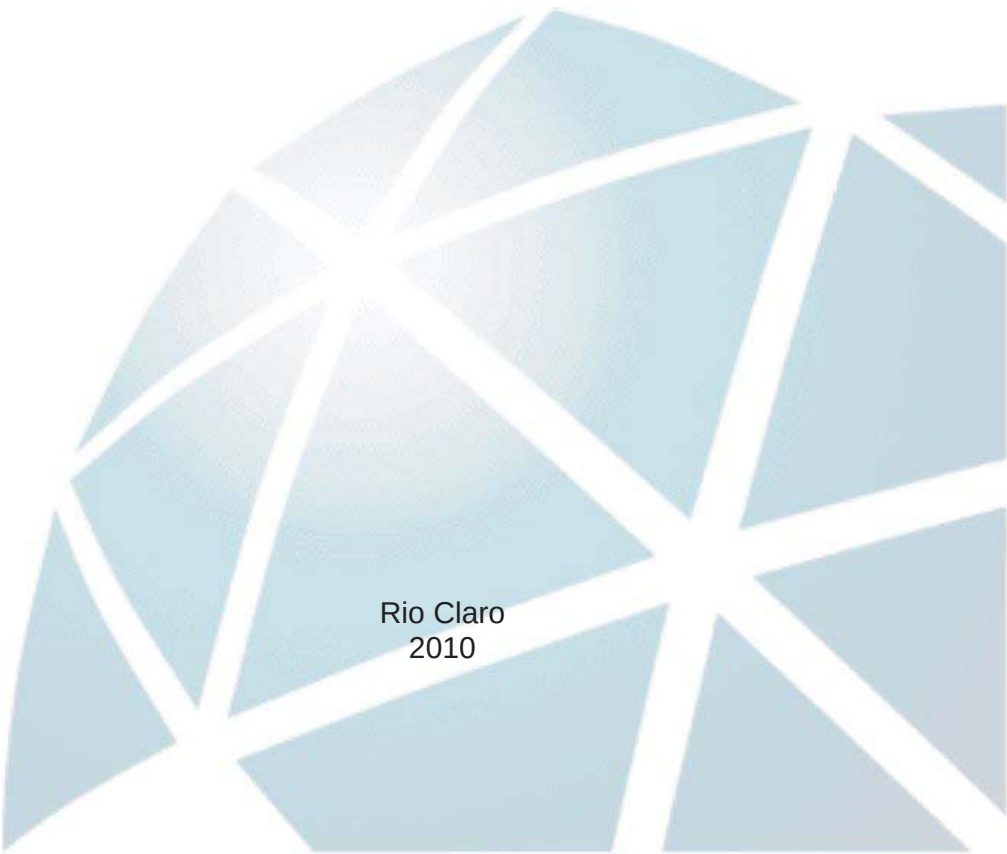

ECOLOGIA

MARIANA LOPES DE SOUSA

**TOXICIDADE A *Saccharomyces cerevisiae* E
ECOTOXICIDADE DE EFLUENTE CONTENDO
CORANTE REMAZOL VERMELHO BRILHANTE
TRATADO PELO PROCESSO FOTOELETROLÍTICO**



Rio Claro
2010

MARIANA LOPES DE SOUSA

**TOXICIDADE A *Saccharomyces cerevisiae* E ECOTOXICIDADE
DE EFLUENTE CONTENDO CORANTE REMAZOL
VERMELHO BRILHANTE TRATADO PELO PROCESSO
FOTOELETROLÍTICO**

Orientador: Ederio Dino Bidoia

Co-orientador: Peterson Bueno de Moraes

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Biociências da Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus de Rio
Claro, para obtenção do grau de Ecóloga

Rio Claro
2010

628.1 Sousa, Mariana Lopes de
S725t Toxicidade a *Saccharomyces cerevisiae* e ecotoxicidade de efluente
 contendo corante remazol vermelho brilhante tratado pelo processo
 fotoeletrolítico / Mariana Lopes de Sousa. - Rio Claro : [s.n.], 2010
 109 f. : il., figs., gráfs., tabs.

 Trabalho de conclusão de curso (Ecologia) - Universidade Estadual
 Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro
 Orientador: Ederio Dino Bidoia
 Co-Orientador: Peterson Bueno de Moraes

 1. Abastecimento de água. 2. Água - Tratamento. 3. Coluna de
 Winogradsky. 4. Algas. 5. Corante Têxtil. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

*Dedicado aos meus pais, Jesus e Rosa
e a minha avó Carmela, pelo amor e criação.*

*Ao meu namorado e melhor amigo,
Rodrigo pelo apoio incondicional
aos meus objetivos durante esse período.*

AGRADECIMENTOS

Ao Profº Ederio, pela orientação, paciência (principalmente) e apoio desde o segundo ano de graduação, que foi fundamental para a realização deste trabalho;

Aos técnicos: Fátima, Luiza e principalmente ao Roberto, por me ajudarem nas situações mais diversas possíveis durante meus experimentos, sempre que precisei;

À Profª Dejanira, pela ajuda com os (longos) ensaios com colunas de Winogradsky e testes com *S. cerevisiae*;

À minha classe, a XXXI Turma do curso de Ecologia, pelas amizades, conversas, risadas, festas, campos, momentos, que fizeram parte da minha formação;

Aos meus amigos, tanto da minha cidade natal, quanto de Rio Claro, mesmo os amigos com os quais já não mantenho mais contato, mas agradeço a todos por tocarem minha vida de algum modo e ajudarem a tecer a colcha de retalhos que sou hoje, e que me fez chegar até aqui;

À minha família, meus pais Jesus e Rosa, minha avó Carmela, e meus padrinhos José Luiz e Geralda, por me incentivarem, e me apoiarem sempre à sua maneira, sempre o tanto quanto possível;

Ao meu namorado, companheiro, amigo, Rodrigo, que nestes 4 anos esteve ao meu lado em todos os meus planos, desejos, devaneios, risadas, mesmo quando estive doente, mesmo quando me curei.

Obrigada !!!

As estrelas brilham, mas um dia se apagarão...
Tudo morre...
A terra, o sol, a via láctea, e até mesmo todo este universo não é exceção!
Comparado a isto,
a vida do homem é tão breve e fugidia quanto um piscar de um olho...
Neste curto instante,
os homens nascem, riem, choram,
Lutam, sofrem,
Festejam, lamentam,
odeiam pessoas e amam outras!
Tudo é transitório...

Masami Kurumada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. OBJETIVOS.....	9
2.1. <i>Objetivo geral</i>	9
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1. Indústrias têxteis.....	11
3.2. Eletrooxidação.....	12
3.3. O corante remazol vermelho brilhante e os corantes reativos	13
3.4. <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	15
3.5. Coluna de Winograsky.....	16
3.6. Algas e fitoplâncton.....	17
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1. Material.....	20
4.1.1. Sistema fotoeletrolítico.....	20
4.1.2. Organismos teste.....	23
4.1.3. Solo e água utilizados nas Colunas de Winogradsky.....	23
4.1.4. Reagentes e Equipamentos.....	23
4.2. Métodos.....	24
4.2.1. Preparo de efluente simulado.....	24
4.2.2. Tratamento fotoeletrolítico e retirada das amostras durante o processo e verificação da absorbância e concentração.....	26
4.2.3. Medidas de pH e condutividade.....	27
4.2.4. Ensaio de toxicidade com <i>S. cerevisiae</i>	27
4.2.4.1. Preparo da suspensão de <i>S. cerevisiae</i>	27
4.2.4.2. Preparo dos tubos de ensaio.....	28
4.2.4.3. Contagem de células de <i>S. cerevisiae</i>	28
4.2.5. Demanda química de oxigênio.....	29
4.2.5.1. Preparo dos tubos de DQO.....	30
4.2.5.2. Leitura dos resultados no espectrofotômetro Hach.....	31
4.2.6. Montagem da coluna de Winogradsky.....	31
4.2.7. Análise do crescimento e da população fotossintetizante.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1. Remoção da cor.....	36

5.1.1. Experimentos 1 e 2.....	36
5.1.2. Experimentos 3 e 4.....	39
5.1.3. Experimentos 5 e 6.....	43
5.1.4. Experimento 7.....	47
5.1.5. Experimento 8.....	48
5.2. Condutividade e pH.....	49
5.2.1. Experimentos 1 e 2.....	49
5.2.2. Experimentos 3 e 4.....	51
5.2.3. Experimentos 5 e 6.....	54
5.2.4. Experimento 7.....	57
5.2.5. Experimento 8.....	58
5.3. Ensaio de toxicidade com <i>S. cerevisiae</i>	60
5.3.1. Experimentos 1 e 2.....	60
5.3.2. Experimentos 3 e 4.....	64
5.3.3. Experimentos 5 e 6.....	66
5.3.4. Experimento 7.....	68
5.3.5. Experimento 8.....	69
5.4. Demanda química de oxigênio.....	70
5.4.1. Experimentos 1 e 2.....	70
5.5. Análise do crescimento na coluna de Winogradsky.....	72
5.5.1. Experimento com efluente simulado do experimento 1.....	72
5.5.2. Experimento com efluente simulado do experimento 3.....	80
5.5.3. Experimento com efluente simulado do experimento 7.....	86
5.6. Avaliação da população fitoplantônica.....	94
5.6.1. Experimento com efluente simulado do experimento 1.....	94
5.6.2. Experimento com efluente simulado do experimento 3.....	96
5.6.3. Experimento com efluente simulado do experimento 7.....	100
6. CONCLUSÕES	103
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade da água é um assunto de importância institucional, social, e política. Entretanto, a cada dia os mananciais se encontram mais poluídos por diversos detritos despejados pela sociedade que na falta de tratamento adequado representam um sério risco sócio-ambiental (ABREU, et al., 2008, p 160). Estima-se que no último século o consumo de água duplicou em relação ao aumento populacional, e também que a área coberta por água doce diminuiu pela metade (POLLI et al., 2009, p. 530).

Além do esgoto doméstico que em grande parte do país e do mundo ainda não recebe tratamento adequado, ainda existe o grande problema da poluição causada pela indústria. Todo dia milhares de litros de água são contaminados com diversos tipos de resíduos de natureza orgânica e inorgânica, através dos esgotos sanitários, contendo diversos tipos de poluentes como tanino (efluente de curtume), corantes têxteis e efluentes da indústria de papel (COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2008).

A indústria têxtil é responsável por um grande volume de água contaminada emitida diariamente, principalmente por corantes nos processos de diluição e beneficiamento (GEORGIU et al., 2001, p. 69).

A água proveniente deste descarte diário é imprópria tanto para consumo humano, quanto para a sobrevivência das espécies que se encontram nos rios. Entre os desequilíbrios ambientais causados por estes efluentes pode-se citar o impedimento dos processos de fotossíntese devido à turbidez da água (CATANHO et al., 2006-a, p. 983), danos a estruturas como guelras e brânquias, perturbação em locais de desova e alterações na solubilidade dos gases (ZANONI e CARNEIRO, 2001, p. 62).

Nestes efluentes também é possível encontrar toxinas que se acumulam na cadeia trófica (ZANONI e CARNEIRO, 2001, p. 62), além de muitas vezes conterem substâncias tóxicas mutagênicas e carcinogênicas e metais pesados em quantidades significativas (AKYOL & BARAMOGLU, 2005, p. 241). Apenas o número de corantes carcinogênicos pode chegar a 3000 (DELLAMATRICE, 2005, p. 21; CATANHO et al., 2006-b, p. 193), sendo que o total de corantes têxteis, segundo o Colour Index (catálogo da Society of Dyers and Colourists) é de cerca de 8000 (ZANONI e CARNEIRO, 2001, p. 60). Por isso é necessário o desenvolvimento de processos para degradação ou retirada destes compostos. Tendo em vista que a preocupação com a qualidade da água é cada vez maior, e o equilíbrio homem-natureza se encontra cada vez mais delicado.

Neste trabalho foi analisada a degradação de efluente têxtil simulado contendo o Corante Remazol Vermelho brilhante pelo processo fotoeletrolítico. Também, foi analisada a degradação mediante diferentes parâmetros de tratamento (variação de corrente, eletrólitos, pH), e feitos os estudos toxicológicos utilizando-se *Saccharomyces cerevisiae* como organismo teste e ecotoxicológico da comunidade fitoplantônica exposta ao efluente tratado através de colunas de Winogradsky.

2. OBJETIVO

2.1. *Objetivo geral*

Degradação de efluente simulado contendo o corante têxtil Remazol Vermelho Brilhante pelo processo fotoeletrolítico.

2.2. *Objetivos Específicos*

Análises dos diversos parâmetros da degradação como: pH, condutividade, absorbância, DQO e ensaios toxicológicos utilizando-se *Saccharomyces cerevisiae* como organismo teste.

Verificar a influência da corrente aplicada durante o tratamento, a concentração de cloreto de sódio usada e do pH inicial na eficiência do tratamento fotoeletrolítico.

Analisar a diferença de experimentos tratados pelo processo fotoeletrolítico num sistema único em fluxo, e por etapas, ou seja, o tratamento fotolítico realizado primeiramente de forma separada do sistema eletrolítico em fluxo.

Monitoramento ecotoxicológico do efluente simulado e sem tratamento utilizando Colunas de Winogradsky de diferentes tamanhos para análise da comunidade fitoplantônica formada sob diferentes condições ambientais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Indústrias têxteis

A indústria têxtil é de grande peso na economia mundial, porém ainda existe uma lacuna no que diz respeito à responsabilidade ambiental. Em geral no Brasil, onde a indústria têxtil tem uma grande participação e há regiões que sofrem com problemas de escassez de água, num estudo realizado por Abreu et al. (2008, p. 170), as empresas investem no tratamento de resíduos não pela preocupação ambiental e social, mas sim para evitar multas e obter subsídios.

Durante o beneficiamento dos tecidos são usadas diversas substâncias inorgânicas que ao serem lançadas como parte do efluente causa modificações físico-químicas na água como (AL-DEGS et al., 2000, p. 927).

A coloração característica dos resíduos têxteis é resultado da etapa de tingimento e é muito problemática do ponto de vista ambiental pela coloração intensa relacionada ao descarte de corantes não fixados ao tecido (AL-DEGS et al., 2000, p. 927; CATANHO et al., 2006-b, p. 193).

Existem vários tipos de tratamentos para degradar os corantes têxteis provindos dos efluentes industriais, por tratamentos biológicos podemos citar os processos que envolvam fungos e bactérias na biodegradação e biosorção desses compostos presentes no efluente (AKSU, 2000, p. 81; BEYDILLI, 2000, p. 699; BERTAZZOLI & PELEGRINI 2002, p. 479). Como alternativa aos processos biológicos existem os processos físico-químicos, nos quais estão os processos eletrolíticos (PELLEGRINI et al., 1999, p. 83-90), oxidações usando UV (GEORGIOU et al., 2001, p. 69-78; AKYOL & BARAMOGLU, 2005, p. 241-246), peróxido de hidrogênio, sistema ferroso (ROBINSON et al., 2000, p. 248-249) e o próprio sistema fotoeletrolítico.

Porém, esses processos não destroem a molécula do corante, podendo apenas transformá-la, sendo assim, presente no efluente sob outra forma (SAUER et al., 2002, p. 147; ZANONI e CARNEIRO, 2001, p. 62).

Cada um dos tipos de tratamentos tem suas vantagens e desvantagens e procura-se atualmente descobrir um processo de baixo custo e que seja abrangente em relação aos compostos degradados, pois os efluentes lançados normalmente possuem diversos tipos de corantes, detergentes, normalizantes, umectantes, tornando o efluente têxtil uma matriz de complexa degradação, devido a especificidade de cada substância contida (ZANONI e CARNEIRO, 2001, p. 62).

3.2. Eletrooxidação

Segundo Harris (2001, p. 379) a eletrólise pode ser caracterizada como uma reação conduzida em sua direção não espontânea pela imposição de uma corrente elétrica. Pode-se analisar o mecanismo oxidativo produzido no tratamento fotoeletrolítico como direto e indireto. Na oxidação direta ocorre a degradação por transferência de carga na superfície do eletrodo, sem interferências de outros elementos (DENG & ENGLEHARDT, 2007, p. 231). Já a oxidação indireta ocorre de maneira relativamente rápida devido à adição de um intermediário na solução que funciona como um catalisador, no caso do processo fotoeletrolítico utilizado, o cloreto de sódio que produz cloro durante a eletrólise (DENG & ENGLEHARDT, 2007, p. 234).

A estabilidade eletroquímica e física do eletrodo torna-se um fator importante devido ao fato dos processos já descritos só ocorrerem na presença de altos potenciais anódicos, porém isso é alcançado devido às características do eletrodo utilizado (SAUER, 2002, p. 148). Um fator que diminui a eficiência do processo é a recombinação dos elétrons liberados com lacunas h^+ , antes que haja interação com o corante, porém a irradiação UV junto com a aplicação do potencial anódico força a separação das espécies carregadas eliminando o problema (CATANHO et al., 2006-a, p. 984).

3.3. O corante remazol vermelho brilhante e os corantes reativos

O Remazol vermelho brilhante, de fórmula $C_{19}H_{10}Cl_2N_6Na_2O_7S_2$ (Figura 1), o qual foi utilizado neste trabalho, é muito utilizado na indústria têxtil para o tingimento de seda, lã, algodão e também em cartuchos de impressora (BEYDILLI et al., 2000, p. 698; CATANHO et al., 2006-a, p. 983).

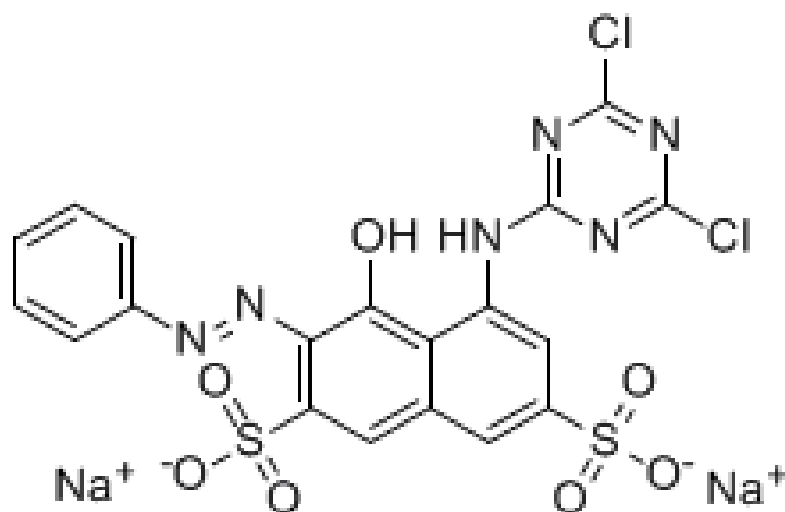


Figura 1: Formula estrutural do corante remazol vermelho brilhante.

Ele possui uma aderência grande às fibras de celulose, reagindo com o tecido e formando uma ligação covalente entre as moléculas do corante e da fibra (AL-DEGS et al., 2000, p. 927), uma característica forte dos corantes vinil sulfonados (de grupo cromóforo azo N=N), como pode ser observado na Figura 2.

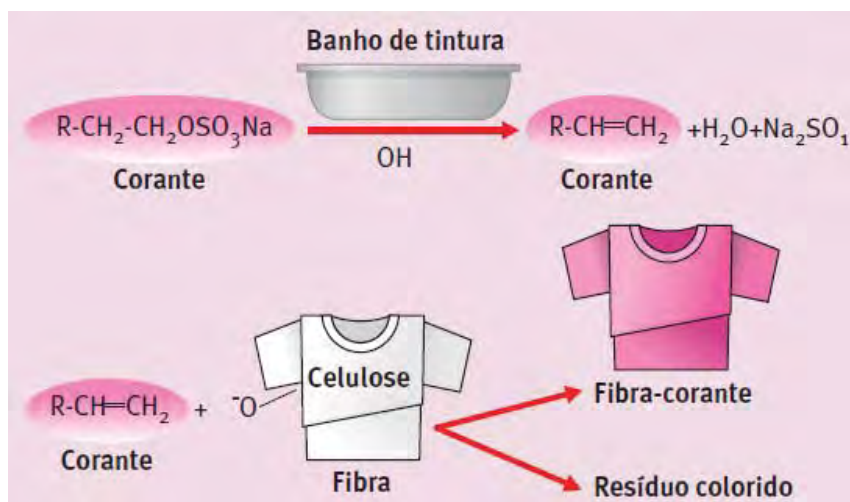


Figura 2: Tingimento de tecido por corante reativo (ZANONI e CARNEIRO, 2001, p. 62).

Corantes reativos vinil sulfonados (de grupo cromóforo azo N=N) representam cerca de 60% dos corantes usados em indústria têxtil (CATANHO et al., 2006-a, p. 983). Altamente solúveis em água, em geral, têm um descarte (porcentagem do corante que não se fixa as fibras) bastante alto, podendo chegar a até 50% (AL-DEGS et al., 2000, p. 928), sendo que, quanto maior a concentração do corante, mais difícil é a remoção deste da água (KORBAHTI, 2007, p. 285). Devido à estrutura dos corantes reativos, que possuem o grupo cromóforo azo, os corantes são formados por ligações fortes o suficiente para não serem rompidas por processos biológicos, que apresentam resultados ineficientes com esse tipo de efluente, principalmente, em relação à remoção da cor (ARAÚJO & YOKOYAMA, 2006, p. 11; AL-DEGS et al., 2000, p. 928). Portanto, como alternativa vem sendo usados os processos físico-químicos, como os processos eletrolítico e fotoeletrolítico, porém estes apesar de apresentarem resultados satisfatórios ainda são raramente usados industrialmente (ZANONI e CARNEIRO, 2001, p. 63).

3.4. *Saccharomyces cerevisiae*

Saccharomyces cerevisiae é uma levedura, um fungo unicelular normalmente esférico ou oval, não possui filamentos e se reproduz por meio de brotamento. Portanto, as células mais novas brotam da célula mãe, são menores e possuem parede menos resistentes, sendo mais vulneráveis a agentes tóxicos.

Segundo Tortora et al. (2005, p. 322) a célula mãe forma uma protuberância, que após divisão do núcleo, um dos novos núcleos gerados migra para essa protuberância, então a célula se separa. Esse número pode chegar a até 24 células por levedura.

A *S. cerevisiae* é não patogênica, ou seja, inofensiva para o ser humano, e é utilizada desde milênios para a fermentação (Figura 3), sendo vendida como fermento biológico para o preparo de pães, usada na fermentação de vinho e para produzir álcool.



Figura 3: (a) *S. cerevisiae* vista por microscópio eletrônico de varredura, (b) vinho sendo fermentado e (c) fermento biológico em tabletes.

Devido a seu baixo custo, fácil manuseio e biologia conhecida, é possível utilizá-la como organismo teste em ensaios toxicológicos, como já realizados por Regis e Bidóia (2001, p. 53-60).

3.5. Coluna de Winogradsky

Inventada por Sergei Nikolaievich Winogradsky em 1880, a coluna forma um micro ecossistema fechado dentro de um recipiente de vidro (Figura 4), composto por solo (retirado tanto de área seca, ou do fundo de um rio), água e nutrientes. Dentro desse micro ecossistema é possível acompanhar o aparecimento dos microrganismos, sua distribuição ao longo da coluna e a partir daí inferir o papel de cada um deles na microbiota do corpo d'água (PERÉZ, 2008, p. 373).

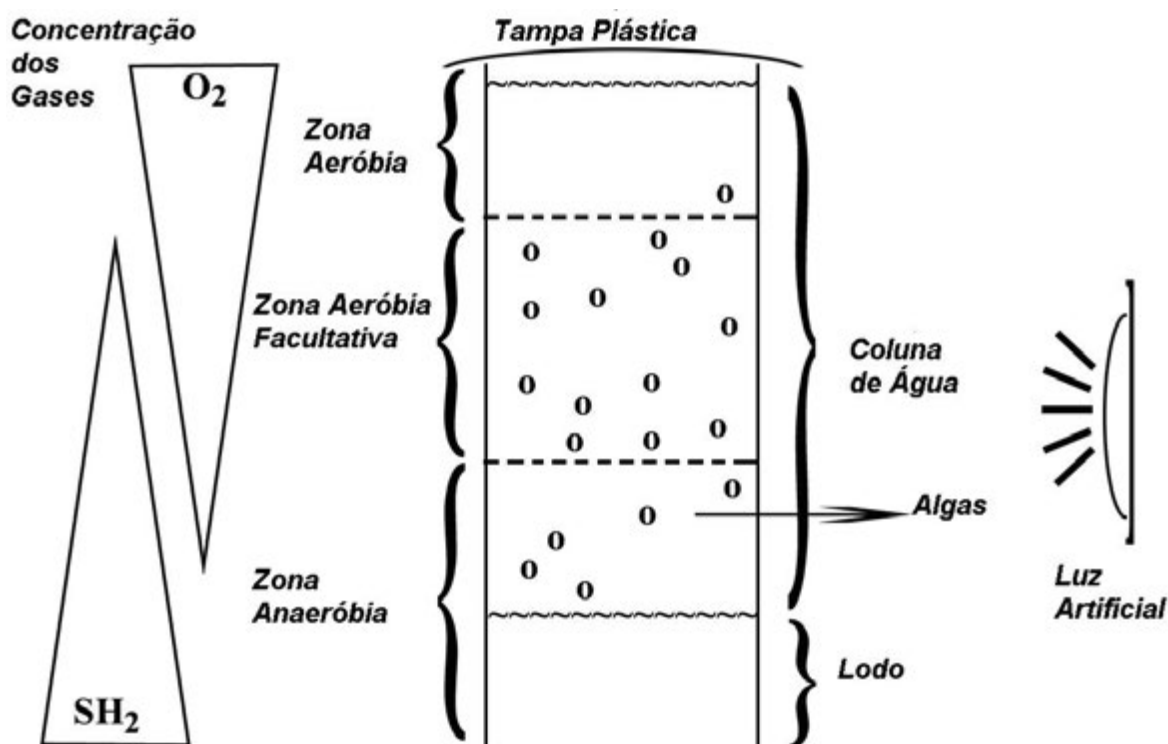


Figura 4: Esquematização da coluna de Winogradsky.

