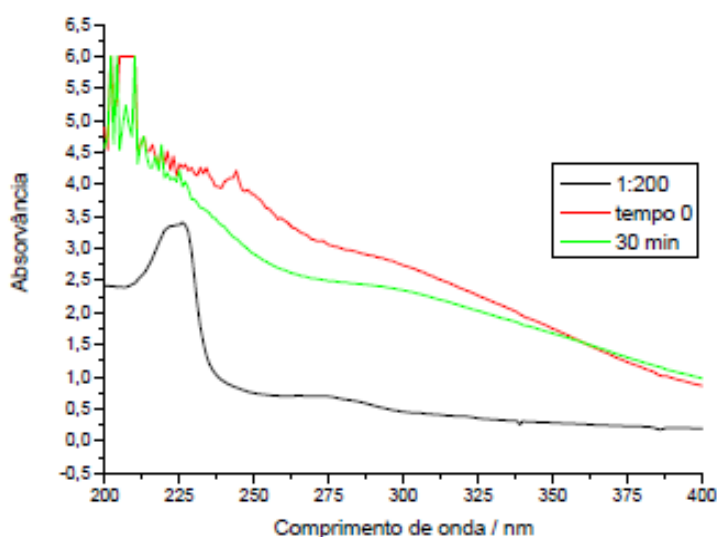


Figura. 3. – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto diluído antes e apos a irradiação na presença do reagente de Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em pH 3,5 apos 30 min. a 30°C.

Comportamentos similares foram observados quando três outros conjuntos de concentração do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ respectivamente iguais a 5×10^{-4} e 5×10^{-3} ; 1×10^{-3} e $1,96 \times 10^{-3}$; 1×10^{-4} e 2×10^{-3} mol L⁻¹ foram utilizados. Isto significa que a adição do reagente de Fenton ao invés de degradar, produziu espécies que aumentaram as absorbâncias, atribuída a transição intensa de elétrons de moléculas insaturadas para orbitais π mais elevados. Isso pode ser observado pelo aparecimento da coloração amarelo-alaranjada.

Devido a estes resultados não foi dado prosseguimento na caracterização do efluente, pois, as propriedades a serem estudadas em termos de DQO, DBO, estariam acima do valor limite para lançamento de efluente segundo o CONAMA e a FEEMA.

4.3.2. Fotólise Mediada por Peróxido de Hidrogênio

O efluente bruto diluído foi irradiado na presença de H_2O_2 5×10^{-3} mol L⁻¹ em pH natural de 3,5 a 30°C em função do tempo. A variação espectral em função do tempo e apresentada na Figura 4.

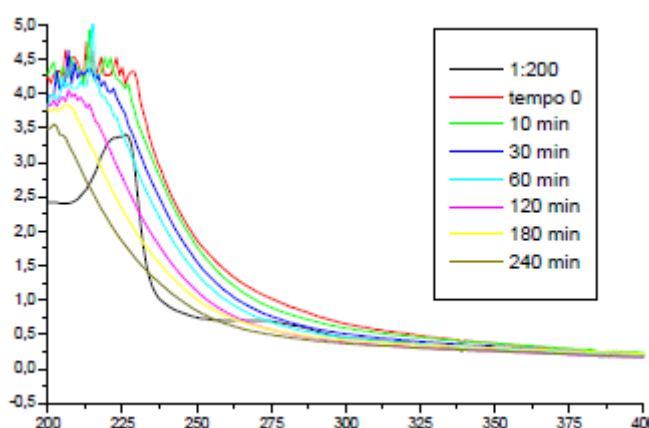


Figura. 4. – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto em função do tempo de irradiação na presença de peróxido de hidrogênio (5×10^{-3} mol L⁻¹) em pH 3,5 e 30°C.

Neste caso, a adição de H_2O_2 deslocou o pico em 226 nm. para comprimentos de onda menores, indicando quebra das ligações duplas dos compostos orgânicos aromáticos em moléculas menores. Além disso, o aumento da absorbância proporcionado pela adição de H_2O_2 com a irradiação sugere que haja grande concentração de metabolitos de massas molares mais baixas. O comportamento foi similar para quando se adicionou H_2O_2 1×10^{-2} mol. L⁻¹. Apesar de o efluente aparentemente degradar mais que no caso anterior, não foi dado prosseguimento ao estudo, porque houve formação de metabolitos em comprimento de onda menores.

4.3.3. Fotólise na Presença de Persulfato de Potássio

Na Figura 5a e apresentado o espectro UV-Vis do efluente bruto diluído na presença de $K_2S_2O_8$ 5×10^{-3} mol L^{-1} em pH 3,5 e $30^\circ C$. A adição do persulfato também deslocou e aumentou a absorção máxima para comprimentos de onda menores que 226 nm. Diferentemente do caso do peróxido de hidrogênio, neste caso, o persulfato não degradou o efluente.

Em concentrações maiores de persulfato como 5×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-1} , 2×10^{-2} e 2×10^{-1} mol L^{-1} , houve diminuição do pH de 1,9 a 1,6 e alargamento da banda tanto para comprimentos de onda mais curtos quanto para mais longos ate cerca de 300 nm, conforme pode ser observado na Fig. 5b

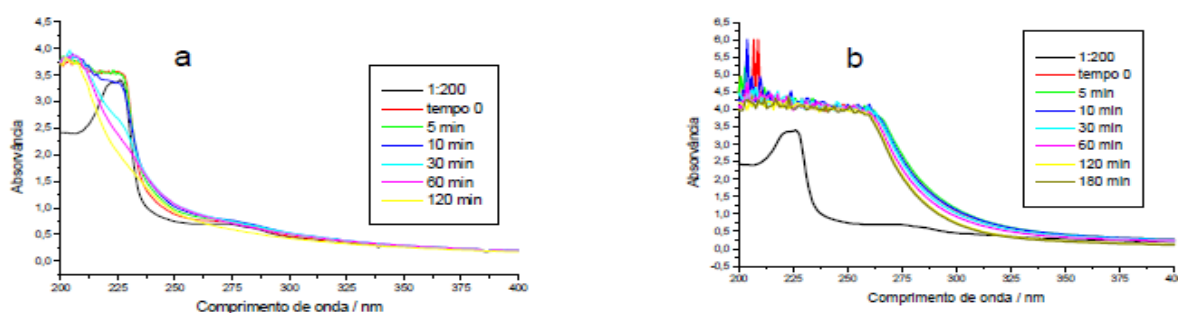


Figura. 5. – Variação espectral do efluente bruto sob fotólise na presença de persulfato de potássio (a) 5×10^{-3} mol L^{-1} e (b) 5×10^{-1} mol L^{-1} em função do tempo de irradiação em pH 3,5 a $30^\circ C$.

Por razões similares mencionadas nos itens anteriores, este tratamento também foi interrompido.

4.3.4. Fotocatálise Mediada por SemiCondutores

4.3.4.1. Determinação do tempo de adsorção do efluente

O tempo de adsorção do efluente no semiconductor foi determinado, mantendo-se a suspensão, sob agitação de 600 rpm, no escuro antes de ser irradiado.

Este tempo foi determinado usando-se o efluente diluído na proporção de 1:200 em suspensão de ZnO em duas concentrações (1 e 4 g L⁻¹). As amostras a b foram coletadas em tempos pré-determinados de 10, 15, 30 e 60 min. A partir da Figura 6, consideramos que o equilíbrio de adsorção seja alcançado nos primeiros 15 minutos. Portanto, para todos os experimentos o tempo de adsorção foi fixado em 15 min.

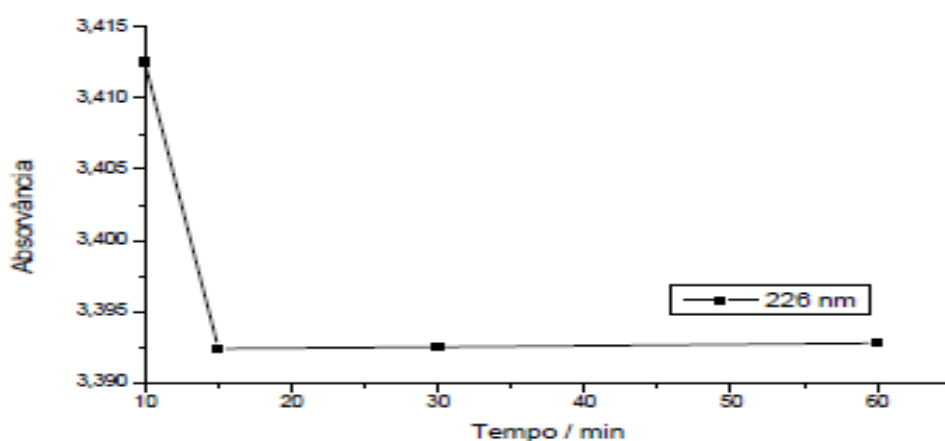


Figura 6.– Variação dos tempos de adsorção com ZnO (4 g L⁻¹) em pH 3,5 a 30 °C.

