INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Tratamento de efluentes provenientes da indústria curtidora, empregando
acelerador de elétrons**

ANDERSON LUÍS DE SOUZA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Sueli Ivone Borrely**

**Coorientadora:
Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Tratamento de efluentes provenientes da indústria curtidora, empregando
acelerador de elétrons**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

ANDERSON LUÍS DE SOUZA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:

Profa. Dra. Sueli Ivone Borrely

Coorientadora:

Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires

**São Paulo
2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SOUZA, A. L. d. ***Tratamento de efluentes provenientes da indústria curtidora, empregando acelerador de elétrons***. 2019. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Souza, Anderson Luís de
Tratamento de efluentes provenientes da indústria
curtidora, empregando acelerador de elétrons / Anderson Luís
de Souza; orientadora Sueli Ivone Borrely; co-orientadora
Maria Aparecida Faustino Pires. -- São Paulo, 2019.
98 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. curtume. 2. irradiação. 3. tratamento de efluentes. 4.
toxicidade. I. Borrely, Sueli Ivone, orient. II. Pires, Maria
Aparecida Faustino, co-orient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Anderson Luís de Souza

Título: Tratamento de efluentes provenientes da indústria curtidora, empregando acelerador de elétrons

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em ciências.

Data: 25/09/2019

Banca Examinadora

Profa. Dra.: Sueli Ivone Borrely

Instituição: IPEN / USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Fábio Campos

Instituição: Escola Politécnica / USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: José Carlos Curvelo Santana

Instituição: UNINOVE

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Sueli Ivone Borrelly pela dedicação, paciência, confiança e ensinamentos durante a elaboração deste trabalho.

Ao SENAI-SP pela oportunidade e disponibilidade da infraestrutura para realização das análises químicas e físico-químicas.

À Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires pela atenção e confiança.

Aos companheiros do Laboratório de Ensaaios Biológicos e Ambientais do CTR/IPEN, Nathalia, Vanessa e Reginaldo, pelo auxílio durante as atividades desenvolvidas no laboratório.

A todos os professores e funcionários do IPEN pelo profissionalismo e presteza.

Aos meus pais, Dóra e José Domingos, e meus irmãos Deive, Lucas e Mônica pelo apoio ao longo desses anos.

Ao meu filho João pela amizade, companheirismo e compreensão.

À minha esposa Tatiana, pela força, cumplicidade, amor, e atenção durante esta jornada.

RESUMO

SOUZA, Anderson L. **Tratamento de efluentes provenientes da indústria curtidora, empregando acelerador de elétrons**. 2019. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A indústria curtidora brasileira está entre os principais países produtores de couro do mundo. O processo produtivo de um curtume tem por finalidade transformar a pele animal em couro e envolve uma sequência de reações químicas complexas e o consumo significativo de água. O efluente do processo de curtimento se caracteriza pela alta salinidade, alto teor de matéria orgânica, presença de corantes, surfactantes, sulfeto e cromo. Os curtumes normalmente possuem estações de tratamento de efluentes, visando minimizar seus impactos ambientais e atender à legislação vigente para padrões de lançamento. Dentre as tecnologias alternativas de tratamento de efluentes, têm-se os Processos de Oxidação Avançada (POA's). O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da radiação ionizante para o tratamento de efluentes da indústria curtidora, empregando acelerador de elétrons. Os efluentes brutos de um curtume foram irradiados com doses de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 kGy. A eficiência deste processo e do tratamento convencional (coagulação/floculação) foram avaliadas pelos resultados dos parâmetros de cromo hexavalente, demandas química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), óleos e graxas, sólidos suspensos totais e sulfeto, além do ensaio de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*. A radiação ionizante mostrou-se eficiente, alcançando remoção média para DBO (29,4%), DQO (20,2%), óleos e graxas (26,7%), sólidos suspensos totais (36,6%) e sulfeto (74,3%). Quanto ao parâmetro ecotoxicidade, as amostras originalmente apresentaram-se com elevada toxicidade para efeito agudo em dafnídeos e a irradiação resultou em remoção média de 34,0% da toxicidade nos efluentes irradiados.

Palavras-chave: curtume; irradiação; tratamento de efluentes; toxicidade.

ABSTRACT

SOUZA, Anderson L. **Treatment of effluents from tannery, using electron accelerator**. 2019. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The Brazilian leather industry is among the main leather producers countries in the world. The productive process of a tannery has the purpose to change from hide to leather and it involves a sequence of complex chemical reactions and a significant water consumption. The effluent during the tanning process is distinguished by the high salinity, high contents of organic matter, dyes, surfactants, sulfide and chromium. The tannery industry usually has effluent treatment stations in order to minimize the environmental impacts and comply with the current disposal legislation. Among the alternative technology of effluent treatment, advanced oxidation processes (AOPs) can be highlighted. This project aim was to study the effluent from the tannery industry before and after applying ionizing radiation. The raw effluent from a tannery industry has been irradiated, using an electron beam accelerator and doses of 10, 20, 30, 40, 50 and 60 kGy. This process efficiency and the conventional treatment (coagulation/flocculation) were evaluated by the following parameters: hexavalent chromium, chemical and biochemical oxygen demand (COD and BOD), oil and grease, total suspended solids and sulfide, besides the acute toxicity test with *daphnia similis* microcrustacean. The ionizing radiation was efficient, resulting in average removal for BOD (29,4%), COD (20,2%), oil and grease (26,7%), total suspended solids (36,6%) and sulfide (74,3%). It was obtained 34,0% as average ecotoxicocity removal on dafnids after radiation effluents processing.

Key words: effluent treatment; irradiation; tannery; toxicity.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Origem dos efluentes líquidos gerados durante a produção de couro.....	28
Tabela 2	- Caracterização dos efluentes líquidos brutos, principais parâmetros.....	30
Tabela 3	- Dados do tratamento de efluentes e da combinação de processos para remoção de alguns poluentes de curtumes.....	33
Tabela 4	- Padrões ambientais para lançamento de efluentes líquidos.....	34
Tabela 5	- Alguns POA's aplicados no tratamento de efluentes de curtume.....	38
Tabela 6	- Estudos no tratamento de efluentes empregando acelerador de elétrons.....	44
Tabela 7	- Espécies de organismos-teste para ensaios ecotoxicológicos utilizados no Brasil.....	47
Tabela 8	- Doses de radiação aplicadas durante o período do estudo.....	53
Tabela 9	- Parâmetros operacionais adotados para a execução dos ensaios de "jar-test".....	60
Tabela 10	- Tabela das atividades desenvolvidas na execução dos ensaios de "jar-test".....	61
Tabela 11	- Resultados analíticos - 06/07/2017.....	64
Tabela 12	- Resultados analíticos - 22/11/2017.....	64

Tabela 13	- Resultados analíticos - 17/07/2018.....	65
Tabela 14	- Resultados analíticos - 02/04/2019.....	65
Tabela 15	- Variação do cromo hexavalente em função do tratamento.....	66
Tabela 16	- Eficiência da irradiação na remoção da DBO.....	67
Tabela 17	- Eficiência da irradiação na remoção da DQO.....	69
Tabela 18	- Variação de óleos e graxas em função do tratamento.....	71
Tabela 19	- Variação do pH em função do tratamento.....	73
Tabela 20	- Eficiência da irradiação na remoção de SST.....	75
Tabela 21	- Variação do sulfeto em função do tratamento.....	77
Tabela 22	- Caracterização das amostras antes dos ensaios de “jar-test”....	79
Tabela 23	- Tabela de resultados para o sobrenadante após os ensaios de “jar-test”.....	79
Tabela 24	- Variação da toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> em função do tratamento.....	80
Tabela 25	- ANOVA e teste de Tukey dos dados de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	82
Tabela 26	- Unidades tóxicas e eficiência de remoção da toxicidade aguda.....	82

Tabela 27	- Resultados analíticos dos afluentes brutos.....	83
Tabela 28	- Resultados médios dos parâmetros avaliados.....	84
Tabela 29	- Eficiência da irradiação na remoção dos parâmetros avaliados.	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fluxograma usual de curtimento de couro bovino ao cromo.....	21
Figura 2	- Série de fulões com operadores manuseando os lotes de peles em processamento.....	22
Figura 3	- Pilha de couro <i>wet-blue</i>	23
Figura 4	- Fluxograma de tratamento convencional em curtumes com curtimento ao cromo.....	31
Figura 5	- Forma de obtenção dos radicais hidroxila a partir de processos de oxidação avançada.....	36
Figura 6	- Esquema de um acelerador de feixe de elétrons Dynamitron (estruturas principais).....	43
Figura 7	- Acelerador Industrial de Elétrons - Centro de Tecnologia das Radiações/IPEN.....	53
Figura 8	- Amostras acondicionadas para realização dos ensaios de Cr^{6+} , DBO e SST.....	54
Figura 9	- Amostras acondicionadas para realização dos ensaios de DQO e OG.....	55
Figura 10	- Amostras acondicionadas para realização do ensaio de sulfeto.....	55
Figura 11	- Ampolas, após reação com difenilcarbazida, utilizadas na determinação de Cr^{6+}	56
Figura 12	- BOD Trak – sistema empregado na análise de DBO.....	57

Figura 13	- Espectrofotômetro UV/Visível Hach DR4000.....	57
Figura 14	- Sistema de extração de óleos e graxas.....	58
Figura 15	- pHmetro de bancada.....	58
Figura 16	- Filtros de fibra de vidro após análise de sólidos suspensos totais.....	59
Figura 17	- Ampolas, após reação com azul de metileno, utilizadas no ensaio de sulfeto.....	59
Figura 18	- Equipamento de “ <i>jar-test</i> ” utilizado nos ensaios de coagulação-floculação.....	60
Figura 19	- <i>Daphnia similis</i>	62
Figura 20	- Variação da eficiência na remoção da DBO versus dose de radiação.....	68
Figura 21	- Variação da eficiência na remoção da DQO versus dose de radiação.....	70
Figura 22	- Eficiência de remoção da DQO em diferentes tratamentos.....	70
Figura 23	- Variação de óleos e graxas versus dose de radiação.....	72
Figura 24	- Variação do pH versus dose de radiação.....	74
Figura 25	- Variação da eficiência na remoção de SST versus dose de radiação.....	76
Figura 26	- Eficiência de remoção de sólidos suspensos totais empregando POA's.....	76

Figura 27	-	Eficiência da irradiação na remoção de sulfeto.....	78
-----------	---	---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	19
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1	Processo de produção do couro.....	20
3.1.1	Conservação das peles.....	23
3.1.2	Ribeira.....	24
3.1.3	Curtimento.....	25
3.1.4	Acabamento.....	26
3.2	Efluentes da indústria curtidora.....	27
3.2.1	Legislação ambiental aplicada ao lançamento de efluentes.....	33
3.3	Processos de oxidação avançada.....	35
3.4	Radiações ionizantes.....	39
3.5	Acelerador de elétrons no tratamento de efluentes.....	42
3.6	Toxicidade em efluentes – Ensaios ecotoxicológicos.....	44
3.6.1	<i>Daphnia similis</i>	47
3.7	Parâmetros utilizados na avaliação de efluentes de curtume..	48
3.7.1	Cromo Hexavalente (Cr^{6+}).....	48
3.7.2	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	48
3.7.3	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	49
3.7.4	Óleos e Graxas (OG).....	49
3.7.5	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	49

3.7.6	Sólidos Suspensos Totais (SST).....	49
3.7.7	Sulfeto.....	50
4	METODOLOGIA.....	51
4.1	Geração dos efluentes.....	51
4.2	Amostragem.....	52
4.3	Processamento por radiação com feixe de elétrons.....	52
4.4	Preservação das amostras.....	54
4.5	Ensaio químicos e físico-químicos.....	56
4.5.1	Cromo Hexavalente (Cr^{6+}).....	56
4.5.2	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	56
4.5.3	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	57
4.5.4	Óleos e Graxas (OG).....	57
4.5.5	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	58
4.5.6	Sólidos Suspensos Totais (SST).....	58
4.5.7	Sulfeto.....	59
4.6	Ensaio exploratório aplicando processos físico-químicos.....	60
4.7	Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>.....	61
4.7.1	Análise estatística e avaliação da eficiência da irradiação.....	62
4.7.2	Descarte das amostras.....	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1	Ensaio químicos e físico-químicos.....	64
5.1.1	Cromo Hexavalente (Cr^{6+}).....	66
5.1.2	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	66
5.1.3	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	68

5.1.4	Óleos e Graxas (OG).....	71
5.1.5	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	72
5.1.6	Sólidos Suspensos Totais (SST).....	74
5.1.7	Sulfeto.....	77
5.2	Ensaio exploratório aplicando processos físico-químicos.....	78
5.3	Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>.....	80
5.3.1	Análise estatística e avaliação da eficiência da irradiação.....	81
5.4	Compilação e avaliação dos dados.....	83
6	CONCLUSÕES.....	87
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
8	REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

A importância da água para a manutenção da vida tem provocado amplo movimento da sociedade no sentido de garantir sua distribuição para a população e preservá-la para manter sua disponibilidade.

Nesse contexto, é de fundamental importância que o setor produtivo busque soluções tecnológicas para reduzir o volume de água consumida pela indústria e tente reaproveitar o máximo de água quanto possível antes de descartá-la como efluente.

A indústria curtidora brasileira (também conhecida como curtume) é a terceira maior produtora mundial de couro de origem bovina, de acordo com informações da Food and Agriculture Organization (FAO), considerando o período de 1999 a 2014 (FAO, 2016).

Dados do IBGE apontam que em 2018 o Brasil abateu, aproximadamente, 31,9 milhões animais de origem bovina, alcançando um aumento de 3,4% quando comparado ao ano de 2017 (IBGE, 2019).

A operação de produção do couro consiste em converter a pele, um material altamente putrescível, em couro, um material estável, que pode ser usado na produção de uma ampla variedade de artigos. Todo o processo envolve uma sequência de reações químicas complexas e processos mecânicos (IPPC, 2013).

A indústria de couro integra diversas cadeias produtivas, dependendo fundamentalmente dos frigoríficos e da pecuária de corte, fornecedores de sua matéria-prima mais importante, a pele (ABDI, 2011). Para um país se destacar em uma área do mercado globalizado, é extremamente importante a disponibilidade de matéria-prima, sendo este um dos fatores que explica a representatividade do setor no país, bem como a importância do Brasil no contexto mundial (FEAM, 2018).

Segundo relatório da Secretaria de Comércio Exterior (SECEX), vinculada ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, o Brasil exportou

181,7 milhões de metros quadrados de couros e peles totalizando 1,443 bilhão de dólares, em 2018 (CICB, 2019).

Com participação significativa nos setores moveleiro, calçadista e automotivo, o setor coureiro brasileiro conta com 310 plantas curtidoras, movimenta 3 bilhões de dólares ao ano e emprega mais de 50 mil pessoas (CICB, 2019).

Embora a indústria curtidora apresente efeitos positivos do setor na economia, existem problemas ambientais associados à atividade desenvolvida, sendo os mais relevantes: a geração de resíduos sólidos, ressaltando-se os resíduos contendo cromo, e o elevado consumo de água, haja vista que a quantidade de água utilizada na produção do couro, representa o principal aspecto ambiental dos curtumes, a geração de efluentes líquidos industriais, que são caracterizados por alta salinidade, alta carga orgânica e poluentes específicos, como corantes, surfactantes, cromo e sulfeto (FEAM, 2018; BANURAMAN e MEIKANDAAN, 2013).