Como pode ser observada na Figura 4, cada zona da coluna é preferencial para determinado organismo, principalmente populações de fitoplâncton, e entendendo-se a função deste na biota podem-se inferir os efeitos que uma possível contaminação causaria no ecossistema aquático. Podem-se utilizar os resultados da coluna de Winogradsky em diversos

tipos de estudos ambientais, vinculados ou não a efluentes lançados pela indústria, no caso deste trabalho foi o efluente tratado pelo processo fotoeletrolítico.

3.6. Algas e fitoplâncton

As algas são organismos de natureza variada e ampla distribuição, estando presentes em praticamente todos os corpos d'água, constituindo inúmeras espécies com importante papel na produção de matéria orgânica dos ecossistemas. Segundo Bicudo & Menezes (2006, p. 1), algas são talófitos e protistas clorofilados, de morfologia, ecologia e comportamento tão diferentes entre si, o que torna sua identificação dentro de um grupo praticamente impossível.

O grupo conhecido como algas, ao contrario do que se pensa, abriga espécies tanto do reino *Plantae* como *Metazoa* e *Bacteria* (BICUDO & MENEZES, 2006, p.1; BRUSCA & BRUSCA, 2003, p. 27). Quanto ao tamanho podem medir desde milímetros até metros e podem ser coloniais ou um único indivíduo. Estão divididas em 4 grandes grupos: Cianobactérias (algas azuis), Chlorophyta (algas verdes), Phaeophyta (algas pardas) e Rhodophyta (algas vermelhas).

As cianobactérias fazem parte do reino *Bactéria*, e crescem em sua maioria na água doce, mas também ocorrem gêneros marinhos, sendo consideradas cosmopolitas (PARRA & BICUDO, 1995, p. 44).

Algas verdes também estão presentes em sua maioria na água doce, mas também no solo e troncos na forma de líquens, e podem se tratar de macro ou micro algas, sendo unicelulares ou coloniais conforme a Figura 5b (BRUSCA & BRUSCA, 2003, p. 27-32).

Quanto às algas pardas, estas são a maioria proveniente de água marinha fria, salvo raras exceções, não apresentam formas unicelulares e coloniais (Figura 5c).

Algas vermelhas são unicelulares e filamentosas, muito usadas na indústria como emulsificante (agar), também fazem parte da estrutura formadora de recifes de corais conforme Figura 5d (RAVEN et al., 2007, p. 366).

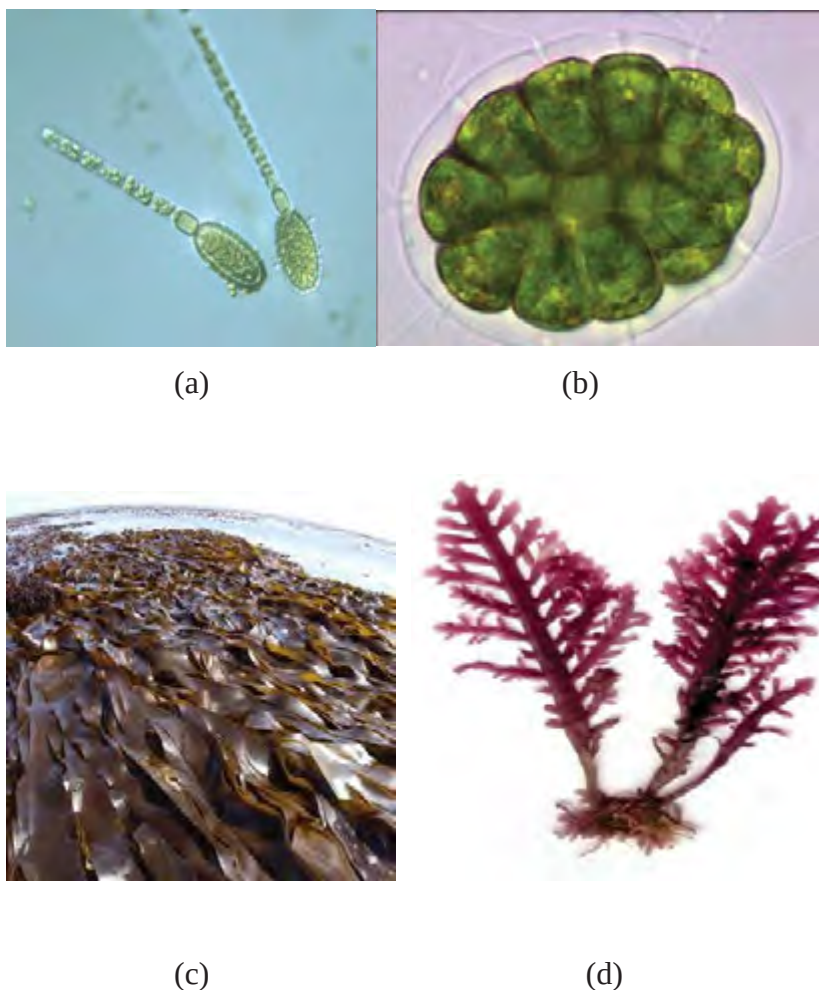


Figura 5: Algas (a) Cianobactéria – *Cylindrospermum* sp.; (b) Alga Verde – *Pandorina* sp.; (c) Alga Parda – *Laminaria* sp. e (d) Alga vermelha – *Gelidium* sp.

Devido a sua importância em relação a produção primária, o fitoplâncton é considerado um importante indicador de ação antrópica nos ambientes aquáticos (SILVA et al., 2009, p. 355), sendo até 50% mais sensíveis aos poluentes que outros organismos-testes comumente usados (KLAINE e LEWIS, 1995, p. 163). Apesar de sua grande importância ecológica, as microalgas que formam o fitoplâncton, especialmente as cianobactérias, estão relacionadas com o fenômeno da eutrofização (MATSUZAKI et al., 2004, p. 680). Este fenômeno ocorre quando o ambiente aquático passa por um rápido enriquecimento, aumentando a concentração de nutrientes (o que pode ser um fenômeno natural ou artificial, devido à ação antrópica), principalmente nitratos e

fosfatos (FELLENBERG, 1980, p. 25). Isto causa o rápido crescimento das algas, que, conseqüentemente, contaminam a água com fitoplancto-toxinas que podem causar problemas hepáticos, neurológicos, paralisias, distúrbios gastrointestinais e até morte (MATSUZAKI et al., 2004, p. 680). Outra conseqüência da eutrofização é a desoxigenação da coluna d'água, que torna o ambiente impróprio para sobrevivência da fauna aquática e para consumo (TUNDISI e MATSUMURA-TUNDISI, 1992, p. 1).

4. MATERIAL E METODOS

4.1. Material

4.1.1. Sistema fotoeletrolítico

Os experimentos foram realizados utilizando-se um sistema fotoeletrolítico (Figura 6) contendo: reator eletrolítico, câmara de aço-inoxidável contendo lâmpada ultravioleta, rotâmetro, reservatório de PVC, válvulas, bomba hidráulica e tubulação, alocados em um suporte metálico de sustentação.

O reator eletrolítico em si era composto por um anodo retangular de titânio recoberto por 70%TiO₂/30%RuO₂ e um catodo retangular de aço-inoxidável dispostos a uma distância de 3 mm. Também, foi empregada a fonte elétrica de corrente contínua marca Instrutherm FA2030 para polarização dos eletrodos.

Já o reator fotolítico era composto por uma câmara de aço-inoxidável com uma lâmpada ultravioleta de 1600 W conectada a um painel de controle.

O efluente a ser tratado foi colocado no reservatório do sistema, de onde foi impulsionado pela bomba d'água para o sistema passando pelo reator e lâmpada UVC, conforme a Figura 6.

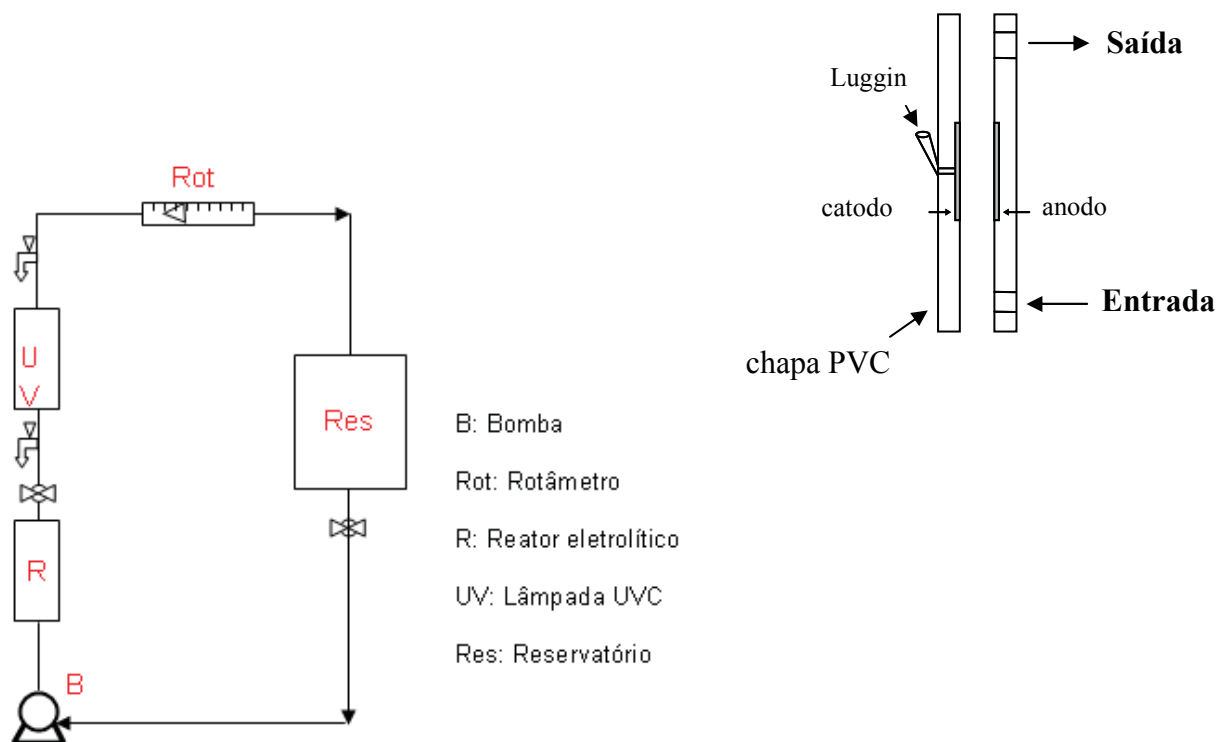


Figura 6: Sistema fotoeletrolítico e diagrama do reator eletrolítico.

Nos experimentos nos quais o tratamento fotoeletrolítico foi realizado de forma separada, por etapas. Primeiramente foi realizado o tratamento fotolítico em separado utilizando uma lâmpada UVC de 15W sobre o efluente (Figura 7). Após isso, o efluente pré-tratado fotoliticamente foi introduzido no sistema eletrolítico em fluxo conforme pode ser observado na Figura 8. O sistema da Figura 6 em fluxo difere do da Figura 8, apenas em relação a câmara contendo a lâmpada UVC (Figura 8).



Figura 7: Lâmpada UVC utilizada nos experimentos fotoeletrolíticos realizados por etapas.

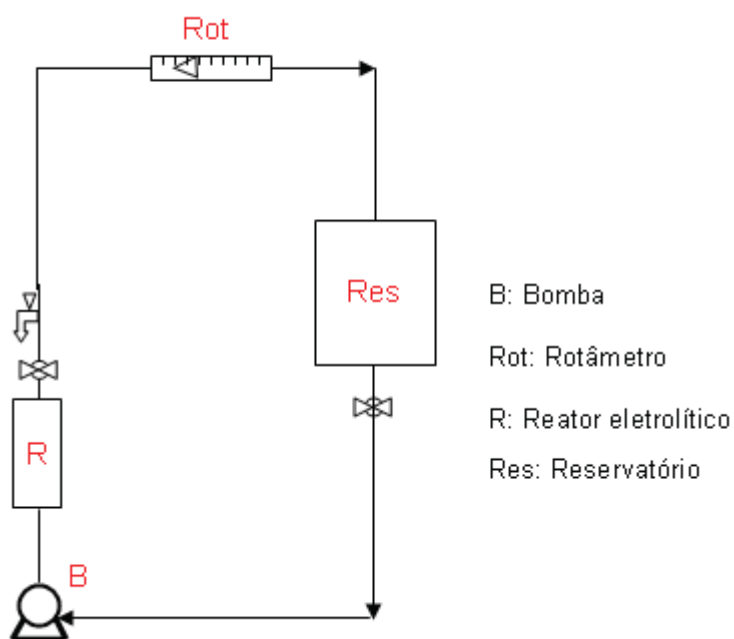


Figura 8: Sistema eletrolítico utilizado nos experimentos fotoeletrolíticos realizados por etapas.

O Sistema realiza a eletrólise indireta dos compostos orgânicos dentro da solução por um agente oxidante (DENG & ENGLEHARDT, 2007, p. 234), nesse caso o cloreto de sódio em

diferentes concentrações. A presença da luz UVC promove a fotooxidação dos compostos, acelerando assim o processo de degradação no efluente (CATANHO et al., 2006-a, p. 984). Isso proporciona a quebra ou modificação das moléculas do corante, retirando assim a cor do efluente, mas não necessariamente degradando a molécula por inteiro, pois esta pode continuar no efluente na forma de subprodutos da degradação (SAUER et al., 2002, p. 148).

4.1.2. Organismos teste

Foi utilizada a levedura *Sacharomyces cerevisiae* comprada em tabletes da Fleishman Royal para os ensaios de toxicidade.

4.1.3. Solo e água utilizados nas Colunas de Winogradsky

Foram realizados três experimentos com colunas de Winogradsky, no primeiro como substrato dessas colunas foi utilizado o solo do Rio Atibaia coletado próximo a Refinaria do Planalto (Replan – Petrobrás em Paulínia, SP) e a água foi do Ribeirão Claro obtida na captação da ETA 1 na Floresta Estadual Navarro de Andrade em Rio Claro, SP. Nos outros experimento tanto o solo quanto a água foram obtidos na captação da ETA 1.

4.1.4. Reagentes e Equipamentos

Os reagentes, e equipamentos utilizados estão descritos abaixo:

Água destilada; cloreto de sódio (Merck - PA); carbonato de sódio (Merck - PA); sulfato de sódio (Merck - PA); hidrogeno fosfato de potássio (Merck – PA) ; sulfato de amônio (Merck - PA); corante têxtil remazol vermelho brilhante em pó da marca ShangHai Titanchem;

espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC; peagâmetro Digimed DMPH-2; condutivímetro Tecnopom CA 150; agitador mecânico Fisaton 752, incubadora de demanda biológica de oxigênio (DBO) Marconi MA-403; balanças semi-analítica Shimadzu BL3200H e analítica Adan ADA/210/L; microscópio Bel B4; camara de Neubauer; digestor de DQO Hach DRB 200; espectrofotômetro Hach DR2000 – Odissey e centrífuga MLW K24.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparo do efluente simulado

A solução foi preparada poucos minutos antes de ser tratada fotoeletroliticamente para evitar alguma possível alteração do corante com a iluminação ambiente. O preparo das diferentes soluções utilizadas nos experimentos (Tabela 1) foi realizado utilizando-se um balão de 1 L no qual foram adicionados os eletrólitos e estes foram diluídos em água destilada, após isso o conteúdo do balão foi transferido para um béquer de 4 L e o volume restante foi completado também com água destilada.

Tabela 1: Efluentes simulados preparados e condições experimentais

Experimentos	Sistema utilizado	Eletrólitos em 4 L	Corrente utilizada no tratamento	pH inicial	Toxicidade	DQO	Ecotoxicidade
1	fotoeletrolítico	NaCl (40g) = 10.000 ppm, Na ₂ CO ₃ (5,28g)	5A	3,5	X	X	X
2	fotoeletrolítico	Na ₂ SO ₄ (50g) = 12.500 ppm.	5A	3,5	X	X	
3	fotoeletrolítico	NaCl (40g) = 10.000 ppm, Na ₂ CO ₃ (5,28g)	3A	3,5	X		X
4	fotoeletrolítico	NaCl (40g) = 10.000 ppm, Na ₂ CO ₃ (5,28g)	7A	3,5	X		
5	fotoeletrolítico	NaCl (40g) = 5.000 ppm, Na ₂ CO ₃ (5,28g)	3A	3,5	X		
6	fotoeletrolítico	NaCl (40g) = 1.000 ppm, Na ₂ CO ₃ (5,28g)	3A	3,5	X		
7	fotoeletrolítico por etapas	NaCl (40g) = 10.000 ppm, Na ₂ CO ₃ (5,28g)	3A	3,5	X		X
8	fotoeletrolítico por etapas	NaCl (40g) = 10.000 ppm, Na ₂ CO ₃ (5,28g)	3A	7,0	X		

Os eletrólitos utilizados e suas respectivas quantidades foram escolhidos segundo a metodologia proposta por Sousa et al. (2010).

A solução preparada no béquer de 4 L foi agitada, e após ser homogeneizada uma pequena quantidade (o branco) foi retirada para as análises de DQO e espectrofotometria. O corante em pó foi pesado, 0,8 g, e adicionado ao béquer de 4 L. Neste momento o pH da solução se situava em torno de 10,5, mas segundo Sauer (2002, p. 148) o reator eletrolítico utilizado (70%TiO₂/30%RuO₂) apresenta melhor performance quando o pH se encontra ácido (sendo que o potencial de carga zero, pcz, se encontra no pH 6,8). Assim, adicionou-se ácido sulfúrico 2 M na

solução para acidificá-la até o pH desejado (Tabela 1). A partir deste momento a solução foi chamada de efluente simulado.

4.2.2. Tratamento fotoeletrolítico e retirada das amostras durante o processo e verificação da absorbância e concentração

Nos experimentos as soluções após serem colocadas no sistema fotoeletrolítico (Figura 6) em fluxo foram expostas a lâmpada UV germicida por 3 min, no início do processo, aplicando-se uma corrente de 5 A e 7 V por 30 min. Foram retiradas amostras em tempos pré determinados para as análises. Os tempos foram de 3 (T3), 5 (T5), 15 (T15) e 30 (T30) minutos. Também foi retirada a amostra de 0 min (controle). No caso dos experimentos onde o tratamento fotoeletrolítico era realizado por etapas, o efluente simulado foi colocado primeiramente num recipiente plástico, cerca de 2 L, formando uma camada de solução de 1,5 cm, após isso foi colocado em contato com a luz UVC por 30 minutos, e após esse tempo colocado no sistema eletrolítico por mais 30 minutos. Nestes experimentos foi utilizada apenas a corrente 3A. Neste caso foram retiradas as amostras 0 min (controle), T30 (logo após o tratamento fotolítico), T35 (aos 5 min de tratamento eletrolítico), T45 (aos 15 min de tratamento eletrolítico) e T60 (aos 30 min do tratamento eletrolítico).

Tais amostras foram condicionadas em recipientes de vidro escuro, tampadas para análises, e depois armazenadas para análises futuras. Foram mensurados pH, condutividade, absorbância e concentração de cada amostra no dia em que são tratadas, e depois de 15 dias para verificação de alterações. A absorbância máxima encontrada na solução com concentração de 200 ppm de corante observada no comprimento de onda de 541,5 nm, se situou entre 3,9 a.u. até 4,2 a.u. antes de passar pelo tratamento. A relação entre absorbância e concentração foi obtida através de reta padrão, onde foram preparadas soluções com o corante em diversas concentrações (200 ppm, 175 ppm, 150 ppm, 125 ppm, 100 ppm e 50 ppm) e após traçar a reta correspondente a estas absorbâncias obteve-se a equação desta ($R = 0,99982$), descrita abaixo como a equação 1.

$$\text{Concentração ppm} = \frac{\text{absorbância} - 0,0648}{0,0200} \quad (\text{equação 1})$$

4.2.3. Medidas de pH e condutividade

As medidas das amostras foram feitas na hora em que eram retiradas do reator fotoeletrolítico e 15 dias depois para averiguação de alterações. As amostras não passaram por diluição. Para a medida do pH foi utilizado o aparelho Digimed DMPH-2. Para as medidas de condutividade foi utilizado o condutivímetro da Tecnopom, modelo CA 150.

4.2.4. Ensaios de toxicidade com *S. cerevisiae*

4.2.4.1. Preparo da suspensão de *S. cerevisiae*

Para o preparo da suspensão foram utilizados tabletes de fermento biológico da Fleishmann Royal. Um tablete de 15 g produziu 150 mL suspensão (leveduras lavadas + água destilada). Primeiramente, o tablete foi dissolvido em béquer com água destilada e separado em tubos de ensaio para ir à centrífuga. O preparado foi centrifugado por 5 min com velocidade de 6000 rpm e depois o precipitado formado no fundo foi redissolvido em água destilada e passado de novo pela centrífuga. Esse processo foi repetido pelo menos mais três vezes até que a água da lavagem saísse limpa, o que significou que foram retiradas todas as impurezas contidas no tablete como nutrientes e leveduras mortas. O precipitado final foi dissolvido em água até completar o volume de 150 mL, com concentração final de $1,2 \times 10^9$ células cm^{-3} e guardado em refrigeração, essa suspensão permaneceu em condições de uso por até um mês após seu preparo. Deve-se ressaltar que antes do uso foi necessário manter a suspensão sob agitação, para que a biomassa de

S. cerevisiae não decantasse e assim um número próximo de células fosse obtido em cada alíquota utilizada nos experimentos.

4.2.4.2. Preparo dos tubos de ensaio

Os testes de toxicidade foram realizados no dia em que a solução foi tratada e 15 dias depois para a verificação de alterações devido à estabilização da suspensão fotoeletrolisada. Foram preparados tubos de ensaios contendo 9 ml da solução obtida no sistema fotoeletrolítico e um tubo controle contendo água destilada. Nesses tubos foi adicionado 1 mL de suspensão contendo o organismo teste que é o *S. cerevisiae*, com concentração de $1,2 \times 10^9$ células cm^{-3} , que foi colocado depois da solução fotoeletrolisada e agitado por aproximadamente 10 s. Esses tubos de ensaios contendo solução e organismos teste permaneceram tampados por 3 dias e colocados na incubadora a temperatura constante de 28°C. Foram utilizados 3 tubos por cada solução fotoeletrolisada obtida em cada tempo de experimento e mais 3 tubos de controle, ou seja, apenas leveduras e água destilada. Os tubos de ensaios em triplicata foram necessários para minimizar flutuações de resultado do ensaio toxicológico e se aplicar, posteriormente, cálculos estatísticos.

4.2.4.3. Contagem de células de *S. cerevisiae*

Passado o período de incubação de 3 dias cada tubo com a suspensão de *S. cerevisiae* foi agitado e dele retirado 0,5 mL o qual foi adicionado a 0,5 mL de eritrosina, um corante vermelho que indica se as células estão mortas, ou seja, as células coradas de vermelho não conseguem expulsar a eritrosina e, portanto, estão mortas. As vivas permanecem com cor original (amarelo translúcido, como o observado na Figura 9-a). A suspensão resultante da mistura da *S. cerevisiae* com a eritrosina foi colocada com auxílio de uma pipeta de Pasteur na câmara de Neubauer. Logo, foram feitas as contagens de células na câmara de Neubauer (Figura 9-c). A amostra

mínima é de 200 células para contagem na câmara de Neubauer de forma a poder realizar os cálculos estatísticos (SUSSMAN, 1974, p. 58). Nos testes foram contadas uma média de 800 células por tubo e realizados os cálculos da porcentagem de células mortas em cada tempo de tratamento.

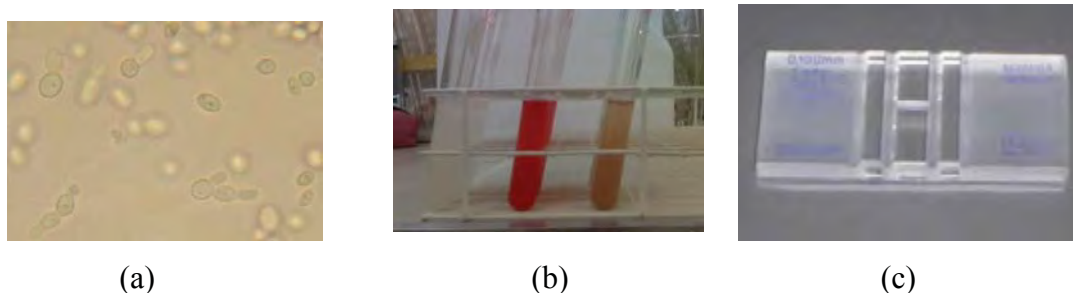


Figura 9: Fotos da esquerda para a direita, células de *Saccharomyces cerevisiae* vista ao microscópio ótico, suspensão de células de *S. cerevisiae*, sem corante remazol e com corante remazol e câmara de Neubauer.

