

## II-066 - APLICAÇÃO DE FOTOREATOR (UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) COMO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL TRATADO EM REATOR UASB

**Marcos Erick Rodrigues da Silva**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

**Paulo Igor Milen Firmino**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Doutorando em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental na UFC.

**Antônio Lima Farias Filho**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC.

**André Bezerra dos Santos<sup>(1)</sup>**

Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University - Holanda. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Campus do Pici, bloco 713. Pici. Fortaleza-Ceará-Brasil. CEP: 60.455-900 - Tel: (85) 3366-9490 - e-mail: [andre23@ufc.br](mailto:andre23@ufc.br)

### RESUMO

Avaliou-se o processo oxidativo avançado (POA) do tipo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como opção de pós-tratamento de efluente sintético contendo 420mg/L do corante azo Congo red (CR), proveniente de reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), visando à redução de DQO, cor e toxicidade. O reator anaeróbio foi operado em condições mesofílicas com Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 24h, e o fotoreator foi operado em batelada com ciclos de 1 e 2 horas, sendo testadas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (100-1200mg/L). Nos ensaios de toxicidade aguda, utilizou-se a *Daphnia magna* como organismo teste. Embora o reator UASB tenha atingido eficiências médias de 96% e 70% nas remoções de cor e DQO, respectivamente, o efluente apresentou cor elevada e DQO residual média próximo a 400mg/L. Nos ensaios com o fotoreator, observou-se que o tempo de reação de 1h foi insuficiente para o consumo do peróxido em todas as concentrações testadas, apresentando baixas remoções de cor e DQO. Entretanto, para o tempo de reação de 2h e concentração de peróxido de 800mg/L, obteve-se completa descoloração e remoção de DQO do efluente. Finalmente, os ensaios de toxicidade aguda mostraram que o tratamento anaeróbio produziu elevada toxicidade no efluente, a qual foi consideravelmente reduzida com o POA.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente têxtil, POA, Reator UASB, Remoção de cor.

### INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo, tendo sido responsável por 1,7% das exportações mundiais em 2007, o que correspondeu ao montante de US\$ 238,1 bilhões (WTO, 2008). Assim, com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes, por meio dos quais grandes quantidades de corantes e outros produtos químicos são descartados nas águas superficiais (Dos Santos *et al.*, 2007).

Em particular, o descarte de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (Banat *et al.*, 1996; Weisburger, 2002).

Dentre os métodos de tratamento destacam-se os processos biológicos por serem ambientalmente corretos e de baixo custo. A sequência de tratamento biológico anaeróbio/aeróbio é sugerida como a estratégia mais coerente e de baixo custo para efluentes coloridos (Field *et al.*, 1995). A etapa anaeróbia é importante na quebra redutiva de corantes azo, assim como na descoloração parcial de outros tipos de corantes tais como antraquinônicos, ftalocianinos e o trifenilmetano (Delee *et al.*, 1998). A etapa aeróbia posterior atua na biomineralização das aminas aromáticas resultantes da quebra da ligação azo (Pinheiro *et al.*, 2004), assim como na remoção de outros tipos de corantes por adsorção e biodegradação.

Contudo, existem algumas limitações uma vez que não há evidências de que todas as aminas aromáticas podem ser degradadas, e a completa remoção de outras classes de corantes ainda é questionável (Van der Zee e Villaverde, 2005). Devido a essas limitações, muitas pesquisas têm focado na combinação de processos biológicos no tratamento de efluentes contendo corantes com outras técnicas, tais como, processos físico-químicos, adsorção em sólidos (carvão ativado e produtos naturais como resíduos agroindustriais) e, especialmente, os processos oxidativos avançados (POA).

Os POAs são baseados no uso do radical hidroxila como oxidante primário de poluentes orgânicos. Esse tratamento pode conduzir à completa mineralização de moléculas orgânicas em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  com heteroátomos sendo transformados em cloreto, sulfato, amônia, etc. Esses radicais, altamente oxidantes, destroem inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva.

Em geral, os POAs são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes (Chang *et al.*, 2010).