Os curtumes realizam o tratamento de seus efluentes visando atender à legislação ambiental (federal, estadual e municipal) no que diz respeito aos padrões de lançamento do efluente final em corpos d'água ou na rede pública de esgotos e, segundo Lofrano (2006), são tratados por coagulação e floculação, geralmente usando coagulantes inorgânicos como cloreto de ferro e sulfato de alumínio, buscando reduzir a carga orgânica e os resíduos sólidos em suspensão, bem como para remover o cromo antes do tratamento biológico.

As técnicas tradicionais (coagulação e floculação) aplicadas no tratamento dos efluentes de curtumes, apesar de eficientes na remoção do cromo e outros metais, transferem parte dos contaminantes para a fase sólida, gerando problemas de disposição dos resíduos sólidos (lodo) que devem ser encaminhados para aterros de produtos perigosos (SCHRANK, 2003).

Avanços no tratamento químico de águas e efluentes levaram ao desenvolvimento de uma série de alternativas e combinação de processos de tratamento para efluentes críticos, incluindo aqueles denominados Processos de Oxidação Avançada (POA's). Esses processos vêm demonstrando potencial no tratamento de águas, efluentes e resíduos sólidos (PARSONS, 2004).

Os processos de oxidação avançada são empregados com a finalidade de melhorar a eficiência do tratamento de efluentes (JAEGER et al., 2015).

Baseando-se na produção de radicais livres, sobretudo o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que apresenta excelente poder oxidante com capacidade de degradar eficientemente diversos poluentes, os POA's se destacam no tratamento de efluentes de origem industrial (FIOREZE, 2014).

Neste estudo foi empregada a radiação ionizante, com feixe de elétrons, como uma tecnologia alternativa no tratamento de efluentes oriundos de um curtume que processa desde a pele salgada até o curtimento ao cromo.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo estudar a eficiência da irradiação com acelerador de elétrons no tratamento de efluentes provenientes da indústria curtidora, por meio das seguintes etapas:

- a) Caracterização do efluente bruto gerado após o curtimento do couro e do efluente resultante do tratamento convencional realizado pelo curtume;
- b) Irradiação dos efluentes em acelerador industrial de elétrons;
- c) Avaliação dos resultados dos parâmetros de cromo hexavalente, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), óleos e graxas, sólidos suspensos totais e sulfeto dos efluente irradiados;
- d) Determinação da toxicidade aguda dos efluentes (bruto, tratamento convencional e irradiados) empregando ensaio toxicológico com o microcrustáceo *Daphnia similis*.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Processo de produção do couro

O couro é um produto natural com um conjunto único de propriedades físicas e estéticas. Exibe alta durabilidade e estabilidade em determinadas condições ambientais, como umidade variável, temperaturas extremas ou até mesmo a exposição a produtos químicos. Estas propriedades são o resultado do tratamento químico que as peles cruas recebem durante a sua conversão em couro, principalmente no processo de curtimento (TEGTMEYER e RABE, 2014).

Nossos antepassados retiravam as peles dos animais e as colocavam em contato com cascas de árvores durante um longo período a fim de torná-las imputrescíveis. Com o passar do tempo, essa técnica foi aperfeiçoada e o material curtente contido nas cascas de árvores, taninos naturais, passaram a ser produzidos em escala industrial, a partir de árvores reflorestadas para este fim, sendo este o primeiro material curtente utilizado em larga escala. Por um bom período, os couros foram curtidos apenas ao tanino, um material orgânico natural, de fácil manejo no que se refere à poluição ambiental. Atualmente ainda existem curtumes que utilizam taninos de origem vegetal, porém as características conferidas ao couro curtido ao tanino não atendem às exigências do mercado de moda mais sofisticados. (FERREIRA, 2011 apud ROSA, 2003).

Embora possa ser fabricado a partir da pele de animais de várias espécies, o couro de origem bovina lidera a produção e o comércio mundial de couro (ABDI, 2011).

De acordo com FEAM (2018) o processo de produção de couro pode ser resumido em três etapas principais: ribeira, curtimento e acabamento.

A Figura 1 demonstra um fluxograma de um processo usual na produção de couros bovinos que utilizam cromo como curtente.

Figura 1 - Fluxograma usual de curtimento de couro bovino ao cromo.

Fonte: CETESB (2015) e FEAM (2018).

A maioria das operações em um curtume é executada em meio aquoso, requerendo o emprego de equipamentos específicos que são chamados de fulões (Figura 2), tambores rotativos, normalmente de madeira, com escotilha, que giram em torno de seu eixo horizontal.

Figura 2 – Série de fulões com operadores manuseando os lotes de peles em processamento.

Fonte: CETESB (2015).

Segundo CETESB (2015), os curtumes podem ser classificados em função da execução parcial ou total dos processos de fabricação do couro. Em linhas gerais classificam-se os curtumes em:

- **Curtume integrado:** realiza todos os processos apresentados no fluxograma na Figura 1, desde a pele verde e/ou salgada até o couro acabado;
- **Curtume de *wet-blue*:** executa as etapas de ribeira e curtimento ao cromo. A denominação *wet-blue*, se aplica em consequência da aparência azulada e do aspecto úmido do couro quando curtido ao cromo (Figura 3);

- **Curtume de acabamento:** após o recebimento do couro wet-blue executam-se as operações de acabamento obtendo o couro acabado.

Figura 3 – Pilha de couro *wet-blue*.

Fonte: FEAM (2018).

3.1.1. Conservação das peles

A pele fresca, após o abate do animal, está sujeita a deterioração e deve ser conservada buscando retardar sua decomposição para possibilitar seu posterior beneficiamento (FEAM, 2018).

Caso o intervalo de tempo decorrido desde o abate até o início do processo de curtimento seja inferior a 3 horas, e se as temperaturas forem relativamente baixas, as peles não necessitam de pré-tratamento, sendo classificadas como peles “verdes”. Quando há necessidade de ser transportadas ou estocadas por intervalo de tempo maior e em altas temperaturas, as peles devem ser previamente conservadas, geralmente, com sal (cloreto de sódio). Estas peles recebem o nome de “salgadas”. Embora a conservação das peles com cloreto de sódio apresente boa resistência à ação microbiana, retardando sua decomposição, deve-se ressaltar que o sal provoca, além da desidratação, a

redução de parte das proteínas solúveis que são eliminadas juntamente com a água (CETESB, 2015).

Desta forma, a conservação de peles tem implicação direta no processo produtivo, já que as peles verdes entram diretamente na fase de depilação, enquanto as peles salgadas são preliminarmente reidratadas e lavadas para recuperarem a água perdida (FERRARI, 2004).

3.1.2. Ribeira

A etapa da ribeira tem como objetivos a limpeza, remoção de pelos, carne, gordura e preparar a pele para a etapa de curtimento (IPPC, 2013).

As principais atividades realizadas na ribeira e os respectivos produtos químicos empregados são:

- **Pré-remolho/Lavagem:** utilizando-se de lavagem com água tem por finalidade remover o sal e promover hidratação inicial da pele (COSTA, 2009);
- **Pré-descarne:** visa a remoção de resquícios de gordura, carne e fibras (COSTA, 2009);
- **Remolho:** tem por finalidade reestabelecer às peles o percentual de água original quando estavam no animal. Nesta etapa são empregados, além da água, álcalis (hidróxido de sódio e cal), hipoclorito de sódio, tensoativos e enzimas (CETESB, 2015);
- **Depilação/caleiro:** como apenas a derme é convertida em couro, é necessário remover os pelos e a epiderme da pele. Para isso faz-se uso de água, cal, sulfeto de sódio, soda cáustica, aminas e enzimas (COSTA, 2009; CETESB, 2015);
- **Descarne, recorte e divisão:** operação mecânica que visa remover totalmente a hipoderme da pele, impurezas na parte interna das peles e

fazer alguns ajustes nas extremidades (recortes). Após o descarte e a divisão as peles são divididas em duas camadas. A camada superior, que continha os pelos, é denominada flor, e a inferior recebe a denominação de raspa. (CESTESB, 2015);

- **Descalcinação/purga:** visa retirar a cal e o sulfeto remanescentes, utilizando-se água, cloreto, bissulfito de sódio, sulfato de amônio, ácidos orgânicos e suas combinações, sais ácidos, e peróxido de hidrogênio. A purga busca limpar a estrutura da fibra da pele com cloreto de amônio e enzimas proteolíticas (COSTA, 2009; CESTESB, 2015);
- **Píquel:** é a última etapa antes do curtimento e tem por objetivo a redução da reatividade do grupo carboxílico da cadeia lateral do colágeno, de modo a favorecer a difusão do curtente para o interior da pele, no processo subsequente. É uma etapa de mecanismo complexo que ocorre mediante a adição de água, sais neutros e ácidos (sulfúrico, clorídrico ou fórmico) (FEAM, 2018).

3.1.3. Curtimento

No processo de curtimento, a fibra de colágeno é estabilizada pelos agentes curtentes de tal forma que a pele não fique mais suscetível a putrefação, além de conferir ao couro estabilidade dimensional, resistência à tração mecânica e ao calor (IPPC, 2013; CETESB, 2015). Existe uma grande variedade de métodos e materiais de curtimento, e a escolha depende principalmente das propriedades requeridas no couro acabado, do custo dos materiais e dos agentes curtentes disponíveis. Os agentes curtentes podem ser classificados em sintético, mineral e vegetal, sendo o sulfato básico de cromo (mineral) aplicado em aproximadamente 90% de todo o couro produzido (IPPC, 2013).

No Brasil, o curtimento com sulfato básico de cromo também é a forma mais utilizada. Tal procedimento apresenta, frente a outros processos, boa qualidade dos couros obtidos, além de possibilitar um tempo menor de curtimento (FEAM, 2018).

De acordo com CETESB (2015), além do sulfato básico de cromo, outros produtos são utilizados durante o curtimento como fungicidas, agentes basificantes (óxido de magnésio, carbonato ou bicarbonato de sódio), resinas, engraxantes (óleo resistente a eletrólitos) e agentes mascarantes (ácido fórmico, formiato ou diftalato de sódio, ácido oxálico, sulfito de sódio).

Segundo Costa (2009), a velocidade de penetração dos complexos de cromo no colágeno e da reação entre eles é dependente do pH. Por esse motivo, o processo de curtimento é iniciado em uma condição de pH que favorece a penetração do cromo no colágeno (pH 2,5 - 3,0) e finalizado em um pH que favorece a reação entre eles (pH 3,5 - 4,0).

Após o curtimento, os couros devem ser submetidos à operação mecânica de rebaixar, com a finalidade de igualar a espessura (HOINACKI, 1989). Como produto desta etapa o couro *wet-blue* é obtido, este produto pode ser negociado neste estado ou seguir para as etapas seguintes de processamento do couro dentro do próprio do curtume (FEAM, 2018).

3.1.4. Acabamento

O acabamento tem por objetivo conferir ao couro seu aspecto final e desejado como flexibilidade, elasticidade, maciez, cor, impermeabilidade, toque e resistência à tração (PACHECO, 2010). Nesta etapa o couro passa pelas fases de neutralização, recurtimento, tingimento, engraxe, secagem, lixamento e recebe camadas sucessivas de misturas à base de ligantes e pigmentos (FEAM, 2018).

Os processos realizados no acabamento e os produtos utilizados são:

- **Neutralização:** é caracterizada pela eliminação dos ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral, ou formados durante o armazenamento. São utilizados água, agentes complexantes, sais de taninos sintéticos e sais de ácidos fracos, como carboxílicos e derivados do ácido carbônico (CETESB, 2015);
- **Recurtimento, tingimento e engraxe:** consiste no tratamento dos couros com produtos que definam as características do artigo final produzido. Para que estas características sejam plenamente alcançadas são utilizados,

além de água, curtentes minerais (cromo, alumínio e zircônio), taninos (naturais e sintéticos), corantes (aniônicos e catiônicos), óleos (animais, minerais e vegetais) e emulgadores (CUSTÓDIO, 2009);

- **Secagem:** visa remover a água contida nos couros para o meio externo (ambiente), (CUSTÓDIO, 2009);
- **Lixamento:** operação executada em máquina de lixar buscando realizar correções da superfície do couro, eliminar defeitos e melhorar o aspecto do material (HOINACKI, 1989);
- **Pintura e prensagem:** A pintura é realizada com tintas constituídas por misturas à base de resinas acrílicas, solventes aquosos e pigmentos orgânicos ou inorgânicos. Em seguida, o couro segue para a prensagem, que tem por finalidade garantir a adesão do acabamento ao couro e realizar gravações na flor, imprimindo padrões diversos (FEAM, 2018).

Após a prensagem, o couro é classificado de acordo com a sua qualidade e tem sua área medida, antes de ser colocado para a expedição em lotes para o mercado (FEAM, 2018).

3.2. Efluentes da indústria curtidora

De acordo com Ferrari (2004), pode-se considerar um consumo de água de aproximadamente 500L por pele salgada para os curtumes nacionais. Desta forma se considerarmos um curtume de porte médio que realize o curtimento de 3.000 peles por dia, utilizaria diariamente cerca de 1.500 m³. Este volume de água seria suficiente para atender uma população de 8.300 pessoas, considerando uma média diária de 180L de água consumida por cada habitante, sendo assim pode-se afirmar que a água é de extrema importância para o funcionamento de um curtume e os volumes expressivos de água consumida podem ter um impacto significativo nos mananciais da região onde a indústria está instalada (CETESB, 2015).

A indústria curtidora consome grandes volumes de água, gerando, conseqüentemente, volumes significativos de efluentes líquidos, sendo que a maior parte destes efluentes são gerados na etapa da ribeira (FERRARI, 2004). Pode-se considerar que o volume de efluente gerado é similar à quantidade de água utilizada no processo de curtimento (PACHECO, 2010).

Uma informação geral sobre a geração e distribuição de efluentes líquidos, durante as etapas de produção do couro, está apresentada na Tabela 1, onde é possível observar que aproximadamente 75% do efluente é gerado nas etapas de ribeira e curtimento.

Tabela 1 – Origem dos efluentes líquidos gerados durante a produção de couro.

Etapa	Atividades	Efluentes Gerados	
		m ³ /t	% do Total
Ribeira	Pré-remolho	1,20	6,42
	Lavagem	2,00	10,70
	Remolho	1,20	6,42
	Depilação / Caleiro	1,70	9,09
	Lavagem	1,20	6,42
	Descarne, Divisão, Lavagens	2,90	15,51
	Descalcinação e Purga	2,90	15,51
	Subtotal - Ribeira	13,10	70,05
Curtimento	-	1,00	5,35
Acabamento	Lavagem / Recromagem	0,45	2,41
	Neutralização	0,23	1,23
	Recurtimento	0,23	1,23
	Tigimento	0,45	2,41
	Engraxe	0,23	1,23
	Lavagens	0,78	4,17
	Secagem	0,78	4,17
	Acabamento	0,45	2,41
	Subtotal - Acabamento	3,60	19,25
Caldeira / Graxaria	-	1,00	5,35
Total	-	18,70	100,00

Fonte: CETESB (2015).