4.2.5. Demanda química de oxigênio

Para avaliar a toxicidade da solução tratada também foram realizados os testes de demanda química de oxigênio (DQO), que avalia a quantidade necessária em mg/L de oxigênio necessária para oxidar os compostos orgânicos presentes na água, sejam eles biodegradáveis ou não. Estes testes foram realizados apenas nos experimentos 1 e 2 (Tabela 1). Segundo Harris (2001, p. 368)

A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como o O_2 que é quimicamente equivalente ao $Cr_2O_7^{2-}$ consumido nesse processo. Cada $Cr_2O_7^{2-}$ consome $6e^-$ (para produzir $2Cr^{3+}$), e cada O_2 consome $4e^-$ (para produzir H_2O). Então, 1 mol de $Cr_2O_7^{2-}$ é equivalente quimicamente a 1,5 mol de O_2 para esse cálculo. A análise de DQO é efetuada pelo refluxo da água poluída por 2 h com excesso de $Cr_2O_7^{2-}$ padrão em solução de H_2SO_4 contendo Ag^+ como catalisador. O $Cr_2O_7^{2-}$ que não reagiu é medido pela titulação com solução padrão de Fe^{2+} ou espectrofotometricamente. Diversas autorizações para atividades industriais são definidas em termos de análise de DQO do seu rejeito.

No caso do efluente tratado, existe uma concentração considerável de Cl^- , que influencia no resultado, portanto, é adicionado sulfato de mercúrio para precipitar o íon cloreto, segundo a equação 2:



O precipitado formado no fundo não influencia nos resultados, obtendo-se assim uma resposta decorrente apenas da oxidação da matéria orgânica.

4.2.5.1. Preparo dos tubos de DQO

Os ensaios de DQO também foram realizados em triplicata, inclusive os tubos de ensaio de controle que não possuem solução fotoeletrolisada e que contém o carbonato de sódio e o cloreto de sódio, mas sem o corante e os reagentes de DQO. Também, tubos de ensaios com apenas água destilada mas que recebem os mesmos reagentes de DQO que os tubos de amostras das soluções fotoeletrolisadas. Após os tubos serem colocados no digestor eles foram introduzidos no espectrofotômetro para a leitura da DQO.

Os reagentes de DQO para cada tubo são 0,04 g de sulfato de mercúrio (necessário para precipitar o cloreto contido na amostra), 2,5 ml de solução de ácido sulfúrico concentrado mais um pouco de sulfato de prata, 0,3 ml de água destilada, 0,5 ml de dicromato de potássio. Esses reagentes foram adicionados a 2 ml de solução de amostra que foi diluída em 5 vezes, todos os reagentes são colocados nessa ordem e bem devagar, e agitados por 30 s com cuidado pois a reação gera calor. Então os tubos são colocados no digestor de DQO (Hach DRB 200) por duas horas a uma temperatura de 150°C, espera-se que os tubos esfriem até a temperatura ambiente para que seja realizada a leitura em espectrofotômetro Hach DR2000 – Odissey (Figura 10).



Figura 10: Tubos preparados para ir ao digestor (a esquerda), digestor e espectrofotômetro (a direita), respectivamente.

4.2.5.2. Leitura dos resultados no espectrofotômetro Hach

Após alcançar a temperatura ambiente, os tubos foram lidos pelo espectrofotômetro da Hach Odyssey. Para zerar o equipamento foram usados tubos contendo o “branco” (solução com os sais, sem corante, e com os reagentes de DQO), e também tubos contendo apenas água.

Primeiro realizou-se a leitura de todos os tubos de amostras com o espectrofotômetro zerado com o branco, e depois com os tubos de água.

Foram calculadas as médias de cada resultado e multiplicadas por 5 (devido a diluição da amostra utilizada para a preparação dos ensaios).

4.2.6. Montagem da coluna de Winogradsky

Foram realizados diferentes experimentos com a metodologia das colunas de Winogradsky, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Experimentos ecotoxicológicos realizados com colunas de Winogradsky

Experimento	Colunas	Origem do Lodo	Origem da água	Colunas confeccionadas
Efluente do experimento 1	Coluna de 7 L	Rio Atibaia	DAAE- Rio Claro	Controle (C) e T0
Efluente do experimento 3	Provetas de 500 mL	DAAE- Rio Claro	DAAE- Rio Claro	Controle (C), T0, T5 e T30
Efluente do experimento 7	Coluna de 7 L	DAAE- Rio Claro	DAAE- Rio Claro	Controle (C), T0, T35 e T60

As colunas de 7 L consistem em recipientes de vidro medindo 50 cm X 20 cm X 20 cm. O solo do Rio Atibaia foi coletado próximo a Refinaria do Planalto (Replan – Petrobrás em Paulínia, SP) e a água e solo do Ribeirão Claro foram coletados na captação do DAAE - ETA 1 na Floresta Estadual Navarro de Andrade em Rio Claro, SP.

As colunas denominadas controle (C) e confeccionadas nos recipientes de 7 L continham 500 g de solo (lodo) misturados aos nutrientes no fundo da coluna e adicionados 7 L de água do Ribeirão Claro. As outras colunas (que possuíam o efluente simulado tratado ou não) receberam 6,5 L de água do ribeirão e mais 0,5 L de efluente simulado.

No caso das colunas de Winogradsky montadas em provetas de 500 mL utilizou-se 100 g de solo adicionado de nutrientes, 50 mL do efluente simulado tratado e 450 mL de água.

Em nenhum dos casos os efluentes tratados sofreram o descanso de 15 dias. Para cada 100 g de solo utilizado na montagem da coluna de Winogradsky, são adicionados os seguintes nutrientes segundo Anderson e Hairston (1999, p. 453-454) com adaptações:

- 0,2 g Na_2CO_3 ;
- 4,5 g Na_2SO_4 ;
- 0,5 g K_2HPO_4 ;
- 0,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- 0,5 g de celulose (papel comum).

Todas as colunas foram tampadas para evitar a procriação de insetos, principalmente mosquitos *A. aegypti*. Depois foi utilizada uma lâmpada incandescente 150 W atrás das colunas. A lâmpada ficou ligada durante todo o experimento, fornecendo luz para os processos fotossintéticos dos microrganismos. Também, foi colocada uma folha de papel bloqueando

entrada de luz em parte da coluna para proporcionar heterogeneidade ambiental (Figuras 11,12 e 13).



Figura 11: Experimento com efluente do experimento 1 no dia em que foi montado.

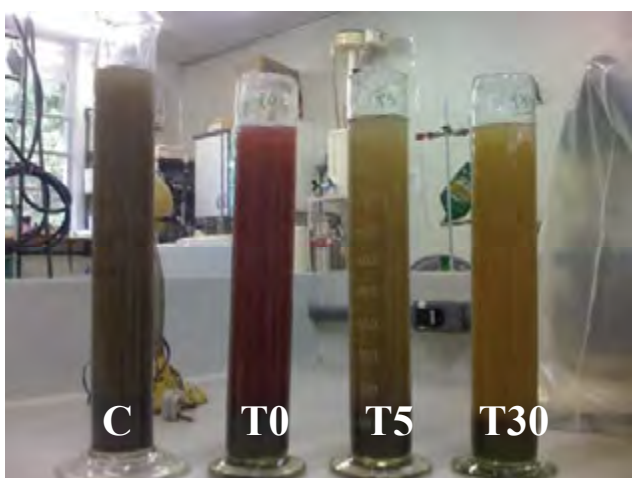


Figura 12: Experimento com efluente do experimento 3 no dia em que foi montado.

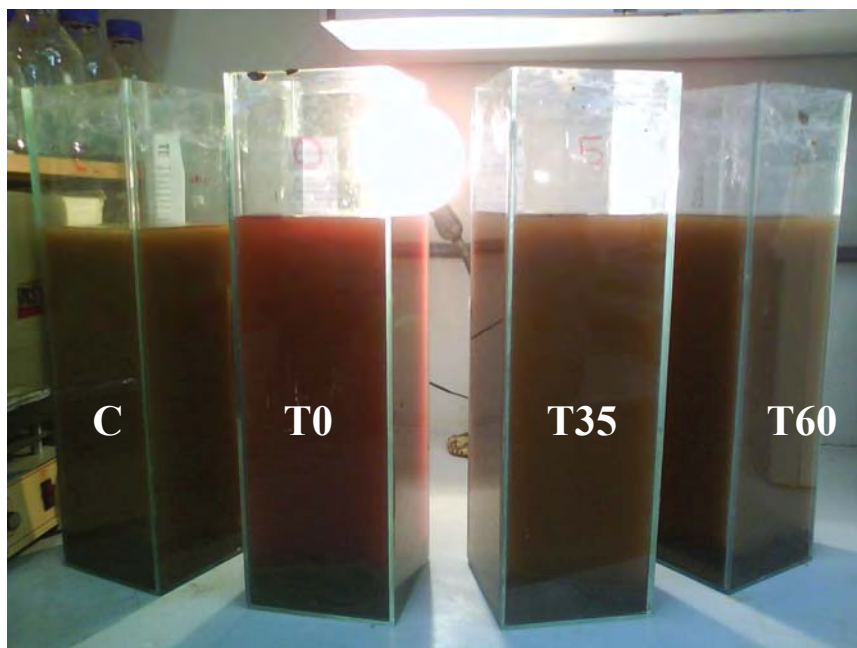


Figura 13: Experimento com o efluente do experimento 7 no dia em que foi montado.

4.2.7. Análise do crescimento e da população fotossintetizante

Foram anotadas as mudanças na coluna sempre que ocorreram, tais como: crescimento de organismos, mudanças de cores, etc. E depois de 7 semanas no caso das colunas de 5 L, e 4 semanas no caso das colunas de 500 mL, quando a população fitoplactônica estava estabilizada, começaram as análises das famílias presentes. Foram realizadas as análises da população em três pontos: topo (t), meio (m), fundo (f), quando necessário também foi retirada uma amostra da parte de trás da coluna (a). As amostras foram retiradas das paredes da coluna, usando-se uma espátula atada a um bastão de vidro e uma pipeta volumétrica de 100 mL. As amostras foram identificadas e condicionadas em tubos de ensaio contendo água e álcool e mantidas em refrigerador, para que fossem identificadas as microalgas (fitoplâncton). Estas foram identificadas por meio das chaves taxonômicas por comparação de Bicudo & Menezes (2006). As populações dos organismos foram analisadas separando-se as amostras de cada parte da coluna, topo, meio, fundo e atrás.

É importante que o material usado (espátula e pipeta) para cada coluna seja diferente, pois pode haver contaminação de organismos que se desenvolveram numa coluna para outra, causando assim alteração nos resultados. Foram tiradas fotografias a cada observação realizada e anotada a data da mesma.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Remoção da cor

5.1.1. Experimentos 1 e 2

O processo fotoeletrolítico se mostrou extremamente satisfatório na remoção da cor do efluente simulado do experimento 1 (Tabela 1). Quando exposto ao tratamento, após 15 minutos a cor desaparece totalmente, isto significa que os grupos cromóforos são destruídos, mas a molécula do corante permanece na solução com a estrutura química modificada, ou seja, apenas absorvendo na região do ultravioleta. A destruição dos grupos cromóforos pode ser acompanhada pela diminuição em ppm da concentração do corante com grupo cromóforo ativo de 200 para 0 ppm com a absorbância passando de 3,95 para 0 no comprimento de onda de 541,5 nm (Figura 14).

Tal fato pode ser explicado, pelo fato de o cloro presente ser oxidado para cloro/hipoclorito, os quais são responsáveis pelo aumento na eficiência do processo eletrolítico. O cloro reage com as insaturações e grupos cromóforos do corante. Estas espécies reativas são responsáveis pela oxidação da carga orgânica e também pela oxidação de compostos intermediários clorados ou nitrogenados e compostos residuais (COSSU et. al., 1998, p. 3572).

É importante ressaltar que esses resultados de absorbância foram obtidos após as amostras coletadas no sistema fotoeletrolítico passarem um dia em repouso, pois devido haver formação de intermediários na solução após esta ser irradiada pela luz UV. Assim, ao se esperar 24 h os intermediários de cinética lenta acabam se convertendo nos produtos finais estáveis, ou seja, as moléculas do corante estabilizadas após o tratamento fotoeletrolítico (Figura 14). Ao sair do reator a amostra ainda apresenta coloração avermelhada na amostra 15 min, e amarelada na amostra 30 min. Porém em 24 horas a solução se estabiliza e as amostras tornam-se incolores.

Depois de 15 dias armazenadas as amostras apresentam uma degradação ainda maior, com remoção total da cor de concentração de 0 ppm já na amostra de 5 minutos.

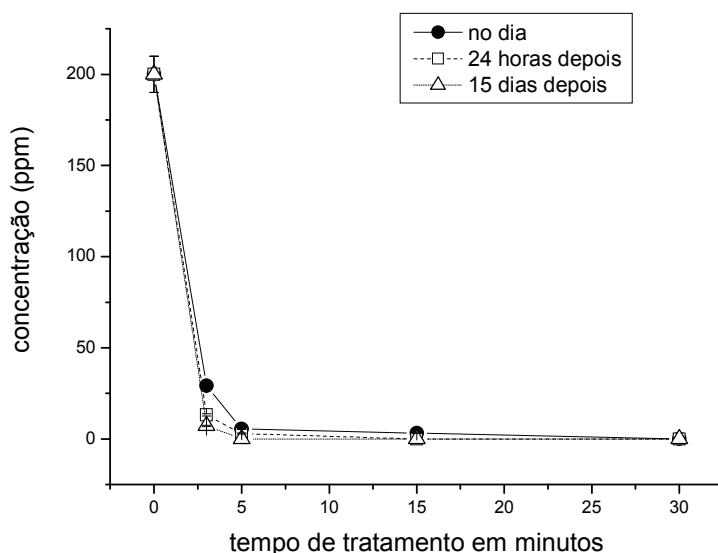


Figura 14: Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no dia em que o experimento foi realizado, um dia depois e 15 dias depois em função do tempo de tratamento em minutos.

Porém foi observado que o resultado não apresenta a mesma eficiência quando utilizado o sulfato de sódio a 12.500 ppm como eletrólito, no experimento 2 (Tabela 1), como pode ser observado na Figura 15. A concentração do corante com grupos cromóforos após o tratamento era de 170 ppm no dia, ou seja, remoção de cor foi de 15,00% do corante, após 24 h a remoção foi de 29,00%. Mesmo após um tempo maior de tratamento (30 minutos) a concentração do corante continua alta no sulfato de sódio.

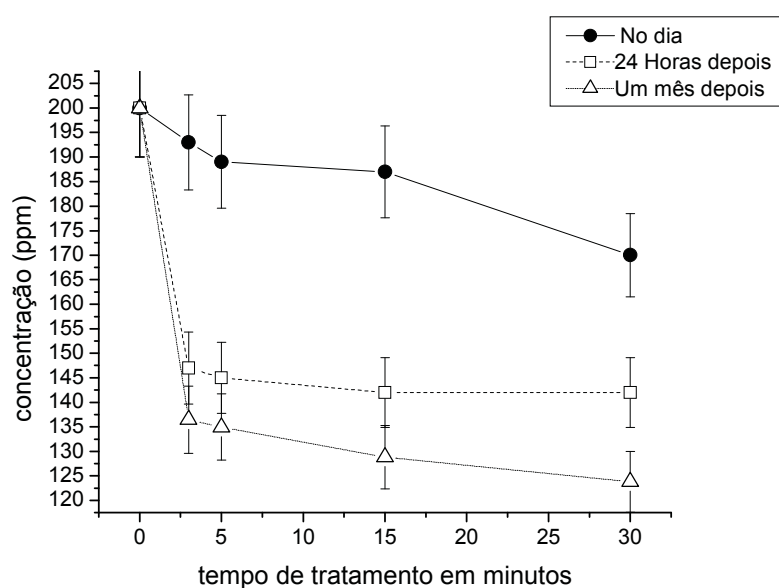


Figura 15: Concentração de corante em função do tempo de tratamento. No dia, 24 horas depois e um mês depois.

Portanto para remoção da cor pode-se concluir que o cloreto de sódio se mostrou mais satisfatório e isto é devido o sulfato de sódio não gerar espécies oxidantes como o cloro, pois o íon sulfato permanece inerte durante o tratamento.

5.1.2. Experimentos 3 e 4

Como nos experimentos 1 e 2 a corrente utilizada foi de 5 A, também foram realizados experimentos com corrente de 3 A (experimento 3) e 7 A (experimento 4). Esses experimentos com diferentes correntes foram realizados apenas com cloreto de sódio como eletrólito, por este ter apresentado maior remoção de cor e pH próximo de 7.

Na questão da remoção de cor, pode-se observar que quanto maior a corrente, mais rápida foi a remoção no dia da eletrólise, entretanto, com um dia de repouso, as concentrações diminuíram em ambos os experimentos resultando numa remoção de cor próxima em ambos os experimentos, principalmente, nas amostras finais (T15 e T30) tanto no experimento 3 (Figura 16) quanto no experimento 4 (Figura 17), assim como 15 dias depois, a concentração se encontrou ainda menor.

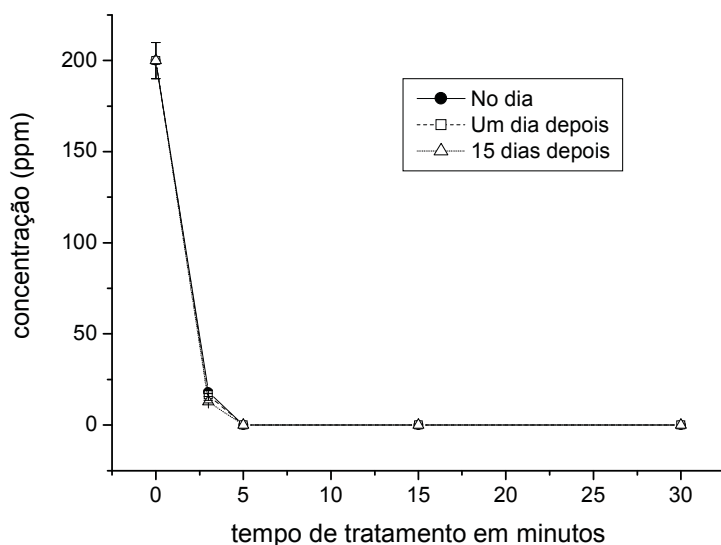


Figura 16: Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no dia em que o experimento foi realizado, um dia depois e 15 dias depois em função do tempo de tratamento em minutos no experimento 3.

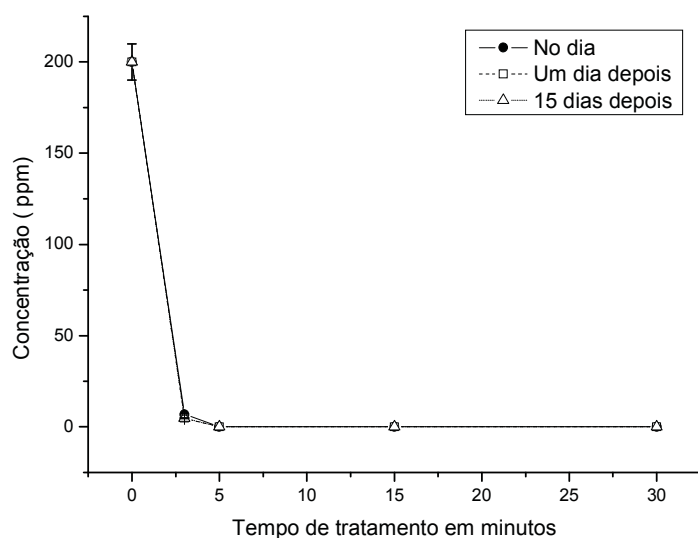
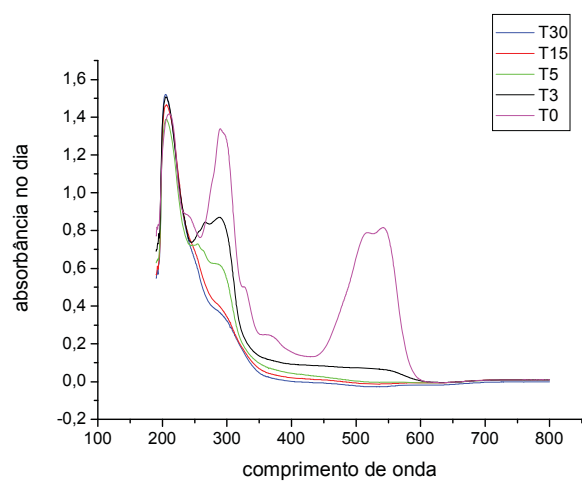
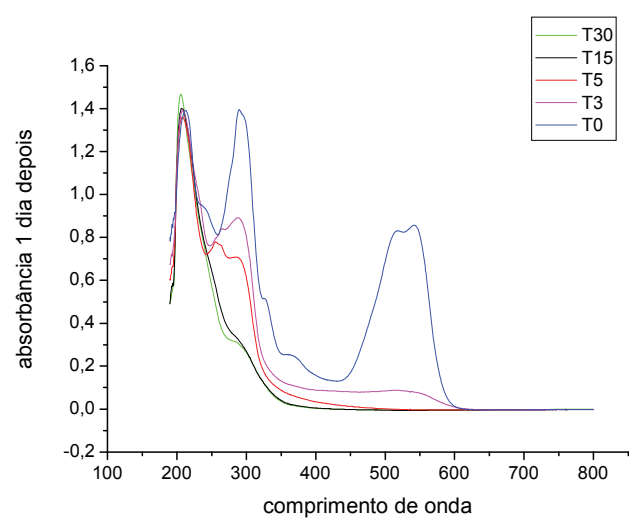


Figura 17: Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no dia em que o experimento foi realizado, um dia depois e 15 dias depois em função do tempo de tratamento em minutos no experimento 4.

Abaixo os espectros das dos efluentes tratados do experimentos 3 (Figura 18) e 4 (Figura 19) onde pode-se observar com um dia de repouso, além da diminuição da cor também houve queda de outros picos registrados no espectro, o que significaria degradação não apenas da parte cromófora das moléculas do corante como de outros grupos funcionais.

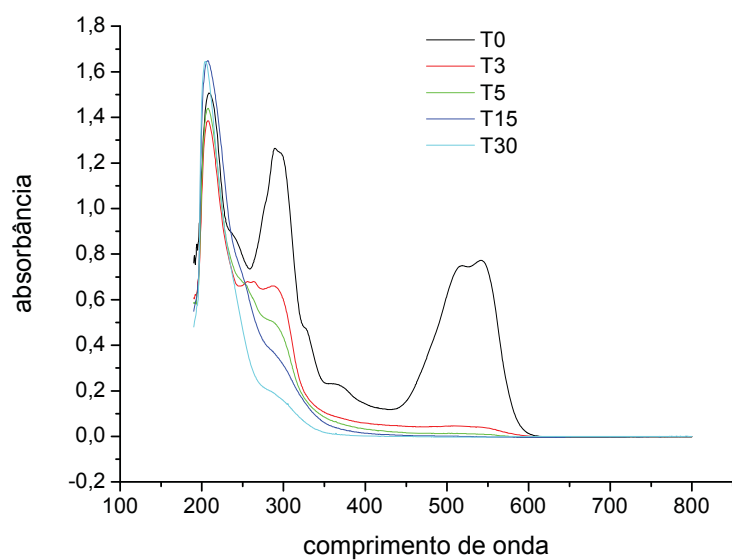


(a)

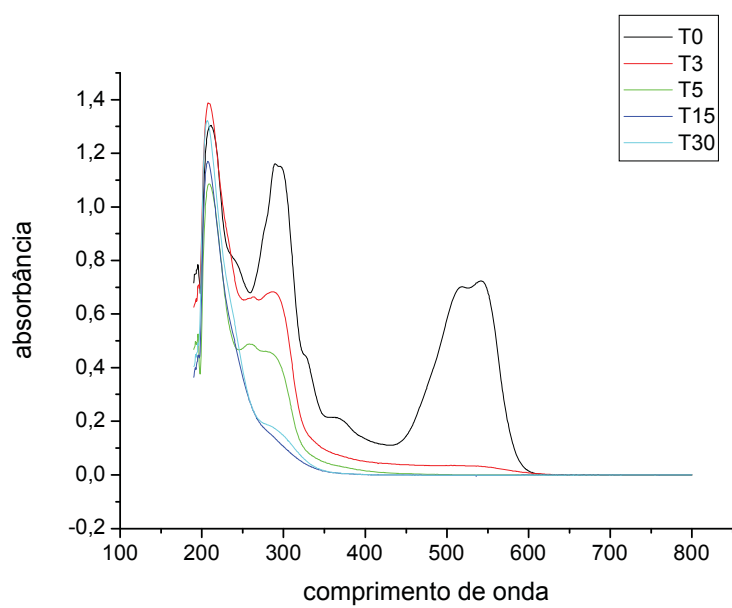


(b)

Figura 18: espectro do experimento 3 no dia (a) e um dia depois de realizado (b).



(a)



(b)

Figura 19: espectro do experimento 4 no dia (a) e um dia depois de realizado (b).

Segundo os cálculos realizados a partir da reta padrão (equação 1), a absorbância final de ambos os experimentos foi zero no comprimento de onda de 541,5 nm, sendo esse valor de zero aos 5 minutos em ambos os experimentos, um dia após a realização do tratamento. Segundo esses resultados foi possível dizer que a corrente de 3 A (experimento 3) foi suficiente para degradar a cor no processo fotoeletrolítico, com um mesmo resultado final que as outras correntes utilizadas, e proporcionou um menor gasto de energia.