4.3.4.2. Fotocatálise mediada por óxido de zinco

Diferentemente dos oxidantes previamente mencionados, a adição de óxido de zinco apresentou decréscimo na banda de absorção com máximo em 226. Isto significa que com a irradiação houve degradação, pois houve diminuição dessa banda e de outras que indicam a presença de espécies aromáticas e saturadas. A Figura 7 mostra a variação dos espectros de degradação em função do tempo de irradiação do efluente bruto diluído (1:200) através da adição de 4 g L⁻¹ de ZnO em pH 3,5 e tempo de adsorção de 15 min. a 30°C. A adição de ZnO elevou o pH a 6,6 e gradativamente até 7,4 no final de 120 min. devido ao ponto isoelétrico ocorrer em pH 9,0, ($\text{ZnOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{ZnOH} \rightleftharpoons \text{ZnO}^-$) (CHERGINETS; REBROVA, 2006).

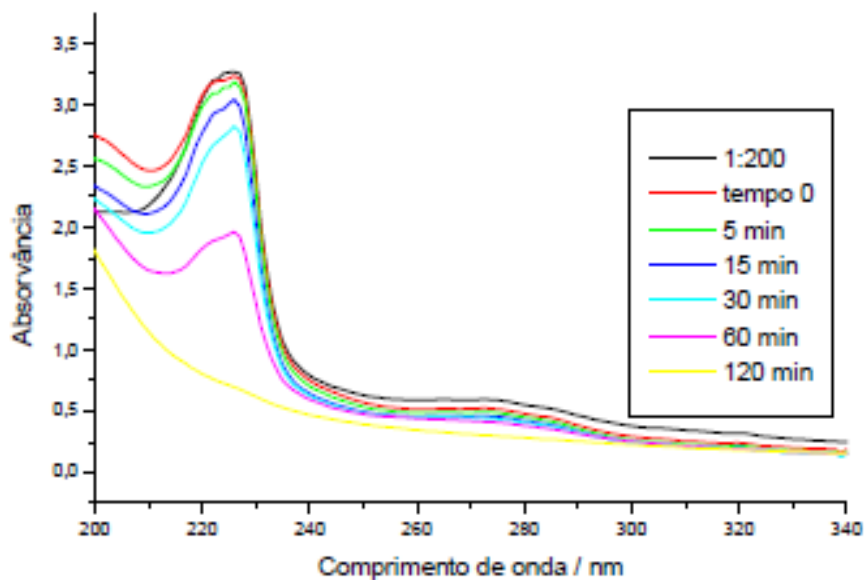


Figura 7. – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto em função do tempo de irradiação através da fotocatalise com ZnO (4 g L^{-1}) em pH 3,5 a 30°C .

4.3.4.2.1. Efeito da concentração de óxido de zinco

A concentração de ZnO foi variada de $0,5$ a $6,0 \text{ g L}^{-1}$ (Fig. 8) para a diluição 1:200 do efluente com tempo de adsorção de 15 min. no escuro em pH inicial de 3,5 a 30°C , para estudar o efeito da concentração do semicondutor na degradação.

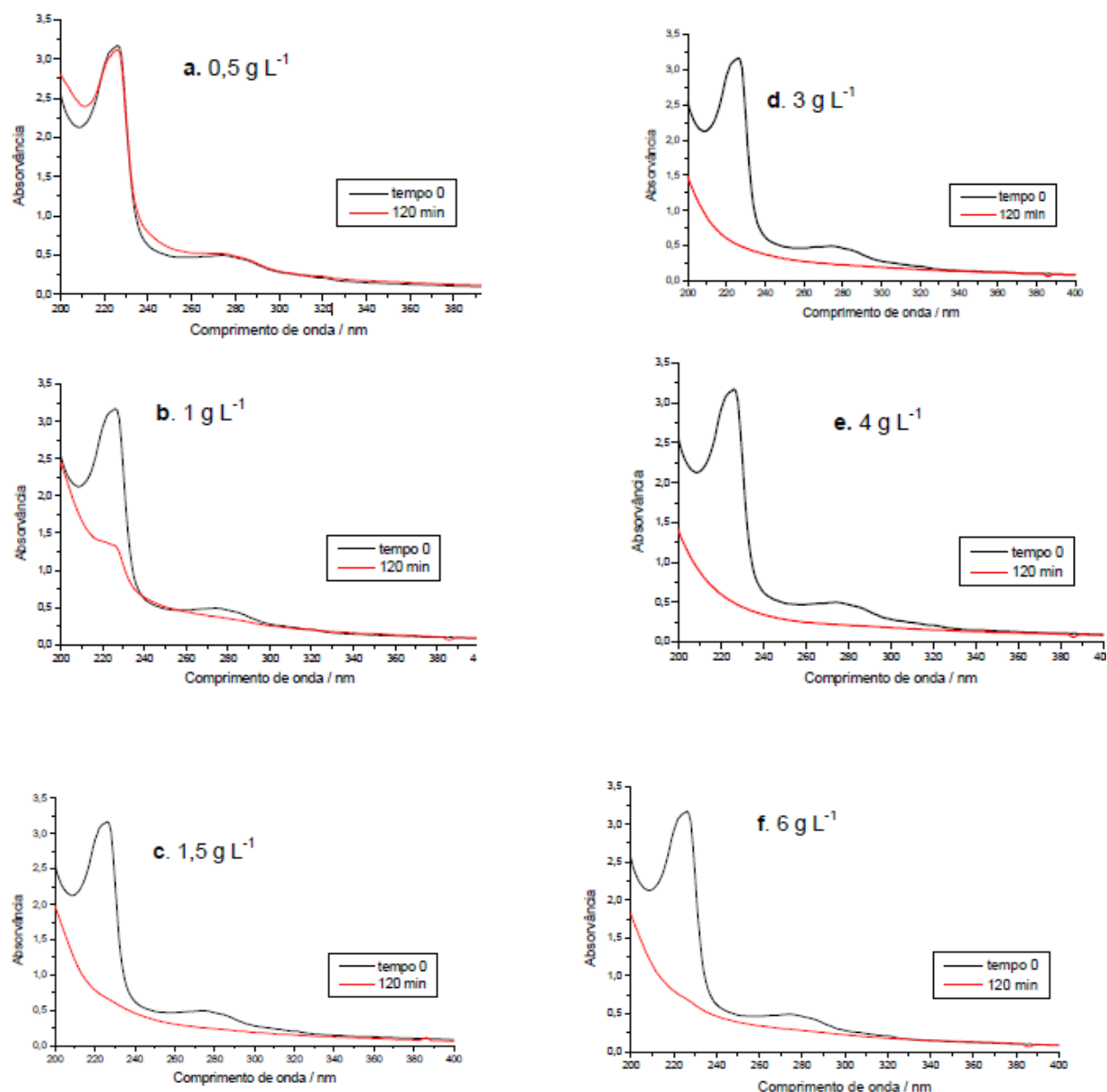


Figura. 8–. Variação da concentração de ZnO com 15 min. de adsorção no escuro em pH 3,5 a 30°C após 2 h de irradiação.

Quando se utilizou concentrações de ZnO menores que 3,0 g L⁻¹ o pH aumentou de 6,1 até 7,3 (Fig. 8a-8d) e as áreas espectrais correspondentes a absorção máxima foram de 0,0920, 0,0775, 0,0684 e 0,0622 respectivamente correspondendo a uma redução da DQO em 38%. Este comportamento pode ser justificado pela quantidade insuficiente de semicondutor e conseqüentemente uma menor disponibilidade de sítios ativos para reagir com os contaminantes presentes no efluente. Na Fig. 8a a área foi maior que a área do espectro sem irradiação, devido ao aumento da absorbância na região de 200 nm e entre 240 e 260 nm.

Quando se aumentou a concentração de ZnO para $4,0 \text{ g L}^{-1}$, o pH variou de 6,3 até 7,6, a área foi de 0,0612, observando-se o desaparecimento da banda de absorção em 226 nm (Fig. 8e), indicando aumento no número de sítios ativos e promovendo a redução de 54% no valor inicial de DQO. Por outro lado, quando se usou $6,0 \text{ g L}^{-1}$ de ZnO o pH variou de 6,6 a 7,5, a área foi de 0,0637 e observou-se diminuição na eficiência de degradação como mostrada na Fig. 8f. Isto pode ser justificado pela maior dificuldade de incidência da radiação pelo aumento da turbidez no meio (CHO et al., 2002; GOGATE; PANDIT, 2004a). Assim, em meio ácido, ou seja, com pH inicial de 3,5, a melhor concentração de ZnO foi considerada como sendo de $4,0 \text{ g L}^{-1}$ com tempo de adsorção de 15 min e 2 h de irradiação a 30°C .

No estudo sobre a descoloração do corante Reactive Blue 19 (RB-19) realizado por Lizama et al. em 2002, utilizando-se de $0,5 - 1,5 \text{ g L}^{-1}$ de ZnO em pH inicial de 7,0 – 11, observaram que a descoloração foi mais rápida quando se utilizou ZnO de $0,8 \text{ g L}^{-1}$ em pH 11. Segundo Daneshvar et al., (2004) a eficiência de degradação do azo corante Acid Red 14 aumentou quando se aumentou a concentração de ZnO de 0,02 até $0,16 \text{ g L}^{-1}$ e com adição de maiores concentrações a eficiência diminuiu, explicada pelo aumento da turbidez e pouca penetração da luz UV na suspensão. Khodja et al. em 2001 propuseram que o mecanismo de formação de espécies reativas formadas na presença de ZnO são similares ao TiO_2 .