Os efluentes líquidos provenientes da etapa de ribeira são alcalinos e esbranquiçados (excesso de cal) e possuem sal (cloreto de sódio), gordura, sebo, tecido muscular, pelos e sangue em suspensão, além de sulfato, cloreto, amônia, sódio, fenóis, proteínas, aminas, biocidas e pesticidas (CETESB, 2015 e SCHRANK, 2003).

A ribeira é a responsável pela maior parte dos poluentes dos efluentes líquidos de um curtume (PACHECO, 2010). Nesta etapa ocorre a maior contribuição de sólidos suspensos, demandas bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO), óleos e graxas, sólidos dissolvidos totais e toxicidade. A toxicidade do efluente gerado na ribeira é atribuída, principalmente, à reação de depilação, na qual o sulfeto causa a destruição dos pelos, liberando compostos orgânicos contendo nitrogênio, que são de difícil degradação, além de amônia. O sulfeto possui odor característico de ovo podre, que se encontra dissociado na água, e pode ser transferido para a fase gasosa. Essa transferência é problemática principalmente nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's), por dois motivos: o forte odor e a periculosidade do composto (FEAM, 2018).

Na etapa do curtimento ao cromo os principais produtos presentes nos efluentes gerados são: ácidos (clorídrico, sulfúrico, fórmico e láctico), proteínas, sulfato de cromo e, em quantidades menores, compostos orgânicos aromáticos (fungicidas). Os efluentes apresentam-se com pH ácido, turvos e verde escuros (CETESB, 2015).

O efluente do curtimento tem grande importância no aumento do potencial de toxicidade e de complexidade requerida no tratamento. O rejeito líquido contendo elevado teor de cromo trivalente é o principal resíduo gerado nesta etapa (FEAM, 2018).

De acordo com CETESB (2015), os principais efluentes líquidos das operações de acabamento molhado ou pós-curtimento e de acabamento, normalmente apresentam certo teor de cromo, sais diversos (da neutralização), cores diversas, devido aos corantes utilizados (do tingimento), e temperatura mais elevada. Outras operações desses três grupos de etapas não apresentam efluentes líquidos ou esses são pouco significativos.

A Tabela 2 apresenta alguns valores médios para parâmetros medidos nos efluentes brutos de curtumes, após peneiramento, de uma indústria que executa

curtimento ao cromo, não recicla banhos residuais e tem etapa de oxidação de sulfeto.

Tabela 2 – Caracterização dos efluentes líquidos brutos, principais parâmetros.

Parâmetro	Concentração
pH	8,6
Cromo Total (Cr^{3+})	60 mg/L
Demanda Bioquímica de Oxigênio	4.500 mg/L
Demanda Química de Oxigênio	7.250 mg/L
Sólidos Sedimentáveis	200 mL/L
Sulfeto	50 mg/L

Fonte: CETESB (2015).

Baseando-se nos valores apresentados nas Tabelas 1 e 2 pode-se afirmar que a geração de efluentes líquidos é significativa e com alto impacto ambiental.

A indústria curtidora, geralmente, possui estações de tratamento desses efluentes (ETE's), buscando atender aos padrões de lançamento especificados na legislação ambiental e reduzir seu impacto ambiental (PACHECO, 2010).

Na Figura 4 pode-se observar um fluxograma de um processo convencional de tratamento de efluentes recomendados para curtumes integrados que utilizam o cromo como agente curtente.

Figura 4 – Fluxograma de tratamento convencional em curtumes com curtimento ao cromo.

Fonte: CETESB (2015) e FEAM (2018).

Segundo CETESB (2015) e FERRARI (2004), o tratamento dos efluentes líquidos, usualmente empregado, consiste das seguintes etapas:

- a) Segregação dos efluentes – os efluentes industriais são recolhidos no interior do curtume por canaletas, as quais se destinam a segregar os diferentes efluentes gerados (ribeira, curtimento e acabamento). Alguns curtumes fazem o reuso destes efluentes, principalmente os oriundos da depilação e do curtimento, além de realizarem um tratamento específico nos efluentes gerados no curtimento ao cromo, visando a precipitação do cromo antes de encaminhá-lo para equalização;
- b) Tratamento preliminar – realizado por gradeamento e peneiramento, visa a remoção dos resíduos sólidos grosseiros e de materiais pesados diversos. Algumas empresas costumam promover a redução do alto teor de gorduras do efluente por meio da instalação de caixas de gordura;
- c) Oxidação de sulfetos – o sulfeto residual é oxidado sob forte aeração por tempo geralmente superior a oito horas, prevenindo a formação e liberação do gás sulfídrico (H_2S) que além de ser tóxico e corrosivo possui forte odor característico;
- d) Equalização – devido às operações distintas no processo de curtimento, os efluentes possuem pH e carga poluidora muito heterogênea, além de vazão inconstante. A equalização tem por objetivo padronizar a vazão e uniformizar o efluente;
- e) Tratamento primário físico-químico – uma vez assegurada a equalização, será realizada a coagulação seguida da floculação e posteriormente a decantação primária;
- f) Tratamento secundário biológico – após a decantação o efluente é enviado para tratamento com lodo ativado para assegurar a redução da carga poluidora até os níveis desejados para despejo em corpos hídricos.

Os dados compilados de estações de tratamento de efluentes operadas por curtumes que realizam todas as etapas de produção do couro são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados do tratamento de efluentes e da combinação de processos para remoção de alguns poluentes de curtumes.

Processo		DQO		DBO		SST		CrT	S ²⁻
		%	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	mg/L	mg/L
Tratamento Preliminar	Remoção de gordura (Flotação ar dissolvido)	20-40							
	Oxidação de sulfeto (depilação e lavagens)	10							10
	Precipitação do cromo							1-10	
Tratamento Primário	Homogeneização + Sedimentação	25-35		25-35		50-70		20-30	
	Homogeneização + Tratamento químico + Sedimentação	50-65		50-65		80-90		2-5	2-10
	Homogeneização + Tratamento químico + Flotação	55-75		55-75		80-95		2-5	2-5
Tratamento Biológico	Primário ou físico-químico + Aeração prolongada	85-95	200-400	90-97	20-60	90-98	20-50	< 1	< 1

Fonte: Adaptado de CETESB (2015) e IPPC (2003).

3.2.1. Legislação ambiental aplicada ao lançamento de efluentes

A legislação ambiental que estabelece os limites máximos aceitáveis para descarte de efluentes líquidos em corpos receptores, no estado de São Paulo, são definidos pelo Artigo 16 da Resolução Conama 430/2011 e pelo Artigo 18 do Decreto Estadual 8468/1976, sendo aplicado sempre o mais restritivo. Estes limites são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Padrões ambientais para lançamento de efluentes líquidos.

Parâmetro	Decreto Estadual 8468/76 Artigo 18	Resolução Conama 430/2011 Artigo 16
pH	Entre 5,0 e 9,0	Entre 5,0 e 9,0
Temperatura	<40 °C	<40 °C
Óleos e graxas (mineral) Óleos e graxas (animal e vegetal)	-	20 mg/L 50 mg/L
Materiais flutuantes	-	Ausentes
Materiais sedimentáveis	<1,0 mL/L	-
Substâncias solúveis em hexano	100 mg/L	-
DBO (5 dias, 20 °C)	60 mg/L ou 80% remoção	60 % de remoção
Arsênio	0,2 mg/L	0,5 mg/L
Bário	5,0 mg/L	5,0 mg/L
Boro	5,0 mg/L	5,0 mg/L
Cadmio	0,2 mg/L	0,2 mg/L
Chumbo	0,5 mg/L	0,5 mg/L
Cianeto	0,2 mg/L	1,0 mg/L
Cianeto livre	-	0,2 mg/L
Cobre	1,0 mg/L	-
Cobre dissolvido	-	1,0 mg/L
Cromo hexavalente (Cr ⁶⁺)	0,1 mg/L	0,1 mg/L
Cromo trivalente	-	1,0 mg/L
Cromo total	5,0 mg/L	-
Estanho	4,0 mg/L	4,0 mg/L
Fenol	0,5 mg/L	-
Ferro solúvel (Fe ⁺²)	15,0 mg/L	15,0 mg/L
Fluoretos	10,0 mg/L	10,0 mg/L
Manganês solúvel (Mn ²⁺)	1,0 mg/L	-
Mercúrio	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Níquel	2,0 mg/L	2,0 mg/L
Nitrogênio amoniacal	-	20,0 mg/L
Prata	0,02 mg/L	0,1 mg/L
Selênio	0,02 mg/L	-
Sulfeto	-	1,0 mg/L
Zinco	5,0 mg/L	5,0 mg/L

Fonte: BRASIL (2011) e SÃO PAULO (1976).

3.3. Processos de oxidação avançada

Historicamente, diferentes métodos têm sido utilizados para o tratamento de águas residuais industriais e domésticas. Na maioria dos casos, a água residual pode ser efetivamente tratada por métodos convencionais, tais como: coagulação e floculação, tratamento biológico, adsorção em carvão ativado ou outros materiais, oxidação térmica, cloração, ozonização, osmose reversa etc. No entanto, em alguns casos, os procedimentos convencionais não são adequados para o atendimento da legislação ambiental ou pelo uso subsequente do efluente. Nestes casos, Processos de Oxidação Avançada (POA's) são métodos eficientes para o tratamento do efluente, permitindo a eliminação total ou parcial de compostos resistentes aos tratamentos convencionais, redução de toxicidade ou destruição de microrganismos patogênicos (LITTER e QUICI, 2017). Muitas vezes ocorre a instalação de processos combinados, de acordo com o tipo e risco do efluente gerado.

Os POA's degradam os contaminantes via geração de fortes oxidantes, como os radicais hidroxila, que promovem destruição e mineralização do poluente alvo (JOVIC et al., 2013). O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) apresenta potencial de oxidação superior a outros oxidante usados frequentemente como cloro gasoso e ozônio, alcançando eficiência elevada na mineralização de compostos orgânicos presentes em efluentes, convertendo-os em ácidos minerais e dióxido de carbono (CO_2) (MARCELINO et al., 2013).

Os radicais hidroxila podem ser gerados a partir de agentes oxidantes como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, bem como da radiação ultravioleta, ou de combinações como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ozônio/peróxido de hidrogênio), O_3/UV (ozônio/radiação UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (peróxido de hidrogênio/radiação UV) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (ozônio/peróxido de hidrogênio/radiação UV) (AMORIM et al. 2009).

Além da utilização de agentes oxidantes, destacam-se o processo Fenton, o foto-Fenton, aproximação fotocatalítica e a radiação ionizante que se apresenta como um método eficaz na geração de radicais e, conseqüentemente, de oxidação e modificação das moléculas de compostos orgânicos (RAUF e ASHRAF, 2008; MADEIRA, 2011).

A Figura 5 apresenta os meios atualmente conhecidos para geração dos radicais hidroxila.

Figura 5 – Forma de obtenção dos radicais hidroxila a partir de processos de oxidação avançada.

Fonte: MARCELINO et al. (2013).

Schrank (2003), estudou o tratamento de efluentes provenientes da indústria curtidora com a aplicação de técnicas variadas de Processos de Oxidação Avançada (POA's), com radiação ultravioleta (UV), dióxido de titânio combinado com radiação ultravioleta (TiO_2/UV), ozônio (O_3) e ozônio combinado com radiação ultravioleta (O_3/UV). As eficiências dos processos foram avaliadas a partir do monitoramento da redução da matéria orgânica por meio das análises de

demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e do carbono orgânico total (COT), além da avaliação da degradação de compostos orgânicos específicos utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS) e cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de Massa (LC-MS). Toxicidade foi avaliada por meio do ensaio ecotoxicológico com microcrustáceo *Daphnia magna*. Os resultados demonstraram estabilidade no teor de carbono orgânico total, enquanto as demandas bioquímica e química de oxigênio apresentaram pequenas variações. Foi observada degradação dos compostos aromáticos analisados, já os compostos alifáticos foram encontrados como resultado da degradação. O ensaio ecotoxicológico com *Daphnia magna* demonstrou uma redução da toxicidade dos efluentes estudados.

Os POA's têm sido amplamente utilizados no tratamento de água e efluentes para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, bem como para melhorar a biodegradabilidade das águas residuais industriais. Infelizmente, a oxidação parcial de contaminantes orgânicos pode resultar na formação de intermediários mais tóxicos do que compostos presentes na matriz inicial. Para evitar essa desvantagem, espera-se que os POA's sejam cuidadosamente operados e monitorados, e testes de toxicidade são recomendados para avaliar se ocorre detoxificação dos efluentes (RIZZO, 2011).

Saxena et al. (2017) avaliaram vários processos de oxidação avançada (POA's) aplicados no tratamento de efluentes de curtumes e a eficiência dos processos na redução de poluentes. Os resultados destes tratamentos estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Alguns POA's aplicados no tratamento de efluentes de curtume.

Referências	POA's	Tipo de Efluente	DQO (mg/L)	Parâmetros operacionais e redução de poluentes
Modenes et al. (2012)	Foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Efluente de curtume equalizado	11.878	Remoção: DQO (90%) - SST (50%) Fe ²⁺ (0,4 g/L) e H ₂ O ₂ (15g/L) Tempo de Irradiação: 540 min
Houshyar et al. (2012)	Ozônio	Efluente de curtume pré-alcalinizado	2.177	Remoção: DQO (30 - 70%) Tempo: 120 min Taxa de fluxo de Ozônio: 1 - 8 g/h
Di Iaconi et al. (2010)	Ozônio	Efluente de curtume tratado biologicamente	2.900	Remoção: DQO (97%) - SST (96%) – NTK (91%) Surfactantes (98%) - Cor (96%)
Sundarapandiyan et al. (2010)	Tratamento Eletroquímico	Efluente sintético de curtume	10.715	Remoção: DQO (89%) pH: 3 – 9 Corrente: 0,006 – 0,0024 A cm ⁻² Tempo: 120 min
Preethi et al. (2009)	Ozônio	Efluente bruto de curtume	5.000	Remoção: DQO (60%) Taxa de fluxo de O ₃ : 2 x 10 ⁻³ m ³ /min Tempo: 20 - 120 min pH: 4
Ezpinoza-Quinones et al. (2009)	Tratamento Eletroquímico	Efluente de curtume equalizado	17.618	Remoção: DQO (51-56%) - SST (30-70%) Fluxo corrente elétrica: 0-10A at 0-30V Tempo: 30 - 45 min
Costa et al. (2008)	Tratamento Eletroquímico	Efluente de curtume equalizado	1.005 (TOC)	Máxima remoção de Fenol: 83,9% Máxima remoção de TOC: 40,5% Tempo: 5 horas
Kurt et al. (2007)	Tratamento Eletroquímico	Efluente bruto de curtume	2.810	Remoção: DQO (70%) Corrente elétrica: 15,0 W Tempo: 10 min pH: 3
Pokrywiecki Sauer et al. (2006)	UV/H ₂ O ₂	Efluente de curtume após coagulação	200 – 800	Remoção: DQO (60%) H ₂ O ₂ (15 L/h) Tempo: 4 horas
Schrank et al. (2005)	Fenton	Efluente de curtume após coagulação	130	Remoção: DQO (80%) H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (500/100 w/w) Tempo: 2 horas
Schrank et al. (2004)	Fotocatálise (UV/TiO ₂)	Efluente de curtume após coagulação e floculação	2.365	Remoção: DQO (6% em pH 3) Remoção: TOC (11% em pH 3) Remoção: DBO (15% em pH 7)
Dogruel et al. (2004)	Ozônio	Efluente de curtume tratado biologicamente	835	Remoção: DQO (30%) Taxa de fluxo de Ozônio: 42,8 mg/min Tempo: 5 min
Dantas et al. (2003)	Fenton	Efluente bruto de curtume	1.803	Remoção: DQO (70%) Tempo: 20 min pH: 2,5 Temperatura: 25 °C

Fonte: Adaptado de SAXENA et al. (2017).