5.1.3. Experimentos 5 e 6

Nos experimentos em quais as concentrações de cloreto de sódio utilizadas foram menores, observou-se menor eficiência do processo de remoção de cor, ou seja, seus resultados foram inferiores aos que continham 10.000 ppm de cloreto de sódio por litro de efluente simulado (experimentos 1, 3 e 4). No dia em que o experimento 5 (tratamento utilizando-se 5.000 ppm de cloreto de sódio, como pode ser observado na tabela 1) foi realizado (Figura 20) a remoção de cor ao final do processo fotoeletrolítico foi de 100%, ou seja, igual ao apresentado nos experimentos anteriores, porém aos 5 min, a remoção já se mostrou menor, sendo de 81,00%, contra 100% nos tratamentos 1, 3 e 4, e que utilizavam a mesma corrente de 3 A. Aos 3 min a remoção foi de 61,00% da cor, contra 91,50% nestes experimentos.

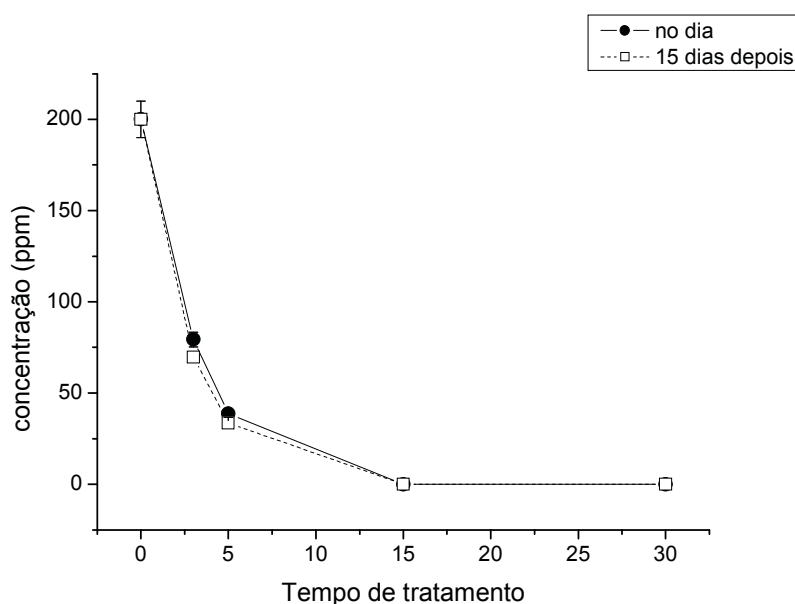


Figura 20: Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no dia em que o experimento foi realizado e 15 dias depois em função do tempo de tratamento em minutos no experimento 5.

Após um dia de repouso não houve alteração nas concentrações de corante não transformado (com o grupo cromóforo ativo) das soluções tratadas, e após os 15 dias de repouso para estabilização houve um pequeno aumento na remoção de cor nas amostras de 5 min (81,00% no dia e 83,00% em 15 dias depois) e 3 min (61,00% no dia e 66,00% em 15 dias depois), amostras de 15 min e 30 min continuaram incolores.

O experimento 6 (utilizando apenas 1.000 ppm de cloreto de sódio, conforme a tabela 1), obteve resultados ineficientes em relação a remoção da cor (Figura 21). A remoção foi de 11,00% em 3 min, 18,50% em 5 min, 35,00% em 15 min e 46,00% ao final do tratamento em 30 min, no dia em que a solução foi tratada.

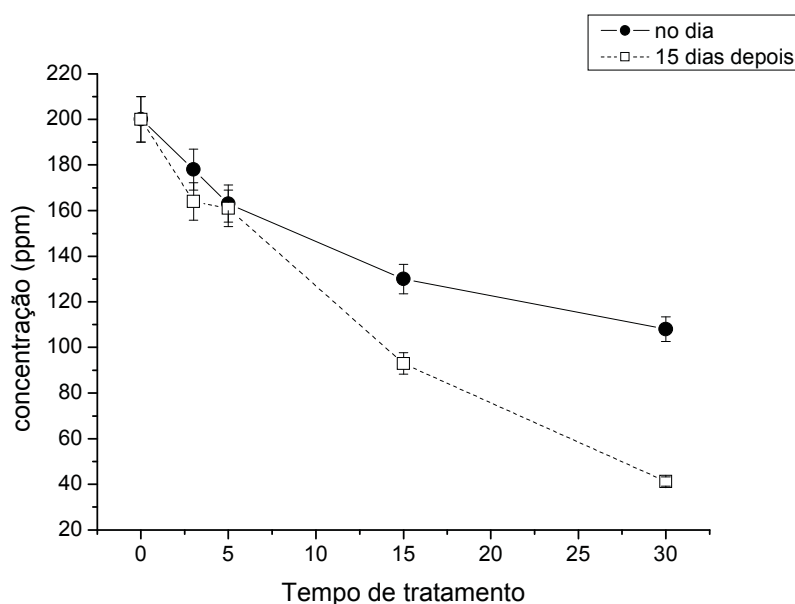


Figura 21: Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no dia em que o experimento foi realizado e 15 dias depois em função do tempo de tratamento em minutos no experimento 6.

Após um dia de repouso novamente não houve alteração nas amostras, e após 15 dias, a remoção de cor foi de 18,00% em 3 min, 19,50% em 5 min, 53,00% em 15 min e 80,00% na amostra de 30 min, ou seja, nenhuma amostra apresentou remoção total de cor. As Figuras 22 e 23 mostram os espectros de absorbância do efluente logo após o tratamento. Observou-se uma grande diminuição na região do infravermelho após 15 dias de repouso da solução contendo 1.000 ppm de cloreto de sódio, se comparado com a solução no dia do tratamento.

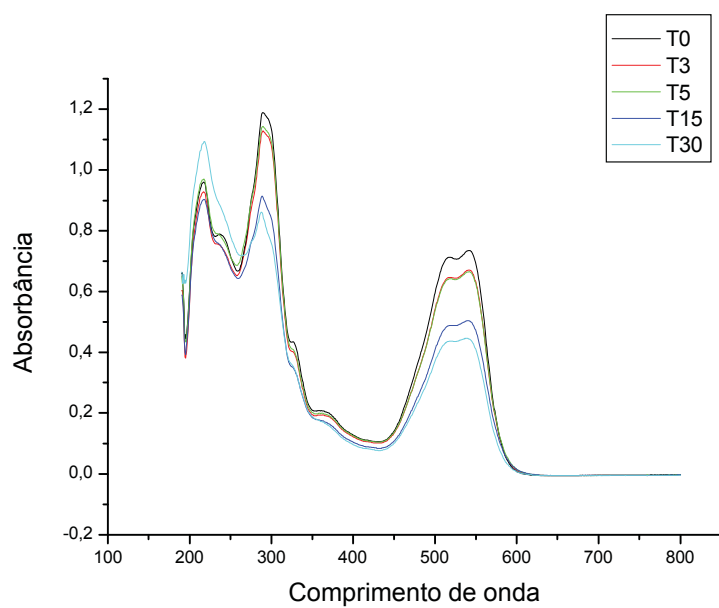


Figura 22: Espectro do experimento 6 no dia em que foi realizado o tratamento fotoeletrolítico.

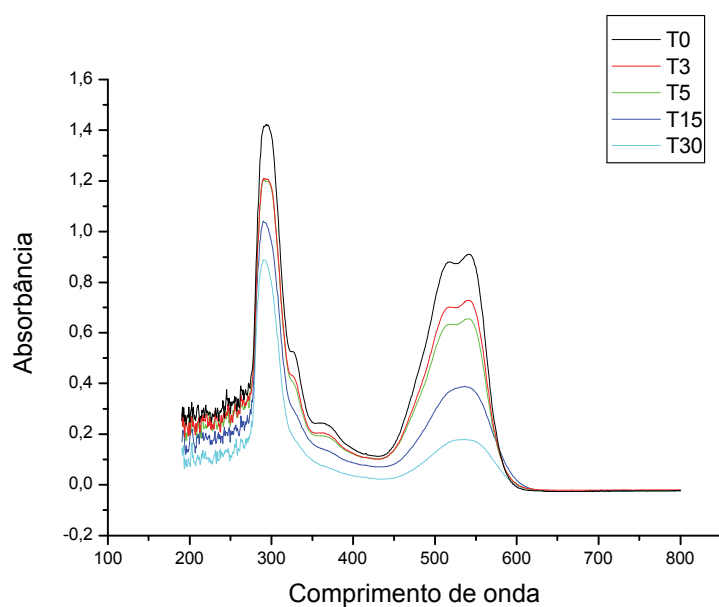


Figura 23: Espectro do experimento 6, 15 dias após realizado o tratamento fotoeletrolítico.

5.1.4. Experimento 7

O experimento 7 (realizado utilizando o processo fotoeletrolítico por etapas, segundo a Tabela 1) apresentaram resultados ligeiramente diferentes do processo fotoeletrolítico unificado (utilizado nos experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6), principalmente nas amostras retiradas logo após o tratamento com a luz UVC (T30 no processo por etapas e T3 no processo unificado). Neste caso a remoção foi praticamente nula após os 30 primeiros minutos de tratamento onde o efluente estava em contato apenas com a luz UVC. Isso pode ser resultado da menor potência utilizada (15 W), e também da falta da degradação causada pela parte eletrolítica do processo. A concentração de corante no efluente com o grupo cromóforo ativo pode ser observada na Figura 24.

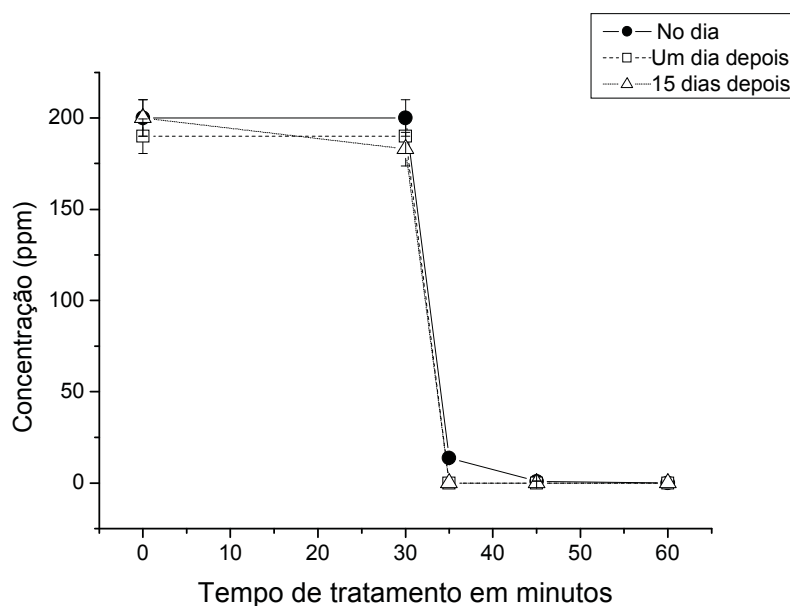


Figura 24: Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no dia em que o experimento foi realizado, um dia depois e 15 dias depois em função do tempo de tratamento em minutos no experimento 7.

Pela Figura 24 acima é possível notar que nos primeiros 30 min de tratamento não ocorre degradação significativa, porém ocorre uma queda acentuada de concentração na amostra de 35 min., sendo que o resultado final já é de 100% de remoção da cor já no dia do tratamento. No caso da amostra T35 ela se torna praticamente incolor após 15 dias de tratamento, sendo assim na remoção de cor o processo fotoeletrolítico por etapas usado no experimento 7 se mostrou tão eficiente quando o sistema unificado utilizado anteriormente nos experimentos de 1 a 6.

5.1.5. Experimento 8

Este experimento foi realizado para se analisar a influência de um pH inicial mais alto na eficiência do processo fotoeletrolítico (Tabela 1). Como o potencial de carga zero do anodo de titânio utilizado se dá em torno do pH de 6,8 (SAUER et al 2002, p. 148), os experimentos foram acidificados até o pH 7. Os resultados mostraram que o sistema fotoeletrolítico se tornou muito menos eficiente nessas condições obtendo uma remoção de apenas 60,00% ao final do tratamento no dia da realização do experimento, o que é considerado baixo se comparado aos experimentos realizados com pH inicial de 3,5 (experimentos de 1 á 7). Após um dia a remoção ao final do tratamento (T60), é de 93,00%, e após 15 dias de 100%, sendo assim, após 15 dias o tratamento se iguala em eficiência na remoção de cor (Figura 25). Mesmo se considerarmos as amostras de tempos inferiores, principalmente a T35 (equivalente ao T5 nos experimentos com o sistema fotoeletrolítico unificado), essa remoção continuou satisfatória após repouso de 15 dias, sendo 96,00%.

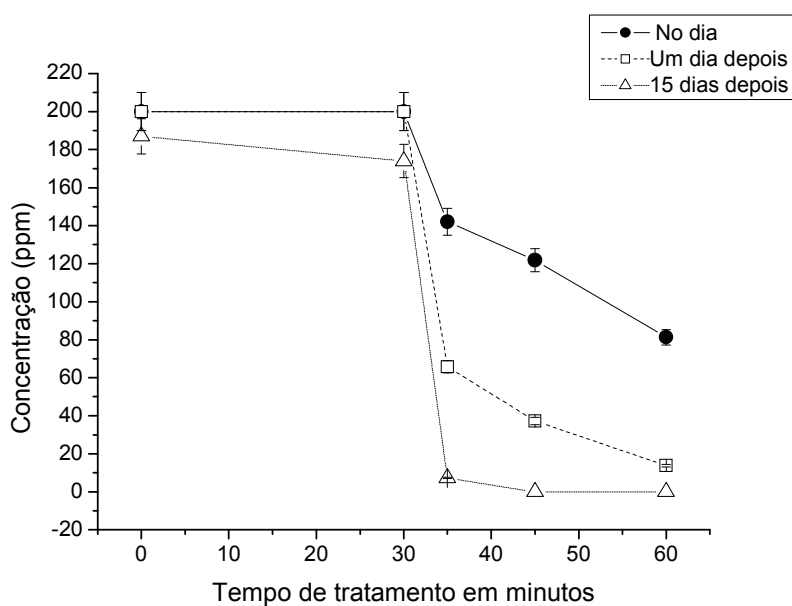


Figura 25: Concentração de corante com o grupo cromóforo ativo nos experimentos de pH inicial 7,0.

5.2. Condutividade e pH

5.2.1. Experimentos 1 e 2

O pH varia de 3,31 para 6,7 após o experimento 1, e vai a 7,2 após 15 dias de repouso, ou seja, um pH próximo do neutro e levando a uma equalização do efluente (Figura 26). A condutividade de $12,5 \text{ mS cm}^{-1}$ alterou para $13,58 \text{ mS cm}^{-1}$ no dia do experimento e para $15,5 \text{ mS cm}^{-1}$ após 15 dias de repouso no experimento 1 (Figura 27).

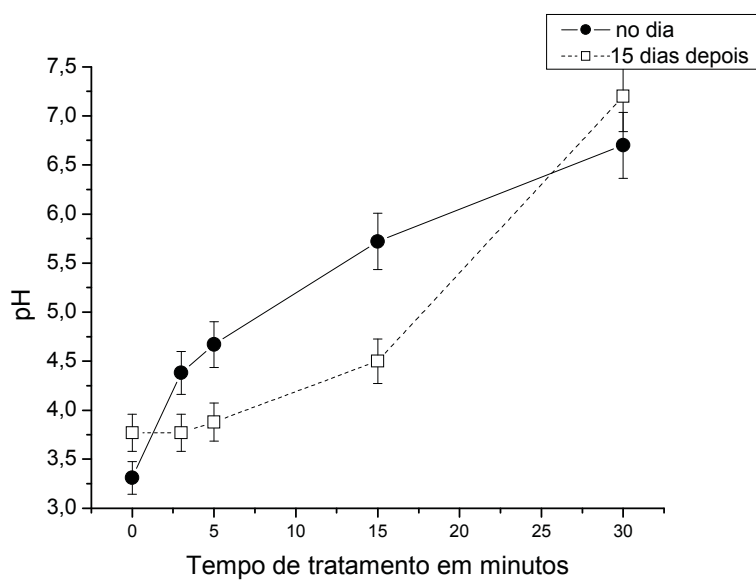


Figura 26: Variação de pH no experimento 1.

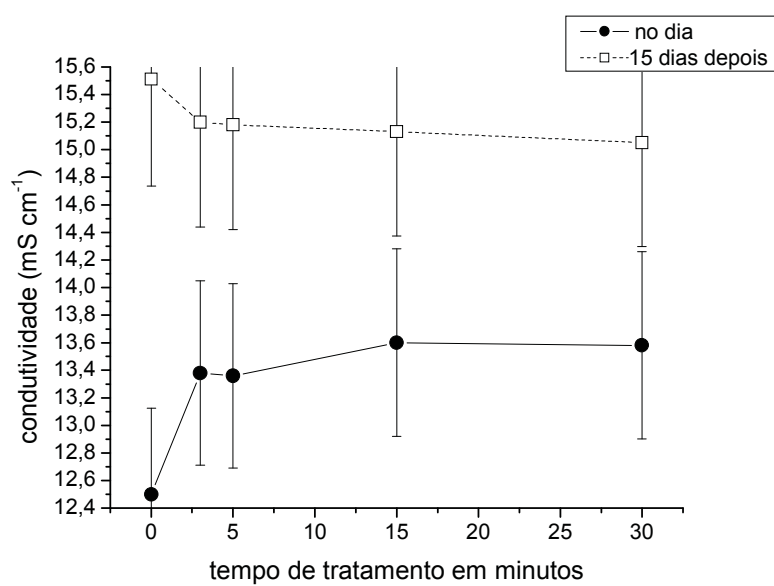


Figura 27: Variação de condutividade em mS cm^{-1} no experimento 1.

No caso do experimento 2 o pH e condutividade se mantiveram constantes, ou seja, o pH se manteve em torno de 3,5 durante todo o experimento e a condutividade se manteve em torno de 12,10 mS cm⁻¹ inclusive após os 15 dias de repouso.

5.2.2.Experimentos 3 e 4

Nos experimentos 3 e 4 pode-se observar uma tendência de quanto maior a corrente maior a variação de pH e mais rápida ela acontece. Sendo que o pH final do efluente tratado no experimento 3 (Figura 28) era de 6,5 no dia e 7,0 quinze dias depois.

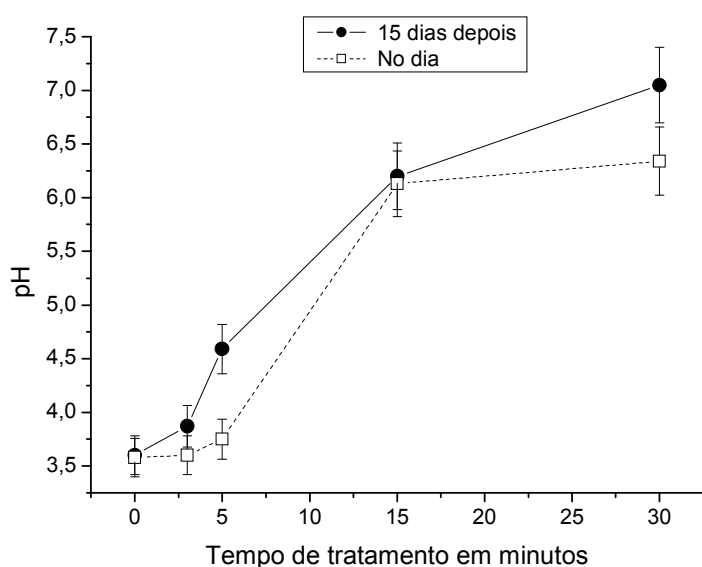


Figura 28: pH do efluente tratado no experimento 3.

Com o efluente tratado no experimento 4 o pH subiu consideravelmente após 15 dias em repouso nas amostras T5 e T15. Sendo que ao final da eletrólise, ou seja, a 30 min o pH se

encontrava a 6,9 e após, 15 dias de repouso a solução apresentava um pH de 7,15 sem posterior mudança (Figura 29).

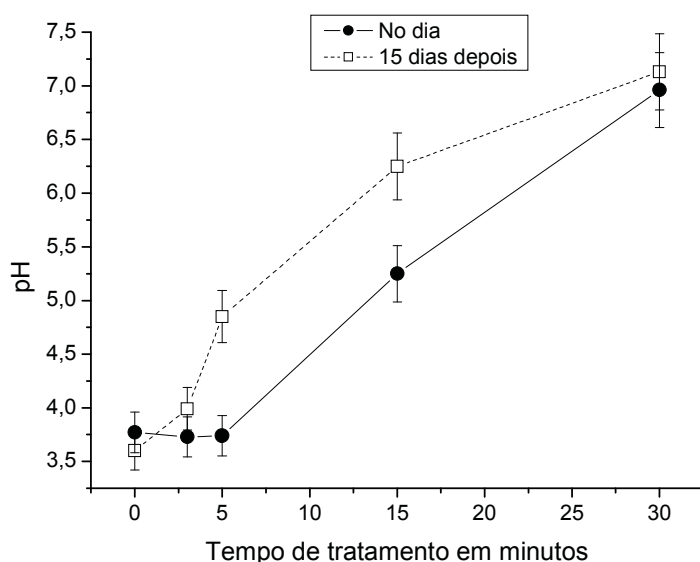


Figura 29: pH do efluente tratado no experimento 4.

A condutividade na solução tratada pelo experimento 3 (Figura 30) permanece em um mesmo patamar até 15 min de tratamento e posteriormente sobe aos 30 min. Isto é devido ao aumento de íons na solução, ou seja, quebra e ionização das moléculas do corante. Para o experimento 4 (Figura 31) houve um aumento contínuo da condutividade durante o tratamento o que indicou aumento de íons devido as transformações moleculares. Sendo que 15 dias depois a condutividade caiu consideravelmente em ambos os experimentos se comparado com a encontrada no dia, entretanto a condutividade entre as amostras após esse tempo não apresentaram uma variação significativa entre si, terminando num valor relativamente próximo.

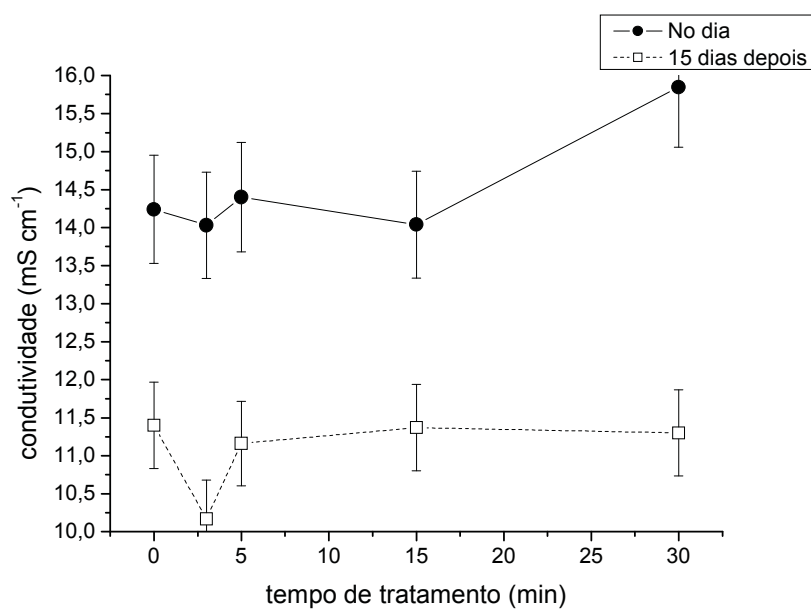


Figura 30: Condutividade em mS cm^{-1} no experimento 3.

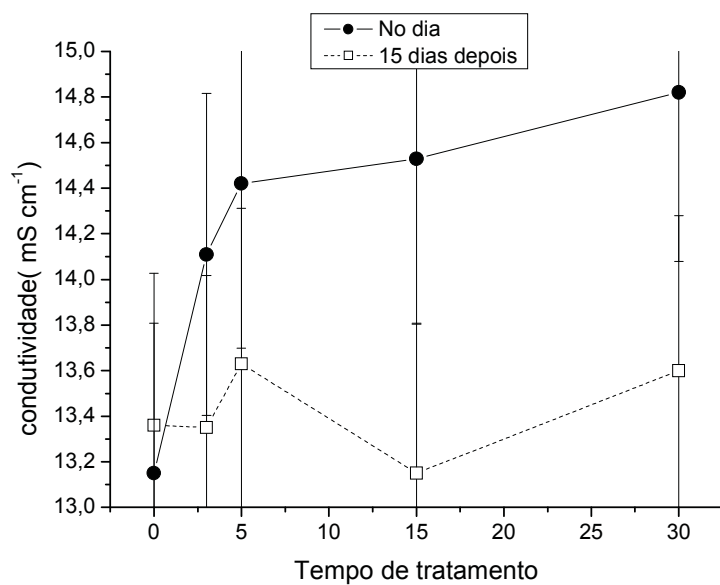


Figura 31: Condutividade em mS cm^{-1} no experimento 4.

5.2.3. Experimentos 5 e 6

A função do cloreto de sódio é servir de eletrólito para o tratamento fotoeletrolítico, logo, quanto menor a sua concentração na solução, menor será a condutividade apresentada. Quando utilizado 10.000 ppm de cloreto de sódio (experimentos 1, 3 e 4) a condutividade das amostras variou na faixa de 14 mS cm⁻¹. Quando diminuída para 5.000 ppm no experimento 5 a condutividade se apresentou na faixa de 8,5 mS cm⁻¹, caindo para cerca de 6 mS cm⁻¹ após repouso de 15 dias (Figura 32). E com 1.000 ppm de cloreto de sódio no experimento 6 a condutividade variou na faixa de 3,5 mS cm⁻¹ caindo para cerca de 2 mS cm⁻¹ após 15 dias de repouso (Figura 33).