Assim, no tratamento de vários tipos de efluentes, incluindo os contendo corantes, a combinação de POAs com processos biológicos como pré-tratamento e/ou etapa de polimento tem sido sugerido (Bousselmi *et al.*, 2002; Bahnemann, 2004). O presente trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação do processo oxidativo avançado (POA) do tipo  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  como opção de pós-tratamento de efluente têxtil sintético proveniente de reator anaeróbio visando à redução de DQO, cor e toxicidade.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### REATORES

**Reator Anaeróbio:** O sistema anaeróbio utilizado nesta pesquisa foi um reator UASB confeccionado em acrílico com formato em Y (Figura 1). Esse reator possuía um diâmetro interno de 80cm e volume útil de 2,6L, e foi inoculado com lodo anaeróbio parcialmente granular proveniente de um reator UASB mesofílico de uma cervejaria localizada no Distrito Industrial, Ceará, Brasil.

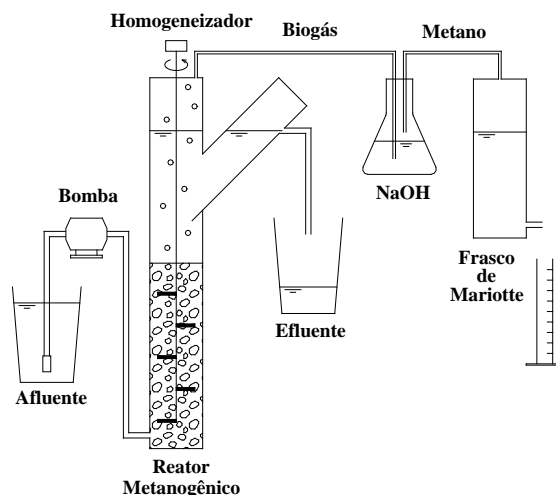


Figura 1: Esquema simplificado do reator UASB utilizado nessa pesquisa.

O esgoto afluente era mantido em um refrigerador a uma temperatura de aproximadamente 4 °C, de forma a evitar sua degradação prematura. O biogás gerado no sistema era coletado e lavado com solução de hidróxido de sódio (0,5 N), sendo o gás metano medido pelo método de deslocamento de líquido (frasco de Mariotte). Havia ainda um sistema de homogeneização, composto por uma haste de aço inox acoplada a um motor de microondas com rotação nominal de 5 rpm, para evitar possíveis caminhos preferenciais e facilitar o desprendimento do gás gerado.

**Fotoreator:** O fotoreator utilizado nesta pesquisa foi confeccionado a partir de um tubo de quartzo, que possibilitava a transmissão das radiações UV pelas suas paredes, sendo sua geometria anular com volume útil de 500 mL. Em torno desse tubo foram uniformemente distribuídas sete lâmpadas (UV-C) da marca Phillips, com comprimento de onda  $\lambda = 254\text{nm}$  e potência de 15 W cada (Figura 2). O fotoreator era dotado de uma torneira de entrada, situada na parte superior, a partir da qual se fazia a alimentação e uma de saída, situada na extremidade inferior do reator, onde era feita a coleta do efluente do fotoreator.

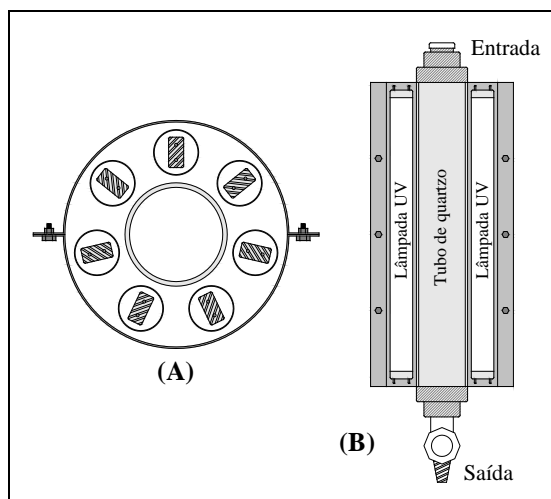


Figura 2: Esquema simplificado do fotoreator utilizado nessa pesquisa. (A) Vista Superior e (B) Vista Frontal

## EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO

O corante azo utilizado era o *Congo Red* (CR) (Vetec, Brasil) e o doador de elétrons era o composto etanol (99,8%, Dinâmica, Brasil). O meio basal consistia de (mg/L):  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (280),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (250),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (100) e  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10) e 1 mL/L de elementos traço contendo (mg/L):  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (50),  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2000),  $\text{ZnCl}_2$  (50),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (500),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (38),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (50),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (90),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2000),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (92),  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (162), EDTA (1000) e HCl 36% (1). De forma a manter o pH próximo a 7,0, o efluente era tamponado com bicarbonato de sódio na proporção de 0,2 g para cada litro de solução afluente.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

**Tratamento anaeróbico do efluente têxtil sintético:** O reator UASB foi operado em fluxo contínuo durante cerca de 70 dias sob condições mesofílicas ( $T = 27^\circ\text{C}$ ), com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24h, com adição de etanol para 1g/L de DQO e com CR na concentração de 0,6mM (420mg/L).

**Pós-tratamento com o fotoreator:** O fotoreator foi operado em batelada sem recirculação e com a potência máxima do fotoreator (105W – 7 lâmpadas ligadas). Durante o experimento foram avaliados tempos de reação de 1,0h (com concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 100, 200, 300, 400, 800 e 1200 mg/L) e 2,0h (com 400, 800 e 1200 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Foram monitorados em cada batelada os seguintes parâmetros: temperatura, pH, DQO, Cor e Nitrato, além do peróxido residual.

A operação do fotoreator em cada batelada foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: 500 mL da amostra bruta era coletada em uma proveta, sendo em seguida adicionada a quantidade de peróxido referente a cada concentração estudada e a solução era transferida para o fotoreator. As lâmpadas eram ligadas e a partir daí era iniciada a contagem do tempo de reação. Passado esse tempo, as lâmpadas eram sequencialmente desligadas. Na coleta do efluente do fotoreator, inicialmente era feito um descarte de cerca de 150 mL, referente a uma zona inferior do reator que não era alcançada pelas radiações UV e, a seguir, era feita a coleta de 200 mL de amostra tratada.

A análise do peróxido residual era feita imediatamente. Ressalta-se a importância de se determinar a concentração residual de peróxido de hidrogênio, uma vez que ele interfere na medida da DQO.

## TESTES DE TOXICIDADE

Utilizou-se *Daphnia magna* como organismo-teste na realização dos ensaios de toxicidade. A metodologia de cultivo, dos ensaios de sensibilidade e dos testes de toxicidade, seguiu a NBR 12.713 de 2004 (Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda Método de ensaio com *Daphnia spp*).

Foram realizados testes de toxicidade com esgoto têxtil sintético afluente e efluente do reator UASB e do fotoreator. O objetivo dos testes ecotoxicológicos foi avaliar a toxicidade do esgoto têxtil sem tratamento, e a toxicidade referente aos produtos de sua degradação sob condições anaeróbias e após o processo de oxidação avançada.

O resultado de cada teste é expresso pelo  $CE_{50}$ . Esse representa a concentração percentual de esgoto têxtil que provoca imobilidade e/ou mortalidade de 50% dos organismos.

## ANÁLISES

A cor era determinada fotometricamente (Thermo – Nicolet Evolution 100). As amostras eram previamente diluídas (1:5) em tampão de fosfato (10,86 g/L  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  e 5,98 g/L  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ), centrifugadas por 2 minutos a 13000 rpm (Eppendorf – Mini Spin), e as absorbâncias eram lidas no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 486nm (máximo de absorbância).

A DQO, o pH, a alcalinidade e nitrato eram determinados de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005), e os ácidos graxos voláteis (AGV) pelo método de Kapp (Buchauer, 1998). Para os testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna*, os dados referentes à quantidade de neonatos mortos para cada diluição e controle foram inseridos no programa estatístico *Trimed Spearman Karber* para o cálculo de  $CE_{50}$ .