O aumento na velocidade foi atribuído a maior eficiência na formação do radical hidroxila a partir do ion OH^- . Segundo Kormann et al. (apud LIZAMA et al., 2002) uma possível explicação para a alta atividade fotocatalítica de ZnO comparada ao TiO_2 pode ser devido a maior produção de peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador quando iluminado. Não foram encontradas referências na literatura sobre tratamento de efluentes de curtumes, utilizando-se o ZnO como semicondutor.

4.3.4.2.2. Efeito do pH no tratamento com ZnO

O pH é um dos parâmetros mais relevantes no processo fotocatalítico, devido ao caráter anfotérico dos óxidos semicondutores que, em

função da carga em sua superfície e da estrutura do substrato podem alterar a eficiência fotocatalítica e a velocidade de reação (CHAKRABARTI; DUTTA, 2004).

A degradação do efluente bruto diluído foi realizada em duas concentrações de ZnO (1,0 e 4,0 g L⁻¹), variando-se o pH inicial de 3,5 a 12,0 (ajustando-se com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹) a 30°C conforme mostrados nas Fig. 9. O decréscimo de DQO em 98% (350 mg O₂ L⁻¹) do valor inicial ocorreu, quando o pH foi fixado em 8,0 como mostrado na Fig 9. Neste pH, a absorção máxima (~3,2) em 226 nm praticamente desapareceu (0,08) quando se utilizou 1,0 g L⁻¹ de ZnO após 4 h de reação. Quando se usou 4,0 g L⁻¹ de ZnO em pH 8,0 a DQO diminuiu 91% (1350 mg O₂ L⁻¹). A diminuição de DQO do efluente em pH 8,0 pode ser atribuída a proximidade do pH de carga zero (9,0) de ZnO (AKYOL; BAYRAMOGLU, 2004). Isto significa que o ZnO positivamente carregado como ZnOH₂ + interage com as espécies aniônicas do efluente e conduzem a uma forte adsorção, aumentando a degradação do efluente.

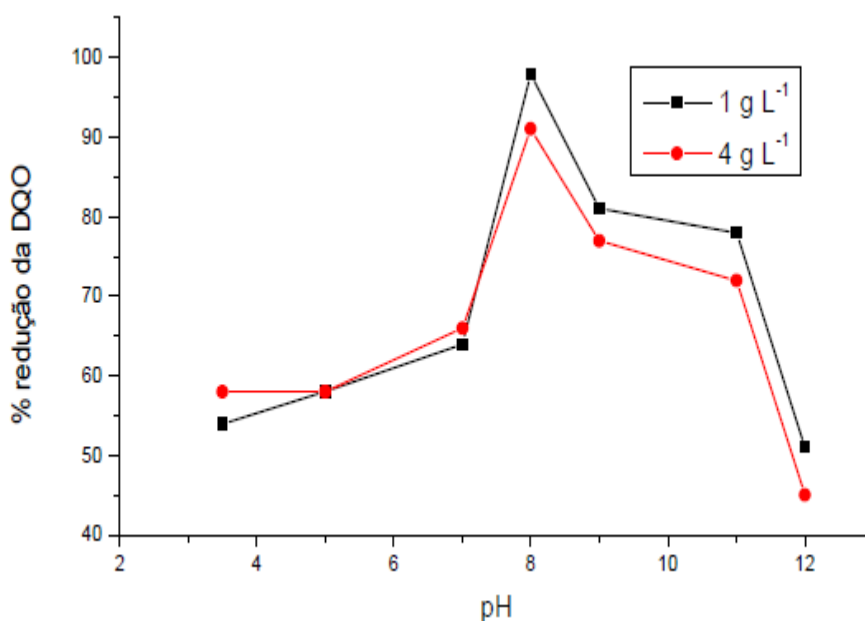


Figura. 9.– Redução da DQO do efluente tratado com ZnO (1 g L⁻¹ e 4 g L⁻¹) em função do pH após 4 h de irradiação.

O melhor desempenho de ZnO em meio básico em relação ao meio ácido foi constatado por diversos pesquisadores, para vários tipos de efluentes (KHODJA et al., 2001; LIZAMA et al., 2002; KANSAL, SINGH; SUD, 2007). Este comportamento

pode ser justificado, considerando-se que ZnO se estabiliza em pH alcalino, gerando o oxigênio molecular como resultado da captura das lacunas pelos íons OH^- , de acordo com a equação 32 (MORAIS, 2005), bem como a formação de radical hidroxila como espécie primária responsável pela oxidação do contaminante de acordo com a equação 23 (DANESHVAR, SALARI; KHATAEE, 2004). Portanto, o pH foi fixado em 8,0 nos experimentos fotocatalíticos, utilizando-se $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de ZnO para degradação do efluente de curtume a 30°C .



4.3.4.3. Fotocatálise mediada por dióxido de titânio

De forma similar ao óxido de zinco, houve degradação do efluente, pois as absorções diminuíram gradativamente durante a irradiação de 2 h. A Figura 10 mostra os espectros UV-Vis em função do tempo de irradiação referente a degradação do efluente bruto diluído adicionando-se 2 g L^{-1} de TiO_2 em pH 3,5 e 30°C . Neste experimento o efluente foi mantido no escuro por 15 min, sob agitação, a 600 rpm para permitir a adsorção do efluente nas partículas de TiO_2 . Neste caso, observou-se o aumento de pH de 4,3 a 6,8. Os resultados apresentados na seqüência indicam que na presença de TiO_2 , a superfície do catalisador possui praticamente a carga zero (pHcz 6,8), ou seja, a interação eletrostática é menor quando comparada ao ZnO e o efluente (ZHANG et al., 1998).

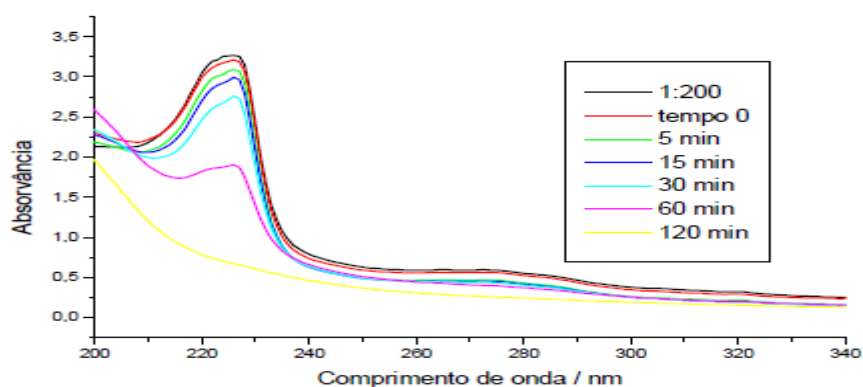


Figura. 10.– Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto em função do tempo de irradiação através da fotocatalise com TiO_2 (2 g L^{-1}) em pH 3,5 a 30°C .

4.3.4.3.1. Efeito da concentração de dióxido de titânio

A suspensão formada pelo efluente (1:200) e TiO_2 foi mantida sob agitação, no escuro por 15 min antes de ser irradiado por 2 h, variando-se respectivamente a concentração de semicondutor de 0,5 até 4 g L^{-1} em pH 3,5 a 30°C . Em concentrações mais baixas como 0,5; 1 e $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 (Figs 11a, b, c) as degradações ocorreram de modo não satisfatório e podem ser atribuídas a concentração insuficiente de semicondutor para reagir com o contaminante presente no efluente. Quando foram utilizadas de 2 a 3 g L^{-1} de TiO_2 (Fig. 11d e 11e), observou-se o desaparecimento do pico de absorção em 226 nm em 2 h de irradiação. Quando se usou 4 g L^{-1} (Fig. 11f) a dificuldade de degradação foi justificada pelo excesso de partículas de semicondutor impedindo a penetração da luz no meio reacional (FERREIRA; DANIEL, 2004). Portanto, a concentração foi fixada em 2 g L^{-1} .