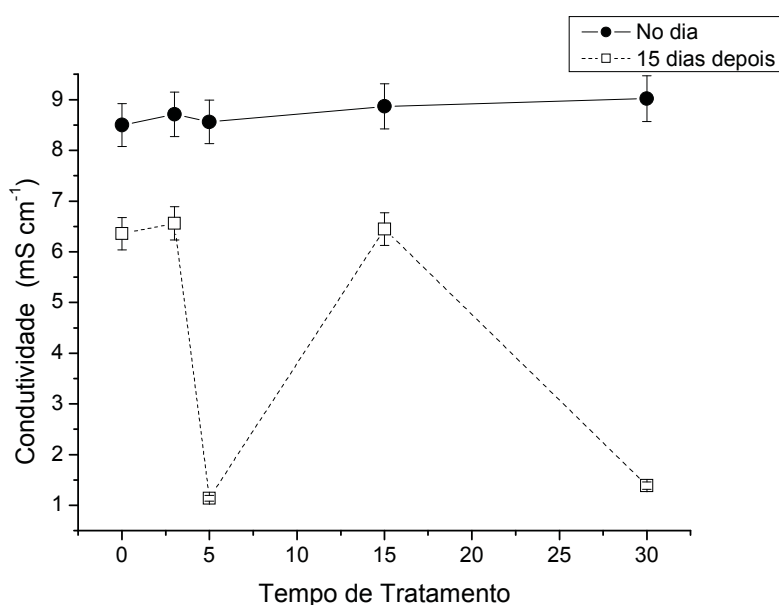


Figura 32: Condutividade em mS cm⁻¹ do experimento 5.

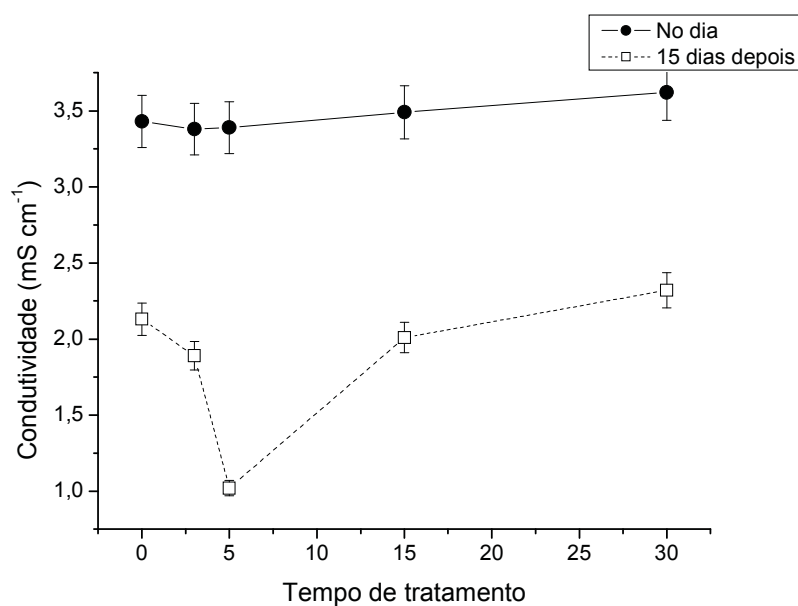


Figura 33: Condutividade em mS cm⁻¹ do experimento 6.

Quanto ao pH, a concentração de cloreto de sódio não mostrou grande influência ao longo do tratamento, sendo que os resultados dos experimentos 5 e 6 apresentaram valores próximos ao anteriormente observado nos experimentos 1, 3 e 4. O pH variou de 3,5 á 6,2 no experimento 5 e de 3,5 á 6,1 no experimento 6. Após repouso de 15 dias o pH alcançado no experimento 5 foi de 6,8 e de 6,4 no experimento 6 (Figura 34 e 35).

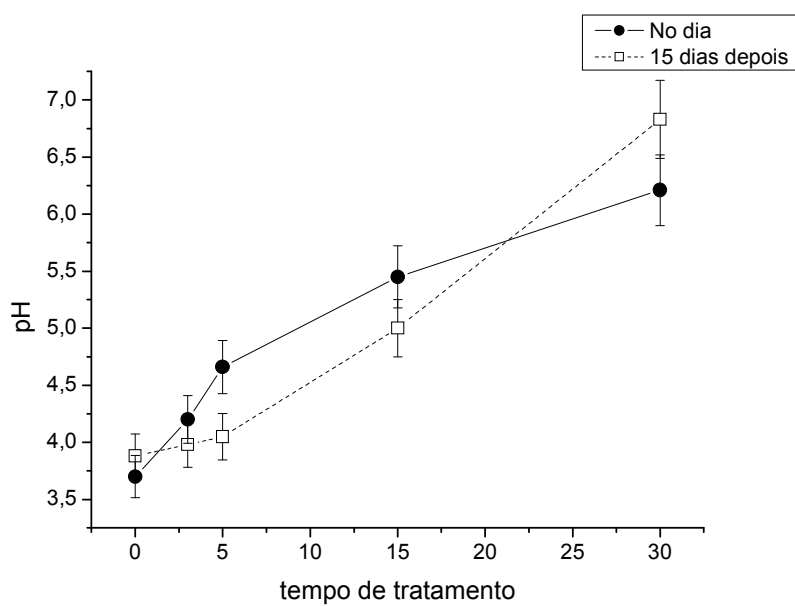


Figura 34: pH do efluente tratado no experimento 5.

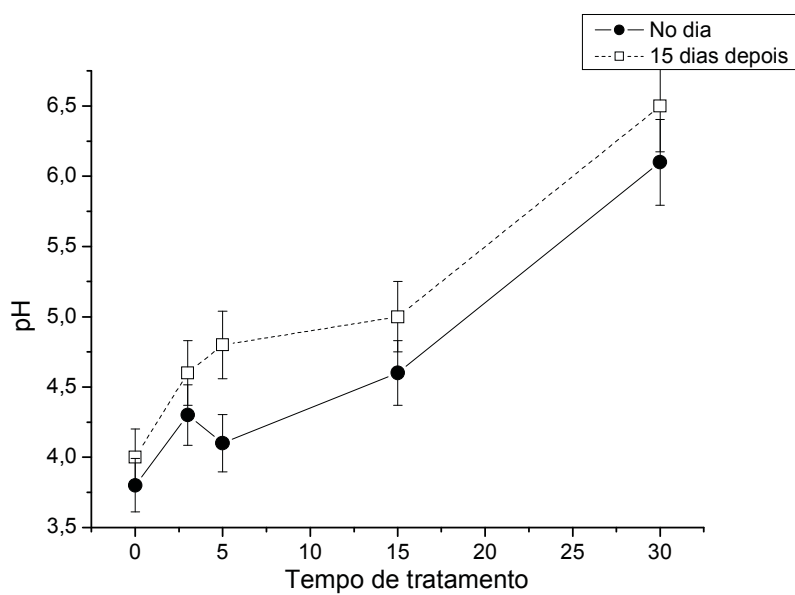


Figura 35: pH do efluente tratado no experimento 6.

5.2.4. Experimento 7

Neste experimento onde se utilizou o sistema fotoeletrolítico por etapas (Tabela 1) observou-se pouca variação até a amostra de 35 min (correspondente a 5 min de tratamento fotoeletrolítico). Após 15 min de tratamento o pH apresentou elevação nos valores, sendo que depois de 30 min o pH era de 6,41, resultado este próximo dos resultados obtidos nos experimentos utilizando-se o sistema fotoeletrolítico. Após 15 dias de repouso não houve variação significativa nas primeiras amostras, e na amostra final o resultado foi de 6,71 (Figura 36).

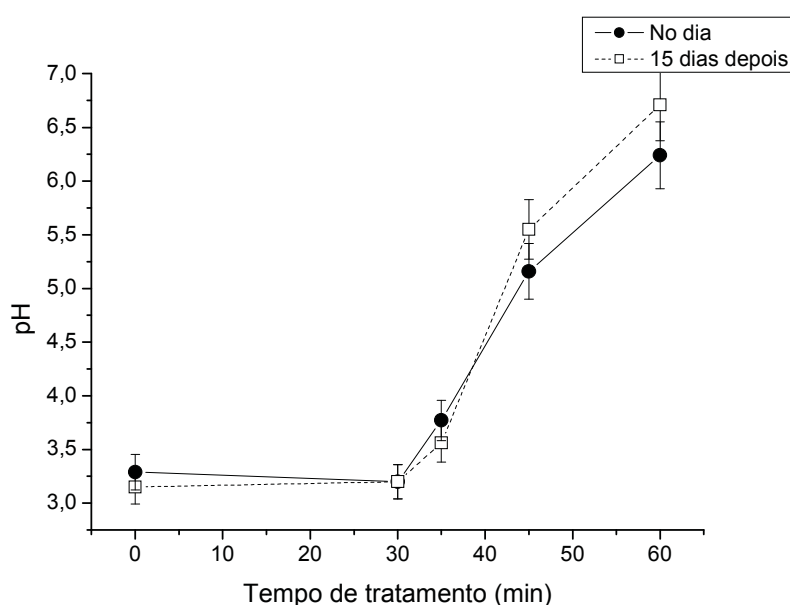


Figura 36: pH no experimento 7.

Em relação à condutividade do experimento houve queda dos valores, e após 15 dias os valores se mostraram acentuadamente menores em relação ao dia da realização do experimento, porém mantendo o padrão de pequena variação entre si. Apenas a mostra de T35 mostrou-se com um valor praticamente igual mesmo após 15 dias de repouso (Figura 37).

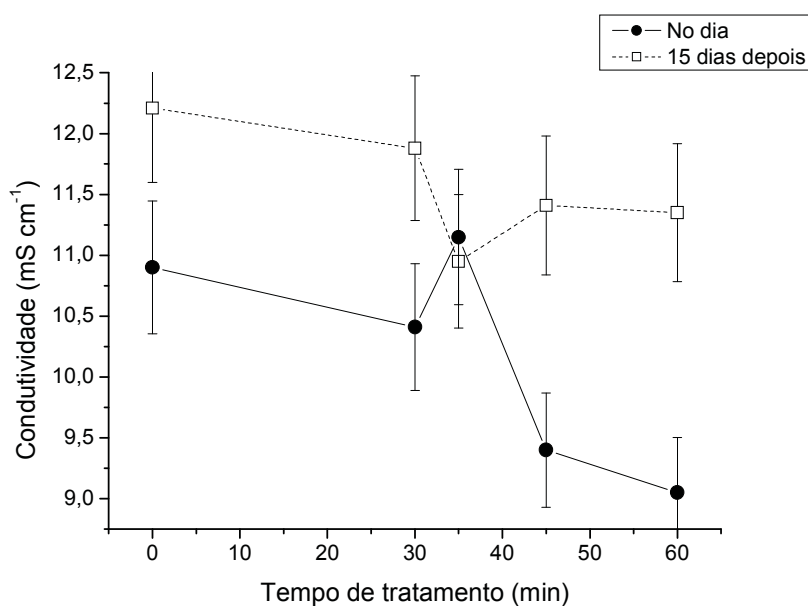


Figura 37: Condutividade no experimento 7.

Portanto, mais uma vez os resultados apresentam-se semelhantes aos obtidos com o processo fotoeletrolítico em fluxo.

5.2.5. Experimento 8

No experimento 8, onde o pH inicial foi 7,0 as amostras apresentaram alterações desde o começo do tratamento, de acordo o esperado o pH final da solução após tratamento foi maior do que nos experimentos com pH inicial 3,5, alcançando valores de cerca de 8,2 no dia da realização do experimento. Após 15 dias de repouso a amostra controle (T0) apresentou uma grande elevação no valor, saindo de 7,0 no dia do tratamento para 8,3 após 15 dias, sendo que o valor final após o tratamento fotoeletrolítico também se situou nesta faixa (Figura 38).

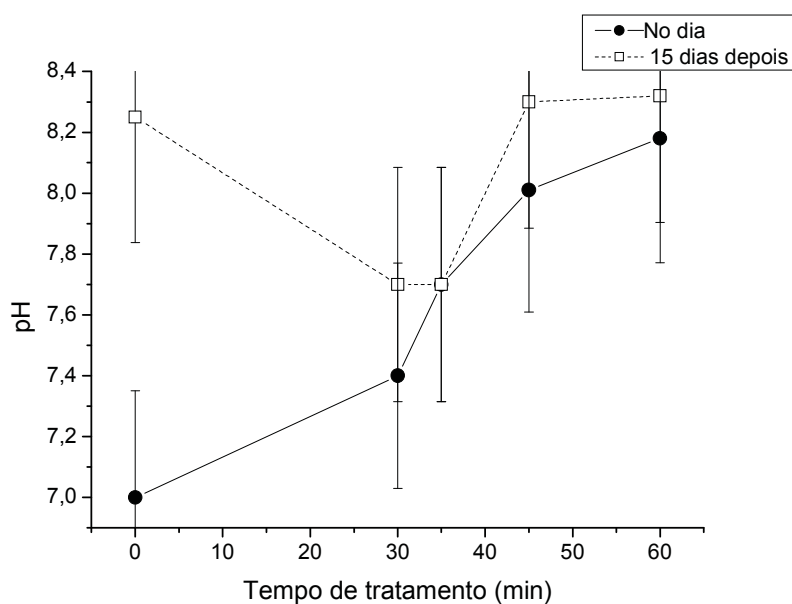


Figura 38: pH no experimento 8.

No dia da realização do tratamento a condutividade inicial do experimento foi em cerca de $14,0 \text{ mS cm}^{-1}$ caindo ao tempo de T35 e com um valor final de $13,5 \text{ mS cm}^{-1}$, sendo assim não houve grande variação entre o início e o fim do experimento. Após 15 dias os valores se encontraram em $11,5 \text{ mS cm}^{-1}$, também não apresentando variação significativa entre o início e fim do experimento (Figura 39).

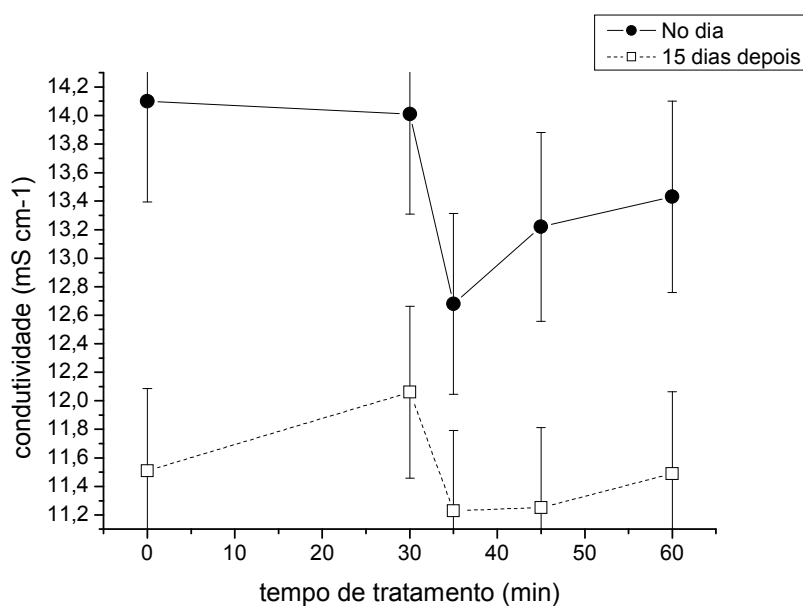


Figura 39: Condutividade no experimento 8.

Ao contrário dos valores de pH, os resultados da condutividade mostram que os valores são inferiores se comparados aos experimentos com pH inicial ácido (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7) os quais tinham valor após 15 dias de repouso de cerca de 12,5 a 13,0.

5.3. Ensaios de toxicidade com *S. cerevisiae*

5.3.1. Experimentos 1 e 2

Foram realizados testes utilizando-se a *S. cerevisiae* como organismo teste. Os testes realizados mostraram informações sobre diversos aspectos da degradação fotoeletrolítica. O primeiro deles foi à altíssima toxicidade apresentada após os 15 min de tratamento, causando a

morte de 100% de células (Figura 40). Esse resultado, no entanto, ocorreu apenas no experimento 1. Já no experimento 2 essa mortalidade extrema não ocorreu (Figura 41), apesar de apresentar uma mortalidade um pouco maior nos primeiros tempos, e depois ocorreu uma estabilização, o que indica uma provável influência do Cl^- na formação de compostos tóxicos. O Cl^- durante a eletrólise forma cloro que é extremamente oxidante. Outro pico de mortalidade ocorreu aos 3 min de tratamento, e a mortalidade ocorreu, principalmente, entre as células mais novas (menores) com parede celulósica ainda fina. A luz UV foi desativada em todos os experimentos após 3 min, e é nesse tempo que a luz UV proporciona a formação de diversos compostos tóxicos e de vida curta, que desaparecem rapidamente após a desativação da luz UV, ou seja, após os três minutos. Assim, em 5 min de tratamento a mortalidade cai e se aproxima da amostra sem tratamento, ou seja, o T0 e com a continuação do tratamento sem a luz UV a mortalidade voltou a subir de forma abrupta. Depois de 15 dias os resultados apresentam menor toxicidade, principalmente, no tempo de 3 minutos, o que reforça a hipótese de que a toxicidade nesse tempo é devido aos compostos formados pela luz UV.

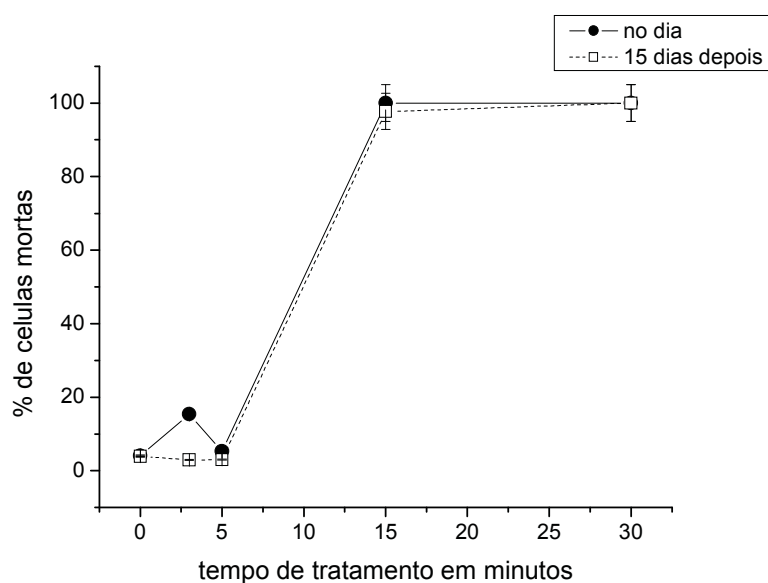


Figura 40: Mortalidade no dia do experimento 1 e 15 dias depois.

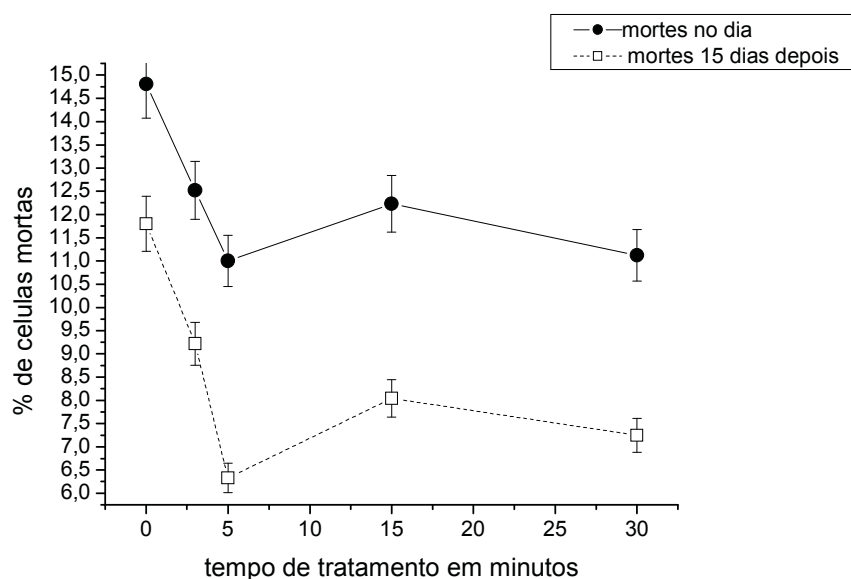
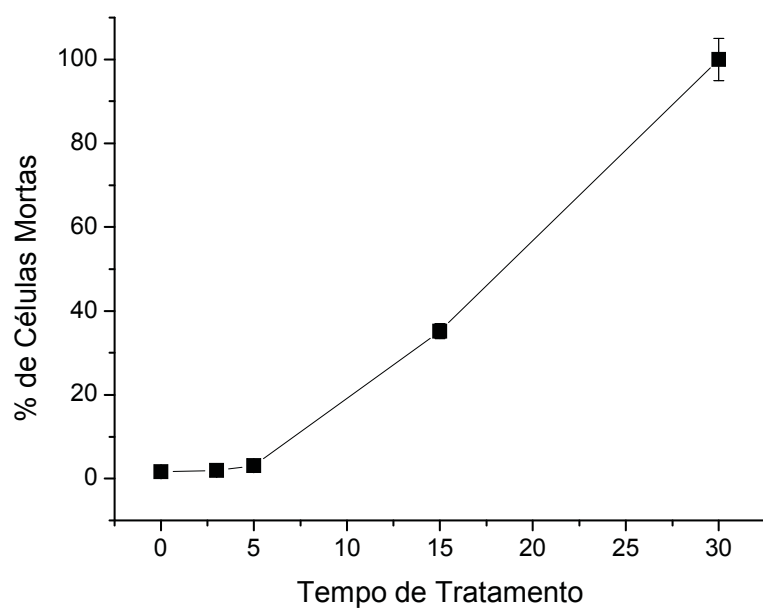
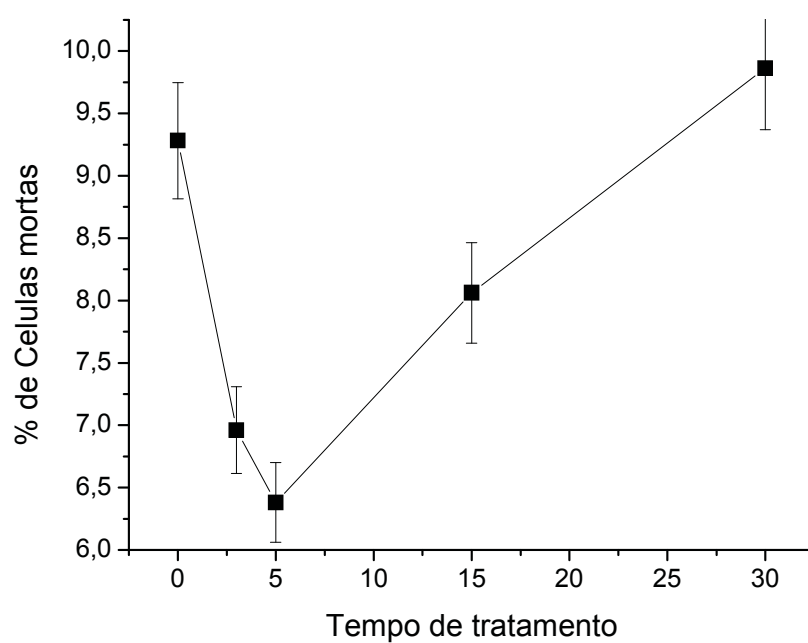


Figura 41: Mortalidade no dia do experimento 2 e 15 dias depois.

Para se avaliar os efeitos decorrentes apenas do processo fotoeletrolítico, ou seja, dos compostos formados pela quebra das moléculas do corante foi realizado outro teste depois de três meses da realização do experimento, tempo este suficiente para a degradação e evaporação do cloro residual (Figura 42). As amostras foram retiradas da refrigeração, onde estavam condicionadas e permaneceram em repouso até atingir a temperatura ambiente. Então foram agitadas uma a uma de modo que qualquer cloro residual que ainda permanecesse no recipiente evaporasse, obtendo assim uma amostra teoricamente livre deste reagente.



(a)



(b)

Figura 42: Toxicidade das soluções após três meses de repouso. (a) experimento 1 e (b) experimento 2.

No caso do experimento 2 (Tabela 1) houve uma pequena baixa nas mortes nos tempos de 0 min, 3 min, 5 min e 15 min, porém houve um aumento das mortes no tempo de 30 min, que era de 7,25% na ultima contagem realizada 15 dias após os experimentos, e passou para 9,86% 3 meses após a realização do experimento.

5.3.2. Experimentos 3 e 4

No experimento 3 (Tabela 1) a toxicidade se mostrou bem menor que no experimento 1, na amostra T30, onde no experimento 1 ocorreu 100% de mortalidade para o *S. cerevisiae*, (mesmo após 3 meses de repouso), neste caso do experimento 3, houve mortalidade de 35,00% após 15 dias de repouso (Figura 43).

Isso mostra uma diminuição considerável da toxicidade, provinda da menor liberação de cloro na solução. Na amostra T5, a toxicidade também se encontrou menor do que no mesmo tempo nos experimentos 1 e 2, mostrando que o experimento 3 foi mais eficiente na questão da toxicidade. Observou-se que 15 dias depois de realizado a toxicidade da amostra T5 era de 4,00% após 15 dias, contra 8,00% também na amostra T5 do experimento 1 com 15 dias de repouso.