## RESULTADOS

### TRATAMENTO ANAERÓBIO DO ESGOTO TÊXTEL SINTÉTICO

O desempenho geral do reator UASB, quando alimentado com o efluente têxtil sintético (CR), é mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1: Desempenho do reator UASB operado com efluente têxtil sintético**

Parâmetros		Nº Dados	Média	DP
<b>DQO (mg/L)</b>	<i>Afluente</i>	14	1161	156
	<i>Efluente</i>	14	347	69
<b>Remoção de DQO (%)</b>			69,8	6,4
<b>pH</b>	<i>Afluente</i>	14	7,6	0,5
	<i>Efluente</i>	14	7,0	0,2
<b>Alcalinidade total (mg/L)</b>	<i>Efluente</i>	14	240,4	37,5
<b>AGV(mg/L)</b>	<i>Efluente</i>	14	61,5	16,0
<b>AGV/AT</b>	<i>Efluente</i>	14	0,3	0,07
<b>Remoção de Cor (%)</b>		24	95,7	1,2

DP – Desvio padrão; AT – Alcalinidade total; AGV – Ácidos graxos voláteis.

O reator apresentou boa estabilidade durante a operação, com valor médio de pH próximo da faixa de 6,6 a 7,4 recomendada para o desempenho ideal de reatores anaeróbios (Speece 1996). A relação AGV/AT, que é considerada um bom indicador da estabilidade operacional de reatores anaeróbios, apresentou média igual a 0,3, cujo valor ideal deve ser inferior a 0,4.

Em relação à remoção de cor, observou-se que o reator anaeróbio mostrou-se bastante eficiente, apresentando remoção média de 95,7%. Embora a concentração de corante CR fosse elevada (420mg/L), o efluente anaeróbio apresentou baixo residual de cor, como pode ser constatado na Figura 3.

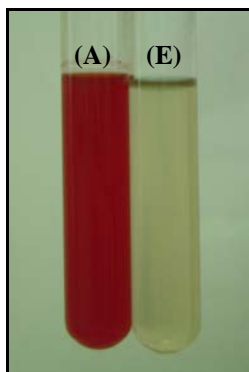


Figura 3: Esgoto sintético afluyente (A) e efluente (E) ao reator UASB.

A remoção média de DQO obtida pelo reator UASB foi próxima de 70%, apresentando DQO residual média ainda elevada (346,8 mg/L). Assim, embora o reator anaeróbio tenha reduzido significativamente a cor do efluente têxtil, é necessário um pós-tratamento para reduzir a DQO residual a patamares aceitáveis às legislações vigentes e, além disso, mineralizar as aminas aromáticas geradas na redução do corante CR que possuem comprovado potencial carcinogênico e mutagênico.

### PÓS-TRATAMENTO DO ESGOTO TÊXTEL SINTÉTICO COM O FOTOREATOR

Na Tabela 2 são mostrados os resultados dos ensaios do fotoreator com o efluente têxtil sintético previamente tratado no reator UASB.

Tabela 2: Resultados dos ensaios de pós-tratamento do efluente têxtil sintético com UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos de reação de 1 e 2h.

		<i>Efluente Têxtil Sintético (CR)</i>			
Tempo (h)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH	DQO residual (mg/L)	Remoção DQO (%)	Remoção Cor (%)
1,0	-	7,5	236,3	2,1	**
	100	7,7	222,4	15	**
	200	7,3	266,5	*	**
	300	7,2	323,9	*	**
	400	7,2	277,1	*	**
	800	6,9	207,1	20,8	31,6
	1200	6,8	104,7	60,0	70,2
	-	6,8	211,0	13,0	**
2,0	400	7,2	53,0	78,2	64,9
	800	7,1	2,4	99,0	87,7
	1200	6,8	0,9	99,6	91,2

\* (Aumento da DQO); \*\* (Aumento da cor)

Inicialmente, nota-se, a partir da Tabela 2, que o efeito da radiação ultravioleta sobre o efluente tratado, para os tempos de reação de 1h e 2h, foi negligenciável com relação à remoção de DQO e negativo quanto à remoção de cor.

É muito provável que o aumento da cor seja devido ao processo de autooxidação das aminas aromáticas presentes no efluente sintético tratado no reator UASB. Possivelmente, esse processo foi catalisado pela exposição do efluente à radiação UV.