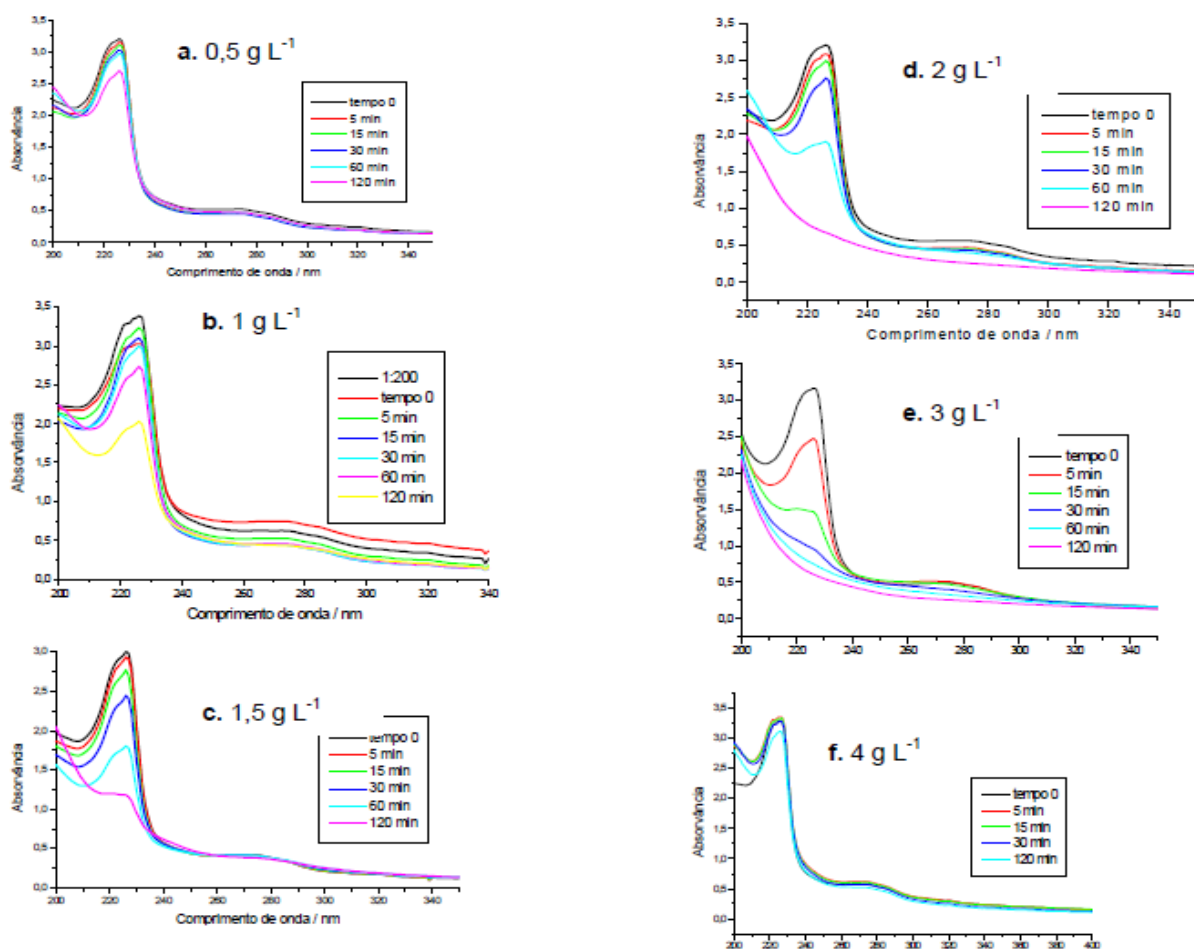


Figura. 11.– Espectro UV-Vis do efluente bruto em função da variação da concentração de TiO_2 em pH 3,5 a 30°C .

4.3.4.3.2. Efeito do pH no tratamento com TiO_2

O pH inicial do efluente foi variado de 3,5 a 11,0 a 30°C, para concentrações de TiO_2 (1,0 e 2,0 g L⁻¹) conforme mostrado nas Fig. 12. Em pH inferiores a 5 e superiores a 8 não houve diminuição significativa da DQO. A redução da DQO foi de 68% (4850 mg O₂ L⁻¹) em pH 7,0 utilizando-se 2,0 g L⁻¹ após 4 h de irradiação.

O efeito do pH na redução de DQO pode ser atribuído como no caso de ZnO a interação entre as cargas na superfície de TiO_2 e do substrato. A atração ou repulsão eletrostática pode aumentar ou inibir a fotodegradação. A maior redução de DQO do efluente ocorreu em pH 7,0 e pode ser atribuída a hidroxilação da superfície do catalisador devido a presença de íons OH⁻ (EVGENIDOU, FYTIANOS ; POULIOS, 2005). O fato de o pH de carga zero de TiO_2 ocorrer em 6,8 (ZHANG et al., 1998), pode-se supor que a maioria das espécies de dióxido de titânio esteja presente na forma neutra (TiOH). Isto sugere que a interação do semicondutor com as espécies contidas no efluente seja mais fraca e conseqüentemente, menor adsorção e maior DQO.

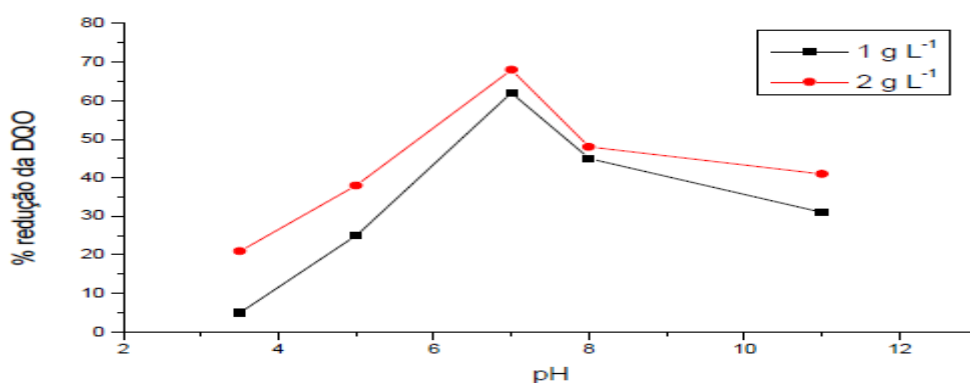


Figura. 12.– Porcentagem de redução da DQO do efluente tratado com TiO_2 (1 g L⁻¹ e 2 g L⁻¹) em função do pH após 4 h de irradiação.

4.3.4.4. Fotocatálise mediada por ZnO e TiO_2

A adição de 2 g L⁻¹ de ZnO e 2 g L⁻¹ de TiO_2 ao efluente bruto (diluição 1:200) aumentou o pH inicial de 3,5 para 5,7. Durante os primeiros 15 min.

aumentou gradativamente até 7,0 e manteve-se constante até 2 h de reação a 30°C (Fig. 13).

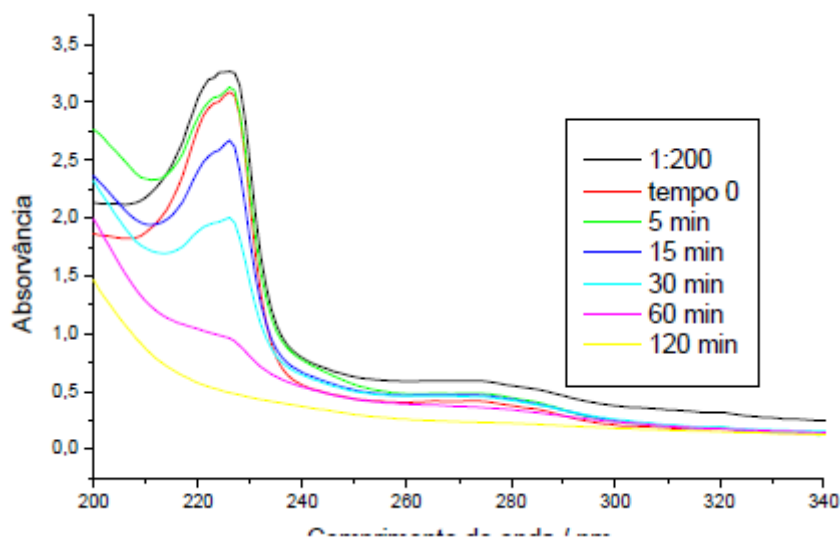


Figura. 13. – Variação do espectro UV-Vis do efluente bruto em função do tempo de irradiação através da fotocatalise com TiO_2 (2 g L^{-1}) e ZnO (2 g L^{-1}) em pH 3,5 a 30°C.

O tratamento com mistura de semicondutores foi comparado com os melhores resultados de TiO_2 e ZnO (2 e 4 g L^{-1} respectivamente). A mistura de semicondutores foi aparentemente mais efetiva ($A = 0,5$ em 226 nm ; Fig 13) na degradação e na remoção da cor do efluente, quando comparada ao TiO_2 2 g L^{-1} ($A = 0,7$ em 226 nm ; Fig. 11d) e menos eficiente quando se utilizou 4 g L^{-1} de ZnO ($A = 0,4$ em 226 nm ; Fig 8e) ambos com pH inicial 3,5. O fato de o pH ter se mantido em cerca de 7,0 a partir de 15 min de reação e a eficiência ter sido maior do que em meio de TiO_2 sugere que as espécies reativas mediadas por ZnO predominaram nesta reação.

4.3.5. Degradação do Efluente.

Dentre os processos de oxidação investigados, a fotocatalise por semicondutores foi bem sucedida em termos de remoção de DQO e de coloração. Dos semicondutores, ZnO e TiO_2 , o primeiro mostrou ser mais efetivo.