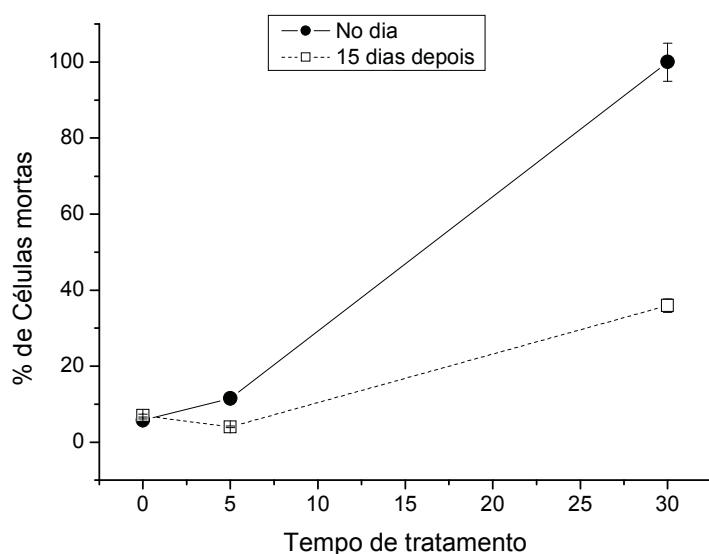


Figura 43: Mortalidade de células de *S. cerevisiae* no experimento 3.

Observou-se que a toxicidade foi maior no experimento com maior corrente (devido à liberação mais rápida do Cl_2). No experimento 4 (Tabela 1), apesar da remoção total da cor, o experimento apresentou toxicidade muito alta logo após realizado o tratamento (Figura 44). Após 15 dias de repouso a amostra T5 obteve mortalidade próxima ao valor dos experimentos anteriores (1,2 e 3), mas com um gasto maior de energia (devido a corrente utilizada), não tornando assim o tratamento interessante para uso conforme Figura 44.

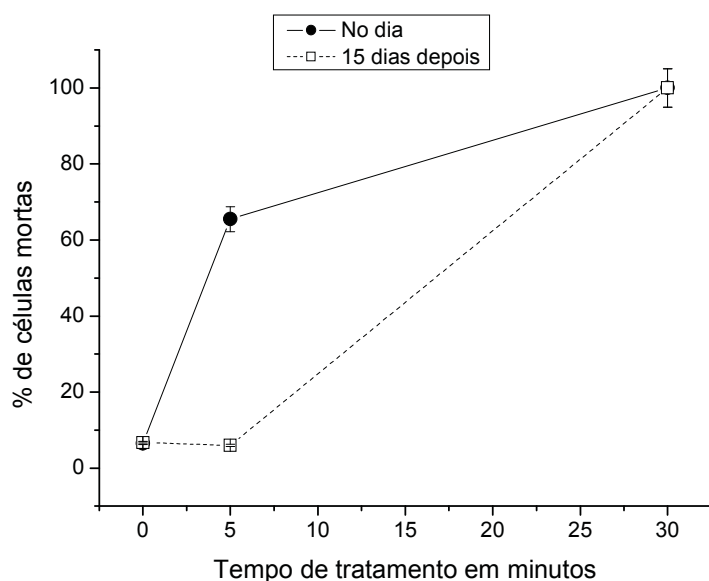


Figura 44: Mortalidade de células de *S. cerevisiae* no experimento 4.

5.3.3. Experimentos 5 e 6

A concentração de cloro foi importante na determinação da toxicidade pois este pode ser tóxico às células de *S. cerevisiae*. Já foi observado que quanto maior a corrente utilizada mais Cl_2 é liberado e, portanto, maior a toxicidade ao organismo teste. A corrente 3 A foi a que apresentou menor toxicidade, portanto foi esperado que os experimentos que utilizassem menos cloreto de sódio e corrente 3 A apresentassem menor toxicidade. O experimento 5 (Figura 45) não apresentou grande variação em relação aos experimentos 1, 3 e 4 no dia em que o tratamento foi realizado. Foi constatada toxicidade à *S. cerevisiae* de 4,90% na amostra T0, 70,00% na amostra T5 e 100% na amostra T30. Após repouso de 15 dias a toxicidade encontrada foi bem menor em relação ao dia do tratamento, esses resultados foram de 5,00% na amostra T0, 5,30% na amostra T5 e 25,00% na amostra T30, sendo este resultado melhor do que a amostra T30 nos experimentos com 10.000 ppm (experimentos 1, 3, 4 – Tabela 1), neste caso o resultado foi de 35,93% de células mortas.

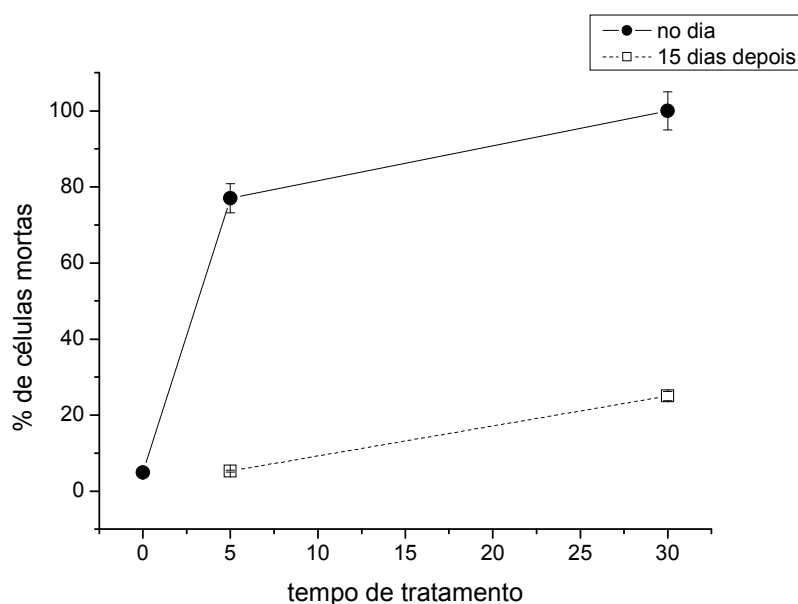


Figura 45: Mortalidade de células de *S. cerevisiae* no experimento 5.

O experimento 6, apesar da pequena remoção de cor, apresentou toxicidade ainda menor, mesmo no dia da realização dos experimentos (Figura 46). Os resultados foram de 4,20% para T0, 13,15% para T5 e 60,25% para T30. Após 15 dias de repouso esses resultados foram de 3,23% em T0, 3,14% em T5 e 3,22% em T30. Apesar de estes serem os experimentos com menor toxicidade sua ineficiência na remoção de cor impede que estes sejam aplicáveis, já que a interferência da cor também pode afetar os ecossistemas dos corpos d'água, além de economicamente desinteressante.

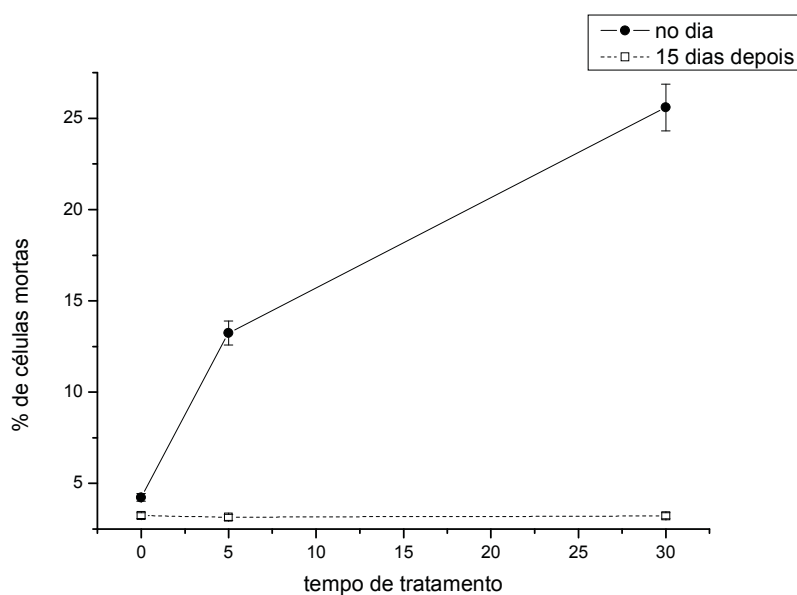


Figura 46: Mortalidade de células de *S. cerevisiae* no experimento 6.

5.3.4. Experimento 7

Devido a alteração do sistema utilizado (Figura 8) era esperado que o resultado dos testes de toxicidade apresentassem diferenças, principalmente em relação ao T30 (logo após tratamento com a luz UVC) e T35 (após o início da eletrólise).

Os resultados indicaram pouca diferença entre a mortalidade na amostra T0 e na amostra T30, e como anteriormente citado, também não houve degradação de cor ou alterações de pH, logo, apenas o tratamento fotolítico (luz UVC) não degradou o corante ou causou alterações na toxicidade da solução. Observou-se uma maior mortalidade na amostra T35 (após 5 minutos do início do processo eletrolítico), no dia do tratamento sendo de 100% de células mortas (Figura 47)

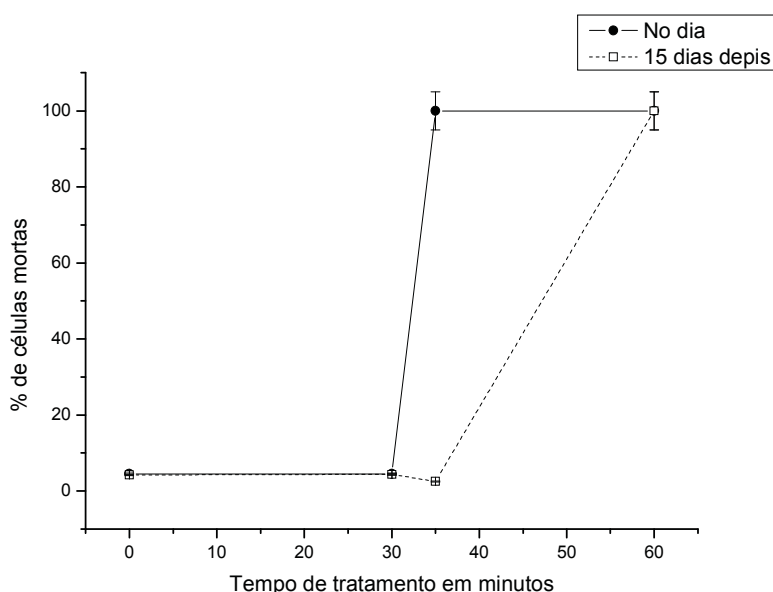


Figura 47: Mortalidade de células de *S. cerevisiae* no experimento 7.

Porém após o tempo de repouso de 15 dias, essa porcentagem foi de 2,50%, sendo menor que a amostra T0 (4,20%) no mesmo tempo, sendo considerado o melhor resultado toxicológico obtido até então. Quanto à mostra final, T60 apresentou mortalidade de 100% de células de *S. cerevisiae* tanto no dia de realização do experimento quanto 15 dias depois.

5.3.5. Experimento 8

Devido à mudança na preparação do efluente simulado, com o pH inicial de 7,0, era esperado que a amostra T0 apresentasse menor toxicidade do que os testes realizados com pHs mais baixos. Entretanto, o teste indicou que quando o pH inicial da solução é neutro ocorre um aumento da mortalidade de células de *S. cerevisiae*, sendo que na amostra T0 a mortalidade foi de 16,00% no dia do tratamento e 18,00% 15 dias depois (Figura 48), um grande aumento se considerado que em experimentos anteriores as amostras sem tratamento apresentaram mortalidades entre 4,00% à 7,00%.

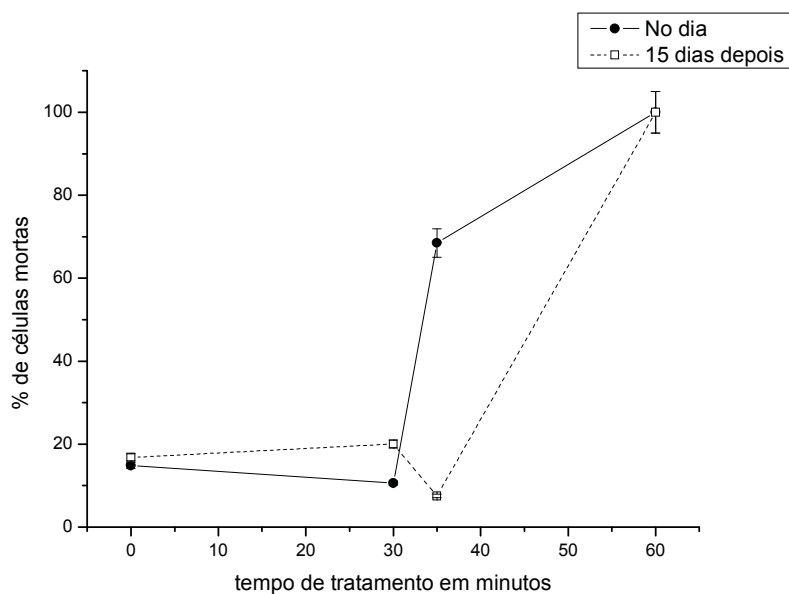


Figura 48: Mortalidade de células de *S. cerevisiae* no experimento 8.

Neste experimento a amostra com melhor resultado novamente foi a T35, com 68,50% de mortes no dia da realização do experimento e 7,50% de mortes 15 dias depois. Porém ainda assim o resultado foi considerado insatisfatório se comparado com o experimento anterior (7), que obtiveram mortalidades de até 2,50% no mesmo tempo de tratamento.

5.4. Demanda química de oxigênio

5.4.1. Experimentos 1 e 2

Na Figura 49, que se trata da DQO do experimento 1 pode-se observar que houve uma redução da DQO de cerca de 70,00% do T0 a T5 e após esse tempo há certa estabilização dos

valores de DQO. Assim, podemos inferir que houve uma redução da matéria orgânica de 70,00%, ou seja, sendo transformada em CO_2 que saiu da solução. Pode-se também inferir que a luz UV foi a que causou a maior diminuição na DQO, já que esta se encontrou ligada nos primeiros 3 minutos de tratamento. Com o aumento do tempo de eletrólise sabe-se que a solução tornou-se mais tóxica à *S. cerevisiae*, mesmo com a redução na quantidade de matéria orgânica.

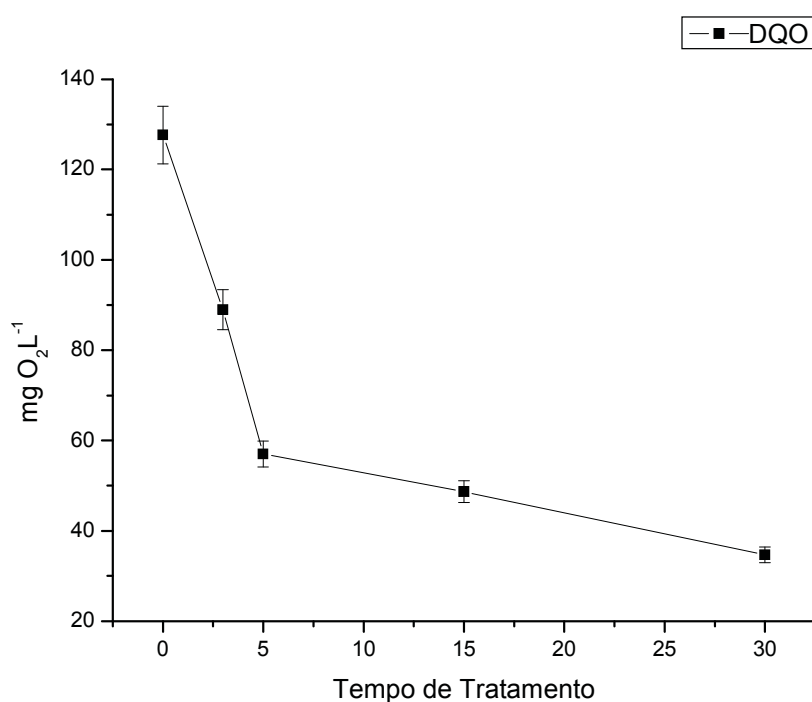


Figura 49: Resultado dos Testes de DQO no experimento 1.

No experimento 2, contendo sulfato de sódio (Figura 50) a quantidade de matéria orgânica se manteve variando dentro de uma mesma faixa (entre 40 e 65 mg $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$) durante todo o tratamento, ou seja, não houve degradação de matéria orgânica, ou qualquer resultado significativo proveniente do tratamento fotoeletrolítico neste aspecto.

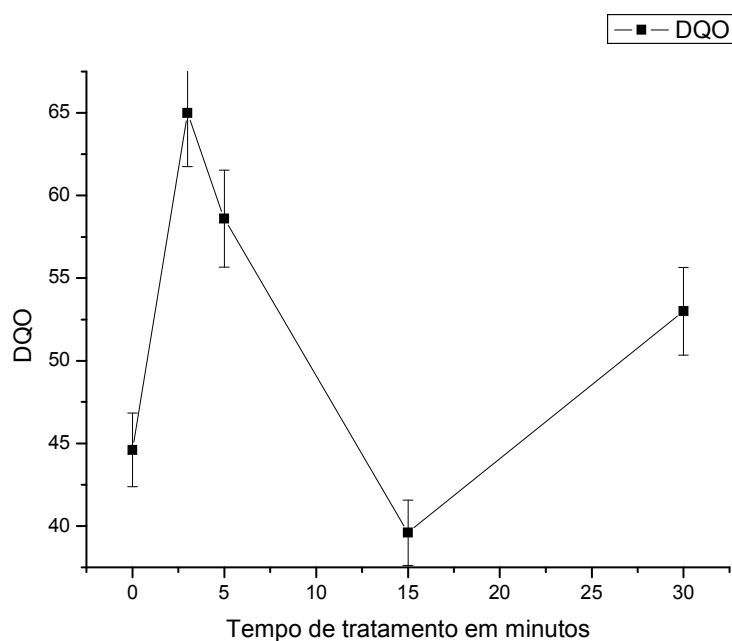


Figura 50: Resultado dos Testes de DQO no experimento 2.

5.5. Análise do crescimento na coluna de Winogradsky

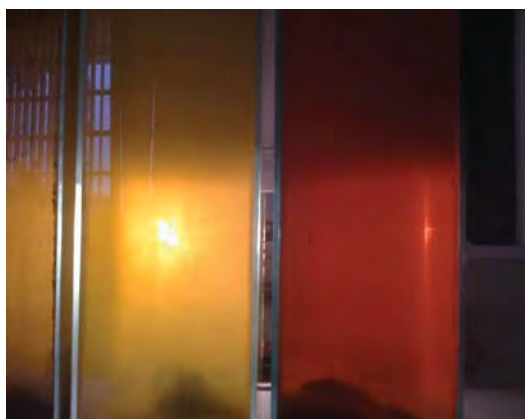
5.5.1. Experimento com efluente simulado do experimento 1

Já nos primeiros dias a partir da montagem (Figura 51), o sistema já apresentou o início do crescimento das algas, principalmente, na parte média da coluna controle, ou seja, a coluna com mais influência da luz. A água ainda se encontrou turva devido o solo do fundo não estar completamente decantado, mas já foi possível observar as mudanças.

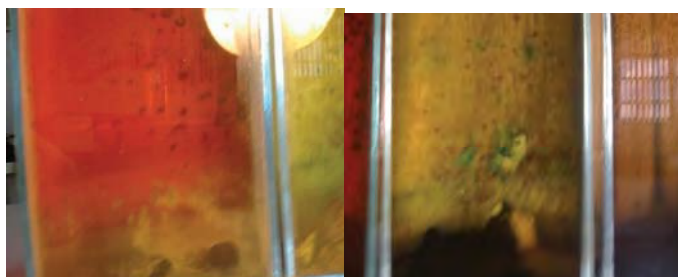


Figura 51: Coluna de Winogradsky aos 7 dias.

Aos 10 dias (Figura 52) a partir da montagem das colunas foi possível observar uma profusão de algas mais intensamente na coluna controle. Na coluna T0 (que contém o efluente não tratado) a camada de algas que começa a se formar é muito mais discreta. Aparecem as primeiras bactérias vermelhas no substrato da coluna controle. Em ambas as colunas só foram encontradas algas na parte iluminada.



(a)



(b)

Figura 52: Coluna de Winogradsky aos 10 dias (a), e detalhe da camada visto da parte de trás (b).

A camada de algas cobre todo o meio da coluna controle. A água se torna muito turva, porém na coluna T0 esta se encontra mais translúcida, apesar da cor vermelha. As algas se destacam mais do que os outros microrganismos da coluna e se mostram como um parâmetro interessante de comparação entre as colunas. Algumas algas que aparecem na coluna controle não aparecem na T0, principalmente, algas de tamanho menor, também se estabeleceu um padrão de quanto mais verde a alga, menos ela aparecerá na coluna T0. Em ambas não houve crescimento de algas na parte não iluminada (Figura 53).

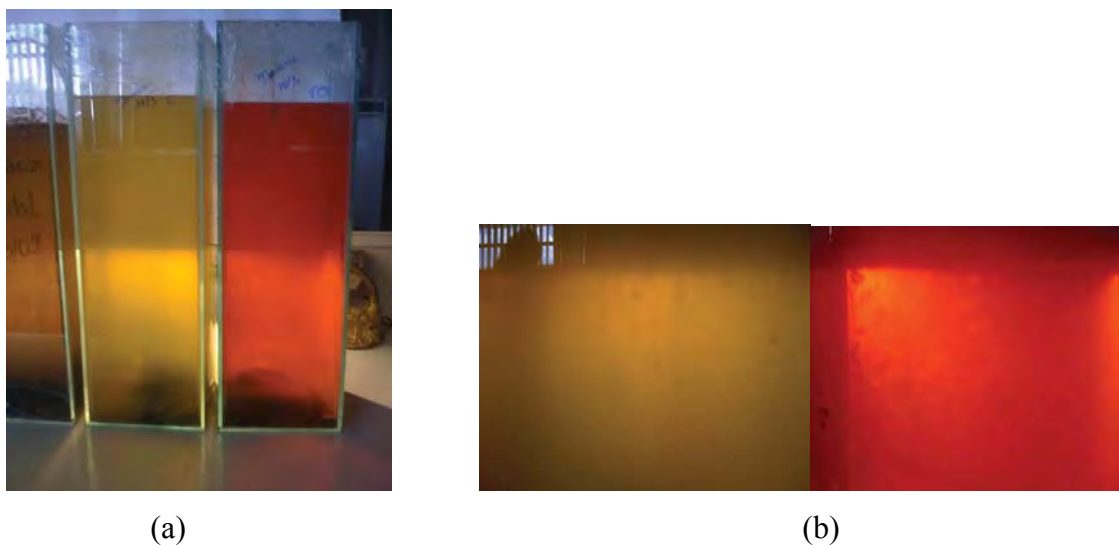


Figura 53: (a) coluna de Winogradsky aos 14 dias, (b) detalhe que mostra a turbidez da água.

Aos 20 dias a turbidez na coluna controle se tornou mais evidente, enquanto na T0 continuou transparente. Isso indicou que o crescimento das algas está sendo afetado pela presença da cor. A camada de algas formada na parede que recebe luz diretamente mostrou-se espessa e maciça. Enquanto, na coluna T0 essa camada foi fina e com muitas falhas, sendo formado na maior parte por pontos (Figura 54 a). Devido à incidência de luz formou-se um limite claro da parte iluminada e não iluminada (Figura 54 b).

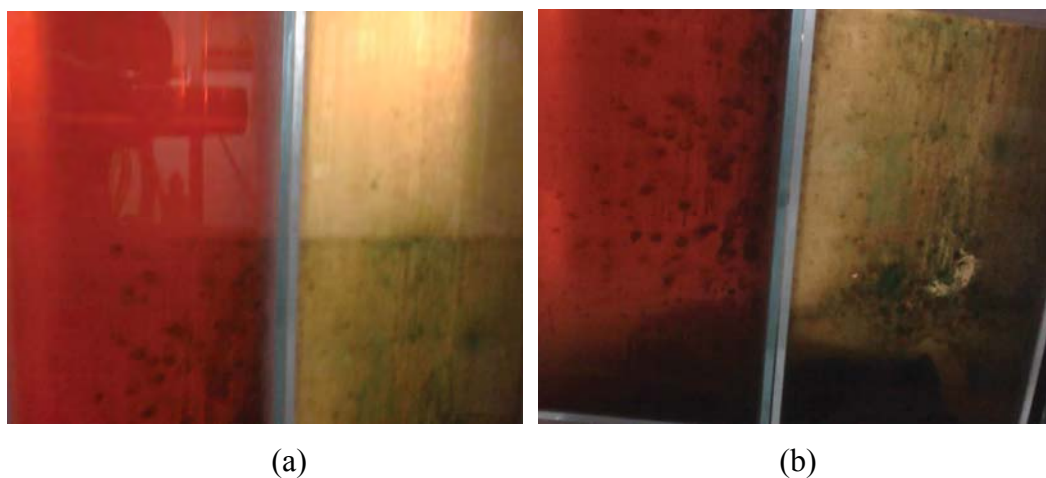


Figura 54: Coluna de Winogradsky - (a) detalhe da linha que divide a parte não iluminada e iluminada, e (b) detalhe da camada, maciça em C e apenas “pontos” em T0.

Aos 25 dias (Figura 55) a cor verde da camada de algas na coluna controle se tornou bem pronunciada, sendo que na coluna T0 a camada não aumentou na mesma escala, mas os pontos fundiram em algumas partes conforme mostrado na Figura 54. No fundo da coluna T0 a água se tornou mais clara que nas outras partes (Figura 66) o que indicou atividade metabólica com o uso do corante, causando biodegradação do mesmo.