Aleboye *et al.* (2003) estudaram a aplicação da radiação UV na descoloração dos corantes *Acid Orange 8*, *Acid Blue 74* e *Methyl Orange* e observaram efeito insignificante mesmo após três dias de tratamento. Já Behnajady *et al.* (2004) relataram que tanto a aplicação da radiação UV quanto do  $H_2O_2$  sozinho não foram eficientes na degradação do corante azo *Acid Orange 7* (AO7) após 100 min de reação. Entretanto, o  $H_2O_2$  na presença da radiação UV removeu cerca 95% do AO7 = 30mg/L em 50 min de reação.

Liao *et al.* (2000) e Galindo *et al.* (2001) também verificaram um efeito insignificante da radiação ultravioleta quando atuando sozinha em efluentes têxteis em relação a remoções de cor e DQO. Segundo Tsui (2001), a maioria dos corantes usados na indústria têxtil é resistente à degradação por UV e, assim, em ambientes naturais, a fotólise direta dos corantes presentes nos efluentes têxteis pode ser difícil ou extremamente lenta.

Com relação à atuação conjunta do  $H_2O_2$  e radiação ultravioleta no tratamento do efluente sintético contendo o corante CR, verifica-se que para o tempo de reação de 1h, apenas a concentração de 1200mg/L de  $H_2O_2$  mostrou-se eficiente na remoção de cor e DQO (Tabela 2). No entanto, com duas horas de reação, as eficiências de remoção foram consideravelmente elevadas, com destaque para a concentração de 800mg/L, onde praticamente toda a matéria orgânica contida no efluente sintético foi oxidada pelos radicais hidroxila gerados no fotoreator.

Verifica-se, em especial para o tempo de reação de 2h, que o aumento da concentração do  $H_2O_2$  proporcionou maiores eficiências tanto na remoção do corante como na mineralização dos seus subprodutos, como atestado pelos valores de eficiência na remoção de cor e DQO mostrados na Tabela 2.

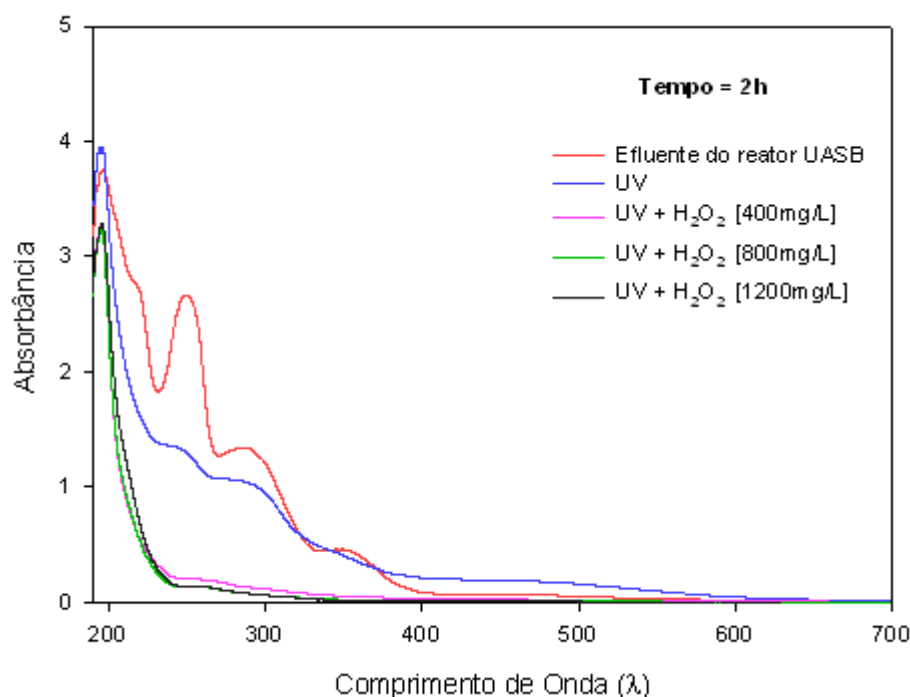
Ghodbane e Hamdaoui (2010) destacam que quanto maior a concentração inicial de  $H_2O_2$ , maiores são as taxas de descoloração. Isso ocorre porque quando grandes quantidades de  $H_2O_2$  estão presentes no meio, a fração de radiação absorvida por ele, e conseqüentemente, sua velocidade de fotólise aumenta. Logo, mais radicais hidroxila são produzidos para a oxidação do corante. Durante os experimentos realizados com o efluente sintético contendo o corante *Acid Blue 25* (AB25), os autores reportaram que as taxas de descoloração aumentaram com a concentração de  $H_2O_2$  até 1543mg/L. Para concentrações acima desse valor o processo foi retardado.

