

Comparação entre alguns processos de oxidação avançados na cinética de degradação do efluente bruto de curtume

Comparison among some advanced oxidation processes in the degradation kinetics of the crude tannery effluent

Camila Lopes Maler¹ ; Keiko Takashima²

Resumo

Neste trabalho foi investigada a cinética de degradação do efluente bruto de curtume, coletado no tanque de homogeneização com demanda química de oxigênio equivalente a 3340 mg L⁻¹ e pH de 8,1, por processos de oxidação avançados como fotocatalise mediada por semicondutor, fotólise em presença de peróxido de hidrogênio e processo foto-Fenton a 30 °C. Os experimentos foram realizados usando-se o efluente diluído na proporção de 1:50 em água destilada no interior de um reator cilíndrico de parede dupla aberto à atmosfera, variando-se a concentração dos oxidantes. As constantes de velocidade de degradação, k_{obs} , do efluente, calculadas sob condições de pseudo-primeira ordem, foram maiores para o processo fotocatalítico em meio de ZnO ($k_{obs} = 1,23 \times 10^{-1}$ a $2,74 \times 10^{-1}$ min⁻¹) seguido por TiO₂ ($0,90 \times 10^{-2}$ min⁻¹ a $3,35 \times 10^{-2}$ min⁻¹) em pH ca. 7,3 e 30 °C. Tanto a degradação do efluente sob fotólise na presença de H₂O₂ ($9,36 \times 10^{-3}$ a $7,44 \times 10^{-3}$ min⁻¹) em pH 6,8 quanto sob foto-Fenton ($7,30 \times 10^{-3}$ a $12,0 \times 10^{-3}$ min⁻¹) em pH 5,8 foi significativamente inferior quando comparada ao processo fotocatalítico a 30°C. A demanda química de oxigênio do efluente foi totalmente removida após 2 h no processo fotocatalítico a 30 °C.

Palavras-chave: Efluente de curtume. Fotocatálise. TiO₂. ZnO.

Abstract

In this work it was investigated the degradation kinetics of the crude tannery wastewater, collected in the homogenized reservoir with a chemical oxygen demand of 3340 mg L⁻¹ at pH 8.1, through the advanced oxidation processes as photocatalysis mediated by semiconductor, photolysis in presence of hydrogen peroxide and photo-Fenton process at 30 °C. The experiments were performed using a 1:50 proportion in distilled water inside the double wall cylindrical reactor opened to the atmospheric air by varying the oxidant concentration. The degradation rate constants, k_{obs} , determined under pseudo-first order conditions in pH ca. 7.3 and 30 °C, were higher for the photocatalytic process mediated by ZnO ($k_{obs} = 1.23 \times 10^{-1}$ to 2.74×10^{-1} min⁻¹) followed by TiO₂ (0.90×10^{-2} min⁻¹ to 3.35×10^{-2} min⁻¹). As to the rate constants under photolysis in presence of H₂O₂ (9.36×10^{-3} to 7.44×10^{-3} min⁻¹) at pH ca. 6.8 as well as in photo-Fenton (7.30×10^{-3} to 12.0×10^{-3} min⁻¹) at pH 5.8 was significantly lower than photocatalysis at 30°C. The chemical oxygen demand of the wastewater was completely removed after 2 h on photocatalytic process at 30 °C.

Keywords: Tannery wastewater. Photocatalysis. TiO₂. ZnO.

¹ Aluna de graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina

² Professora do Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina; keiko@uel.br

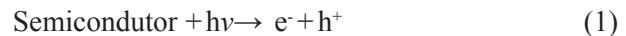
Introdução

O curtume é considerado uma das indústrias mais poluentes em termos de volume e complexidade do efluente gerado. A transformação da pele animal em couro exige uma série de tratamentos e uso de grandes quantidades de produtos químicos. É constituída basicamente por três etapas: ribeira, curtimento e acabamento (NAZER; AL-SA'ED; SIEBEL, 2006; COSTA et al., 2008). A ribeira tem por finalidade a limpeza e eliminação de substâncias como pêlos, gordura e sangue que não farão parte do produto manufaturado, bem como preparar a matriz de fibras colagênicas para posterior adição de produtos químicos nas etapas seguintes. O curtimento é a etapa que envolve a adição de taninos para tornar a pele animal em material estável e imputrescível. O aspecto visual e o aumento do valor comercial são obtidos na etapa de recurtimento através da adição ao couro curtido de corantes, de taninos, sintético e vegetal, de ácidos orgânicos, sais de cromo e de alumínio, etc. Operações como secagem, prensagem e tingimento na etapa de acabamento dão ao couro manufaturado o aspecto definitivo e consumível comercialmente. Todas as etapas produzem efluentes em grande quantidade e dentre estas, a de recurtimento é uma das responsáveis pelo aumento considerável da demanda química de oxigênio do efluente de curtume. (CASSANO et al., 2001).