3.4. Radiações ionizantes

A radiação ionizante é a energia necessária para remover elétrons de um átomo, onde ocorre a ionização e a modificação de moléculas. As radiações ionizantes existem na Terra desde a sua origem, sendo, portanto, um fenômeno natural. No final do século XIX, o uso das radiações ionizantes começou a ser mais evidente em benefício do homem (NOUAILHETAS, 2008).

Atualmente as radiações ionizantes são empregadas para modificação de materiais e, principalmente, para o controle microbiológico, conforme os exemplos selecionados: a radioesterilização de produtos médicos, a modificação de polímeros para agregar características como a reticulação que eleva a resistência de polímeros; a irradiação de efluentes líquidos; a cura de tintas e vernizes, a desinfecção/radioesterilização de tecidos e ossos com o objetivo de diminuir a carga microbiana e assim, reduzir a rejeição após o transplante, entre outros (SILVA, 2014; ROMANELLI, 2004; BORRELY, 2001; ANTEBI et al., 2016).

Segundo a IAEA (2008), o uso da radiação ionizante, aplicando radiação gama ou feixe de elétrons na resolução de problemas ambientais apresenta vários recursos que tornam esse processo atraente. Algumas dessas vantagens na aplicação do processamento de feixes de elétrons são:

- i) Ambas as espécies reativas oxidantes e redutoras são formadas relativamente na mesma proporção em meio aquoso;
- ii) O processo pode ser usado simultaneamente para o controle de riscos biológicos e químicos;
- iii) É um processo físico e não requer produtos químicos adicionais;
- iv) O processo é rápido, permitindo flexibilidade máxima no projeto da planta;
- v) Os aceleradores exigem apenas eletricidade para operar;
- vi) Os sistemas são totalmente automatizados para facilitar a operação.

O tratamento de efluentes resolve o duplo desafio de proteger a saúde pública e o meio ambiente em países emergentes e desenvolvidos. Também é um dos principais aspectos para proteger os recursos hídricos globalmente. Quantidades crescentes de contaminantes químicos, como orgânicos, produtos farmacêuticos, petroquímicos, pesticidas e corantes resultantes de atividades industriais ou municipais estão sendo relatadas em corpos d'água. Acima de um certo limiar, esses produtos químicos têm o potencial de impactar negativamente o ecossistema. Muitos dos produtos químicos não são efetivamente tratados pelos processos padrões de tratamento biológico comumente usados para o tratamento de águas residuais e pode exigir metodologias de tratamento mais recentes. Estudos em vários países demonstraram que a degradação iniciada por radiação de orgânicos ajuda a transformar vários poluentes em substâncias menos nocivas ou torná-los passíveis de gerenciamento usando os processos existentes de tratamento de águas residuais. A confiabilidade e a eficácia da tecnologia de radiação foram demonstradas através da aplicação em grande escala do tratamento com feixe de elétrons, em combinação com o tratamento biológico existente, para se decompor compostos aromáticos sulfonados em águas residuais e para tratar as águas residuais do tingimento da indústria têxtil. (IAEA, 2018).

A radiação ionizante, em todas as suas formas, interage com a matéria transferindo energia para os átomos e moléculas do meio. Inicialmente ocorre a ionização e excitação dos átomos, resultante da troca de energia entre a matéria e a radiação, em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-13} s a 10^{-12} s. Em um segundo momento da fase de interação, ocorre a ruptura das ligações das moléculas e formação de radicais livres, sendo que esta interação química ocorre em um intervalo de tempo estimado em 10^{-9} s (GETOFF e SOLAR, 1988; SWINWOOD et al., 1994).

No tratamento de efluentes, os radicais ao interagirem com as moléculas produzem oxidação, redução, dissociação e degradação. Os radicais livres podem se combinar e originar algumas moléculas ativas. Estas moléculas são extremamente importantes no tratamento dos efluentes, como é o caso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e do ozônio (O_3), que ainda são fundamentais no aspecto da desinfecção (LAS CASAS, 2004). A ionização, além de possibilitar a degradação desses compostos poluentes, também é capaz de eliminar

microrganismos, como bactérias, vírus, e alguns protozoários e parasitas (CAMPOS, 2003).

Vários fatores podem influenciar a degradação completa de poluentes presentes em um efluente tratado pela radiação ionizante, como a taxa e a dose de irradiação aplicadas, a presença de sais inorgânicos, a estrutura da molécula, o pH, a temperatura e a concentração de oxigênio (LAS CASAS, 2004).

Define-se a dose de radiação ou dose absorvida como sendo a quantidade de energia absorvida pela matéria (Energia/Massa). Essa grandeza abrange todos os tipos de radiação ionizante e é válida para qualquer tipo de material absorvedor. A unidade de dose absorvida utilizada é o Joule por quilograma (J/kg) ou Gray (Gy), que substituiu o rad após 1979 e corresponde às seguintes relações (WOODS e PIKAEV, 1994; GETOFF e SOLAR, 1988):

$$1\text{rad} = 100 \text{ ergs/s}$$

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$$

O rendimento dos íons gerados pela radiação é expresso como sendo a razão da quantidade de compostos gerados pela dose absorvida. Em se tratando de química da radiação este rendimento é denominado G e sua unidade é mol.J⁻¹, significando o número de moléculas, íons ou radicais gerados (ou degradados) em uma solução pela absorção de 100 eV de energia incidente (DUARTE, 1999).

Como uma sequência da interação entre a radiação ionizante e a água são formadas moléculas excitadas e ionizadas. Consequentemente, isso leva à produção de várias espécies primárias reativas (OH[•], H[•] e e⁻_{aq}) e produtos moleculares (H₂, H₂O₂). Para ocorrer a degradação de um composto orgânico é necessária uma dose que possibilite a reação entre o composto e os radicais formados, na seguinte proporção (GETOFF e SOLAR, 1988; GETOFF, 1996):

As espécies mais reativas, entre os produtos formados, são o radical hidroxila oxidante (OH[•]), o elétron aquoso redutor (e⁻_{aq}) e o átomo de hidrogênio (H[•]), entre os produtos formados. Desta forma, os processos químicos básicos podem ocorrer pela reação com estas três espécies (NASCIMENTO, 2013).

O efluente industrial difere das águas superficiais poluídas e das águas subterrâneas pela variedade de poluentes contidos e sua maior concentração. Essas águas residuais podem conter substâncias que são tóxicas e de difícil destruição: corantes, cianetos, compostos de bismuto e mercúrio, alguns detergentes, fenol etc. Como regra geral, são necessárias várias dezenas de kilograys ou mais para a purificação destas. Portanto, os pesquisadores desenvolveram métodos que combinam o tratamento com radiação com procedimentos convencionais químicos, biológicos, térmicos ou de flotação (PIKAEV, 1997). A exemplo dos efluentes da produção de couro (curtume).

Os resíduos de medicamentos em efluentes e em reservatórios vem sendo detectados em diferentes países. Na Hungria, Estados Unidos da América e no Brasil diversos estudos também avaliaram a eficiência da irradiação na degradação de medicamentos, sendo que a Hungria após irradiar as amostras, também aplica um processo de radiólise de pulso para identificar as espécies que são formadas a partir da irradiação e assim propor os mecanismos de degradação para cada medicamento contido em solução aquosa, incluindo os antibióticos (TEGZE et al., 2018; CSAY et al., 2012).

Em estudos realizados no Brasil pequenos volumes de soluções aquosas foram irradiados no acelerador de elétrons, e os resultados verificaram a eficiência da irradiação em efluentes reais. Nos estudos dedicados à decomposição de fármacos com radiação ionizante, foram realizadas irradiações em misturas de fármacos (SILVA et al., 2016; TOMINAGA et al., 2018).

3.5. Acelerador de elétrons no tratamento de efluentes

Em processos de oxidação avançada utilizando radiação ionizante empregam-se, basicamente, dois tipos de irradiadores: aqueles que utilizam radioisótopos artificiais emissores gama como Cobalto-60 e os aceleradores industriais de elétrons. Os aceleradores são geralmente preferidos como fonte de radiação para aplicações ambientais em função da alta taxa de processamento (BORRELY et al., 2018).

Os aceleradores industriais de elétrons são equipamentos que operam de modo muito parecido ao de um tubo de televisão: nos dois casos, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial elétrico, porém, enquanto na televisão

é de aproximadamente 15 mil elétron volts, nos aceleradores é de milhões de elétron volts. No televisor, os elétrons atingem uma tela multicolorida que possibilita a geração da imagem e, nos aceleradores industriais, que apresentam uma diferença de potencial muito superior (100 vezes), existe uma passagem (janela de titânio) possibilitando que os elétrons sejam direcionados para a amostra que receberá a irradiação (SAMPA, 2004). O princípio de um acelerador é o campo elétrico que atua nos elétrons como se fosse as partículas carregadas, dando a eles energia igual a diferença de voltagem através do tubo de aceleração (BORRELY, 2001).

O uso da radiação ionizante, gerada a partir de um acelerador de feixe de elétrons, vem sendo desenvolvida como um tratamento avançado que pode ser aplicado ao tratamento de águas e efluentes (TOMINAGA, 2016). Vale ressaltar que os aceleradores de elétrons industriais são projetados e fabricados para usos específicos, sendo classificados pela faixa de energia, que definem suas características construtivas (TSAI, 2006).

Na Figura 6 foram apresentadas as principais estruturas de um acelerador industrial de elétrons: o terminal de alta tensão, o tubo acelerador, o canhão de elétrons, o módulo de retificação, a câmara de varredura, e o sistema de blindagem da radiação.

Figura 6 – Esquema de um acelerador de feixe de elétrons Dynamitron (estruturas principais).

Fonte: NASCIMENTO (2013).

Uma planta em escala industrial com um acelerador de elétrons de 1 MeV, foi construída no Complexo Industrial de Tingimento de Daegu (Coréia do Sul) para tratamento de 10.000 m³ por dia de efluentes. Esta planta está em operação desde 2005 e é combinada com sistema de tratamento biológico, apresentando uma eficiência de remoção da matéria orgânica (DBO e DQO) entre 30 e 40% (HAN et al., 2012).

Na Tabela 6 foram apresentados exemplos de estudos no tratamento de efluentes, empregando acelerador de elétrons:

Tabela 6 – Estudos no tratamento de efluentes empregando acelerador de elétrons.

Autor	Ano	Tipo de efluente	Doses aplicadas (kGy)
Duarte	1999	Efluentes industriais	2 - 200
Borrely	2001	Efluente industriais e domésticos	5 - 50
Las Casas	2004	Efluentes industriais	5 - 300
Nascimento	2013	Efluentes da produção de tintas industriais, automotivas e de repintura	10 - 100
Morais	2015	Efluente têxtil	0,5 - 20

Fonte: Autor da dissertação.

3.6. Toxicidade em efluentes – Ensaio ecotoxicológicos

A toxicidade pode ser definida como a capacidade de determinada substância, produto ou conjunto de substâncias, provocar efeitos danosos aos organismos com os quais entra em contato. Estes efeitos podem ser desde alterações comportamentais, alteração de crescimento ou reprodução até a morte dos organismos (ARENZON et al., 2011).

Os ensaios de toxicidade são empregados para a avaliação da qualidade da água, complementando a avaliação por determinações físico-químicas, já que estas por si só, não são suficientes para avaliar os efeitos potenciais sobre a biota aquática. Por exemplo, os efeitos de interações químicas e a influência de matrizes complexas na toxicidade não podem ser determinados somente a partir de determinações químicas. Além disso, as diferentes espécies de organismos aquáticos não são igualmente suscetíveis às substâncias tóxicas, nem são organismos igualmente suscetíveis ao longo do ciclo de vida. Mesmo a exposição prévia a substâncias tóxicas pode alterar a suscetibilidade. Ainda há que se considerar que mesmo organismos da mesma espécie podem responder diferentemente ao mesmo nível de um agente tóxico de tempos em tempos, mesmo quando todas as outras variáveis são mantidas constantes. (APHA, 2017).

Segundo APHA (2017), os ensaios de toxicidade são utilizados para uma variedade de propósitos, que incluem verificar:

- Adequação das condições ambientais para a vida aquática;
- Fatores ambientais favoráveis e desfavoráveis, como oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura, salinidade e turbidez;
- Efeito do fator ambiental na toxicidade de resíduos;
- Sensibilidade relativa dos organismos aquáticos a um efluente ou a um agente tóxico;
- Quantidade e tipo de tratamento de resíduos necessários para atender aos requisitos de controle da poluição da água;
- Eficácia dos métodos de tratamento de resíduos;
- Taxas permitidas de descarte de efluentes (carga tóxica do efluente);

- Cumprimento das normas de qualidade da água, requisitos de efluentes e licenças de descarte.

No Brasil, os ensaios de toxicidade são exigidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). As Resoluções n° 357 de 2005 e n° 430 de 2011, estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes e definem que: “O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente” (BRASIL, 2005, 2011).

Os ensaios de toxicidade podem ser classificados em efeitos agudos e crônicos, diferenças na duração e nas respostas finais dos organismos expostos. Os ensaios de toxicidade aguda são utilizados para medir os efeitos de agentes tóxicos sobre espécies aquáticas durante um curto período de tempo em relação ao período de vida do organismo-teste. Eles têm como objetivo estimar a dose ou concentração de um agente tóxico que seria capaz de produzir uma resposta específica mensurável em um organismo-teste ou população, em um período de tempo relativamente curto, geralmente de 24 a 96 h (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

Os efeitos tóxicos determinados em ensaios de toxicidade aguda geralmente são expressos pela CL50 (concentração letal mediana a 50% da população exposta), quando o efeito avaliado for a mortalidade, ou pela CE50 (concentração efetiva mediana por CE50 a 50% da população exposta), quando o efeito observado for a imobilidade dos organismos expostos (BORRELY, 2001 *apud* CETESB, 1997).

Para a realização de ensaios de toxicidade deve-se empregar espécies mantidas em laboratório, organismos sensíveis à ampla diversidade de contaminantes, conhecidas como organismos-teste.

Na Tabela 7 são apresentadas as espécies de organismos-teste normalmente empregadas nos ensaios ecotoxicológicos em efluentes realizados no Brasil.

Tabela 7 – Espécies de organismos-teste para ensaios ecotoxicológicos utilizados no Brasil.