Chang *et al.* (2010) verificaram efeito similar e destacaram que o excesso de  $H_2O_2$  consome os radicais hidroxila presentes no meio produzindo o radical hidroperoxila ( $HO_2\bullet$ ) que possui menor capacidade de oxidação. Assim, elevadas dosagens de  $H_2O_2$  podem acelerar o consumo dos radicais hidroxila e reduzir as taxas de reação do corante.

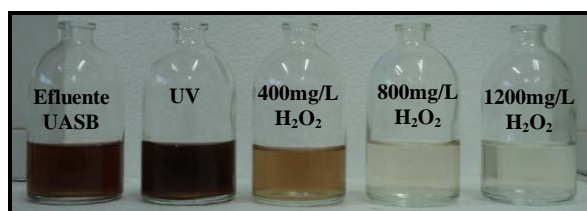
Dessa forma, torna-se importante a otimização da dose de  $H_2O_2$  para maximizar a eficiência do processo. Gul e Yildirim (2009) em seus estudos de descoloração de efluentes sintéticos contendo 100mg/L dos corantes *Reactive Red 194* (RR194) e *Reactive Yellow 145* (RY145) observaram que a concentração ótima de  $H_2O_2$  foi de aproximadamente 1400mg/L em 2 h de reação.

Observam-se na Figura 4, as relevantes alterações nos espectros de absorção para o tempo de reação de 2 horas. É possível verificar o abatimento dos espectros das amostras contendo peróxido de hidrogênio tanto na região UV quanto na visível, demonstrando que os radicais hidroxila oxidaram tanto as moléculas do corante quanto os subprodutos de sua redução no reator UASB. A título de comparação, na Figura 5 são mostradas as amostras tratadas durante o tempo de 2h nas várias concentrações de peróxido de hidrogênio.





**Figura 4: Espectro de absorção na região do UV + visível para  $t = 2h$  do efluente têxtil sintético contendo o corante *Congo Red* (CR) antes e após o tratamento com UV e UV/ $H_2O_2$ .**



**Figura 5: Efluente têxtil sintético contendo o corante *Congo Red* (CR) após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV/ $H_2O_2$ ) em  $t = 2h$**

Gul e Yildirim (2009) utilizaram o decréscimo na absorbância em  $\lambda = 280 \text{ nm}$  como parâmetro da degradação dos compostos aromáticos, e verificaram remoções de 85 e 77% para os corantes RR194 e RY145 (100mg/L cada), respectivamente, utilizando cerca de 1400mg/L de  $H_2O_2$  durante 2h de reação.

Com a completa mineralização dos compostos orgânicos, têm-se como principais produtos o dióxido de carbono e água, além de íons cloreto, nitrato e sulfato, dependendo dos contaminantes presentes (GALINDO *et al.*, 2000; ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2010).

Assim, avaliou-se a concentração de nitrato como uma forma de relacionar com a eficiência de mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente têxtil. Observou-se, portanto, o aumento da concentração de nitrato nas concentrações de 800 e 1200mg/L de peróxido de hidrogênio evidenciando a mineralização dos corantes e dos seus subprodutos.

Chang *et al.* (2010) observaram em seus estudos que as taxas de descoloração em meio ácido e neutro foram pouco influenciadas pelo pH, no entanto, em meio alcalino ( $\text{pH} > 9$ ) a descoloração reduziu de forma significativa. Resultados similares foram reportados por Aleboyeh *et al.* (2005), assim como em Gul e Yildirim (2009).

Diante dos resultados apresentados na Tabela 2, o pH inicial dos efluentes estudados variou entre 6,5 e 7,5, dentro da faixa neutra, não sendo, portanto, avaliado o efeito do pH ácido nem alcalino na eficiência de

descoloração e mineralização do corante CR no fotoreator (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Entretanto, pode-se observar na Tabela 2 que após o tratamento no fotoreator o pH dos efluentes apresentou uma leve queda. Elmorsi *et al.* (2010) verificaram tendência similar, os quais destacaram que em meio alcalino o pH decresceu de 8,7 para 6,5 e em meio levemente ácido o pH caiu de 5,2 para 4,2 após o tratamento no fotoreator. Os autores atribuem essa tendência à produção de ácidos intermediários resultantes da degradação dos corantes azo.