A geração de grandes quantidades de efluentes contendo resíduos sólidos (fibras, graxa, pêlos, etc.), metais pesados como cromo e sais dissolvidos tem causado problemas e preocupação ambiental quanto ao destino dos mesmos. As técnicas tradicionais de tratamento são eficientes, mas geralmente transferem estes poluentes da fase líquida à sólida, gerando problemas de descarte destes resíduos altamente tóxicos (SCHRANK et al., 2004, 2005).

Os processos de oxidação avançados (POAs) como fotocatalise mediada por semicondutores, fotólise por peróxido de hidrogênio e foto-Fenton são processos físico-químicos baseados na geração

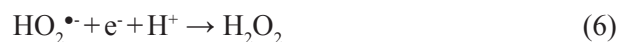
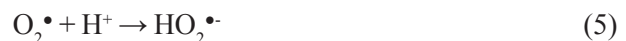
de radicais e reações subsequentes, especialmente o radical hidroxila, $\bullet\text{OH}$, que destrói não seletivamente as substâncias tóxicas e refratárias por possuir potencial de oxidação relativamente alto de 2,8 V (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Dentre estes, a fotocatalise heterogênea utiliza semicondutores do tipo-n como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , etc. que possuem bandas de valência (bv) completas e bandas de condução (bc) vazias separadas pela energia de *band-gap*, E_g , de 3,2 eV para TiO_2 e de 3,37 eV para ZnO . Ao irradiar o sistema mediado por semicondutor com energia igual ou maior que E_g será gerado o par elétron (e^-) /lacuna (h^+) (HOFFMAN et al., 1995) como mostrada em (1).



A lacuna formada na banda de valência pode reagir tanto com a água (2) quanto com o íon hidroxila (3) adsorvidos na superfície do semicondutor para gerar $\bullet\text{OH}$



O elétron da banda de condução reage com o oxigênio molecular, reduzindo-o ao ânion radical superóxido, $\text{O}_2^{\bullet-}$ (4) que, na seqüência, forma o radical hidroperóxido HO_2^{\bullet} ao ser protonado (5) que, por sua vez, pode formar H_2O_2 (6) e sofrer cisão para produzir $\bullet\text{OH}$.



O radical $\bullet\text{OH}$ pode ainda ser produzido a partir da fotólise de peróxido de hidrogênio em 253,7 nm. A absorção de fóton pelo peróxido de hidrogênio promove a cisão homolítica e forma dois radicais hidroxila (7), os quais reagem rapidamente e

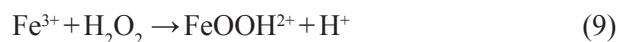
não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).



O processo Fenton, outro exemplo de POA, tem sido bastante aplicado na remoção de contaminantes de meios aquáticos, especialmente àqueles contendo compostos recalcitrantes (DANTAS; JOSÉ; MOREIRA, 2003) e tem-se mostrado eficiente no tratamento de efluentes contendo corantes (MERICÇ, KAPTAN; ÖLMEZ, 2004), fármacos (TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008) entre outros. Neste método, o radical hidroxila é produzido na solução pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 de acordo com a equação 8.



O Fe^{3+} produzido pode reagir com H_2O_2 regenerando Fe^{2+} e dar sequência à reação (9-11) (PÉREZ et al., 2002a; CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007).



Quando o sistema for irradiado com luz UV, a velocidade de degradação de poluentes pode ser aumentada devido ao ataque direto à matéria orgânica por intermediários de ferro de maior valência (PÉREZ et al., 2002b).

Este trabalho tem como objetivo comparar o comportamento cinético de degradação do efluente de curtume, coletado no tanque de homogeneização, por processos fotocatalíticos mediados por TiO_2 e ZnO ; pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e pelo processo foto-Fenton e avaliar a eficiência do processo através da medida da demanda química de oxigênio.