Conforme descrito no item 4.3.4.2.2. (Efeito da variação de pH) as melhores condições para remoção de DQO usando a diluição 1:200 foram: 1 g L⁻¹ de ZnO, tempo de adsorção em 15 min em pH 8,0 e 4 h de irradiação a 30 °C. O fato de a degradação ter sido mais efetiva, quando se utilizou 1 g L⁻¹ de ZnO (DQO de 350 mg O₂ L⁻¹) quando comparada a 4 g L⁻¹ (DQO de 1305 mg O₂ L⁻¹) e uma clara evidencia de que o excesso de partículas de semiconductor impede a incidência da radiação e dificulta a degradação. Assim a maior eficiência de descoloração em Ph 8,0 pode ser atribuída as interações eletrostáticas entre a superfície positiva do catalisador e os anions presentes no efluente levando a uma forte adsorção deste ultimo sobre o oxido.

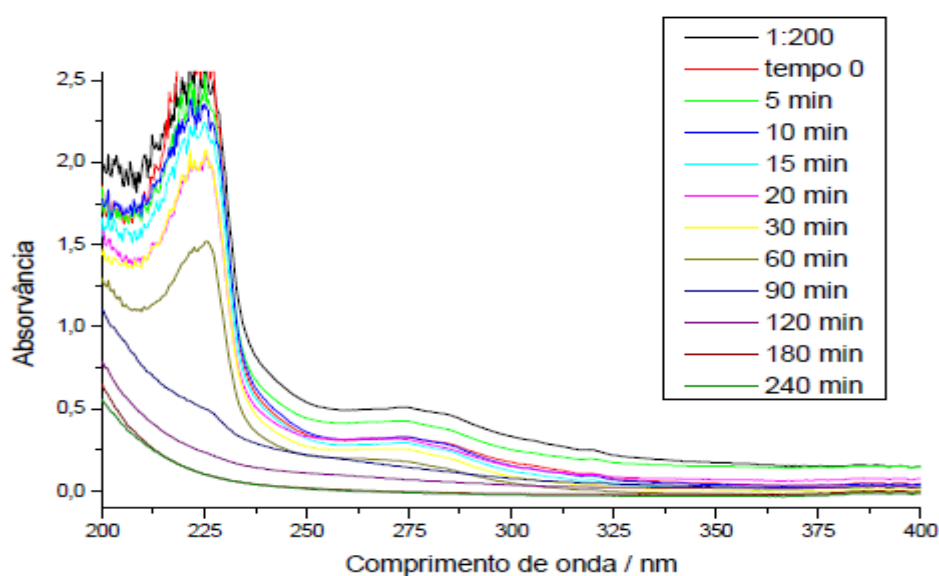


Figura. 14.– Variação espectral da degradação do efluente (1:200) utilizando ZnO (1,0 g L⁻¹) em pH 8,0 em função do tempo de irradiação.

Este processo também foi monitorado por espectrofotometria UV-Vis (Fig. 14), e determinação de DQO após irradiação. Além destes parâmetros foram determinadas a concentração de cromo total, a turbidez e os sólidos totais, cujos resultados são mostrados na Tabela 4.

Os resultados mostrados na Tabela 4 em termos de DQO, Cr, NH₃, turbidez, ST mostraram que o processo é satisfatório. Conforme esta tabela, a DQO inicial de 15023 mg O₂ L⁻¹ reduziu para 2850 mg O₂ L⁻¹ em 2 h de irradiação, ou seja, de 81% e após 4 h para 350 mg O₂ L⁻¹ (98%). A concentração de cromo reduziu de 198 mg L⁻¹ para 1,0 e 0,5 mg L⁻¹ em 2 e 4 h de irradiação

respectivamente. A remoção de nitrogênio amoniacal foi total. A turbidez diminuiu de 331 NTU para 1,23 e 1,15 NTU em 2 e 4 h de irradiação. Os sólidos totais reduziram de 28500 mg L⁻¹ para 196 e 188 mg L⁻¹, o sólido total fixo de 17983 para 111 e 100 mg L⁻¹ e o sólido total volátil de 10517 para 85 e 76 mg L⁻¹ em 2 e 4 h de irradiação, respectivamente.

Tabela 4.– Caracterização do efluente após tratamento fotocatalítico por ZnO (1g L⁻¹)

Parâmetros	Valores		
	0	2	4
t _{irrad} / h			
DQO/ mg O ₂ L ⁻¹	15023	2850	350
DBO ₅ /mg L ⁻¹	4374	-	10
pH	8,0	8,0	8,0
[Cloroeto]/mg L ⁻¹	2911	2911	2040
[Cr]/mg L ⁻¹	198	1,0	0,5
[N-NH ₃]/mg L ⁻¹	376	-	0,0
OD/ mg L ⁻¹	-	-	6,45
COT/ mg L ⁻¹	4685	-	4,93
Turbidez/NTU	331	1,23	1,15
S.T./mg L ⁻¹	28500	196	188
S.T.F./mg L ⁻¹	17983	111	100
S.T.V./mg L ⁻¹	10517	85	76

A diminuição da concentração de cromo total de 198 para 1,0 mg L⁻¹ após 2 h e 0,5 mg L⁻¹ após 4 h indicou que o mesmo foi adsorvido na superfície de ZnO após análise no espectro de absorção atômica.

O efluente tratado fotocataliticamente mediado pelo ZnO, foi submetido a extração com solventes, conforme descrito em 3.3.2. (extração, separação e identificação de subprodutos do efluente após tratamento fotocatalítico) e não se extraiu subprodutos, sugerindo que o efluente tenha sido mineralizado.

4.3.5.1. Avaliação do efluente tratado

Os parâmetros do efluente tratado, armazenado em recipientes plásticos, foram comparados com as normas para lançamento de efluentes segundo a Resolução CONAMA e FEEMA e são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. – Condições e padrões de lançamento de efluentes

Parâmetro	Unidade	Valor recomendado		Fotocatálise
		CONAMA	FEEMA	
pH	---	5,0 a 9,0	-	8,0
Nitrogênio amoniacal total	mg L ⁻¹	20	-	0,0
Cromo total	mg L ⁻¹	<0,5	-	0,5
DBO ₅	mg L ⁻¹	<10	-	10
DQO	mg L ⁻¹	-	<400	350

Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem seguidos são aqueles que constam na classe em que o corpo receptor esteja enquadrado. Os parâmetros como turbidez, cloreto, sólidos totais etc., que não estão mencionados na Tabela 5, devem seguir os padrões de lançamento na classe em que pertence o corpo receptor.

Segundo a Resolução do CONAMA, os resultados obtidos para o pH (8,0), o nitrogênio amoniacal total (0,0 mg L⁻¹), DBO (10 mg L⁻¹) e cromo total (0,5 mg L⁻¹) neste trabalho e mostrados na Tabela 5 estão de acordo com as metas para lançamento de efluentes.

De acordo com o FEEMA, a DQO (350 mg O₂ L⁻¹) também esta de acordo com as metas para lançamento de efluentes de curtume.

4.3.5.2. Análise da toxicidade do efluente tratado

A porcentagem de organismos vivos (% vivos) no início e após 24 h de inoculação em efluente não tratado (Tabela 6a) e tratado (Tabela 6b), obtidos a partir da quantidade média e acumulada de *Artemia salina* de vivos e mortos em função do log do volume de efluente, foram obtidos os valores da CL_{50} para o efluente bruto e tratado.

Tabela 6a. – Porcentagem de organismos vivos (%vivos) em função do log da concentração do volume de efluente sem tratamento

Média dos vivos	Média dos mortos	Vivos Acumulados	Mortos Acumulados	Total acumulado	Log da Concentração	% vivos
0.00	10.25	0.00	32.75	32.75	-0.10	0.00
0.00	10.25	0.00	22.50	22.50	-0.40	0.00
4.25	5.25	4.25	12.25	16.50	-0.70	25.76
4.50	5.50	8.75	7.00	15.75	-1.00	55.56
9.00	1.50	17.75	1.50	19.25	-1.30	92.21

Tabela 6b. – Porcentagem de organismos vivos (%vivos) em função do log. da concentração do volume de efluente tratado

Média dos vivos	Média dos mortos	Vivos Acumulados	Mortos Acumulados	Total acumulado	Log da Concentração	% vivos
3.25	7.75	3.25	13.00	16.25	3.40	20.00
7.50	2.75	10.75	5.25	16.00	3.35	67.19
8.50	1.75	19.25	2.50	21.75	3.27	88.51
10.00	0.75	29.25	0.75	30.00	3.15	97.50
10.25	0.00	39.50	0.00	39.50	2.92	100.00

Quando se adicionou a solução salina contendo o microcrustáceo *A. salina* no efluente de curtume sem diluição, resultou em CL_{50} de $0,129 \mu\text{g mL}^{-1}$. Considerando-se que valores de CL_{50} inferiores a $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ sejam tóxicos aos microcrustáceos (MEYER et al 1982., apud PARRA et al., 2001), a expressiva mortalidade e o valor de CL_{50} indicaram elevada toxicidade. Após o tratamento fotocatalítico através da adição de ZnO foi encontrada a CL_{50} de $5625 \mu\text{g mL}^{-1}$, indicando uma redução de toxicidade.