## TESTES DE TOXICIDADE

A Tabela 3 resume os testes de toxicidade aguda com os esgotos têxteis utilizados nesta pesquisa usando *Daphnia magna* como organismo teste. O resultado de cada teste é expresso pelo CE<sub>50</sub>. Esse representa a concentração percentual de esgoto têxtil que provoca imobilidade e/ou mortalidade de 50% dos organismos. Dessa forma, cabe ressaltar que quanto menor for o CE<sub>50</sub> maior será a toxicidade da amostra de esgoto.

**Tabela 3: Valores de CE<sub>50</sub> dos testes ecotoxicológicos com *Daphnia magna* e classificação das amostras segundo IBAMA (1987).**

Tipo de esgoto	Amostra	CE <sub>50</sub> (%)	Classificação (IBAMA, 1987)
Esgoto sintético (Congo Red)	Esgoto bruto	N.A	N.A
	Efluente UASB	2,12	Muito tóxica
	Efluente POA	53,77	Moderadamente tóxica

N.A: Não apresentou toxicidade (não houve morte ou imobilidade de neonatos)

POA: Processo de Oxidação Avançada

Nos ensaios realizados com a amostra bruta de esgoto sintético contendo o corante azo *Congo Red* não foi verificada toxicidade aguda. Entretanto, no efluente do reator UASB obteve-se um CE<sub>50</sub> de 2,12%, evidenciando, possivelmente, a elevada toxicidade dos subprodutos (aminas aromáticas) da redução do *Congo red*.

A toxicidade do esgoto sintético pode ser atribuída praticamente aos produtos de sua redução sob condições anaeróbias, uma vez que não foi verificada toxicidade com o esgoto sintético bruto. Após o tratamento com o POA (UV e peróxido de hidrogênio na concentração de 800mg/L e tempo de reação de 2h) o CE<sub>50</sub> foi elevado para 54,44%, ou seja, a toxicidade foi consideravelmente reduzida com o tratamento no fotoreator. Muito embora a toxicidade tenha reduzido com a aplicação do POA, era esperada uma completa destoxificação do efluente, tendo em vista a elevada de remoção de DQO obtida (99,0%).

Assim, suspeita-se que a toxicidade ainda presente no efluente pode ser, em parte, atribuída ao peróxido de hidrogênio presente na amostra ao final do processo. Tal suposição é reforçada pelos estudos realizados por Meinertz *et al.* (2008). Esses autores avaliaram a toxicidade crônica do peróxido de hidrogênio em exposição contínua à *Daphnia magna* e verificaram que concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superiores a 0,32mg/L apresentaram efeito negativo no crescimento das *Daphnias*. Além disso, os autores comentam que na avaliação da toxicidade aguda do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o CE<sub>50</sub> variou entre 8,1 e 11,2mg/L. Dessa forma, para avaliar a real capacidade de destoxificação obtida pelos processos de oxidação avançada do tipo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é conveniente a eliminação do residual de peróxido antes da realização dos testes de toxicidade aguda.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, conclui-se que o reator anaeróbio do tipo UASB apresentou boa estabilidade operacional e eficiências de remoção de cor e DQO razoáveis. Entretanto, a DQO residual ainda era elevada, causada pela recalcitrância dos constituintes do esgoto têxtil e dos produtos da redução do corante CR sob condições anaeróbias.

O efeito da radiação UV, quando atuando sozinha, foi insignificante em todas as condições estudadas com o efluente têxtil previamente tratado no reator UASB.



O processo de oxidação avançada (POA) com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostrou-se eficaz na remoção de cor e DQO e na destoxificação do efluente têxtil contendo o corante azo CR previamente tratado no reator anaeróbio. Para o efluente sintético 800mg/L de peróxido em 2 horas de reação proporcionou a eliminação total da cor e matéria orgânica.