Materiais e métodos

O efluente bruto de curtume foi coletado do tanque de homogeneização, formado pela mistura dos efluentes produzidos em todas as etapas de produção do couro, de um curtume localizado na região Norte do Estado do Paraná. O efluente foi filtrado e diluído em água destilada na proporção de 1:50, cujo espectro é ilustrado na Figura 1.

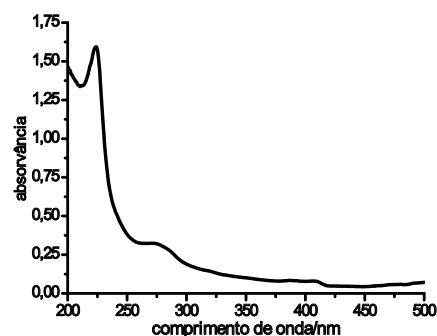


Figura 1. Espectro UV-Vis do efluente diluído em água (1:50).

O efluente diluído foi irradiado em reator de vidro borossilicato de parede dupla para permitir circulação de água a $(30,0 \pm 0,1)$ °C (Microquímica MQ8TC 99-20), usando a lâmpada de vapor de Hg (125 W) sem bulbo com irradiância de (1050 ± 20) $\mu\text{W cm}^{-2}$ (Topcon UVR-2), sob agitação magnética, a 600 rpm (Fisatom 752).

Os semicondutores TiO_2 (Degussa-P25 principalmente anatase, $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ não poroso) e ZnO (Colleman, P.A.) foram utilizados para fotocatalise heterogênea; H_2O_2 (30%, P.A. Merck) previamente padronizado para fotólise e para foto-Fenton, adicionou-se, além de H_2O_2 , a solução de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, P.A.). A suspensão formada pelo efluente e semicondutor (TiO_2 ou ZnO) foi previamente agitada no escuro antes da irradiação. Alíquotas de 1,0 mL foram removidas em tempos pré-determinados e armazenadas em tubos reacionais. O espectro UV-Vis foi monitorado de 200 a 450 nm (Ocean Optics CHEM 2000-UV-VIS). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico (APHA, 2005) e o carbono orgânico total (COT) no analisador de carbono orgânico total (Shimadzu TOC 5000A). Antes do tratamento, o efluente apresentou DQO de 3340 mg L^{-1} e COT de $736,7 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 8,1. A constante de velocidade de degradação, k_{obs} , dos processos de oxidação avançados investigados neste trabalho, foi determinada sob condições de pseudo-1ª ordem, ou seja, com grande excesso de oxidante sobre efluente e calculada graficamente a partir do ln da absorvância em função do tempo de irradiação.

Resultados e Discussão

A suspensão formada pelo efluente diluído (1:50) e TiO_2 ou ZnO foi agitada no escuro a 30°C até a absorvância com máximo em 226 nm se

tornar constante em função do tempo. Esta etapa é essencial à fotocatalise, desde que a geração do radical hidroxila ocorre a partir das espécies adsorvidas na superfície do semicondutor. O equilíbrio de adsorção-dessorção atingiu em 45 min tanto na presença de TiO_2 quanto de ZnO (Figura 2) usando-se $1,0 \text{ g L}^{-1}$ para ambos os semicondutores.

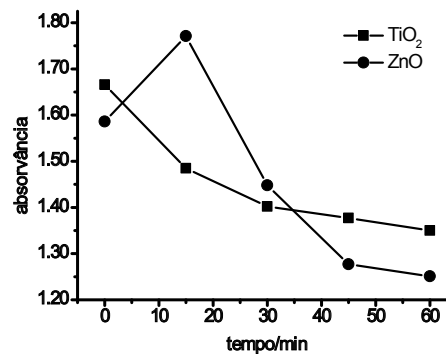


Figura 2. Absorvância máxima (226 nm) do efluente diluído (1:50) no escuro da suspensão formada por TiO_2 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) ou ZnO ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) em função do tempo a 30°C.

Uma vez atingido esse equilíbrio, irradiou-se por 2h a suspensão formada pelo semicondutor e efluente por 30°C variando-se respectivamente o TiO_2 de 0,50 a $3,00 \text{ g L}^{-1}$ e o ZnO de 1,00 a $2,00 \text{ g L}^{-1}$ para estudar o efeito da variação de concentração na constante de velocidade de degradação, do efluente como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Constante de velocidade de degradação, k_{obs} , do efluente de curtume (1:50) fotocatalisado por TiO_2 e ZnO em pH ca. 7,3 e 30°C.