4.3.6. Tratamento Biológico por *Botryosphaeria Rhodina*

Considerando-se que o *Botryosphaeria rhodina* necessita de um meio de cultivo neutro para o seu crescimento, os ensaios foram realizados em pH 7,0. As soluções do efluente foram preparadas nas diluições 1:2; 1:10 e 1:200 e tratadas através da adição de glucose (Glc) 1%, Vogel ou Vogel com glucose 1% respectivamente como são apresentadas na Tabela 8. Considerando-se ainda que a produção de biomassa fungica (material solido) seja um parâmetro de avaliação do grau de toxicidade do efluente, foram determinadas as quantidades de materiais solidas, produzidas por este fungo apos 5 dias de cultivo a 28 °C em diferentes diluições, secadas e pesadas (Tabela 7).

Tabela 7.– Biomassa produzida pelo *Botryosphaeria rhodina*, com e sem adição de nutrientes e fonte de carbono com pH inicial 7,0.

Tratamento	Diluição	Biomassa / mg L ⁻¹	DQO / mg O ₂ L ⁻¹	pH _{final}
Bot	1:2	0,402 ± 0,003	2729	6,6
Bot+Glc	1:2	0,585 ± 0,010	22546	6,7
Bot+Vogel	1:2	0,953 ± 0,006	3341	6,8
Bot+Vogel+Glc	1:2	0,998± 0,002	-	6,8
Bot	1:10	0,621 ± 0,002	5422	6,7
Bot+Glc	1:10	3,402 ± 0,005	9705	6,8
Bot+Vogel	1:10	1,265 ± 0,008	1305	6,7
Bot+Vogel+Glc	1:10	8,198 ± 0,030	3123	6,9
Bot	1:200	0,812± 0,030	6150	6,7
Bot+Glc	1:200	4,125 ± 0,002	21461	6,8
Bot+Vogel	1:200	2,172± 0,030	4567	6,7
Bot+Vogel+Glc	1:200	8,18 ± 0,010	2937	6,9

As biomassas mostradas na Tabela 7 indicam que o fungo *Botryosphaeria rhodina* se desenvolveu muito pouco no meio contendo apenas o efluente nas diluições 1:2 (0,402 mg L⁻¹), 1:10 (0,621 mg L⁻¹) e 1:200 (0,812 mg L⁻¹)

respectivamente. Estes resultados podem ser atribuídos a alta toxicidade do efluente, assim como a falta de nutrientes e fonte de carbono, suficientes para seu desenvolvimento. Por outro lado, quando se adicionou glucose, houve aumento na biomassa do fungo por cerca de 5 vezes nas diluições 1:10 (3,402 mg L⁻¹) e 1:200 (4,125 mg L⁻¹), porém não houve redução da DQO, pois com a adição de glucose aumentou-se a quantidade de carbono no meio. Quando se adicionou Vogel ao meio contendo glucose, o crescimento do fungo praticamente duplicou na diluição 1:2 (0,998 mg L⁻¹), 10 vezes na diluição 1:200 (8,18 mg L⁻¹) e 13 vezes na diluição 1:10 (8,198 mg L⁻¹) indicando que com a adição de nutrientes no meio contendo fonte de carbono facilitou o desenvolvimento do fungo. Neste tratamento houve diminuição significativa da DQO em 81% (2937 mg O₂ L⁻¹) na diluição 1:200 e de 79% (3123 mg O₂ L⁻¹) na diluição 1:10. Utilizando-se somente o meio mínimo de Vogel no efluente diluído na proporção 1:10 obteve-se a maior redução da coloração, da DQO correspondendo a 91% (1305 mg O₂ L⁻¹), do cromo total de 198 para 1,2 mg L⁻¹, da turbidez de 331 para 6,5 NTU e do COT em 93% (338 mg L⁻¹). As condições nas quais a disponibilidade de nutrientes foi limitada, ou seja, sem adição do meio mínimo de Vogel, descoloriu pouco.

A partir destes resultados, pode-se concluir que o fungo *Botryosphaeria rhodina*, degradou o efluente com maior eficiência quando se adicionou o meio mínimo de Vogel para a diluição 1:10. Este resultado sugere que o efluente tenha proporcionado ao fungo fonte de carbono suficiente para seu desenvolvimento, por não haver necessidade de adicionar glucose como fonte de carbono no meio. Portanto, pode-se inferir que a eficiência do processo depende da diluição do efluente, dos nutrientes e da toxicidade do meio.

4.3.7. Combinação de Processos

No tratamento biológico seguido da fotocatalise, mostrado na Tabela 8, observa-se que as remoções da DQO foram maiores para o efluente com diluição 1:10 quando comparado a 1:200, sugerindo que no primeiro caso a redução de DQO seja maior pelo fato de o fungo ter encontrado substrato suficiente para se desenvolver e degradar os poluentes. Entre as quatro condições do tratamento

biológico seguido da irradiação por 2 h na presença de ZnO (4 g L⁻¹) com diluição 1:10 na ausência de nutrientes e fonte de carbono a DQO reduziu 68% (4849 mg O₂ L⁻¹). Por outro lado, a adição de glucose e Vogel aumentou a redução da DQO para 74% (3860 mg O₂ L⁻¹) e mais ainda quando se adicionou apenas Vogel para 78% (3181 mg O₂ L⁻¹). O aumento de DQO com a adição de glucose para 19211 mg O₂ L⁻¹, pode ter ocorrido devido ao aumento de carbono na solução e o baixo consumo pelo fungo

Tabela 8.– DQO do efluente tratado por processo biológico/fotocatalítico e fotocatalítico/ biológico.

Sistema	Biológico/fotocatalítico		Fotocatalítico/biológico
	DQO/mg O ₂ L ⁻¹		
	1:10	1:200	1:200
Bot	4849	6150	9314
Bot+glc	1921	20881	22083
Bot+Vogel	3181	14271	16074
Bot+glc+Vogel	3860	12619	15398

No tratamento com diluição de 1:200, obtiveram-se maiores porcentagens de redução da DQO, quando não se adicionou fonte de carbono e nutrientes, reduzindo a DQO em 59% (6150 mg O₂ L⁻¹), enquanto que a adição de Vogel e glucose diminuiu a DQO por apenas 16% (12632 mg O₂ L⁻¹). Para os outros dois experimentos (adição de glucose ou Vogel) os resultados foram negativos, pois ao adicionar glucose e Vogel, foram aumentadas a fonte de carbono e nutrientes e conseqüentemente a DQO. Portanto, para esta combinação o melhor resultado ocorreu quando se adicionou o meio mínimo de Vogel no efluente com diluição de 1:10 contendo *Botryosphaeria*.

O tratamento fotocatalítico utilizando-se o ZnO seguido do biológico, foi feito apenas para diluição 1:200, já que esta foi a menor diluição possível para se aplicar a fotocatalise. Neste caso usou-se ZnO (4 g L⁻¹) com 2 h de irradiação e depois submeteu-se ao tratamento biológico, obtendo-se o Maximo de redução de 38% da DQO. Para os outros tratamentos (fotocatalítico/ biológico) com diluição 1:200, não ocorreu diminuição significativa da DQO como mostram a Tabela 8. Neste tratamento, ou seja, fotocatalítico/ biológico, o fungo não se desenvolveu no

meio, pois, após o tratamento fotocatalítico pode ter formado algum sub produto da degradação que causou a inibição do crescimento do fungo.

Considerando-se que os valores de DQO tenham sido menores ao ter sido utilizado ou o *Botryosphaeria* ou o processo fotocatalítico sugerem que, as substâncias introduzidas tenham contribuído na formação de espécies que aumentam a DQO com exceção da adição de Vogel.

5. CONCLUSÃO

- O efluente de curtume, gerado na etapa de recurtimento,
- Não sofreu degradação por fotólise na presença de $S_2O_8^{2-}$ e sequer remoção da coloração a 30°C em pH inicial de 3,5.
- Quando foi submetido ao tratamento de processos de oxidação como H_2O_2/UV , Fenton, foto-Fenton, removeu a cor mas as absorvâncias não diminuíram significativamente em pH 3,5 a 30°C.
- Foi mais eficientemente degradado na presença de ZnO/UV seguido por $ZnO/TiO_2/UV$ e por ultimo, TiO_2/UV .
- Degradou com maior eficiência diminuindo a DQO para 350 $mg\ O_2\ L^{-1}$ quando se irradiou com $ZnO\ 1\ g\ L^{-1}$ em pH 8,0 na diluição 1:200 a 30°C.
- Mostrou redução de DQO para 4850 $mg\ O_2\ L^{-1}$ quando se irradiou com 2 $g\ L^{-1}$ de TiO_2 em pH 7,0 na diluição 1:200 a 30°C.
- Atingiu as metas de lançamento de efluentes, conforme a Resolução do CONAMA e Diretrizes da FEEMA, após tratamento fotocatalítico na presença de ZnO .
- Quando diluído nas proporções 1:2, 1:10 e 1:200 o *Botryosphaeria* foi capaz de se desenvolver e diminuir a DQO de 15023 para 2729, 5422 e 6150 $mg\ O_2\ L^{-1}$ respectivamente.
- Inoculado com o *Botryosphaeria* e adição de Vogel obteve-se diminuição de DQO de 15023 para 1350 $mg\ O_2\ L^{-1}$ (91%), 93% de COT e remoção de coloração.
- Aumentou a DQO com adição de glucose no tratamento biológico.