Tipo de ensaios	Organismos-teste	Tipo de organismo	Nível trófico
Agudo	<i>Daphnia similis</i>	Microcrustáceo	Consumidor Primário
Agudo	<i>Daphnia magna</i>	Microcrustáceo	Consumidor Primário
Agudo e Crônico	<i>Pimephales promelas</i>	Peixes	Consumidor Secundário
Agudo e Crônico	<i>Danio rerio</i>	Peixes	Consumidor Secundário
Agudo e Crônico	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Algas	Produtor
Agudo e Crônico	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Algas	Produtor
Crônico	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Microcrustáceo	Consumidor Primário
Agudo	<i>Vibrio fischeri</i>	Bactéria	Decompositor

Fonte: ARENZON et al. (2011).

3.6.1. *Daphnia similis*

Os Crustáceos de água doce *Daphnia similis* têm sido usados por muitos anos para avaliar os efeitos agudos e crônicos de substâncias químicas únicas e misturas ambientais complexas, como efluentes. Os dafinídeos são valiosos como organismo-teste devido à sua sensibilidade a substâncias tóxicas, facilidade de identificação e manuseio, sendo encontrados em vários locais e frequentemente

empregados em testes de toxicidade. A *Daphnia similis* se reproduz por partenogênese, o que permite o estabelecimento de clones com pouca variabilidade genética e com resultados de testes reprodutíveis (APHA, 2017).

A *Daphnia similis* é amplamente utilizada em ensaios de toxicidade aguda, sendo estes ensaios reconhecidos em publicações científicas e relatórios ambientais de qualidade de água exigidos em monitoramentos por órgãos ambientais fiscalizadores (BOIANI, 2016).

3.7. Parâmetros utilizados na avaliação de efluentes de curtume

Os efluentes industriais apresentam características específicas originárias das atividades e processos que foram gerados. Para caracterizar um efluente devem ser empregados diversos ensaios para identificar e quantificar os seus constituintes.

3.7.1. Cromo Hexavalente (Cr^{6+})

De acordo como Mota (2001) o cromo é classificado como um metal pesado sendo muito empregado nas indústrias de curtimento de couro. Pode-se dividir os elementos que recebem a classificação de metais pesados em três categorias: tóxicos, benéficos e essenciais.

O cromo é considerado não essencial para as plantas, mas um elemento traço essencial para os animais. Na sua forma hexavalente, o cromo tem se mostrado como um elemento com potencial cancerígeno, por inalação, e corrosivo para o tecido (APHA, 2017).

3.7.2. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Segundo Piveli e Kato (2005), a DBO é o parâmetro fundamental para o controle de poluição das águas por carga orgânica. A demanda bioquímica de oxigênio representa a parte biodegradável dos compostos presentes em uma amostra. Em tratamento de efluentes, a DBO é significativa no controle da eficiência das estações de tratamento, tanto no tratamento físico-químico quanto nas estações de tratamento biológicos aeróbios e anaeróbios.

3.7.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar totalmente as matérias orgânica e inorgânica de uma amostra, suscetível de oxidação nas condições do ensaio. A DQO é comumente utilizada como medida de poluentes em efluentes e águas naturais. A concentração da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é relacionada com a DQO. Em muitos casos é possível correlacionar estes valores para uma dada amostra (APHA, 2017).

3.7.4. Óleos e Graxas (OG)

Os óleos e graxas são caracterizados, pela baixa solubilidade em água e consequente separação da fase aquosa. Fazem parte dos despejos industriais e podem formar películas nas superfícies dos corpos receptores dos efluentes, dificultando a oxigenação dessas águas, além das camadas de óleo poderem se acumular nas margens dos cursos d'água. Certos constituintes medidos pela análise de óleos e graxas podem influenciar os sistemas de tratamento de águas residuais. Se estiverem presentes em quantidades excessivas, podem interferir nos processos biológicos e levar à diminuição da eficiência do tratamento (APHA, 2017).

3.7.5. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH representa a atividade do íon hidrogênio em águas e em efluentes. Por influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de águas e efluentes, o pH é um parâmetro imprescindível no controle dos processos físico-químicos de estações de tratamento de efluentes industriais, além de constituir em padrão de emissão de esgotos e de efluentes líquidos industriais (PIVELI e KATO, 2005).

3.7.6. Sólidos Suspensos Totais (SST)

Sólidos, em análises de águas e efluentes, correspondem a todo material que permanece como resíduo, após evaporação, secagem ou calcinação de uma amostra a uma dada temperatura, por intervalo de tempo fixado. De forma geral, as etapas de secagem, calcinação e filtração são as que definem as diferentes frações dos sólidos presentes em uma amostra. Sendo sólidos suspensos totais como a fração que fica retida em um filtro, que possibilita a retenção de partículas de diâmetro maior ou igual a 1,2 μm (PIVELI e KATO, 2005).

3.7.7. Sulfeto

O sulfeto pode ser encontrado naturalmente em águas subterrâneas e em sedimentos, sendo produzido pela decomposição da matéria orgânica e a redução microbiana de sulfato. Às vezes, o sulfeto é encontrado em águas residuais industriais ou municipal (APHA, 2017). O sulfeto é um dos poluentes mais característicos da indústria curtidora devido a sua aplicação no processo de depilação das peles, sendo perigoso pelo potencial de formação de gás sulfídrico (H_2S), de alta toxidez.

4 METODOLOGIA

Este estudo foi realizado a partir do tratamento de efluentes gerados em curtume, produtor de couro *wet-blue*, empregando radiação ionizante, e posterior avaliação por meio de testes de toxicidade, ensaios químicos e físico-químicos, entre 2017 e 2019. Foram empregados efluentes reais; o irradiador foi um acelerador de elétrons do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares do IPEN/CNEN/SP. Os ensaios ecotoxicológicos também foram realizados no IPEN, Laboratório de Ensaio Biológicos e Ambientais no Centro de Tecnologia das Radiações. O Laboratório de Ensaio Químicos, Físicos e Biomecânicos, instalado na Escola SENAI “Márcio Bagueira Leal”, em Franca/SP, realizou os ensaios químicos e físico-químicos.

4.1. Geração dos efluentes

O efluente, objeto deste estudo, foi gerado em um curtume sediado na cidade de Franca, conhecida como capital nacional do calçado masculino e 400 km distante da cidade de São Paulo. O curtume está localizado na zona rural da cidade e tem capacidade instalada para processar 4.000 couros por dia, desde a pele verde ou salgada até o couro *wet-blue*, gerando um volume aproximado de 1.500 m³ de efluente diariamente.

O processo de tratamento e descarte dos efluentes gerados pelo curtume abrange as seguintes etapas:

- a) Segregação do efluente do banho de cromo;
- b) Gradeamento;
- c) Sistema de separação de óleos e graxas;
- d) Sistema de reciclo do cromo;
- e) Equalização dos efluentes – Afluente do tratamento;
- f) Acerto de pH com cal (CaO) e adição de cloreto férrico (FeCl₃);
- g) Coagulação e floculação com policloreto de alumínio [Al_n(OH)_mCl_(3nm)];

- h) Decantação;
- i) Oxidação de sulfeto em lagoas de aeração;
- j) Lançamento em corpo receptor (córrego) – Efluente do tratamento.

No período do estudo, que compreendeu os anos de 2017, 2018 e 2019, o curtume passou por modificações no processo de tratamento de seus efluentes, implantando um sistema de reciclo do efluente gerado na etapa de curtimento, além da ampliação das lagoas de oxidação do sulfeto.

4.2. Amostragem

As amostragens foram planejadas e realizadas de acordo com a norma técnica ABNT NBR 9897:1987 (Planejamento de amostragem de corpos líquidos e receptores). Foram realizadas 4 (quatro) campanhas de amostragem nas seguintes datas: 05/07/2017, 21/11/2017, 16/07/2018 e 01/04/2019. Os efluentes foram coletados na etapa da equalização (Afluente do tratamento) e no final do processo de tratamento (Efluente do tratamento convencional). As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno e encaminhadas, no dia seguinte à coleta, para irradiação no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

4.3. Processamento por radiação com feixe de elétrons

Após a chegada ao IPEN as amostras foram homogeneizadas, distribuídas em bandejas de vidro de borossilicato, assegurando uma espessura de 4mm da amostra dentro de cada bandeja. As bandejas, contendo as amostras, foram cobertas por filme plástico para fins de proteção física e irradiadas no Acelerador Industrial de Elétrons, tipo Dynamitron® (Figura 7), instalado no Centro de Tecnologia das Radiações/IPEN.

No afluente bruto coletado em 21/11/2017, foi realizado o acerto do pH da amostra de 12,37 para 7,32, antes do início dos trabalhos.

Figura 7 – Acelerador Industrial de Elétrons - Centro de Tecnologia das Radiações/IPEN.

Fonte: Autor da dissertação.

As doses nominais de irradiação foram selecionadas a partir da energia fixada em 1,4 MeV, com a variação da corrente elétrica, conforme as doses empregadas. As doses aplicadas em cada uma das amostras foram apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Doses de radiação aplicadas durante o período do estudo.

Data da Irradiação	Amostra	Dose Aplicada (kGy)
06/07/2017	Afluente	10
06/07/2017	Afluente (pH ajustado=7,40)	20
06/07/2017	Afluente	20
22/11/2017	Afluente (Aerado 5 minutos)	20
22/11/2017	Afluente	20
22/11/2017	Afluente	30
22/11/2017	Afluente	40
22/11/2017	Afluente	50
17/07/2018	Afluente	20
17/07/2018	Afluente	30
17/07/2018	Afluente	60
02/04/2019	Afluente	10
02/04/2019	Afluente	20
02/04/2019	Afluente	40
02/04/2019	Efluente	2,5
02/04/2019	Efluente	5
02/04/2019	Efluente	10

4.4. Preservação das amostras

As amostras, antes e após a irradiação, foram preservadas, para cada parâmetro a ser analisado, conforme recomendação do Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater (SMEWW), 23^a edição (APHA, 2017). A preservação para o ensaio de toxicidade foi realizada conforme norma técnica ABNT NBR 15469:2015.

Para realização dos ensaios de cromo hexavalente (Cr^{6+}), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos suspensos totais (SST), as amostras (Figura 8) foram preservadas em temperatura $\leq 6^\circ\text{C}$ (APHA, 2017).

Figura 8 – Amostras acondicionadas para realização dos ensaios de Cr^{6+} , DBO e SST.

Fonte: Autor da dissertação.

De acordo com APHA (2017) para realização dos ensaios de demanda química de oxigênio (DQO) e óleos e graxas (OG), as amostras devem ser preservadas (Figura 9) com ácido sulfúrico 1:1 (H_2SO_4) até $\text{pH} < 2$, e mantidas em temperatura $\leq 6^\circ\text{C}$.

Figura 9 – Amostras acondicionadas para realização dos ensaios de DQO e OG.

Fonte: Autor da dissertação.

Para a análise de sulfeto foi adicionado às amostras (Figura 10) acetato de zinco 2N ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$), elevado o pH, com hidróxido de sódio (NaOH), para valores acima 9 e refrigeradas em temperatura $\leq 6^\circ\text{C}$. (APHA, 2017).

Figura 10 – Amostras acondicionadas para realização do ensaio de sulfeto.

Fonte: Autor da dissertação.

4.5. Ensaio químicos e físico-químicos

Os ensaios químicos e físico-químicos foram realizados no Laboratório de Ensaio Químicos, Físicos e Biomecânicos, da escola SENAI “Márcio Bagueira Leal” em Franca-SP, acreditado junto ao INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia), segundo a norma ABNT NBR ISO IEC 17025:2017.

4.5.1. Cromo Hexavalente (Cr^{6+})

O ensaio de cromo hexavalente foi realizado de acordo com a metodologia SMEWW 3500 B-CR, empregando a colorimetria obtida através da reação com a difenilcarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$). Neste ensaio foram utilizadas ampolas da série Spectroquant da Merck® (Figura 11).

Figura 11 – Ampolas, após reação com difenilcarbazida, utilizadas na determinação de Cr^{6+} .

Fonte: Autor da dissertação.

4.5.2. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A demanda bioquímica de oxigênio foi determinada por respirometria, conforme a metodologia SMEWW 5210 D, utilizando o equipamento BOD Trak da Hach (Figura 12).

Figura 12 – BOD Trak – sistema empregado na análise de DBO.

Fonte: Autor da dissertação.

4.5.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A técnica analítica utilizada para a quantificação da demanda química de oxigênio foi a que emprega o refluxo fechado para a oxidação, seguida da medição colorimétrica em espectrofotômetro Visível (Figura 13), descrita na metodologia SMEWW 5220 D.

Figura 13 – Espectrofotômetro UV/Visível Hach DR4000.

Fonte: Autor da dissertação.

4.5.4. Óleos e Graxas (OG)

A determinação de óleos e graxas foi realizada conforme a metodologia SMEWW 5220 D, empregando o sistema de extração com Soxhlet (Figura 14).

Figura 14 – Sistema de extração de óleos e graxas.

Fonte: Autor da dissertação.

4.5.5. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH foi determinado por potenciometria, de acordo com a metodologia SMEWW 4500 B - H^+ , utilizando um pHmetro de bancada (Figura 15).

Figura 15 – pHmetro de bancada.

Fonte: Autor da dissertação.

4.5.6. Sólidos Suspensos Totais (SST)

Para determinação dos sólidos suspensos totais foi empregada a técnica analítica de gravimetria, utilizando papel filtro de fibra de vidro Whatman® de 47 mm (Figura 16) conforme preconizado na metodologia SMEWW 2540 D.

Figura 16 – Filtros de fibra de vidro após análise de sólidos suspensos totais.

Fonte: Autor da dissertação.

4.5.7. Sulfeto

Na análise de sulfeto foi utilizada a técnica analítica de colorimetria com azul de metileno de acordo com a metodologia SMEWW 4500 D - S^{2-} . Na Figura 17 pode-se observar as ampolas, após reação com azul de metileno, utilizadas na realização do ensaio de Sulfeto.

Figura 17 – Ampolas, após reação com azul de metileno, utilizadas no ensaio de sulfeto.

Fonte: Autor da dissertação.

4.6. Ensaio exploratório aplicando processos físico-químicos

Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados no Laboratório de Saneamento - PHA/EPUSP, em escala de bancada, mediante o uso de equipamento de “*jar-test*”, como pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18 – Equipamento de “*jar-test*” utilizado nos ensaios de coagulação-floculação.

Fonte: Laboratório de Saneamento - PHA/EPUSP.

Durante a condução do estudo, foram mantidos todos os parâmetros constantes nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação de forma que fosse possível a comparação entre os resultados experimentais obtidos para as diferentes concentrações do coagulante - cloreto férrico hexahidratado (FeCl_3). Para ajustes de pH, durante o ensaio, foi empregado uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1N. Os valores de gradientes de velocidade, tempos de mistura rápida, mistura lenta e tempos de sedimentação adotados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros operacionais adotados para a execução dos ensaios de “*jar-test*”.

Operação	Rotações por minuto	Tempo
Coagulação	300	30 segundos
Floculação (1º Estágio)	80	5 minutos
Floculação (2º Estágio)	60	5 minutos
Floculação (3º Estágio)	25	5 minutos
Sedimentação	-	3 minutos

A Tabela 10 apresenta as principais atividades desenvolvidas na execução dos ensaios de “*jar-test*”.

Tabela 10 – Tabela das atividades desenvolvidas na execução dos ensaios de “*jar-test*”.