Semicondutor	Concentração/g L ⁻¹	$k_{obs} / 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
TiO_2	0,50	0,90
	0,75	1,64
	1,00	1,61
	1,25	2,01
	1,50	3,35
	2,75	3,15
	3,00	2,19
ZnO	1,00	23,0
	1,25	24,7
	1,50	27,4
	1,75	13,6
	2,00	12,3

Conforme esta tabela, os valores relativamente baixos das constantes de velocidade de 0,50 a 1,25 g L⁻¹ em suspensão de TiO_2 foram atribuídos à pequena disponibilidade de sítios ativos para reagir com os contaminantes. Por outro lado, quando foram variadas de 1,50 a 2,75 g L⁻¹ a constante de velocidade atingiu o valor máximo de $3,35 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ em pH ao redor de 7,3 a 30°C. Estes resultados mostraram que a maior disponibilidade de sítios ativos, ou seja, de lacunas na banda de valência promoveu a oxidação das moléculas de contaminante, aumentando a eficiência de degradação. A elevação da concentração para 3,0 g L⁻¹ de TiO_2 diminuiu o valor de k_{obs} para $2,19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Isto mostra que, o aumento do número de partículas em suspensão pode obstruir a passagem de radiação UV, impedindo e dificultando a formação do par elétron-lacuna para promover a oxidação dos contaminantes.

É sabido que o óxido de zinco apresenta

o mecanismo de formação de espécies reativas de forma similar ao TiO_2 (CHAKRABARTI; DUTTA, 2004; BEHNAJADY; MODIRSHAHLA; HAMZAVI, 2006; HASNAT et al., 2007). Assim, a concentração de ZnO foi variada para determinar a rapidez com que ocorre a degradação do efluente, variando-se de 1,00 a 2,00 g L⁻¹ como mostrado na Tabela 1. Observam-se nesta tabela que as constantes de velocidade são sistematicamente maiores quando comparadas aos valores em meio de TiO_2 . Segundo Sakthivel et al. (2003) o ZnO absorve de aproximadamente 470 a 350 nm, atribuída ao processo de transferência de carga da banda de valência à banda de condução, enquanto o TiO_2 de 420 a 400 nm, sugerindo que a excitação do elétron ocorra nessa região tanto para ZnO quanto para TiO_2 .

Deve-se salientar ainda que o pH na suspensão tanto em TiO_2 quanto em ZnO diminuiu de 8,1 para cerca de 7,3 e manteve-se praticamente constante

durante a irradiação. Deste modo, o TiO_2 ocorre na forma de TiO^- , porque este pH é superior ao de carga zero (6,5) (HASNAT et al., 2007) e em meio de ZnO como ZnOH^+ , pois a carga zero de ZnO ocorre em 11,11 (CHERGINETS; REBROVA, 2006). Isto significa que tanto a reatividade entre ZnO e o efluente quanto a constante de velocidade são aumentadas em função da maior interação eletrostática promovida pelos eletrólitos presentes. Por outro lado, a variação de k_{obs} com aumento da concentração de ZnO mostrou comportamento similar ao TiO_2 , ou seja, atingindo valor máximo e posteriormente, diminuindo. Neste caso a constante de velocidade máxima de $27,4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ocorreu para $1,50 \text{ g L}^{-1}$ de ZnO como mostrado na Tabela 1. O aumento para $1,75 \text{ g L}^{-1}$ diminuiu a constante de velocidade por, pelo menos, 50% ($1,23 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$), atribuído à saturação dos sítios ativos de modo mais rápido que em TiO_2 .

A demanda química de oxigênio (DQO) do efluente foi determinada para concentrações de fotocatalisadores que apresentaram os maiores valores de constante de velocidade (Tabela 1), ou seja, $1,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $1,75 \text{ g L}^{-1}$ de ZnO respectivamente em pH ao redor de 7,3 a 30°C . A DQO inicial de 3340 mg L^{-1} foi completamente removida após 120 min de irradiação em ambos os casos.

A degradação do efluente foi também investigada por fotólise em presença de peróxido de hidrogênio, variando-se a concentração de 10 a 30 mg L^{-1} em pH ao redor de 6,8 a 30°C como apresentada na Figura 3. As constantes de velocidade, calculadas após 120 min de irradiação, foram cerca de 5 a 20 vezes menores em relação ao processo fotocatalítico.