Figura 55: Winogradsky - camada de algas aos 25 dias.



Figura 56: Fundo da coluna Winogradsky T0.

Aos 30 dias de experimento começaram a surgir algas na parede que não recebe luz diretamente na coluna controle. Enquanto isso, a coluna T0 apresentou formação de uma espécie de espuma no topo, o que indicou mais uma vez ação metabólica. Na Figura 57 pode-se observar a diferença de turbidez nas colunas e as algas na parede da coluna controle que não recebeu luz diretamente.



Figura 57: Coluna Winogradsky aos 30 dias.

Após os 30 dias as transformações nas colunas começaram a diminuir de velocidade, só apresentando mudanças consideráveis aos 42 dias, quando a turbidez que até então caracterizava a coluna controle, desaparece, deixando ambas as colunas igualmente translúcidas (Figura 58). Também, ocorre a profusão de algas filamentosas no meio da coluna controle, e as mesmas não aparecem na T0, que continua indicando atividade metabólica devido a espuma no topo como mostra a Figura 59, e água ligeiramente mais clara no fundo, essa parte de água mais clara mede cerca de 7 cm. A parede de algas de T0 (Figura 60) agora se encontra como uma camada uniforme, sem falhas, e semelhante a parede da coluna controle no início do experimento. Foi possível identificar as algas verdes que não haviam aparecido na coluna T0.



Figura 58: Coluna Winogradsky aos 42 dias.

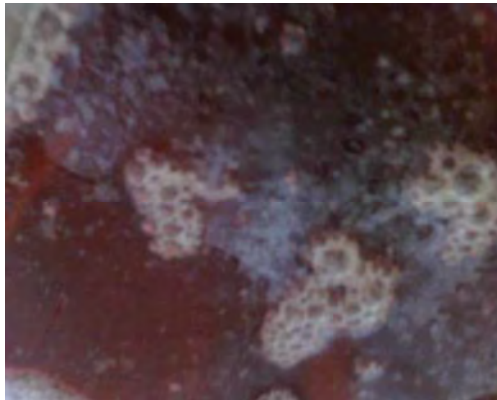


Figura 59: Atividade metabólica na coluna Winogradsky T0.

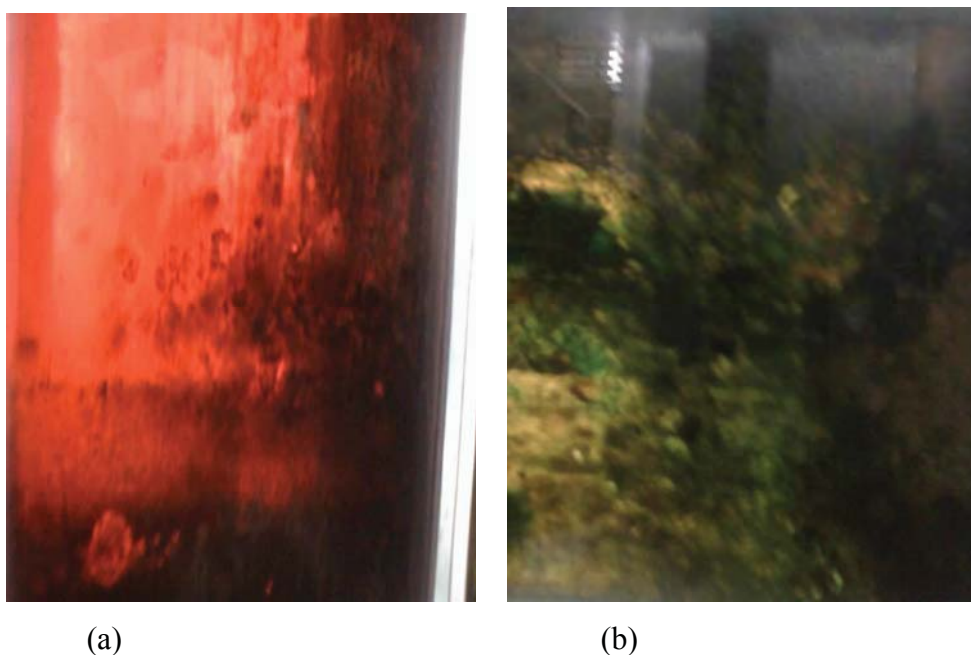


Figura 60: Parte mais densa da camada de algas na coluna Winogradsky T0 (a) e C (b).

Finalmente, aos 48 dias foram retiradas as amostras para análise das algas em microscópio. A coluna não apresentou modificações significativas após os 42 dias.

5.5.2. Experimento com efluente simulado do experimento 3

Aos 4 dias houve o começo do surgimento das algas nas colunas T0, T5 e C, tanto nas paredes como em cima do sedimento, coluna T30 ainda sem nenhuma alteração. As colunas que apresentaram surgimento de algas se encontram turvas (Figura 61).



Figura 61: Coluna C aos 4 dias de experimento.

Aos 7 dias, as Colunas C e T0 (Figura 62- a e b) apresentaram uma fina camada de algas por toda a parede, inclusive atrás da coluna, além de grande quantidade de bactérias vermelhas. A coluna T5 (Figura 62 – c) apresentou poucas algas, sendo que a maioria estava concentrada na parte inferior, próxima ao substrato. A coluna T30 ainda não apresentou nenhuma alga nas paredes, apenas poucas algas no topo (dentro da área coberta).

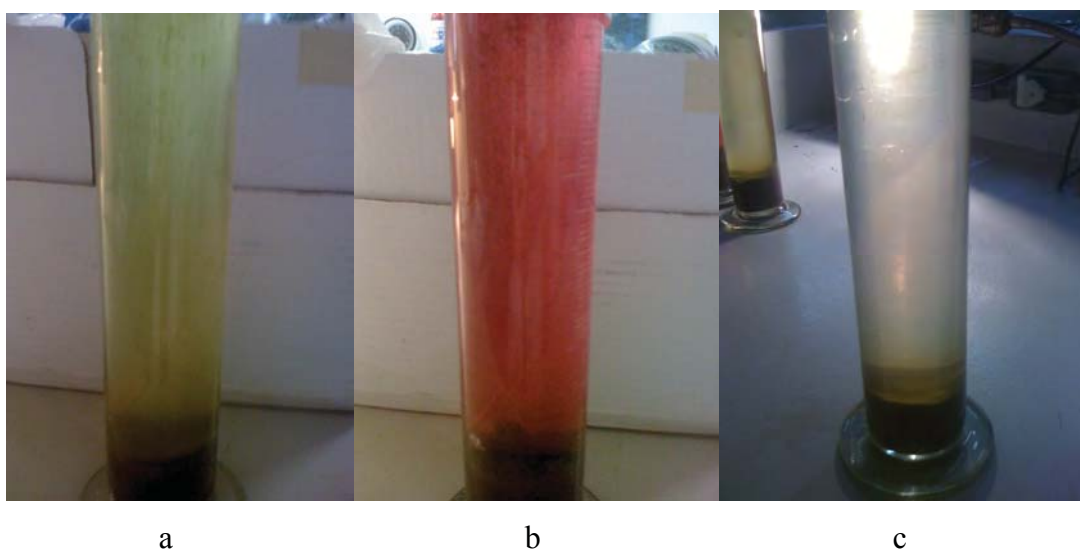


Figura 62: Colunas de Winogradsky aos 7 dias de experimento. Colunas C (a), T0 (b) e T5 (c).

Aos 10 dias, a coluna C apresentou adensamento da camada de algas por toda a extensão, a turbidez aumentou assim como o número de bactérias vermelhas. A coluna T0 apresentou adensamento, principalmente, na parte inferior, e houve o surgimento de gases que levou a necessidade da abertura da coluna para dispersão desses. Também, esta se mostrou turva e o desenvolvimento de sua biota se aproximou da coluna C. A coluna T30 apresentou pequena formação de algas na parte inferior e na parte traseira da coluna, mas não se mostrou turva (Figura 63).

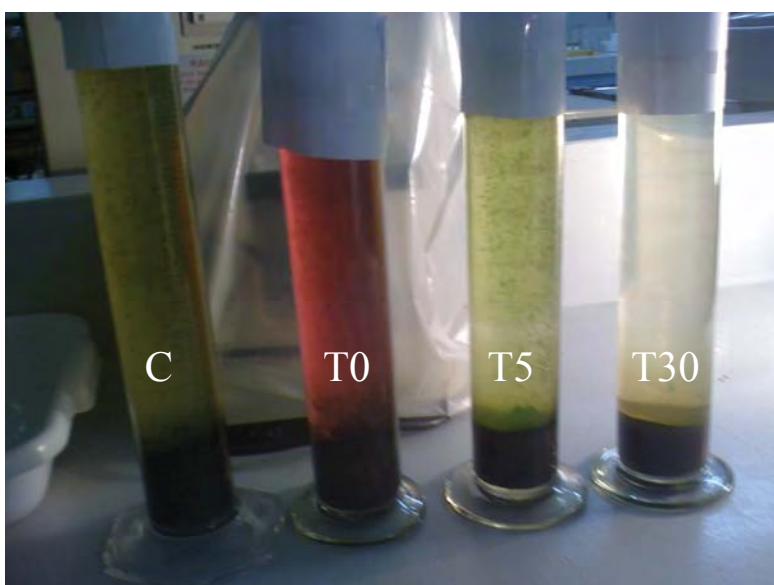


Figura 63: Colunas de winogradsky aos 10 dias.

Aos 13 dias, as colunas C, T0 e T5 apresentaram grande formação de algas próxima ao substrato, sendo mais denso em C. Há, também, formação de bolhas próxima ao substrato, o que indica metabolismo bacteriano. A coluna T5 é a que apresentou maior número de bactérias vermelhas. A coluna T30 apresentou uma fina camada de algas, de coloração verde bem forte (Figura 64).

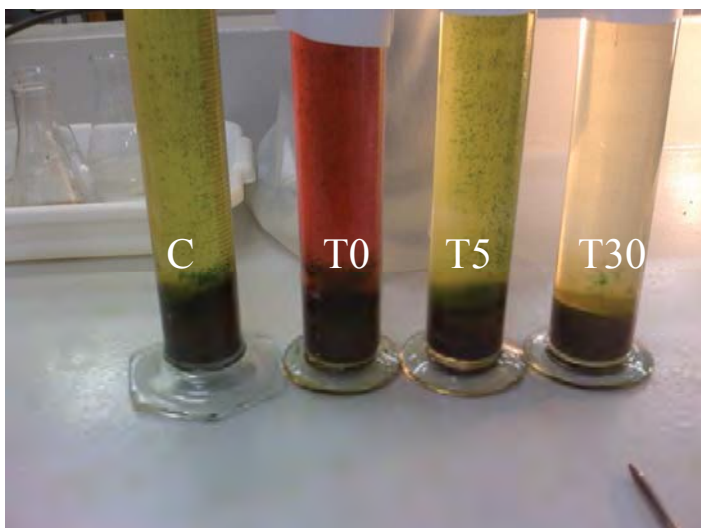


Figura 64: Colunas aos 13 dias de experimento.

Aos 19 dias, todas as colunas apresentaram formação de camada de algas na parte de trás, sendo este bem denso na coluna C, que apresentou formação de algas por toda a extensão. As colunas T0 e T5 não apresentaram muitas mudanças, sendo que as algas nessas colunas se concentram no substrato. A coluna T30 apresentou crescimento de algas na parte central e pequena turbidez (Figura 65).

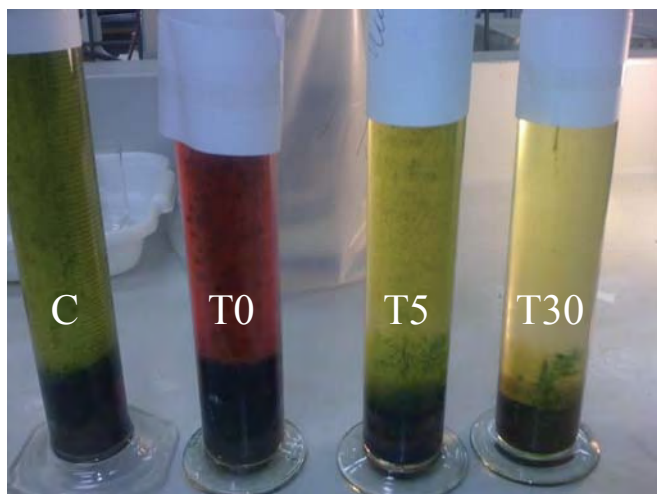


Figura 65: Colunas aos 19 dias de experimento.

Aos 22 dias, a coluna T30 apresentou turbidez e maior crescimento de algas, as outras colunas continuam turvas, as outras colunas também apresentaram crescimento, porém não tão acentuado.

Aos 26 dias, as colunas C e T5 apresentaram sinais de metabolismo (gases e espuma no topo), e se mostraram muito turvas. A coluna T0 apresentou crescimento na parte próxima ao substrato, que se encontra ligeiramente mais denso que em C. A Coluna T30 apresentou sinais de metabolismo acelerado com liberação de bolhas de gás, porém mais discretos que C e T5 (Figura 66).

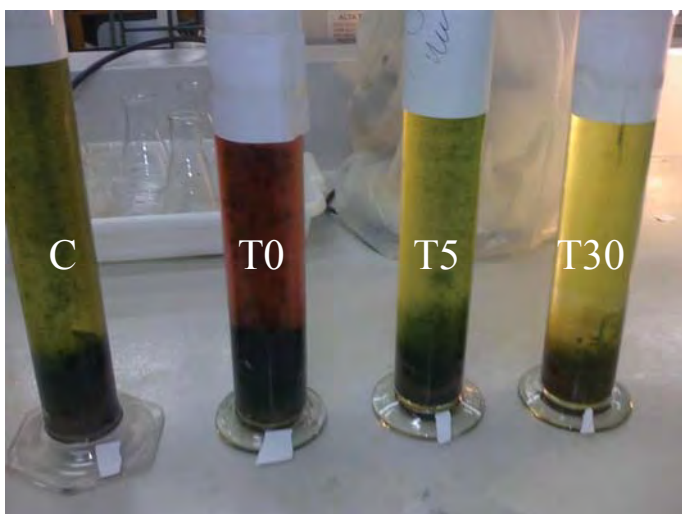


Figura 66: Colunas aos 26 dias.

Aos 28 dias, as colunas C e T5 não se mostraram mais turvas. As camadas de algas começaram a se descolar das paredes, ou seja, as colunas permaneceram estáveis, e foram retiradas as amostras para análise (Figura 67).

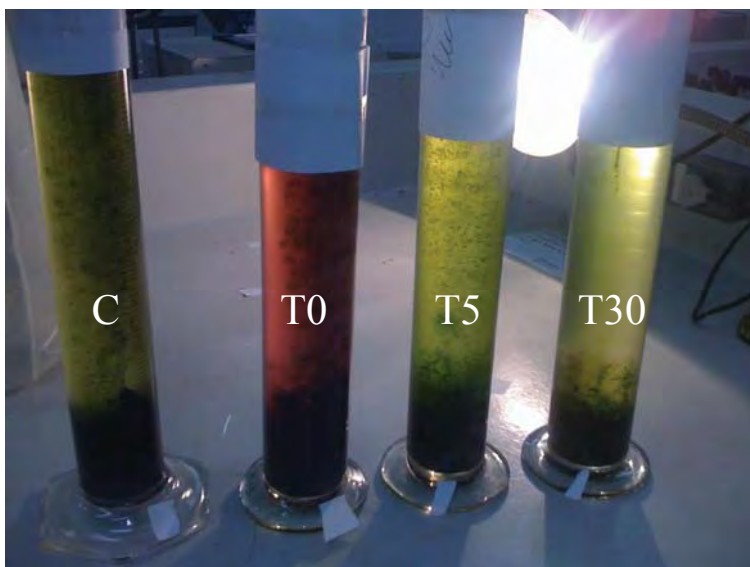


Figura 67: Colunas ao final do experimento.

5.5.3. Experimento com efluente simulado do experimento 7

No quarto dia começou (Figura 68) o crescimento de algas na coluna controle (C) e no topo da coluna T0, estas, juntamente com a coluna T35 também se mostraram início de turbidez durante este período. A coluna T60 não apresentou modificações neste período.

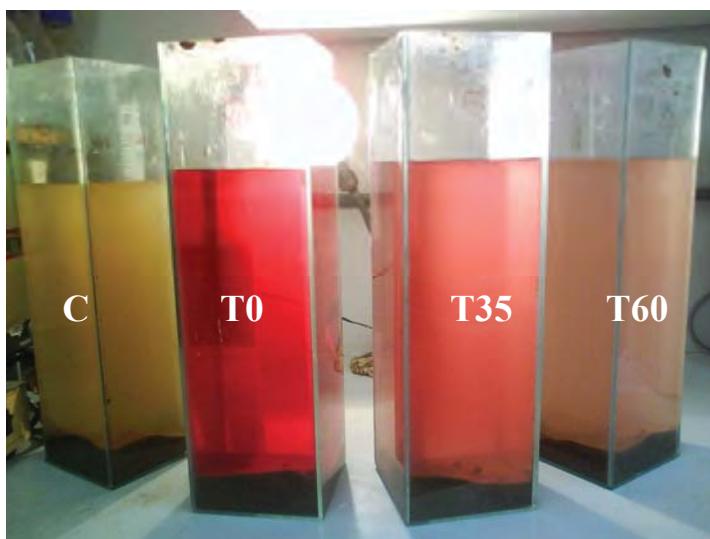


Figura 68: Colunas de Winogradsky aos 4 dias de experimento.

No décimo dia de experimento (Figura 69) as colunas C e T0 já apresentavam uma fina camada de algas principalmente no topo das colunas, além de turbidez. As colunas T0 e T35 apresentaram uma zona no fundo de cerca de 7 cm onde ocorreu biodegradação do corante, tornando a zona mais clara que o resto da coluna.

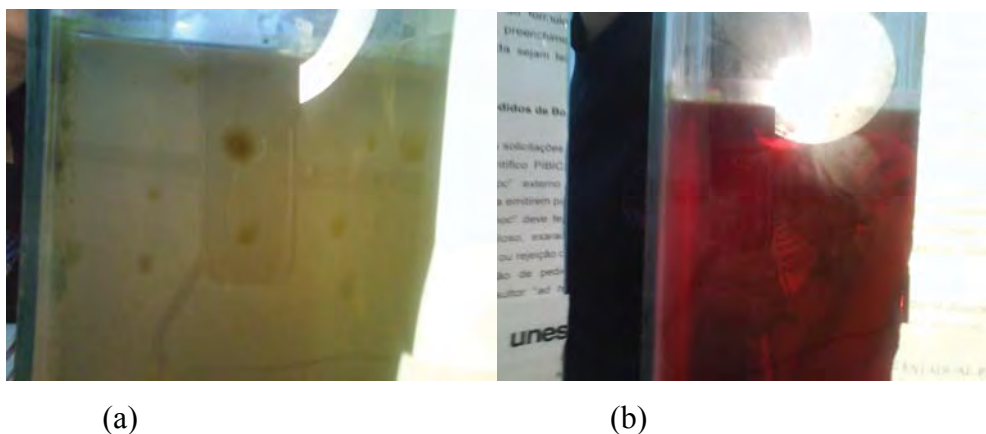


Figura 69: Detalhe do crescimento de algas nas colunas C (a) e T0 (b) no décimo dia de experimento.

No décimo segundo dia de experimento ocorreu o surgimento de algas na coluna T35 (Figura 70-a), na parte superior, porém na coluna T60 ainda não houve nenhuma alteração em relação ao crescimento de algas, mas ocorreu o início da turbidez e da faixa mais clara onde ocorreu biodegradação do corante (Figura 70-b).



(a)



(b)

Figura 70: Detalhe do crescimento de algas e da faixa mais clara na coluna T35 (a) e apenas faixa mais clara na coluna T60 (b).

Após 18 dias do início do experimento ocorreu um crescimento acentuado de algas na coluna C (Figura 71-a), principalmente na superfície, também surgiram algas na parte traseira da coluna. A coluna T0 (Figura 71-b) apresentou um crescimento menor do que a coluna C, principalmente na parede frontal (que possui contato direto com a luz), e também apresentou crescimento de algas na parte traseira. A coluna T35 (Figura 71-c) ainda possuía uma camada fina de algas se comparada com as outras colunas, sendo que nela as algas se concentravam na parte superior e no fundo, bem próximo ao substrato.

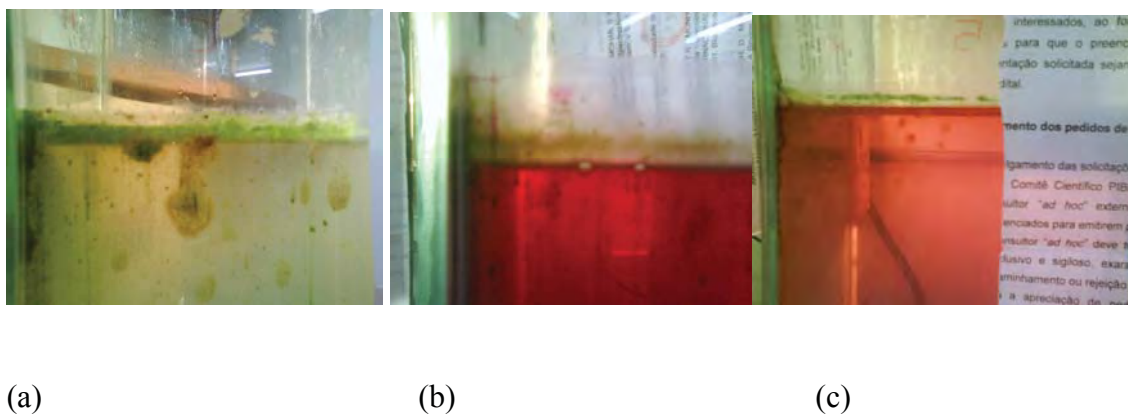


Figura 71: Crescimento de algas no topo das colunas C (a), T0 (b) e T35 (c).

Ao vigésimo dia as colunas T35 e T0 (Figura 72) começaram a apresentar indícios de atividade metabólica (liberação de gases na forma de bolhas, formando espuma no topo da coluna). As colunas T0 e C apresentaram um adensamento da camada de algas no fundo próximo ao substrato.

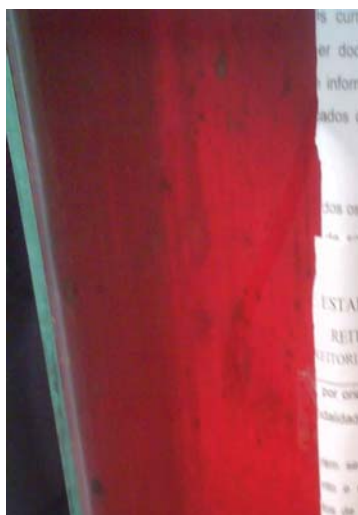


Figura 72: Detalhe da formação de bolhas no topo da coluna T0.

Do vigésimo segundo ao vigésimo quinto dia (Figura 73) foi possível observar o aumento da atividade metabólica nas colunas T0, T35 e C, e também o adensamento da camada de algas da coluna T5, até este momento não foram registradas mais alterações na coluna T60.



(a)



(b)



(c)



(d)

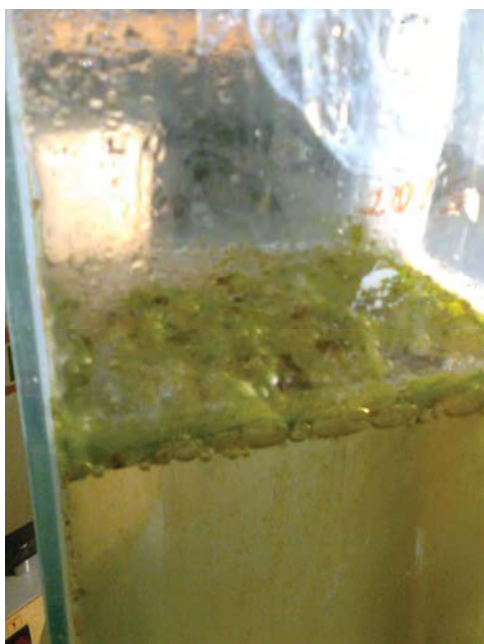
Figura 73: Crescimento de algas nas colunas C (a), T0 (b), T35 (c) e coluna T60 ainda sem alterações (d).

O crescimento de algas na coluna T60 só ocorreu a partir do vigésimo sétimo dia, onde foi possível observar o aparecimento de algas filamentosas na parte superior coberta da coluna (tapada pelo papel) como pode ser observado na Figura 74.



Figura 74: Crescimento de algas na coluna T60.

A partir deste momento o crescimento das colunas começou a se estabilizar, ocorrendo apenas aumento no metabolismo (formação de espuma no topo como pode ser observado na Figura 75) e crescimento de algas na parte frontal da coluna T60 (Figura 76).



(a)



(b)

Figura 75: Atividade metabólica e crescimento de algas no topo das colunas C (a) e T0 (b).



Figura 76: Crescimento de algas em T60.

Foi possível observar que nas colunas que a camada de algas era mais intensa logo acima da faixa onde ocorreu biodegradação do corante. Como não ocorreram maiores alterações, as amostras foram retiradas o quadragésimo dia de experimento (Figura 77).