Etapas e atividades	Jarro 1 Afluente Bruto Não irradiado	Jarro 2 Afluente Irradiado-10kGy	Jarro 3 Efluente Não irradiado	Jarro 4 Efluente Irradiado-2,5kGy
Volume de amostra	0,5 L	0,5 L	0,5 L	0,5 L
Adição do coagulante	1,0 g/L	1,0 g/L	0,3 g/L	0,3 g/L
Adição do alcalinizante	1,8 mL	1,8 mL	0,5 mL	0,5 mL
Início da coagulação	30 segundos - mistura rápida = 300 rpm			
Início da floculação	5 minutos - mistura lenta = 80 rpm			
Redução da rotação	5 minutos - mistura lenta = 60 rpm			
Fim da floculação	5 minutos - mistura lenta = 25 rpm			
Sedimentação	3 minutos			
Parâmetros	pH – Turbidez – Volume de lodo			

4.7. Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

O teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis* foi realizado, em triplicata, com base na norma ABNT NBR 12713:2016, no Laboratório de Ensaios Biológicos e Ambientais (LEBA), localizado no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR/IPEN). A partir de um cultivo do próprio laboratório, foram obtidos organismos jovens de *Daphnia similis* (idade entre 6 e 24h) para a devida exposição às amostras. A Figura 19 apresenta uma imagem do organismo-teste exposto ao conjunto de amostras durante a avaliação dos efluentes.

Figura 19 – *Daphnia similis*.

Fonte: LEBA/IPEN.

4.7.1. Análise estatística e avaliação da eficiência da irradiação

O teste aplicado para o cálculo da CE50 (concentração efetiva mediana que resultou na imobilidade de 50% dos organismos) foi Trimmed Spearman Karber.

A análise estatística dos dados obtidos no teste de toxicidade foi realizada aplicando a Análise de Variância (ANOVA) e o teste de Tukey, com o auxílio do software Past versão 3.25.

Como os valores de CE50 apresentam uma relação inversamente proporcional de concentração-efeito, a avaliação de eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda foi obtida pela transformação dos valores de CE50 em unidades tóxicas. Essa transformação foi calculada pela razão $100/CE50$, sendo determinado, a partir dos valores de unidades tóxicas, o valor de eficiência de remoção de toxicidade da amostra.

4.7.2. Descarte das amostras

As amostras utilizadas nos ensaios ecotoxicológicos foram descartadas em embalagens plástica de 20L, devidamente identificadas, e encaminhadas ao setor responsável pela coleta e destinação final de resíduos do IPEN.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio químicos e físico-químicos

Os resultados analíticos das amostras coletadas nas 4 (quatro) campanhas, antes e após a irradiação empregando feixe de elétrons, foram apresentados nas Tabelas 11, 12, 13 e 14.

Tabela 11 – Resultados analíticos - 06/07/2017.

Ensaio	Afluente Bruto	Efluente Tratamento convencional	Afluente Irradiado 10 kGy	Afluente Irradiado 20 kGy	Afluente Irradiado 20 kGy (pH=7,40)
DQO	15.300 mg/L	2.585 mg/L	13.780 mg/L	13.520 mg/L	11.900 mg/L
Óleos e Graxas	969 mg/L	64 mg/L	928 mg/L	858 mg/L	-
SST	13.083 mg/L	152 mg/L	7.770 mg/L	7.580 mg/L	6.560 mg/L

Tabela 12 – Resultados analíticos - 22/11/2017.

Ensaio	Afluente Bruto	Efluente Tratamento convencional	Afluente Irradiado 20 kGy (Aerado-5m)	Afluente Irradiado 20 kGy	Afluente Irradiado 30 kGy	Afluente Irradiado 40 kGy	Afluente Irradiado 50 kGy
DBO	4.140 mg/L	820 mg/L	2.410 mg/L	2.430 mg/L	2.580 mg/L	2.470 mg/L	2.250 mg/L
DQO	9.700 mg/L	1.380 mg/L	7.090 mg/L	6.840 mg/L	6.920 mg/L	7.100 mg/L	7.040 mg/L
Óleos e Graxas	429 mg/L	20 mg/L	322 mg/L	339 mg/L	345 mg/L	318 mg/L	307 mg/L
pH	7,32	7,97	8,12	8,17	8,19	8,17	8,25
SST	1.520 mg/L	418 mg/L	1.090 mg/L	1.040 mg/L	1.010 mg/L	1.060 mg/L	1.020 mg/L
Sulfeto	306,8 mg/L	0,8 mg/L	1,5 mg/L	1,6 mg/L	1,7 mg/L	1,4 mg/L	1,6 mg/L

Tabela 13 – Resultados analíticos - 17/07/2018.

Ensaio	Afluente Bruto	Efluente Tratamento convencional	Afluente Irradiado 20 kGy	Afluente Irradiado 30 kGy	Afluente Irradiado 60 kGy
DBO	3.600 mg/L	656 mg/L	2.330 mg/L	2.180 mg/L	1.950 mg/L
DQO	14.000 mg/L	2.050 mg/L	9.680 mg/L	9.560 mg/L	9.440 mg/L
Óleos e Graxas	817 mg/L	10 mg/L	240 mg/L	232 mg/L	218 mg/L
pH	8,00	7,79	7,34	7,51	8,05
SST	10.750 mg/L	1.650 mg/L	4.050 mg/L	3.825 mg/L	3.575 mg/L
Sulfeto	296,0 mg/L	0,8 mg/L	118,0 mg/L	108,0 mg/L	106,0 mg/L

Tabela 14 – Resultados analíticos - 02/04/2019.

Ensaio	Afluente Bruto	Efluente Tratamento convencional	Afluente Irradiado 20 kGy	Afluente Irradiado 40 kGy	Efluente Irradiado 5 kGy	Efluente Irradiado 10 kGy
Cromo Hexavalente	< 0,1 mg/L	< 0,1 mg/L	< 0,1 mg/L	< 0,1 mg/L	< 0,1 mg/L	< 0,1 mg/L
DBO	3.760 mg/L	736 mg/L	3.490 mg/L	3.540 mg/L	720 mg/L	692 mg/L
DQO	9.680 mg/L	1.668 mg/L	9.020 mg/L	9.060 mg/L	1.512 mg/L	1.500 mg/L
Óleos e Graxas	730 mg/L	< 10 mg/L	712 mg/L	700 mg/L	< 10 mg/L	< 10 mg/L
pH	7,98	7,84	7,43	7,58	7,70	7,81
SST	4.840 mg/L	198 mg/L	4.760 mg/L	4.320 mg/L	146 mg/L	132 mg/L
Sulfeto	392,4 mg/L	0,8 mg/L	176,0 mg/L	131,2 mg/L	0,7 mg/L	0,8 mg/L

5.1.1. Cromo Hexavalente (Cr^{6+})

O parâmetro cromo hexavalente (Cr^{6+}) foi avaliado na campanha realizada em 02/04/2019. Para a irradiação das amostras foram empregadas doses de 20 e 40 kGy no afluente e doses de 5 e 10 kGy no efluente.

Os resultados foram apresentados na Tabela 15. Estes resultados atendem aos padrões de lançamento, no estado de São Paulo, estabelecidos pelo Artigo 16 da Resolução Conama 430/2011 e pelo Artigo 18 do Decreto Estadual 8468/1976. Vale ressaltar que as amostras brutas não apresentaram concentração de cromo hexavalente acima do limite de quantificação da metodologia empregada pelo laboratório, conseqüentemente não foi detectado cromo hexavalente nos afluentes e efluentes irradiados.

Tabela 15 – Variação do cromo hexavalente em função do tratamento.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Resultado (mg/L)	D. Estadual 8468/76 Artigo 18 (mg/L)	R. Conama 430/2011 Artigo 16 (mg/L)
02/04/2019	Afluente Bruto	-	< 0,1	0,1	0,1
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	< 0,1		
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	< 0,1		
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	< 0,1		
02/04/2019	Efluente Irradiado	5	< 0,1		
02/04/2019	Efluente Irradiado	10	< 0,1		

5.1.2. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A eficiência de remoção da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi avaliada nas campanhas realizadas em 22/11/2017, 17/07/2018 e 02/04/2019.

Os resultados apresentados na Tabela 16, permitem concluir que os afluentes irradiados, apesar de apresentarem eficiência na remoção da DBO, não

atendem aos padrões de lançamentos estabelecidos pelo Artigo 18 do Decreto Estadual 8468/1976 e Artigo 16 da Resolução Conama 430/2011.

Nota-se que enquanto as melhores eficiências alcançadas com a irradiação por feixe de elétrons ocorreram com doses de 50 e 60 kGy, atingindo 46% de remoção da DBO, os efluentes que passaram pelo tratamento convencional da empresa apresentaram eficiência de remoção média de 81%.

Tabela 16 – Eficiência da radiação na remoção da DBO.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Eficiência de Remoção (%)	D. Estadual 8468/76 Artigo 18	R. Conama 430/2011 Artigo 16
22/11/2017	Afluente Irradiado Aerado 5 min	20	42	80% de remoção	60% de remoção
22/11/2017	Afluente Irradiado	20	41		
17/07/2018	Afluente Irradiado	20	35		
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	7		
22/11/2017	Afluente Irradiado	30	38		
17/07/2018	Afluente Irradiado	30	39		
22/11/2017	Afluente Irradiado	40	40		
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	6		
22/11/2017	Afluente Irradiado	50	46		
17/07/2018	Afluente Irradiado	60	46		
22/11/2017	Efluente Tratamento convencional	-	80		
17/07/2018	Efluente Tratamento convencional	-	82		
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	80		
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	5	81		
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	10	82		

Nascimento (2013) estudou o uso do acelerador de elétrons no tratamento de efluentes da indústria de tintas aplicando doses de radiação que variaram

entre 10 e 100 kGy. Os resultados deste estudo demonstraram uma redução média de 25% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Em relação às amostras irradiadas e não irradiadas, na Figura 20, a representação gráfica permite observar a eficiência de remoção da demanda bioquímica de oxigênio das amostras, bem como a comparação com os limites estabelecidos pela legislação ambiental.

Figura 20 – Variação da eficiência na remoção da DBO versus dose de irradiação.

5.1.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A eficiência de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) foi avaliada nas campanhas realizadas em 06/11/2017, 22/11/2017, 17/07/2018 e em 02/04/2019.

Os resultados de eficiência de remoção da demanda química de oxigênio foram organizados na Tabela 17 e, apesar de apresentarem uma eficiência inferior quando comparados ao tratamento convencional, pode ser observada uma remoção de 33% no afluente irradiado com dose de 60 kGy, na campanha realizada em 17/07/2018.

Foi possível notar, na campanha realizada em 06/11/2017, que os afluentes irradiados com dose de 20 kGy apresentaram uma diferença significativa da eficiência de remoção, sendo 11% na amostra sem ajuste de pH (10,98) e 22% para a amostra com pH ajustado em 7,40 antes da irradiação.

Tabela 17 – Eficiência da irradiação na remoção da DQO.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Eficiência de Remoção (%)
06/07/2017	Afluente Irradiado	10	10
06/07/2017	Afluente Irradiado (pH = 7,40)	20	22
06/07/2017	Afluente Irradiado	20	12
22/11/2017	Afluente Irradiado Aerado 5 min	20	27
22/11/2017	Afluente Irradiado	20	29
17/07/2018	Afluente Irradiado	20	31
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	7
22/11/2017	Afluente Irradiado	30	29
17/07/2018	Afluente Irradiado	30	32
22/11/2017	Afluente Irradiado	40	27
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	6
22/11/2017	Afluente Irradiado	50	27
17/07/2018	Afluente Irradiado	60	33
06/07/2017	Efluente Tratamento convencional	-	83
22/11/2017	Efluente Tratamento convencional	-	86
17/07/2018	Efluente Tratamento convencional	-	85
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	83
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	5	84
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	10	84

Os dados da Figura 21 demonstrados na forma de gráfico facilitam a observação da eficiência de remoção da demanda química de oxigênio das amostras estudadas.

Figura 21 – Variação da eficiência na remoção da DQO versus dose de radiação.

Borba et al. (2014) avaliaram a eficiência do processo eletro-Fenton na remoção da DQO no tratamento de efluente de curtume, apresentando uma eficiência de remoção de 75%. A Figura 22 apresenta um comparativo da eficiência de remoção da DQO entre a melhor eficiência obtida com irradiação neste estudo (60 kGy), eletro-Fenton e o tratamento convencional.

Figura 22 – Eficiência de remoção da DQO em diferentes tratamentos.

5.1.4. Óleos e Graxas (OG)

O parâmetro óleos e graxas foi avaliado nas campanhas realizadas em 06/07/2017, 22/11/2017, 17/07/2018 e 02/04/2019. Os resultados foram apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Variação de óleos e graxas em função do tratamento.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Eficiência de Remoção (%)	Resultado (mg/L)	R. Conama 430/2011 Artigo 16 (mg/L)
06/07/2017	Afluente Irradiado	10	4	928	20
06/07/2017	Afluente Irradiado	20	11	858	
22/11/2017	Afluente Irradiado Aerado 5 min	20	25	322	
22/11/2017	Afluente Irradiado	20	21	339	
17/07/2018	Afluente Irradiado	20	71	240	
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	2	712	
22/11/2017	Afluente Irradiado	30	20	345	
17/07/2018	Afluente Irradiado	30	72	232	
22/11/2017	Afluente Irradiado	40	26	318	
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	4	700	
22/11/2017	Afluente Irradiado	50	28	307	
17/07/2018	Afluente Irradiado	60	73	218	
06/07/2017	Efluente Tratamento convencional	-	93	64	
22/11/2017	Efluente Tratamento convencional	-	95	20	
17/07/2018	Efluente Tratamento convencional	-	99	10	
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	> 98	< 10	
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	5	> 98	< 10	
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	10	> 98	< 10	

Ao analisar os resultados foi possível observar uma eficiência de remoção média de 72% nas amostras irradiadas em 17/07/2018, porém não houve redução significativa nas amostras irradiadas em 06/07/2017, 22/11/2017 e 02/04/2019.

Nascimento (2013) ao irradiar amostras de efluentes industriais, com doses de 10, 30, 50, 80 e 100 kGy observou que o tratamento por irradiação com feixe de elétrons não apresentou eficiência na redução da concentração de óleos e graxas.

Na Figura 23 constam os resultados de óleos e graxas das amostras estudadas em comparação com os limites estabelecidos pela legislação ambiental. Um fato que pode ser notado é que as amostras irradiadas não atenderam aos requisitos estabelecidos na legislação ambiental para óleos e graxas.

Figura 23 – Variação de óleos e graxas versus dose de radiação.

5.1.5. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH das amostras foi avaliado nas campanhas realizadas em 22/11/2017, 17/07/2018 e 02/04/2019. Os resultados foram apresentados na Tabela 19, pode-se observar que todas amostras atenderam aos padrões estabelecidos na legislação ambiental.