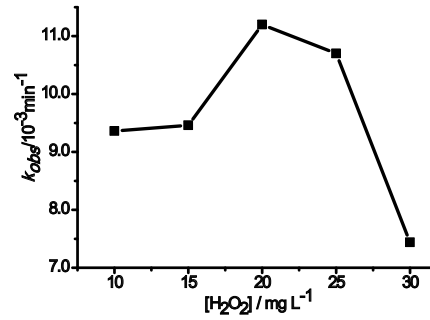


Figura 3: Constante de velocidade de degradação (k_{obs}) do efluente bruto de curtume diluído (1:50) em função da concentração de H_2O_2 sob radiação UV em pH 6,8 a 30°C .

A partir desta figura, observou-se que o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na constante de velocidade seguiu a mesma tendência dos semicondutores. Assim, os maiores valores de k_{obs} ocorreram para 20,0 e $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 que resultaram respectivamente em $11,2 \times 10^{-3}$ e $10,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Por outro lado, o aumento para $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ diminuiu a constante de velocidade para $7,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Atribuiu-se que, em concentrações mais elevadas, o H_2O_2 tenha atuado como sequestrador de $\bullet\text{OH}$ para produzir o radical hidroperoxila, $\text{HO}_2\bullet$, conforme (12)



Este radical pode ter provocado a diminuição da eficiência de degradação por ser pouco reativo. Além disso, as constantes de velocidade mais baixas podem ser atribuídas ao fato de neste processo o radical $\bullet\text{OH}$ ser gerado pela cisão homolítica de H_2O_2 (7), com dependência do pH e ser mais favorável

quanto mais alcalino seja o meio. Considerando-se que o rendimento quântico em 253,7 nm seja 0,98 (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993), a baixa eficiência deste processo é decorrente do fato de a lâmpada de mercúrio emitir radiação em torno de 365 nm. Assim, a absorvância inicial do efluente de 1,593 diminuiu 30% em 120 min ao redor de pH 6,8 a 30°C na degradação mais rápida, ou seja, quando se usou 20 mg L⁻¹ de H₂O₂ sob irradiação UV.

Há poucos trabalhos na literatura sobre o tratamento de efluentes de curtume que utilizam o sistema H₂O₂/UV. Por exemplo, Schrank et al. (2004) removeram cerca de 60% de COT do valor inicial de 45 mg L⁻¹ utilizando-se 400 mg L⁻¹ de H₂O₂

em 2h de reação. Em concentrações superiores de H₂O₂, a degradação foi menos efetiva (~20-50%). Sauer et al. (2005) determinaram a taxa de remoção máxima equivalente a 0,95 mg DQO/L min da demanda química de oxigênio inicial de 801 mg O₂ L⁻¹ usando 500 mg L⁻¹ de H₂O₂ em pH 2,5.

Por último, o efeito das concentrações de peróxido de hidrogênio e de sulfato de ferro (II) no processo foto-Fenton foi investigado a 30 °C e apresentado na Tabela 2, cujas constantes de velocidade foram similares à fotólise na presença de peróxido de hidrogênio.

Tabela 2. Constante de velocidade de degradação, k_{obs} , do efluente diluído (1:50) obtido por processo foto-Fenton em pH 5,8 a 30°C.

[H ₂ O ₂]/mg L ⁻¹	[FeSO ₄]/mg L ⁻¹	$k_{obs}/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	r
7,0	5,0	8,10	0,988
8,0	5,0	7,30	0,992
9,0	4,0	7,29	0,981
12,0	5,0	9,51	0,996
15,0	5,0	12,16	0,995

As concentrações de peróxido de hidrogênio e de sulfato de ferro (II) usadas neste trabalho foram baseadas em artigos com tratamentos similares com faixa de pH de 2,5 a 3,5 (DANTAS; JOSÉ; MOREIRA, 2003; MERIC; KAPTAN; ÖLMEZ, 2004; SCHRANK et al., 2005). Ao serem testados, observou-se o aumento inesperado da absorvância em toda região espectral UV-Vis. Isto foi atribuído à presença de grande quantidade de substâncias orgânicas em pH inicial de 8,1. Desta forma, as condições experimentais foram alteradas como apresentado na Tabela 3. As constantes de velocidade mantiveram-se na mesma ordem de grandeza do processo H₂O₂/UV e foi mais rápida quando se usou

15,0 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 5,0 mg L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O em pH 5,8.