- Tratado inicialmente com *Botryosphaeria rhodina* seguido do processo fotocatalítico usando ZnO foi mais eficiente do que o processo fotocatalítico seguido do biológico.
- Apos tratamento com ZnO/UV, apresentou baixa toxicidade frente aos ensaios utilizando *A. salina* com CL_{50} de $5625 \mu\text{g mL}^{-1}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of remazol red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 54, p. 19-24, 2004.
- AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic degradation of remazol red F3B using catalyt. **Journal of Hazard Materials**. v. 124, p. 241-246, 2005.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**. v. 27, p. 818-824, 2004.
- ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**. v. 4, p.245-273, 2005.
- APHA; AWWA; WEF. (Edited). **Standard methods for the examination of water & wastewater**. In: Andrew D. Eaton; Lenores Clesceri; Eugene W. Rice; Arnold E. Greenberg. 21 st Edition 2005.
- AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. **Indústria do couro – análise química da pele e do banho nos processos de ribeira e curtimento**. In: II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004. Disponível em: <http://www.enq.ufrgs.br>. Acesso em: 07 fev. 2008.
- AUGUGLIARO, V., LITTER, M., PALMISANO, L., SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews**. v. 7, p. 127-144, 2006.
- BARBOSA, A.M.; DEKKER, R.F.H; HARDY, G.E.St. Veratryl alcohol as an inducer of laccase by the ascomycete *Botryosphaeria* sp., when screened on 52 polymeric dye poly R-478. **Letters in Applied Microbiology**, Oxford, v. 23, p. 93-96, 1996.
- BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; LEAL, A. I.; GARCIAL, C. Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H₂O₂ treatment, Fenton's reagent and photo-Fenton system. **Journal of Hazard Materials**. v. 126, p. 31-39, 2005.
- BHAT, M.K. Cellulase and related enzymes in biotechnology. **Biotechnology Advances**. v. 18, p. 355-383, 2000
- BODALO, A.; GOMEZ, J.L.; GOMEZ, E.; HIDALGO, A.M.; ALEMAN, A. Study of the evaporation process of saline waste from the tanning industry. **Waste Manage & Research** v. 25, p. 467-474, 2007.

CAMPOS, V.L.; MORAGA, R.; YANEZ, J.; ZAROR, C.A.; MONDACA, M.A. Chromate reduction by *Serratia marcescens* isolated from tannery effluent. **Environmental Contamination and Toxicology** v. 75, p. 400-406, 2005.

CASSANO, A.; DRIOLI, E.; MOLINARI, R. Recovery and reuse of chemicals in unhairing, degreasing and chromium tanning processes by membranes. **Desalination** v. 113, p. 251-261, 1997.

CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E., Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes A review, **Journal of Membrane Science** v. 181, p. 111-126, 2001.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazard Materials** v. 112, p. 269-278, 2004.

CHERGINETS, V.L.; REBROVA, T.P. Solubilities of Zinc Oxide and Cadmium Oxide in KCl-LiCl Eutectic Melts. **Russian Journal of Inorganic Chemistry** v. 51, p. 484-487, 2006. 53

CHO, Y.; CHOI, W.; LEE, C-H.; HYEON, T.; LEE, H-I. Visible light-induced degradation of carbon tetrachloride on dye-sensitized TiO₂. **Environmental Science & Technology** v. 35, p. 966-970, 2001.

CONAMA 357/2005 – Disponível em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 26 nov. 2008.

COSTA, C.R.; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DAS[®] electrodes. **Journal of Hazard Materials** v. 153, p. 616-627, 2008.

DANESHVAR, N., SALARI, D., KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology, a: Chemistry** v. 162, p. 317-322, 2004.

DANTAS, T. L. P., JOSE, H. J., MUNIZ, R. F. P. Fenton e Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. **Acta Scientiarum Technology** v. 25, n.1, p. 91-95, 2003.

DEKKER, R.F.H.; BARBOSA, A.M. The effects of aeration and veratryl alcohol on the production of two laccases by the ascomycete *Botryosphaeria* sp. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 28, p. 81-88, 2001.

DINDAR, B.; ICLI, S. Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology, a: Chemistry** v. 140, p. 263-268, 2001.

DOMENECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. Cap. 1, Rede Cyted, La Plata, 2001.

ESPANTALEON, A.G.; NIETO, J.A.; FERNANDEZ, M.; MARSAL, A. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. **Applied Clay Science** v. 24, p. 105-110, 2003. 54

ESSAM, T.; AMIN, M.A.; TAYEB, O.E.; MATTIASSON, B.; GUIEYSSE, B. Sequential photochemical-biological degradation of chlorophenols. **Chemosphere** v. 66, p. 2201-2209, 2007.

FERREIRA ; DANIEL. TiO₂ heterogeneous photocatalysis in secondary wastewater treatment. **Engenharia Sanitária e Ambiental** v. 9, p. 335-342, 2004.

FREIRE, S.R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova** v. 23, p. 504-511, 2000.

FREITAS, T. C. M.; MELNIKOV, P. O uso e os impactos da reciclagem de cromo em indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental** v. 11, n.4, p. 305-310, 2006. Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente – FEEMA. Disponível em <www.feema.rj.gov.br>. Acesso em: 14 jan. 2009.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews** v. 1, p. 1-21, 2000.

GARCIA, J.C. ; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazaquin in na aqueous suspension of titanium dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry** v. 155, p. 215-222, 2003.

GARCIA, J.C.; OLIVEIRA, J.L.; SILVA, A.E.C.; OLIVEIRA, C.C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N.E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reations involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. **Journal of Hazard Materials** v. 147, p. 105-110, 2007.

GENSCHOW, E.; HEGEMANN, W.; MASCHKE, C. Biological sulfate removal from tannery wastewater in a two-stage anaerobic treatment **Water Research** v. 30, p. 55 2072-2078, 1996.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P.A.; ARAUJO, R.P.A.; RAMOS, M.L.L. **Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. Companhia de Saneamento Ambiental (CETESB)** São Paulo, 1990.

GIANFREDA, L.; RAO, M.A. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: a review. **Enzyme and Microbial Technology** v. 35, p. 339-354, 2004.

GIESE, E.C; COVIZZI, L.G.; DEKKER, R.F.H.; BARBOSA, A.M. Influencia de Tween na produção de lacases constitutivas e indutivas pelo *Botryosphaeria* sp. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*. v. 26, p. 463-470, 2004.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research** v. 8, p. 501-551, 2004 a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**. v. 8, p. 553-597, 2004 b.

GUO, Z.R.; ZHANG, G.; FANG, J.; DOU, X. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. **Journal of Cleaner Production** v. 14, p. 75-79, 2006.

HISLOP, K. A.; BOLTON, J. R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-Vis/ferrioxalate/H₂O₂ system. **Environmental Science & Technology** v. 33 (18), p. 3119-3126, 1999.

HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews** v. 95, p. 69-96, 1995. 56

HUBLIK, G.; SCHINNER, F. Characterization and immobilization of the laccase from *Pleurotus ostreatus* and its use of the continuous elimination of phenolic pollutants. **Enzyme and Microbial Technology** v. 27, p. 330-336, 2000.

IACONI, C.D.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R.; PINTO, A.C.D.; PASSINO, R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). **Water Research** v. 36, p. 2205-2214, 2002.

IRMAK, S.; KUSVURAN, E.; ERBATUR, O. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 54, p. 85-91, 2004.

ISHIKI, R.R.; ISHIKI, H.M.; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. **Chemosphere** v. 58, p. 1461-1469, 2005.

KAMIDA, H.M.; DURRANT, L.R.; MONTEIRO, R.T.R.; ARMAS, E.D. Biodegradacao de efluente textil por *Pleurotus sajor-caju*. **Química Nova** v. 28, p. 629-632, 2005.

KANSAL, S.K.; SINGH, M.; SUD, D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. **Journal of Hazard Materials** v. 141, p. 581-590, 2007.

KHODJA, A.A.; SEHILI, T.; PILICHOWSKI, J.F.; BOULE, P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry** v. 141, p. 231-239, 2001.

KNAPP, J.S.; NEWBY, P.S.; REECE, L.P. Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi. **Enzyme and Microbial Technology** v. 17, p. 664-668, 1995

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes textéis. **Química Nova** v. 25, p. 78-82, 2002.