Tabela 19 – Variação do pH em função do tratamento.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Resultado	D. Estadual 8468/76 Artigo 18	R. Conama 430/2011 Artigo 16
22/11/2017	Afluente Irradiado Aerado 5 min	20	8,12	Entre 5,0 e 9,0	Entre 5,0 e 9,0
22/11/2017	Afluente Irradiado	20	8,17		
17/07/2018	Afluente Irradiado	20	7,34		
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	7,43		
22/11/2017	Afluente Irradiado	30	8,19		
17/07/2018	Afluente Irradiado	30	7,51		
22/11/2017	Afluente Irradiado	40	8,17		
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	7,58		
22/11/2017	Afluente Irradiado	50	8,25		
17/07/2018	Afluente Irradiado	60	8,05		
22/11/2017	Efluente Tratamento convencional	-	7,97		
17/07/2018	Efluente Tratamento convencional	-	7,79		
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	7,84		
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	5	7,70		
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	10	7,81		

Em relação ao pH não foram observadas variações relevantes nos resultados após a irradiação das amostras, conforme apresentado na Figura 24, porém os afluentes e efluentes atenderam aos valores estabelecidos na legislação ambiental.

Em estudo realizado no tratamento de efluente têxtil empregando acelerador de elétrons, Moraes (2015) observou que os valores de pH mantiveram-se muito próximos entre os efluentes brutos e as amostras irradiadas com doses de 2,5 e 5,0 kGy.

Figura 24 – Variação do pH versus dose de radiação.

5.1.6. Sólidos Suspensos Totais (SST)

A eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais foi avaliada nas campanhas realizadas em 06/11/2017, 22/11/2017, 17/07/2018 e 02/04/2019.

Os resultados foram apresentados na Tabela 20. Pode-se observar que os efluentes oriundos do tratamento convencional obtiveram eficiência de remoção de 88%, superior às amostras irradiadas. Outro fato relevante refere-se aos resultados obtidos na campanha realizada em 02/04/2019, pois apresentaram eficiência de remoção média de aproximadamente 6%, resultado substancialmente inferior aos valores encontrados em 06/07/2017 (44%), 22/11/2017 (31%) e 17/07/2018 (64%).

Tabela 20 – Eficiência da irradiação na remoção de SST.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Eficiência de Remoção (%)
06/07/2017	Afluente Irradiado	10	41
06/07/2017	Afluente Irradiado (pH = 7,40)	20	50
06/07/2017	Afluente Irradiado	20	42
22/11/2017	Afluente Irradiado Aerado 5 min	20	28
22/11/2017	Afluente Irradiado	20	32
17/07/2018	Afluente Irradiado	20	62
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	2
22/11/2017	Afluente Irradiado	30	34
17/07/2018	Afluente Irradiado	30	64
22/11/2017	Afluente Irradiado	40	30
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	11
22/11/2017	Afluente Irradiado	50	33
17/07/2018	Afluente Irradiado	60	67
06/07/2017	Efluente Tratamento convencional	-	99
22/11/2017	Efluente Tratamento convencional	-	72
17/07/2018	Efluente Tratamento convencional	-	85
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	96
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	5	97
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	10	97

A Figura 25 demonstra graficamente a eficiência de remoção de Sólidos Suspensos Totais das amostras irradiadas.

Figura 25 – Variação da eficiência na remoção de SST versus dose de radiação.

A Figura 26 apresenta um comparativo entre a eficiência de remoção de Sólidos Suspensos Totais, alcançada com dose de 60 kGy, com os resultados obtidos a partir da utilização de POA's no tratamento de efluentes provenientes da indústria curtidora em estudo realizado por Saxena et al. (2017).

Figura 26 – Eficiência de remoção de sólidos suspensos totais empregando POA's.

5.1.7. Sulfeto

O parâmetro de sulfeto foi avaliado nas campanhas realizadas em 22/11/2017, 17/07/2018 e 02/04/2019.

Os resultados foram apresentados na Tabela 21. Pode-se observar que os afluentes irradiados não atenderam aos requisitos estabelecidos na legislação ambiental.

Tabela 21 – Variação do sulfeto em função do tratamento.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Eficiência de Remoção (%)	Resultado (mg/L)	R. Conama 430/2011 Artigo 16 (mg/L)
22/11/2017	Afluente Irradiado Aerado 5 min	20	99,5	1,5	1,0
22/11/2017	Afluente Irradiado	20	99,5	1,6	
17/07/2018	Afluente Irradiado	20	60,1	118,0	
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	55,2	176,0	
22/11/2017	Afluente Irradiado	30	99,4	1,7	
17/07/2018	Afluente Irradiado	30	63,5	108,0	
22/11/2017	Afluente Irradiado	40	99,5	1,4	
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	66,6	131,2	
22/11/2017	Afluente Irradiado	50	99,5	1,6	
17/07/2018	Afluente Irradiado	60	64,2	106,0	
22/11/2017	Efluente Tratamento convencional	-	99,7	0,8	
17/07/2018	Efluente Tratamento convencional	-	99,7	0,8	
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	99,8	0,8	
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	5	99,8	0,7	
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	10	99,8	0,8	

A Figura 27 apresenta uma representação gráfica dos resultados de eficiência de remoção de Sulfeto das amostras irradiadas em comparação com os efluentes que passaram pelo tratamento convencional.

Observa-se que a eficiência de remoção nos afluentes irradiados na campanha realizada em 22/11/2017 atingiu resultado médio de 99,5%, bem próximo do resultado alcançado pelo tratamento convencional de 99,7%, porém as campanhas realizadas em 17/07/2018 e 02/04/2019 apresentaram valores de eficiência de remoção mais baixos, com média de 63% e 61% respectivamente.

Figura 27 – Eficiência da irradiação na remoção de sulfeto.

5.2. Ensaio exploratório aplicando processos físico-químicos

Em termos de caracterização das amostras, foram realizadas as análises de pH e turbidez. Na Tabela 22 foram apresentados os resultados encontrados.

Tabela 22 – Caracterização das amostras antes dos ensaios de “jar-test”.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	pH	Turbidez (NTU)
02/04/2019	Afluente Bruto	-	7,4	Acima da capacidade do equipamento
02/04/2019	Afluente Irrradiado	10	7,8	Acima da capacidade do equipamento
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	7,9	97,1
02/04/2019	Efluente Irrradiado	2,5	8,1	83,6

A Tabela 23 demonstrou os resultados obtidos com as análises realizadas nos sobrenadantes gerados em cada jarro. Vale ressaltar que os valores apresentaram uma eficiência de remoção da Turbidez de 62% no afluente irradiado com 10 kGy e de 14% no efluente irradiado com 2,5 kGy, além de uma redução do volume de lodo de 36 para 24mL.

Tabela 23 – Tabela de resultados para o sobrenadante após os ensaios de “jar-test”.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Dose Coagulante (g/L)	pH	Turbidez (NTU)	Eficiência Remoção (%)	Volume de Lodo (mL)
02/04/2019	Afluente Bruto	-	1	7,0	262	-	121
02/04/2019	Afluente Irrradiado	10	1	7,0	101	62	121
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	0,3	7,6	9,0	-	36
02/04/2019	Efluente Irrradiado	2,5	0,3	7,6	7,7	14	24

5.3. Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

A toxidade aguda com *Daphnia similis* foi avaliada nas campanhas realizadas em 22/11/2017, 17/07/2018 e 02/04/2019. Os resultados de toxicidade foram organizados na Tabela 24.

Nota-se uma melhora substancial na toxicidade do afluente irradiado com dose 50 kGy, na campanha realizada em 22/11/2017, obtendo um CE50 de 10,15% no afluente irradiado contra 1,44% no afluente bruto.

Tabela 24 – Variação da toxicidade aguda com *Daphnia similis* em função do tratamento.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	CE50 (%)	Intervalo de Confiança (%)
22/11/2017	Afluente Bruto	-	1,44	1,22 – 1,69
17/07/2018	Afluente Bruto	-	1,71	1,54 – 1,91
02/04/2019	Afluente Bruto	-	4,16	3,46 – 5,00
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	3,50	2,77 – 4,42
17/07/2018	Afluente Irradiado	30	2,66	-
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	3,34	2,64 – 4,24
22/11/2017	Afluente Irradiado	50	10,15	8,97 – 11,49
17/07/2018	Afluente Irradiado	60	3,77	3,34 – 4,26
22/11/2017	Efluente Tratamento convencional	-	13,40	10,15 – 17,69
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	14,61	12,31 – 17,35
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	5	14,32	13,72 – 14,94
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	10	15,81	14,32 – 17,35

Com base nos resultados da Tabela 24 foi possível observar que o tratamento com irradiação por feixe de elétrons, com doses de 5 e 10 kGy, no efluente proveniente do tratamento convencional coletado na campanha realizada em 02/04/2019, praticamente não alterou o efeito tóxico agudo da amostra.

Considerando que quanto menor o valor mais alta é a toxicidade da amostra, os resultados permitiram verificar a elevada toxicidade do afluente sendo reduzida substancialmente quando tratada pelo sistema convencional, muito embora ainda continue muito tóxica.

Estudos com irradiação em efluentes reais realizados no Brasil demonstraram a eficiência na redução da carga de toxicidade em efluentes têxteis e efluentes provenientes de matadouro (MADUREIRA et al., 2017; MORAIS, 2015).

Borrely (2001) avaliou o uso da radiação ionizante por feixe de elétrons para tratamento de efluentes industriais e domésticos oriundos da estação de tratamento de esgotos de Suzano, São Paulo (SABESP). O estudo apresentou redução da toxidade para os organismos *Vibrio fischeri* e *Daphnia similis* que variou entre 75 a 95% com as seguintes doses de radiação 50 kGy (mistura de efluentes industriais e esgotos domésticos), 20 kGy (afluente da estação) e 5 kGy (efluente final).

5.3.1. Análise estatística e avaliação da eficiência da irradiação

A análise estatística dos dados obtidos no teste de toxicidade com *Daphnia similis* foi realizada aplicando a Análise de Variância (ANOVA) e o teste Tukey, com o auxílio do software Past versão 3.25.

Na Tabela 25 foram apresentados os resultados da análise estatística. Valores de p menores que 0,05 indicaram que houve variação significativa entre as médias.

Pode-se observar que ocorreu redução significativa da toxidade nos afluentes irradiados, nas campanhas realizadas em 22/11/2017 e 17/07/2018, com doses de 50 e 60 kGy respectivamente.

Tabela 25 – ANOVA e teste de Tukey dos dados de toxicidade aguda com *Daphnia similis*.

Data Irradiação	Amostra	Níveis (kGy)	Valor F	Valor p	Variação significativa
22/11/2017	Afluente	0 – 50	139,7	0,0005126	Sim
17/07/2018	Afluente	0 – 60	52,21	0,002164	Sim
02/04/2019	Afluente	0 – 20	0,8419	0,6123	Não
		0 – 40		0,4831	Não
02/04/2019	Efluente	0 – 5	0,5944	0,951	Não
		0 – 10		0,742	Não

Na Tabela 26 foram apresentadas as unidades tóxicas dos ensaios ecotoxicológicos realizados com *Daphnia similis*, bem como os valores de eficiência de remoção da toxicidade. Quando analisados foi evidenciado que, com exceção da campanha realizada em 02/04/2019, os afluentes que receberam tratamento com irradiação por feixe de elétrons apresentaram eficiência de remoção da toxicidade.

Tabela 26 – Unidades tóxicas e eficiência de remoção da toxicidade aguda.

Data Irradiação	Descrição da Amostra	Dose Aplicada (kGy)	Unidades Tóxicas	Eficiência de Remoção da Toxicidade (%)
22/11/2017	Afluente Bruto	-	69,44	-
17/07/2018	Afluente Bruto	-	58,48	-
02/04/2019	Afluente Bruto	-	24,04	-
02/04/2019	Afluente Irradiado	20	28,57	-18,86
17/07/2018	Afluente Irradiado	30	37,59	35,71
02/04/2019	Afluente Irradiado	40	29,94	-24,55
22/11/2017	Afluente Irradiado	50	9,85	85,81
17/07/2018	Afluente Irradiado	60	26,53	54,64
22/11/2017	Efluente Tratamento convencional	-	7,46	89,25
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	-	6,84	71,53
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	5	6,98	70,95
02/04/2019	Efluente Tratamento convencional	10	6,33	73,69

5.4. Compilação e avaliação dos dados

Devido a alterações realizadas no processo de tratamento da empresa estudada, além da diversificação do volume de trabalho e das etapas de curtimento, observou-se discrepância entre os resultados das análises dos afluentes brutos. Para verificar esta discrepância foi calculado o coeficiente de variação para cada parâmetro analisado nos afluentes coletados.

Segundo Rigonatto (2019), o coeficiente de variação (CV) avalia a dispersão dos dados. Desta forma quanto mais baixo for o resultado do CV, mais homogêneos serão os dados. Em linhas gerais, quando o CV se apresentar:

- Inferior a 15% dispersão baixa dos dados (homogêneos)
- De 15 a 30% dispersão média dos dados
- Superior a 30% dispersão alta dos dados (heterogêneos)

Na Tabela 27 foram apresentados os resultados das análises realizadas nos afluentes brutos, bem como os coeficientes de variação de cada parâmetro. Os valores de coeficientes de variação demonstraram que de 7 (sete) parâmetros analisados 5 (cinco) apresentaram alta dispersão, indicando a heterogeneidade dos afluentes brutos.

Tabela 27 – Resultados analíticos dos afluentes brutos.

Parâmetro	Unidade	Data da coleta				Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
		05/07/17	21/11/17	16/07/18	01/04/19			
DBO	mg/L	6.670	4.140	3.600	3.760	4.543	1.436	32%
DQO	mg/L	15.300	9.700	14.000	9.680	12.170	2.912	24%
Óleos e Graxas	mg/L	969	429	817	730	736	227	31%
pH	-	10,98	12,37	8,00	7,98	9,83	2,20	22%
SST	mg/L	13.083	1.520	10.750	4.840	7.548	5.309	70%
Sulfeto	mg/L	98,6	306,8	296,0	392,4	273,5	124,3	45%
Toxicidade	Unidades Tóxicas	-	69,44	58,48	24,04	50,65	23,69	47%

Para realizar uma análise comparativa entre os resultados dos afluentes irradiados com feixe de elétrons e os efluentes oriundos do sistema de tratamento convencional os dados foram compilados na Tabela 28.

Assim como verificado nos afluentes brutos, foi possível observar uma variação significativa nos resultados médios dos afluentes irradiados, no entanto, os efluentes oriundos do tratamento convencional apresentaram-se mais homogêneos.

Tabela 28 – Resultados médios dos parâmetros avaliados.

Parâmetro	Unidade	Afluentes Irradiados			Efluentes Tratamento Convencional		
		Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
Cromo Hexavalente	mg/L	< 0,1	-	-	< 0,1	-	-
DBO	mg/L	2.699	720	27%	737	82	11%
DQO	mg/L	9.666	2.522	26%	1.921	521	27%
Óleos e Graxas	mg/L	539	313	58%	26	26	99%
pH	-	7,77	0,36	5%	7,87	0,09	1%
SST	mg/L	4.176	2.572	62%	605	707	117%
Sulfeto	mg/L	88,6	78,4	88%	0,8	0,0	0%
Toxicidade	Unidades Tóxicas	21,70	10,39	48%	7,15	0,44	6%

Conforme apresentado na Tabela 29, todos os parâmetros analisados nos afluentes que passaram pelo processo de irradiação com feixe de elétrons, obtiveram, na média, eficiência de remoção dos contaminantes, apesar de não

atingirem os níveis alcançados com o tratamento convencional realizado na empresa estudada.

Tabela 29 – Eficiência da irradiação na remoção dos parâmetros avaliados.