De modo geral, a degradação de uma amostra sintética tem mostrado eficiência quando realizado entre pH 3,0 e 4,0, porque o sistema redox formado pelos íons ferro e peróxido de hidrogênio é mais estável nesta faixa (MERIC; KAPTAN; ÖLMEZ, 2004). No entanto, neste intervalo de pH constatou-se o desaparecimento da banda de absorção com máximo em 226 nm e dando lugar à absorção contínua e superior a 1,8 de 200 a 350 nm. Este comportamento persistiu durante a irradiação da amostra, indicando a formação de compostos recalcitrantes. Desta forma, não foi determinada

a remoção de DQO em nenhuma das condições investigadas.

O processo foto-Fenton foi empregado por Schrank et al. (2005) que removeram cerca de 60% da DQO inicial de 130 mg O₂ L⁻¹ em 120 min, quando se utilizou 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 150 mg L⁻¹ de Fe²⁺ em pH 3,5. A utilização de [Fe²⁺] = 1,0 g L⁻¹ e [H₂O₂] = 15 g L⁻¹ em pH = 2,5 reduziu aproximadamente 90% da DQO inicial de 1803 mg O₂ L⁻¹ em 240 min de irradiação por Dantas, José e Moreira (2003). Da mesma forma, Lofrano et al. (2007) reduziram 90% da DQO inicial de 300 mg L⁻¹ em 30 min no tratamento de taninos sintéticos e óleos utilizados na etapa de recurtimento do couro utilizando a razão H₂O₂/FeSO₄ igual a 600/500 (mg/mg) em pH 3,5.

Conclusão

Neste trabalho avaliou-se a fotodegradação do efluente bruto de curtume por alguns processos de oxidação avançados. O efluente foi mais rapidamente degradado por óxido de zinco, seguido por dióxido de titânio em pH 7,3 e 30°C, usando-se 1,5 g L⁻¹ para ambos os semicondutores e cujas DQOs totalmente removidas após 120 min de irradiação. As constantes de velocidade de degradação do efluente obtidas a partir da fotólise em presença de peróxido de hidrogênio e foto-Fenton apresentaram valores inferiores de, pelo menos, 30 vezes em relação ao processo fotocatalítico.

Agradecimentos

As autoras agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro e C.L.M. agradece a bolsa de Iniciação Científica PIBIC/CNPq.

Referências

- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st Edition, Washington: American Public Health Association, 1082 p., 2005.
- BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials, Amsterdam*, v. 133, n. 1-3, p. 226–232, 2006.
- CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, London, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2007.
- 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*, Amsterdam, v. 181, n. 1, p. 111-126, 2001.
- CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v.112, n. 3, 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*, London, v. 51, n. 3, p. 448-487, 2006.
- COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 153, n. 1-2, p. 616–627, 2008.
- DANTAS, T. L. P.; JOSÉ, H.; MOREIRA, R. F. P. M. Fenton and photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. *Acta Scientiarum: Technology*, Maringá, v. 25, n. 1, p. 91-95, 2003.
- HASNAT, M. A.; UDDIN, M. M.; SAMEDA, A. J. F.; ALAMA, S. S.; HOSSAIN, S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 147, n. 1-2, p. 471–477, 2007.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, Washington, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical*

Reviews, Washington, v. 93, n.3, p. 671-698, 1993.

LOFRANO, G.; MERIÇ, S.; BELGIORNO, V.; NAPOLI, R. M. A. Fenton's oxidation of various-based tanning materials. *Desalination*, Amsterdam, v. 211, n. 1-3, p. 10-21, 2007.

MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; ÖLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, Oxford, v. 54, n. 3, p. 435-441, 2004.

NAZER, D. W.; AL-SA'ED, R. M.; SIEBEL, M. A. Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry. *Journal of Cleaner Production*, Amsterdam, v. 14, n.1, p. 65-74, 2006.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, New York, v. 36, n. 11, p.2703-2710, 2002a.

_____. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, Amsterdam, v. 36, n. 1, p. 63-74, 2002b.

SAUER, T.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Advanced oxidation process applied to tannery wastewater containing direct black 38: elimination and degradation kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 135, n.1-3, p. 274-279, 2005.

SCHRANK, S. G.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRODER, H. F. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. *Chemosphere*, Oxford, v. 56, n. 5, p. 411-423, 2004.

_____. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery. *Chemosphere*, Oxford, v. 60, n. 5, p. 644-655, 2005.

TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Lausanne, v. 198, n. 2-3, p. 215-220, 2008.

Recebido em 25 Fevereiro 2011- Received on February 25, 2011.

Aceito em 13 Maio, 2011 - Accepted on May 13, 2011.