Após tratamento com o POA a cor do efluente têxtil sintético tratado no reator UASB foi totalmente removida em 2h de reação com 800mg/L de peróxido.

Os testes de toxicidade aguda mostraram que o tratamento anaeróbio do efluente têxtil gerou uma elevada toxicidade no efluente, visto que no afluente não foi encontrada toxicidade.

O pós-tratamento do efluente têxtil com o POA reduziu consideravelmente sua toxicidade. Finalmente, o POA estudado oferece um grande potencial futuro de aplicação em esgotos têxteis, em especial quando associado ao processo biológico.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo nº. 470310/2007-3) pelo apoio financeiro para realização da pesquisa e pela concessão das bolsas de mestrado e doutorado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington.
2. ABNT. NBR 12713 - Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003.
3. ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, H.; MOUSSA, Y. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: acid orange 8, acid blue 74 and methyl orange, *Dyes and Pigments*, v. 57, p.67–75, 2003.
4. ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B.H.; SCHMIDT, J.E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, p.117–130, 2008.
5. BAHNEMANN, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol. Energy* 77, 445–459.
6. BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 217-227, 1996.
7. BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M.; Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters. *Chemosphere*, v. 55, p. 129–134, 2004.
8. BOUSSELMI, L., GHRABI, A., GHOZZI, K., ZAYANI, G., ENNABLI, M., GEISSEN, S.U., WEIDEMEYER, A., VOGELPOHL, A., BAHNEMANN, D., HUFSCHEIDT, D., PICHAT, P., 2002. Solar photocatalytic treatment of textile wastewater – possibilities and limitations in the Tunisian context. In: *Proceedings of the International Symposium on Environmental Pollution Control Waste Management*, pp. 804–812.
9. BUCHAUER, K. A. Comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment process. *Water SA*, v. 24, p. 49-56, 1998.
10. CHANG, M.W.; CHUNG, C.C.; CHERN, J. M.; CHEN, T. S. Dye decomposition kinetics by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 135-140, 2010.
11. DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2369-2385, 2007.
12. DELEE, W., O'NEILL, C., HAWKES, F.R. and PINHEIRO, H.M. (1998) Anaerobic treatment of textile effluents: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73, 323-335.

13. ELMORSI, T. M.; RIYAD, Y. M.; MOHAMED, Z. H.; HASSAN M.H.; BARY, A. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 352–358, 2010.
14. FIELD, J.A., STAMS, A.J.M., KATO, M., SCHRAA, G., (1995). Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek Int. J. Gen. Mol. Microbiol.* 67, 47–77.
15. GALINDO, C., JACQUES, P., KALT, A. (2000). Photochemical and photocatalytic degradation of on indigoid dye: a case study of acid blue 74. *Journal of Photochemistry A, Chemistry*, 141, 47-56.
16. GHODBANE, H.; HAMDAOUI, O. Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 226–231, 2010.
17. GÜL, S.; ÖZCAN-YILDIRIM, O. Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 684–690, 2009.
18. LIAO, C.; LU, M.; YANG. (2000). UV – Catalysed hydrogen peroxide treatment of textile wastewater. *Environment Engineering Science*, 17(1), 9-18.
19. MEINERTZ, J. R.; GRESETH, S. L.; GAIKOWSKI, M. P.; SCHMIDT, L. J. Chronic toxicity of hydrogen peroxide to *Daphnia magna* in a continuous exposure, flow-through test system. *Science of the Total Environment*, v. 392, p. 225-232, 2008.
20. PINHEIRO, H.M., TOURAUD, E., THOMAS, O., 2004. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigments* 61, 121–139.
21. SPEECE, R. E. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press.1996.
22. TSUI, S. M., CHU, W., FUNG, P. C. (2001). Removal of hydrophobic dyestuff from dyeing wastewater by photo-sensitization process. *Water Science and Technology*, 43 (2), 305-312.
23. VAN DER ZEE, F. P.; VILLAYERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes – A short review of bioreactor studies. *Water Research*, v. 39, p. 1425-1440, 2005.
24. WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, v. 506-507, p. 9-20, 2002.
25. WORLD TRADE ORGANIZATION. *International Trade Statistics 2008*. Geneva, 2008. 255 p.