- KURT, U.; APAYDIN, O.; GONULLU, M.T. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by electro-Fenton process. **Journal of Hazard Materials** v. 143, p. 33-40, 2007.
- KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; IRMAK, S.; ATANUR, O. M.; YAVUZ, H. I.; ERBATUR, O. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. **Journal of Hazard Materials** v. 109, p. 85-93, 2004.
- LATIMER, W.M. **Oxidation potentials**, 2 ed, New York. Prentice Hall, 1952.
- LAU, T.K.; CHU, W.; GRAHAM, N.J.D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. **Environmental Science & Technology** v. 41, p. 613-619, 2007.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. Photochemical Process for Water Treatment. **Chemical Reviews** v. 93, p. 671-698, 1993.
- LEFEBVRE, O.; VASUDEVAN, N.; TORRIJOS, M.; THANASEKARAN, K.; MOLETTA, R. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic posttreatment. **Water Research** v. 40, p. 1492-1500, 2006.
- LEFEBVRE, O. and MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. **Water Research** v. 40, p. 3671-3682, 2006.
- LIANG, C.; LEE, I-L.; HSU, I-Y.; LIANG, C-P.; LIN, Y-L., Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. **Chemosphere** v. 70. p. 426-435, 2008.
- LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today** v. 76, p. 235-246, 2002.
- LOFRANO, G.; MERIC, S.; BELGIORNO, V.; NAPOLI, R. M. A. Fenton's oxidation of various-based tanning materials. **Desalination** v. 211, p. 10 -21, 2007.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 37, p. 1-15, 2002.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M.I.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; PEREZESTRADA, L. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant. **Journal of Hazard Materials** v. 146, p. 440-446, 2007.
- MARTIN, M.M.B.; PEREZ, J.A.S.; FERNANDEZ, F.G.A.; LOPEZ, J.L.C.; RIPOLL, A.M.G.; ARQUES, A; OLLER, I.; RODRIGUEZ, S.M. Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. **Chemosphere**, v. 70, p.1476-1483, 2008.

MCCALLUM, J.E.B.; MADISON, S.A.; ALKAN, S.; DEPINTO, R.L.; WAHL, R.U.R. Analytical studies on the oxidative degradation of the reactive textile dye Uniblue A. **Environmental Science & Technology** v. 34, p. 5157-5164, 2000.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews** p. 417-425, 1993.

MISHRA, A.; YADAV, A.; AGARWAL, M.; BAJPAI, M. Fenugreek mucilage for solid removal from tannery effluent. **Reactive & Functional Polymers** v. 59, p. 99-104, 2004.

MORAES, S.G.; FREIRE, R.S.; DURAN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. Dissertação (Doutorado em química) Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR.

MOUGIN, C.; JOLIVALT, C.; BRIOZZO, P.; MADZAK, C. Fungal laccases: from structure-activity studies to environmental applications. **Environmental Chemistry Letters** v. 1, p. 145-148, 2003.

MURUGANADHAM, M.; SWAMINATHAN, M., Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension. **Solar Energy Materials & Solar Cells** v. 81, p. 439-457, 2004.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazard Materials** v. 98, p. 33-50, 2003.

OSAJIMA, J.A.; ISHIKI, H.M.; TAKASHIMA, K. The photocatalytic degradation of Imazapyr. **Monatshefte für Chemie** v. 139, p. 7-11, 2008.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**, CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental, 2005. Disponível em: < www.cetesb.sp.gov.br >. Acesso em: 11 fev. 2009.

PARRA, A.L.; YHEBRA, R.S.; SARDINAS, I.G.; BUELA, L.I. Comparative study of the assay of *Artemia salina* L. and the estimate of the medium lethal dose (LD50 value) in mice, to determine oral acute toxicity of plant extracts. **Phytomedicine**, v. 8, p. 395-400, 2001.

Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., BANOS, M. A., GIMENEZ, J., ESPLUGAS. S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 47, p. 219-256, 2004.

PEREIRA, W. S. e FREIRE, R. S., Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 130-136, 2005.

- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology** v. 26, p. 944-951, 1992.
- POON, C.S.; HUANG, Q.; FUNG, P.C. Degradation kinetics of Cuprophenyl Yellow RL by UV/ H_2O_2 /Ultrasonication (US) process in aqueous solution. **Chemosphere** v. 38, p. 1005-1014, 1999.
- PREETHI, V.; KALYANI, K. S. P.; SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAM, N.; ILYAPPAN, K.; VEDARAMAN, N. Ozonation of tannery effluent for removal of COD and color, **Journal of Hazardous Materials B** *in press*, 2009.
- RAI, U.N.; DWIVEDI, S.; TRIPATHI, R.D.; SHUKLA, O.P.; SINGH, N.K. Algal biomass: An economical method for removal of chromium from tannery effluent. **Environmental Contamination and Toxicology** v. 75, p. 297-303, 2005.
- RAO, J. R.; CHANDRABABU, N.K.; MURALIDHARAN, C., BALACHANDRAN, U. N.; RAO, P.G.; RAMASAMI, T. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing, **Journal of Cleaner Production** v. 11, p. 591-599, 2003.
- RODRIGUES, M.A.S.; AMADO, F.D.R.; XAVIER, J.L.N.; STREIT, K.F.; BERNARDES, A.M.; FERREIRA, J.Z. Application of photoelectrochemical electro dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production** v. 16, p. 605-611, 2008.
- SALDANHA, R.L. **Diversidade genética de isolados de *Botryosphaeria* e a produção de lacases, pectinases e β -1,3-glucanases**. 2006. Dissertação (Mestrado em Genética e Biologia Molecular) Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR
- SAQUIB, M.; TARIQ, M.A.; HAQUE, M.M.; MUNEEER, M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/ TiO_2 / H_2O_2 process. **Journal of Environmental Management** v. 88, p. 300-306, 2008.
- SAUER, T.P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A.L.B.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 – Elimination and degradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials B** v. 135, p. 274-279, 2006.
- SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**, 2006. 249 f. Dissertação (Doutorado em engenharia química) Centro Tecnológico - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SAULEDA, R. ; BRILLAS, E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalysed with Fe^{2+} and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 29, p.135-145, 2001.
- SCHOLZ, W.G.; ROUGE, P.; BODALO, A.; LEITZ, U. Desalination of mixed tannery effluent with membrane bioreactor and reverse osmosis treatment. **Environmental Science & Technology** v. 39, p. 8505-8511, 2005.

- SCHRANK, S. G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**, 2003. 207 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) Centro Tecnológico - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SCHRANK, S. G., JOSE, H. J., MOREIRA, R. F. P. M., SCHRODER, H. Fr. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. **Chemosphere** v. 56, p. 411-423, 2004.
- SCHRANK, S. G., JOSE, H. J., MOREIRA, R. F. P. M., SCHRODER, H. Fr. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere** v. 60, p. 644-655, 2005.
- SHU, H.-Y.; CHANG, M.-C.; HSIEH, W.-P. Remedy of dye manufacturing process effluent by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials B** v. 128, p. 60-66, 2006.
- SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M., The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. **Separation and Purification Technology** v. 56, p. 101-107, 2007.
- SONG, Z.; WILLIAMS, C.J.; EDYVEAN, R.G.J. Sedimentation of tannery wastewater. **Water Research** v. 34, p. 2171-2176, 1999.
- SONG, Z.; WILLIAMS, C.J.; EDYVEAN, R.G.J. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. **Desalination** v. 164, p. 249-259, 2004.
- SRIVASTAVA, S.; AHMAD, A.H.; THAKUR, I.S. Removal of chromium and pentachlorophenol from tannery effluents. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 1128-1132, 2007.
- SUN, J.; QIAO, L.; SUN, S.; WANG, G. Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 155, p. 312-319, 2008.
- UTSET, B., GARCIA, J., CASADO, J., DOMENECH, X., PERAL, J. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**. v. 41, p.1187-1192, 2000.
- VASCONCELOS, A.F.D.; BARBOSA, A.M.; DEKKER, R.F.H.; SCARMINIO, I.S.; REZENDE, M.I. Optimization of laccase production by *Botryosphaeria* sp. In the presence of veratryl alcohol by the response-surface method. **Process Biochemistry**. v. 35, p. 1131-1138, 2000.
- VASCONCELOS, A.F.D. **Efeito indutor do álcool veratrílico na produção de enzimas envolvidas na degradação da parede celular de vegetais pelo fitopatógeno ligninolítico *Botryosphaeria* sp.** 2001. Dissertação (Mestrado em genética e melhoramento) Universidade Estadual de Londrina. Londrina – PR.
- VIDAL, G.; NIETO, J.; MANSILLA, H.D.; BORNHARDT, C. Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. **Water Science and Technology** v. 49, p. 287-292, 2004.

VLYSSIDES, A.G. and ISRAILIDES, C.J. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. **Environmental Pollution** v. 97, p. 147-152, 1997.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; NAPOLITANO, A.; ANDREOZZI, R.; D'ISCHIA, M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. **Water Research** v. 38, p. 414-422, 2004.

WALDEMER, R. H.; TRATNYEK, P. G.; JOHNSON, R. L.; NURMI, J. T. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. **Environmental Science & Technology** v. 41, p.1010-1015, 2007.

WANG, Y., HONG, C-S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. **Water Research** v. 33, p. 2031-2036, 1999.

WARDMAN, P. Reduction potential of one-electron couples involving free radicals in organic solvent. **Journal of Physical and Chemical Reference Data** v.18, p.1637, 1989.

WESENBERG, D.; KYRIAKIDES, I.; AGATHOS, S.N. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. **Biotechnology Advances** v. 22, p. 161-187, 2003.

ZHANG, F.; ZHAO, J.; SHEM, T.; HIDAKA, H.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 147-156, 1998.