Parâmetro	Afluentes Irrradiados		Efluentes Tratamento Convencional	
	Melhor Resultado (%)	Média dos Resultados (%)	Melhor Resultado (%)	Média dos Resultados (%)
Demanda Bioquímica de Oxigênio	45,8	29,4	81,8	80,8
Demanda Química de Oxigênio	32,6	20,2	85,8	84,3
Óleos e Graxas	73,3	26,7	98,8	96,5
Sólidos Suspensos Totais	66,7	36,6	98,8	88,0
Sulfeto	99,5	74,3	99,8	99,7
Toxicidade	85,8	34,0	89,3	80,4

Segundo Piveli e Kato (2006), na avaliação de biodegradabilidade de efluentes, é extremamente importante observar a relação DBO/DQO. Cabe ressaltar que a concentração da DBO é inferior a concentração da DQO, porém caso estes valores se distanciem significativamente, ex.: $DBO/DQO < 0,25$, a fração biodegradável dos compostos orgânicos na amostra é baixa e a chance de sucesso na utilização de um tratamento biológico é pequena.

Além do processo de tratamento aplicado por radiação ionizante, ter proporcionado uma redução na DBO de 29,4% e na DQO de 20,2%, a razão obtida entre as médias dos resultados, em mg/L, dos dois parâmetros (2.699 e 9.666) foi de aproximadamente 0,28, possibilitando o uso de tratamento biológico como sequência do tratamento com feixe de elétrons.

Vale destacar o resultado médio de eficiência de remoção de 74,3% de Sulfeto, considerado como um dos principais contaminantes dos efluentes gerados pela indústria curtidora.

Considerando que os curtumes possuem problemas com o custo de disposição de resíduos sólidos, foi possível observar que os afluentes irradiados apresentaram uma eficiência de remoção média de sólidos suspensos totais de 36,6%.

Em relação a toxicidade aguda com *Daphnia similis*, pode-se notar uma eficiência média de redução de unidades tóxicas de 34,0%, alcançando 85,8% como melhor resultado. Após análise dos resultados dos ensaios realizados, não foi possível estabelecer uma relação direta entre os valores dos parâmetros físico-químicos ensaiados e os valores de toxicidade.

6 CONCLUSÕES

- Os efluentes brutos provenientes da indústria curtidora estudada apresentaram elevada toxicidade, alto teor de matéria orgânica e considerável dispersão dos resultados analíticos, indicando heterogeneidade das amostras.
- O tratamento com acelerador de elétrons apresentou eficiência de remoção de contaminantes em todos os parâmetros avaliados, porém inferior aos resultados alcançados pelo tratamento convencional.
- Os efluentes irradiados apresentaram redução de matéria orgânica, sendo que a demanda bioquímica de oxigênio alcançou uma eficiência de remoção média de 29,4% enquanto a demanda química de oxigênio apresentou eficiência de 20,2%.
- A irradiação mostrou-se mais eficiente na remoção de sulfeto com eficiência de remoção média de 74,3%. Os ensaios de óleos e graxas e sólidos suspensos totais obtiveram uma eficiência de remoção média 26,7% e 36,6% respectivamente, após o tratamento com radiação ionizante.
- Apenas os resultados de pH e cromo hexavalente mantiveram-se dentro dos limites de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental.
- Para o ensaio ecotoxicológico com o microcrustáceo *Daphnia similis*, foi constatada uma eficiência de remoção média de 34,0% da toxicidade nos efluentes brutos irradiados. As doses de 5 e 10 kGy aplicadas no efluente proveniente do tratamento convencional, praticamente não alteraram o efeito tóxico agudo da amostra.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Continuidade dos estudos sobre a utilização da radiação ionizante por feixe de elétrons em efluentes da indústria curtidora buscando à aplicação do efluente tratado como água de reúso, na própria indústria.

Estudar a aplicação da radiação ionizante com acelerador de elétrons como tratamento complementar nos efluentes oriundos do tratamento convencional realizado nas estações de tratamento dos curtumes.

Avaliar, ainda, o emprego da irradiação na descontaminação do lodo residual do processo de tratamento desses efluentes.

8 REFERÊNCIAS

ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Relatório de acompanhamento setorial – Indústria de Couro**. Brasília, 2011.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - Procedimento**. Rio de Janeiro, 1987. (NBR 9897).

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras**. Rio de Janeiro, 2015. (NBR 15469).

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, 2016. (NBR 12713).

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro, 2017. (NBR ISO/IEC 17025).

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. **Comparação entre diferentes Processos Oxidativos Avançados para degradação de corante azo**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 4, Rio de Janeiro, 2009.

ANTEBI, U.; MATHOR, M. B.; SILVA, A. F.; GUIMARÃES, R. P.; HONDA, E. K. **Efeitos da radiação ionizante nas proteínas presentes em ossos humanos desmineralizados, liofilizados ou congelados**. Revista Brasileira de Ortopedia, v. 51, n. 2, São Paulo, 2016.

APHA – **American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 23 ed. Washington, DC. APWA, AWWA, WPCF, 2017.

ARENZON, A.; NETO, T. J. P.; GERBER, W. **Manual sobre toxicidade em efluentes industriais.** CEP SENAI de Artes Gráficas Henrique d' Ávila Bertaso, Porto Alegre, 2011.

BANURAMAN, S.; MEIKANDAN.T.P. **Treatability Study of Tannery Effluent by Enhanced Primary Treatment.** International Journal of Modern Engineering Research, v. 3, n. 1, 2013.

BOIANI, N. F. **Remoção da toxicidade do fármaco propranolol e de sua mistura com cloridrato de fluoxetina em solução aquosa empregando irradiação com feixe de elétrons.** - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; NOGUEIRA, D.; BERGAMASCO, R. **Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais, n. 31, 2014.

BORRELY, S. I., **Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação com feixes de elétrons, avaliada com as espécies *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis* e *Poecilia reticulata*.** Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BORRELY, S. I.; ROSA, J. M.; BOIANI, N. F.; GARCIA, V. S. G.; SOUZA, A. L. **Emerging pollutants, related toxicity, and water quality decreasing: Tannery, textile, and pharmaceuticals load pollutants.** Biology, Engineering and Medicine, v. 3, 2018.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.** Publicada no Diário Oficial da União, Brasília, DF.

BRASIL. Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente.** Publicada no Diário Oficial da União, Brasília, DF.

CAMPOS, E. A. **Acelerador de elétrons limpa efluentes industriais.** Agência universitária de notícias, ano 36, n. 3, 2003. Disponível em: <http://www.usp.br/aun/antigo/exibir.php?id=582>. Acesso em 10/08/2019.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Métodos de Avaliação da Toxicidade de Poluentes a Organismos Aquáticos.** v. 1. (Apostila de Curso - Treinamento Prático Especializado), 1997.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia técnico ambiental de curtumes.** 2 ed., São Paulo, 2015.

CICB – Centro das Indústrias de Curtume do Brasil. Disponível em: www.cicb.org.br/cicb/sobre-couro. Acesso em 01/05/2019.

CSAY, T.; RÁCZ, G.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. **Radiation induced degradation of pharmaceutical residues in water: chloramphenicol.** Radiation Physics and Chemistry, v. 81, 2012.

COSTA, C. R. **Tratamento de efluentes provenientes de curtumes utilizando os processos eletroquímico e fotoeletroquímico.** Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, 2009.

CUSTÓDIO, S. N. **Inovação e dedicação ao couro: aliando a química à prática de aplicação.** São Paulo, 2009.

DUARTE, C. L. **Aplicação do processo avançado de oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais.** Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Guia técnico do setor de curtumes.** Belo Horizonte, 2018.

FERRARI, W. A. **Reúso de efluentes líquidos industriais tratados em operações auxiliares do processo produtivo de curtumes.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Franca, Franca, 2004.

FERREIRA, E. L. **A matança de animais e o cromo.** ETNO Botânica. Disponível em <http://www.etno-botanica.com/2011/02/peles-couro-moda-matanca-de-animais-e-o.html>. Acesso em 01/05/2019.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG N. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental.** Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM, Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET, v. 18, n. 1, Santa Maria, 2014.

GETOFF, N.; SOLAR, S. **Radiation induced decomposition of chlorinated phenols in water.** Radiation Physics and Chemistry, v. 31, 1988.

GETOFF, N. **Radiation-induced degradation of water pollutants – State of the art.** Radiat. Phys. Chem., v. 47, 1996.

HAN, B.; KIM, J. K.; KIM, Y.; CHOI, J. S.; JEONG, K. Y. **Operation of industrial-scale electron beam wastewater treatment plant.** Radiation Physics and Chemistry, v. 81, 2012.

HE, S.; SUN, W.; WANG, J.; CHEN, L.; ZHANG, Y.; YU, J. **Enhancement of biodegradability of real textile and dyeing wastewater by electron beam irradiation**. Radiation Physics and Chemistry, v. 124, 2016.

HOINACKI, E. **Peles e couros: origens, defeitos e industrialização**. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Departamento Regional do Rio Grande do Sul, 2 ed., Porto Alegre, 1989.

IAEA – International Agency Energy Atomic. **Radiation Treatment of Polluted Water and Wastewater**. IAEA TECDOC SERIES. Vienna, 2008.

IAEA – International Agency Energy Atomic. **Radiation Treatment of Wastewater for Reuse with Particular Focus on Wastewaters Containing Organic Pollutants**. IAEA TECDOC SERIES. Vienna, 2018.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Estatística da Produção Pecuária. out.-dez. 2018**. Indicadores IBGE, 2019.

IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control – **Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins**. European Commission – IPPC Directive 96/61/EC, Sevilha, 2003.

IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control – **Best available techniques (BAT) reference document for the tanning of hides and skins**. European Commission – Industrial Emissions Directive 2010/75/EU – Joint Research Centre: Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit, Sevilha, 2013.

JAEGGER, N.; MORAES, J. P.; KLAUCK, C. R.; GEHLEN, G.; RODRIGUES, M. A. S.; ZIULKOSKI, A. L. **Ensaio de citotoxicidade na avaliação de efluentes de curtume tratados por fotoeletrooxidação**. Braz. J. Biol., v. 75, n. 4, 2015.

JOVIĆ, M.; MANOJLOVIĆ, D.; STANKOVIĆ, D.; DOJČINOVIĆ, B.; OBRADOVIĆ, B.; GAŠIĆ, U.; ROGLIĆ, G. **Degradation of triketone herbicides, mesotrione**

and sulcotrione, using advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials, v. 260, 2013.

LAS CASAS, A. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado. Estudo comparativo.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LITTER, M. I.; QUICI, N. **Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.** Bentham Science Publishers Ltd. – Recent Patents on Engineering, v. 4, n. 3, 2010.

LOFRANO, G.; BELGIORNO, V.; GALLO M.; RAIMO, A.; MERIÇ, S. **Toxicity reduction in leather tanning wastewater by improved coagulation flocculation process.** Global NEST Journal, v. 8, n. 2, 2006.

MADEIRA, L. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

MADUREIRA, J.; MELO, R.; PIMENTA, A. I.; VERDE, S. C.; BORRELY, S. I. **Evaluation of e-beam irradiation effects on the toxicity of slaughterhouse wastewaters.** Environmental technology, v. 21, 2017.

MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. **Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG.** Rev. UFMG, v. 20, n. 2, Belo Horizonte, 2013.

MORAIS, A. V. **Avaliação da toxicidade e remoção da cor de um efluente têxtil submetido ao tratamento com feixe de elétrons.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.

MOTA, J. S. **Eco-Eficiência: Avaliação da Sustentabilidade de Indústria de Couro no MS. Brasília.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) – Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade Brasília, Brasília, 2001.

NASCIMENTO, F. C. **Tratamento de efluentes da produção de tintas industriais, automotivas e de repintura por irradiação com feixe de elétrons.** Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

NOUAILHETAS, Y. **Radiações ionizantes e a vida: apostila educativa.** Colaboração de Carlos Eduardo Bonacossa de Almeida e Sonia Pestana. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Rio de Janeiro, 2008.

PACHECO, J. W. F. **Gestão de água na indústria de curtumes do estado de São Paulo – um diagnóstico sob os princípios da produção mais limpa.** Dissertação (Mestrado) – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2010.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.** London, 2004.

PIKAEV, A. K. **Current status of radiation treatment of water and wastewater.** (IAEA-TECDOC-971). International Atomic Energy Agency (IAEA), Viena, 1997.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos.** ABES, São Paulo, 2005.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. **Radiation induced degradation of dyes – an overview.** J. Hazard Mater, v. 166, n. 1, 2008.

RIGONATTO, M. **Coeficiente de variação.** Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/matematica/coeficiente-variacao.htm>. Acesso em 05/08/2019.

RIZZO, L. **Biossays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment.** ScienceDirect, Water Research, v. 45 n. 15, 2011.

ROMANELLI, M. F. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DDS e LAS submetidos à irradiação com feixe de elétrons.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SAMPA, M. H. O. **Radiação ionizante é eficaz para tratamento de efluentes industriais.** Revista Meio Filtrante, ed. 9, 2004.

SÃO PAULO. **DECRETO 8468 de 8 de setembro 1976.** Aprova o regulamento da Lei 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente.

SAXENA, G.; CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N. **Environmetal Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants.** Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, v. 240, ed. de Voogt, Pim, 2017.

SCHRANK, S. G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação.** Tese (Doutorado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SILVA, V. H. O. **Avaliação da toxicidade e da degradação do fármaco cloridrato de fluoxetina, em solução aquosa e em mistura com esgoto doméstico, empregando irradiação com feixe de elétrons.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, 2014.

SILVA, V. H. O.; BATISTA, A. P. S.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; BORRELY, S. I. **Degradation and acute toxicity removal of the antidepressant Fluoxetine**

(Prozac) in aqueous systems by electron beam irradiation. Environmental Science and Pollution Research, v. 23, 2016.

SWINWOOD, J. F.; WAITE, T. D.; KRUGER, P.; RAO, S. M. **Radiation technologies for waste treatment: A global perspective.** IAEA Bulletin, v. 1, 1994.

TEGTMEYER, D.; RABE, V. **Modern chrome tanning is safe.** International Leather Maker – Lanxess, 2014.

TOMINAGA, F. K. **Efeito da irradiação na toxicidade de fármacos em solução aquosa: cloridrato de fluoxetina, diclofenaco de sódio e mistura de ambos.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

TOMINAGA, F. K.; BATISTA, A. P.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; BORRELY, S. I. **Degradation of diclofenac by electron beam irradiation: Toxicity removal, by-products identification and effect of another pharmaceutical compound.** Journal of Environmental Chemical Engineering v. 6, 2018.

TSAI, D. **Aplicação da radiação por feixe de elétrons como agente esterelizantes de microorganismos em substrato turfoso.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

TEGZE, A.; SÁGIA, G.; KOVÁCS, K.; HOMLOK, R.; TÓTH, T.; MOHÁCSI-FARKASD, C.; WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E. **Degradation of fluoroquinolone antibiotics during ionizing radiation treatment and assessment of antibacterial activity, toxicity and biodegradability of the products.** Radiation Physics and Chemistry, v. 147, 2018.

WOODS, R. J.; PIKAEV A.K. **Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing.** John Wiley & Sons, Federation. American Society Of Civil Engineers, 1994.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. Ed. Rima: São Carlos, 2006.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**