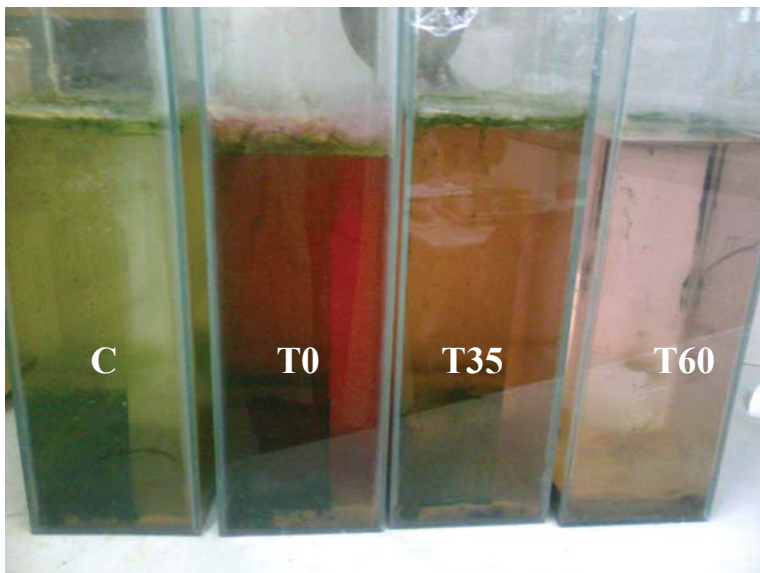


Figura 77: Colunas de Winogradsky ao final do experimento.

Quanto ao crescimento das colunas observou-se que a presença do efluente alterou bastante a comunidade fitoplanctônica presente, principalmente na coluna T60 onde além da baixa produção de biomassa ocorreu também um grande atraso em relação ao controle no início do processo sucessional. A coluna T0 (com efluente não tratado) apresentou um crescimento relativamente grande de biomassa comparado com a coluna controle, enquanto a coluna T35 apresentou um crescimento moderado, mas ainda assim melhor que o resultado de T60. No caso da coluna T60 o crescimento se concentrou na parte sem iluminação direta, enquanto nas outras colunas nessa área não ocorreu aparecimento de algas.

5.6. Avaliação da população fitoplantônica

5.6.1. Experimento com efluente simulado do experimento 1

Foram identificadas 12 famílias diferentes de algas nas duas colunas, e que após identificação por meio de chaves taxonômicas, os dados foram agrupados na Tabela 3 por número de gêneros encontrados.

Pela Tabela 3 observa-se que apesar de haver uma maior variedade de gêneros na coluna T0, a quantidade (biomassa) encontrada era muito menor se comparada à coluna controle. Como as algas mais abundantes encontradas pertencem a divisão das cianofíceas, devido a ampla distribuição destas, grande parte das algas encontradas nas colunas pertenciam a essa divisão, porém a partir do habitat e hábitos de determinadas famílias pode-se chegar a conclusões sobre a influência do corante no ecossistema aquático.

A incidência de *Nostocaceae* (Figura 78–a) apenas na coluna controle já é um bom indicativo do efeito da poluição na coluna T0, pois segundo Bicudo & Menezes (2006, p. 42), essas algas tendem não aparecer em ambientes poluídos por necessitarem de água limpa para sua sobrevivência. Já a incidência de *Desmidiaceae* (Figura 78–b) é típica de águas com pH baixo (REVIERS, 2006, p. 103), podendo suportar pHs entre 3 até pHs neutros, em cerca de 7, preenchendo assim o nicho de algas sensíveis e que não conseguem sobreviver nestas condições.

Tabela 3: Número de gêneros por identificação taxonômicas das algas das colunas de Winogradsky nos diferentes ambientes, topo (T), meio (M) e fundo (F)

Famílias	Coluna controle			Coluna T0		
	T	M	F	T	M	F
<i>Bacillariophyciae</i>	0	3	1	2	4	3
<i>Chamaesiphonaceae</i>	0	0	0	1	1	0
<i>Chlamydomonadaceae</i>	0	0	1	0	0	0
<i>Chroococcaceae</i>	0	3	2	0	3	0
<i>Desmidiaciae</i>	0	0	0	0	0	2
<i>Merismopediciae</i>	0	0	0	0	0	1
<i>Microcystaceae</i>	0	1	0	1	1	1
<i>Nostocaceae</i>	0	1	0	0	0	0
<i>Phormidiaceae</i>	0	1	0	0	0	1
<i>Pseudoanabenaceae</i>	0	1	0	0	0	0
<i>Volvocaceae</i>	0	0	1	0	1	0

A incidência de *Desmidiaciae* é típica de águas com pH baixo (REVIERS, 2006, p. 103), podendo suportar pHs de até três, preenchendo assim o nicho de algas sensíveis e que não conseguem sobreviver a tais condições.

Chlamydomonadaceae (Figura 78-c), a qual também pode estar classificada como um grupo dentro da classe *Chlorophyceae* – *stricto sensu*, como se tratam de algas verdes fotossintetizantes, tiveram seu crescimento impedido na coluna T0 devido à baixa incidência de luz. *Microcystaceae* (Figura 78-d) é característica de ambientes eutróficos (como por exemplo reservatórios de água), e tendendo a ser dominantes nestes casos (BICUDO & MENEZES, 2006, p. 39). Neste caso houve maior ocorrência de *Microcystaceae* na coluna T0.

Bacillariophyciae (Figura 78-e) que foi a família mais encontrada, trata-se de uma diatomácea, que pode ser fotossintetizante ou não, sendo que as heterótrofas e heterótrofas facultativas são mais raras (PARRA & BICUDO, 1995, P. 172). A presença dessas algas no fundo da coluna T0 pode indicar se tratar de tais espécies heterótrofas. Estas algas exercem um papel importantíssimo como produtoras primárias, pois depois das bactérias são os organismos com

distribuição mais ampla (REVIERS, 2006, P 162). Essas algas são bioindicadores de águas continentais (PARRA & BICUDO, 1995, p. 172), e sua presença na coluna T0, que se encontra poluída, indica que o corante usado, naquela concentração e espaço de tempo, não se mostrou altamente tóxico, porém afetou a capacidade fotossintetizante das outras espécies e, principalmente, a quantidade de biomassa, como visto na Figura 60.

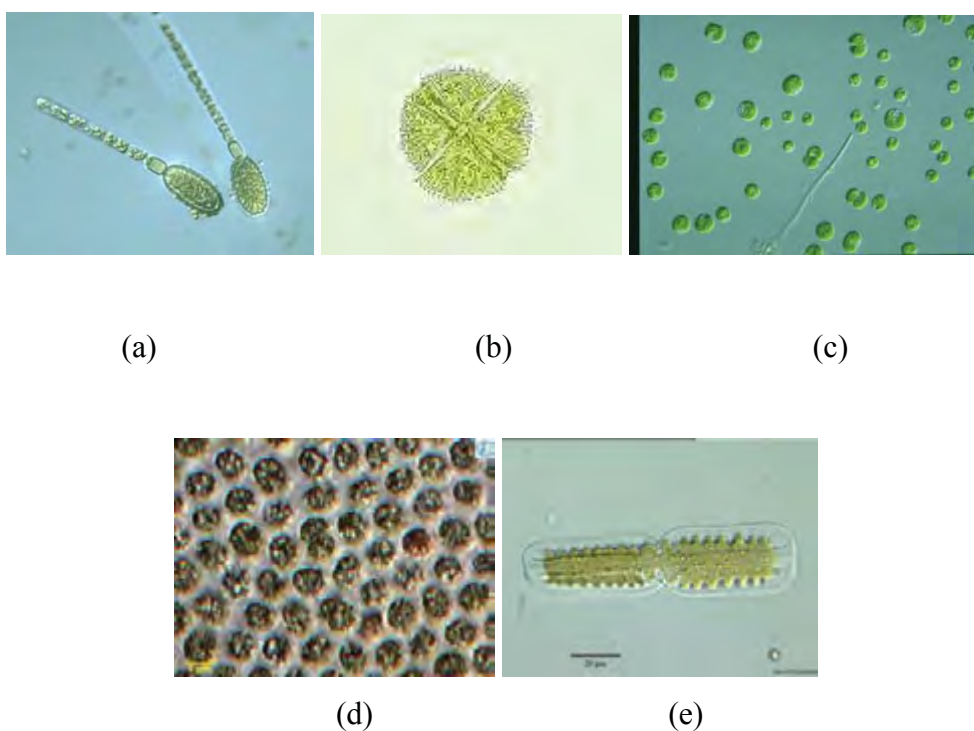


Figura 78: Exemplos das famílias encontradas nas Colunas de Winogradsky: (a) *Nostocaceae*; (b) *Desmidiaceae*; (c) *Chlamydomonadaceae*; (d) *Microcystaceae* e (e) *Bacillariophyciae*.

5.6.2. Experimento com efluente simulado do experimento 3

Após as amostras serem colhidas e observadas no microscópio os resultados obtidos foram organizados na seguinte tabela com os nomes das famílias de algas encontradas.

Pode-se dizer que as colunas C e T5 foram as que apresentaram maior desenvolvimento de biomassa, e que a coluna T30 foi a que apresentou menor, sendo esta concentrada na parte traseira da coluna (mais distante da luz), o que já era esperado devido à maior concentração de cloro liberado no efluente de 30 minutos.

O efluente de 5 minutos de tratamento é o que apresentou menor toxicidade, portanto faz sentido que a coluna contendo este tipo de efluente (T5) apresentasse um desenvolvimento próximo da coluna sem nenhum efluente (C). Devido ao fato das colunas utilizadas neste experimento serem menores, ou seja, provetas de 0,5 L do que as utilizadas em outros experimentos como as colunas de vidro de capacidade de 5 L.

As provetas de 0,5 L, utilizadas nos experimentos mostraram menor heterogeneidade ambiental, pois a lâmpada iluminou toda a extensão da coluna quase que igualmente, não havendo muita diferença na variação de luz, o que leva a resultados diferentes do que seriam obtidos com colunas maiores de 5 L. O fundo das colunas se encontrava tão iluminado no caso das provetas de 0,5 L que tanto a parte central da coluna como o fundo mostraram pouca variação das espécies encontradas nas diferentes partes da coluna se comparado com colunas maiores de 5 L, onde o fundo era menos iluminado.

Nos experimentos com proveta de 0,5 L a iluminação chegou mais facilmente à parte traseira da coluna, portanto houve a necessidade de se avaliar também as espécies contidas nesse ambiente. Devido ao menor volume e largura das colunas feitas com provetas de 0,5 L, o sistema alcançou estabilidade mais cedo. Em 4 semanas apenas as colunas C e T5 haviam se estabilizado, mas as outras colunas ainda se mostravam turvas. Levando em conta o fato que as algas começaram a se descolar das paredes devido ao peso da camada formada (Figura 79) foram realizadas as análises antes da estabilização de T0 e T30.



Figura 79: Camada de algas formado na coluna visto no microscópio.

Os resultados obtidos sobre o número de gêneros por família estão dispostos na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4: Famílias de algas encontradas nas colunas de Winogradsky, divididas por colunas e ambientes, topo (T), meio (M), fundo (F) e atrás (A)

	Colunas															
Famílias	C				T0				T5				T30			
	T	M	F	A	T	M	F	A	T	M	F	A	T	M	F	A
<i>Bacillariophyciae</i>	5	6	5	0	3	5	6	0	0	0	3	0	0	0	0	0
<i>Chlorococaceae</i>	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
<i>Chroococaceae</i>	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0
<i>Merismopediaceae</i>	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<i>Microcystaceae</i>	1	1	1	0	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0
<i>Nostocaceae</i>	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Oocistaceae</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
<i>Oscillatoriaceae</i>	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Phormidaceae</i>	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Pleurochloridaceae</i>	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Pseudoanabenaceae</i>	0	0	0	0	1	1	2	1	0	1	0	0	0	0	1	1
<i>Scenedesmaceae</i>	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
<i>Synetochococcaceae</i>	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
<i>Xenococcaceae</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0

A presença de *Bacillariophyciae* (Figura 80-a) em grande quantidade em C e T0 indicou que a água não estava com alta toxixidade, já que estas algas são as grandes produtoras primárias das cadeias alimentares e, também utilizadas como bioindicadores ambientais (PARRA & BICUDO, 1995, p. 172). A coluna T5 apesar de ter uma biomassa aparentemente igual à de C, apresentou pequena incidência destas algas (*Bacillariophyciae*). Em contraste com os resultados do teste de toxicidade com *S. cerevisiae* em que a T5 apresentou baixa toxicidade frente ao *S. cerevisiae*.

A presença de *Merismopediaceae* em todas as colunas de Winogradsky significou que estas algas não foram afetadas pelas variações ambientais como pH, a cor do efluente a iluminação constante, etc. O mesmo pode se dizer de *Synetochococcaceae*.

A *Microcystaceae* tem preferência por ambientes com menor incidência de luz, como é o caso da coluna T0 em que uma grande quantidade de algas formadas diminuiu a difusão de luz pelo efluente propiciando o aparecimento destas algas. Nas outras colunas como a T30 houve boa difusão de luz, justificando a menor incidência de *Microcystaceae* pelo efluente, mas a maior concentração de cloro levou a um menor numero de espécies.

A *Nostocaceae* é muito sensível a poluição (BICUDO & MENEZES, 2006, p. 42) e foi encontrada apenas na coluna controle e também em T0. Como foi observado nos testes de toxicidade com *S. cerevisiae*, o efluente sem tratamento apresentou baixa toxicidade. O efluente após o tratamento fotoeletrolítico sem o repouso de 15 dias apresentou maior toxicidade frente ao *S. cerevisiae* em qualquer tempo de tratamento, pois houve formação de cloro e também transformação das moléculas do corante. Assim, a ausência de *Nostocaceae* nas colunas contendo efluente que passou pelo tratamento fotoeletrolítico reforçou o fato que apesar da remoção da cor, a molécula do corante continuava no efluente bem como o cloro gerado na eletrólise. Para o efluente tratado e que sofreu um repouso de 15 dias, o T5 apresentou uma menor toxicidade em relação ao T0 frente ao *S. cerevisiae*.

Pseudoanabenaceae (Figura 80-b) apareceu principalmente na parte de trás das colunas associada a *Merismopediaceae* e *Synetochococcaceae*.

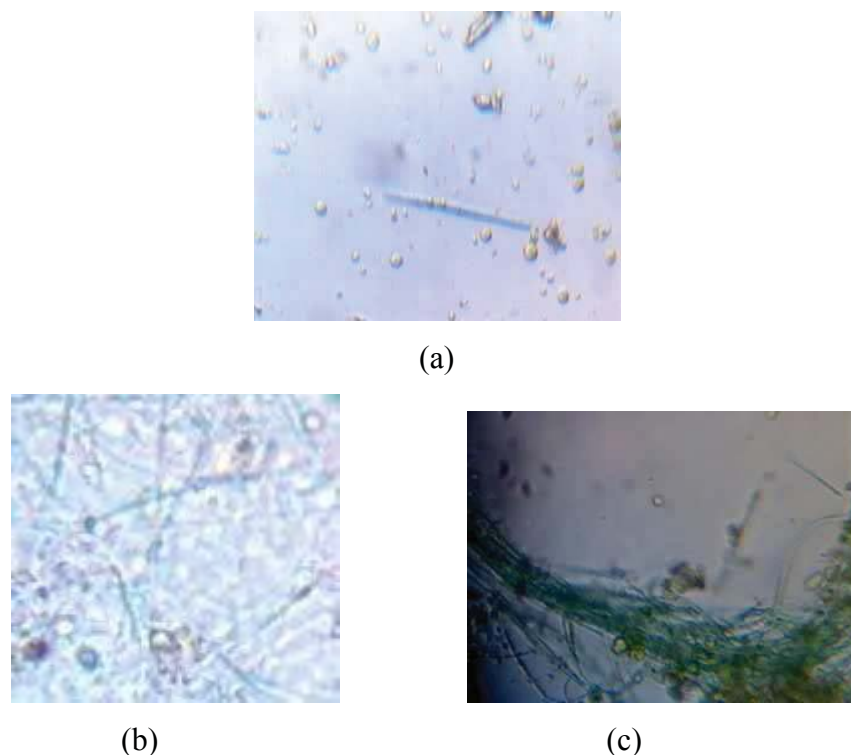


Figura 80: Algas encontradas nas colunas de 500 m L: (a) *Bacillariophyciae*, (b) *Chlorococaceae*, (c) *Pseudoanabenaceae* e (d) emaranhado formado por *Pseudoanabenaceae*.

5.6.3. Experimento com efluente simulado do experimento 7

Neste terceiro experimento com colunas de winogradsky, o número de famílias de algas encontradas manteve-se próximo ao dos experimentos anteriores, e em relação a biomassa de fitoplâncton produzida, as colunas C e T0 apresentaram a maior quantidade, enquanto a coluna T35 apresentou quantidade mediana e a coluna T60 baixa quantidade de biomassa, o que condiz com o teste de toxicidade que indicou o efluente tratado por 60 min como o mais tóxico. Já o efluente tratado por 35 min apesar de apresentar baixa toxicidade á *S. cerevisiae* causou diminuição da diversidade e quantidade de biomassa da coluna de Winogradsky. Como se tratavam de colunas de 7 L a variabilidade ambiental das colunas era maior proporcionando um

maior número de ambientes e criando assim uma população mais especializada, como por exemplo no caso da coluna T60. A família *Pseudoanabenaceae* (Figura 81-a) foi encontrada apenas na metade não iluminada da coluna. Em relação á diversidade encontrada (Tabela 5) a coluna controle foi a maior com 9 famílias, as colunas T0 e T60 apresentaram 7 famílias e a coluna T35 a menor diversidade com 5 famílias apenas.

Tabela 5: Famílias de algas encontradas nas colunas de Winogradsky no topo (T), meio (M) e fundo (F)

Família	C						T0						T5						T30					
	frente			atrás			frente			atrás			frente			atrás			frente			atrás		
	T	M	F	T	M	F	T	M	F	T	M	F	T	M	F	T	M	F	T	M	F	T	M	F
<i>Baccilariophyceae</i>	2	2	3	1	1	2	0	2	0	0	0	2	3	2	1	0	0	0	0	2	1	0	0	0
<i>Chroococcaceae</i>	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Desmidiaceae</i>	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
<i>Mastigocladaceae</i>	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Mastigocladaceae</i>	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Merismopediaceae</i>	0	1	1	1	1	2	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	0	0	0	0	1
<i>Microcystaceae</i>	1	1	1	1	1	1	2	1	1	0	0	1	1	2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1
<i>Nostocaceae</i>	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Oscillatoriaceae</i>	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Pseudoanabenaceae</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
<i>Scenedesmaceae</i>	2	2	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1
<i>Synechococcaceae</i>	1	2	0	1	1	2	2	2	0	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0

Assim como nos outros experimentos a família *Baccilariophyciae* estava presente em todas as colunas, com maior abundância na coluna C, ou seja, aparentemente a diversidade encontrada desta família foi afetada pela presença do efluente tratado. Entretanto, na coluna T60 na parte frontal a população foi quase que totalmente formada pelos dois gêneros de *Baccilariophyciae* (Figura 81-b). Como observado anteriormente, o crescimento só foi observado a partir da quarta semana, quando o efluente simulado já apresentava menor toxicidade (Item 5.4.6). Segundo Parra & Bicudo (1995, p. 172) a presença desta família é altamente significativa na avaliação da qualidade de águas.

A Família *Mastigocladaceae* considerada comum em ambientes aquáticos, principalmente vivendo em emaranhado a outras espécies (BICUDO & MENEZES, 2006, p. 33) só foi encontrada nas colunas C e T0. Como a presença da cor na coluna T0 não afetou a presença da

família, pode-se inferir que o cloro presente no efluente tratado impediu seu crescimento nas colunas T35 e T60.

Desmidiaceae como citado anteriormente tem a característica de poder sobreviver em pHs ácidos (REVIERS, 2006, p. 103). Neste caso não foram encontrados gêneros destas famílias nas colunas de pH ácido, segundo Brook (1965, p. 403), a presença desta alga, além do pH pode ser afetada pela concentração de nutrientes disponíveis presentes, sendo relacionada com o estado eutrófico de um lago. Sua presença em grande quantidade indica menor concentração de nutrientes, e logo menor risco de eutrofização.

Chroococcaceae e *Oscillatoriaceae* foram famílias que apareceram apenas na coluna C, e tiveram seu crescimento inibido nas colunas com efluente simulado.

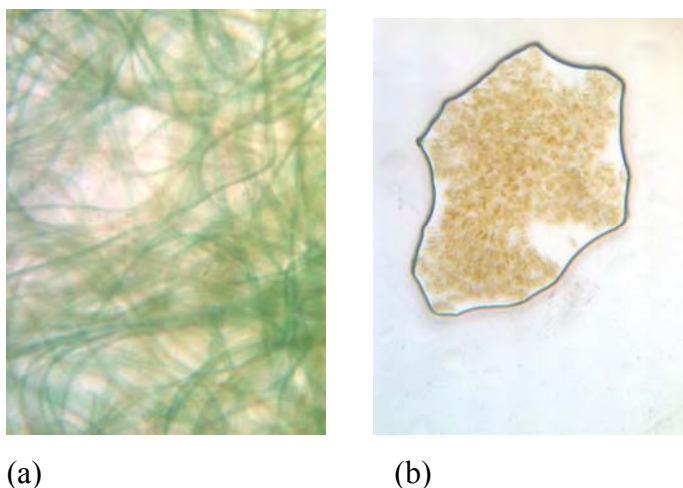


Figura 81: Pseudoanabanaceae em T60 (a) e Bacillariophyciae em T60 (b).

6. CONCLUSÕES

Diante desses resultados existe um impasse, pois a degradação total da cor do corante pelo tratamento fotoeletrolítico só ocorreu com a alta concentração de cloreto de sódio, porém isso causou também alta mortalidade de células no ensaio de toxicidade com *S. cerevisiae*.

Os compostos formados durante a eletrólise possivelmente são de natureza tóxica e não são removidos da solução mesmo após meses de repouso.

A quantidade de cloro gerado na eletrólise, se mostrou determinante no processo de remoção de cor.

Como observado nos experimentos das colunas de Winogradsky, a não degradação do corante (concomitantemente ou não com a presença de coloração) interfere na formação da microbiota fotossintetizante, o que pode levar a um desequilíbrio ambiental local já que estas microalgas são base das cadeias alimentares aquáticas.

Os experimentos 5 e 6, apesar da toxicidade pequena, obtiveram remoção de cor insatisfatória. Quanto à toxicidade o experimento 7 apresentou baixa mortalidade, sendo o melhor resultado de toxicidade até então, de apenas 2,50%, entretanto os resultados do teste ecotoxicológico indicaram diminuição na produção de fitoplâncton e baixa diversidade na presença deste efluente.

Por fim, o ponto ótimo do tratamento se situou no experimento 3, no tempo de 5 min e repouso de 15 dias, com remoção significativa da cor (97,00%) e por apresentar toxicidade menor que no início do tratamento, ou seja, T0, e com resultado do teste ecotoxicológico próximo ao controle.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. S. A.; SILVA, J. C. L.; OLIVEIRA B. C.; HOLANDA, F. L. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. *Gestão de Produção*, São Carlos, v. 15, n. 1, p. 159-172, 2008.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Biochemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 7, p. 79–84, 2001.

AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. B124, p. 241–246, 2005.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALEEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, Londres, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ANDERSON D. C., HAIRSTON R. V. The Winogradsky Column e Biofilms: Models for Teaching Nutrient Cycling e Succession in an Ecosystem. *The American biology teacher*, Washington, v. 61, n. 6, p. 453-459, 1999.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos em soluções por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BEYDILLI, M. I.; PAVLOSTATHIS, S. G.; TINCHER, W. C. Biological Decolorization of the Azo Dye Reactive Red 2 under Various Oxidation-Reduction Conditions. *Water Enviromental. Resaech*, Alexandria, v. 72, n. 6, p. 698-705, 2000.

BICUDO, C. E. M.; MENEZES, M. *Gêneros de algas continentais do Brasil – Chave para identificações e descrições*. 2. ed., São Carlos: Rima, 2006. 489 p.

BROOK, A. J. Planktonic algae as indicators of lake types, with special reference to Desmidiaceae. *Limnology and Oceanography*, Waco, v. 10, n. 3, p. 403-411, 1965.

BRUSCA, R. C.; BRUSCA G. J. *Invertebrates*. 2. ed., Sunderland : Sinauer Associates, 2003. 936 p.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos Tratamentos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos na Degradação de Corantes Têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. *Variáveis de qualidade das águas*. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#coloracao> Acesso em: 26 ago. 2008.

COSSU, R.; POLCARO, A. M.; LAVAGNOLO, M. C.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. 32, n. 22, p. 3570-3573, 1998.

DELLAMATRICE, P. M. *Biodegradação e Toxicidade de Corantes Têxteis e Efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP*. 2005, 137 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas). Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP. Piracicaba. 2005.

DENG, Y; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, Padova, v. 27, n. 3, p.380-388, 2007.

FELLENBERG, G. *Introdução aos problemas da poluição ambiental*. 1. ed., São Paulo: São Paulo : EPU : Springer : EDUSP, 1980. 196 p.

GEORGIOU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOLUS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes & Pigments*, Amsterdam, v. 52, p. 69–78, 2002.

HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. Tradução de C. A. S. Riehl. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 862 p.

KLAINE, S. J.; LEWIS, M. A. Algal and Plant toxicity testing. In HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON JR, G. A.; CAIRNS JR, J. (Eds) *Handbook of ecotoxicology*. 1. ed. Boca Ratón: Lewis Publishers, 1995. p. 163- 185.

KORBAHTI, B. K. Response surface optimization of eletrochemical treatment of textile dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 145, p. 277-286, 2007.

MATSUZAKI, M.; MUCCI, J. L. N.; ROCHA, A. A. Comunidade fitoplanctônica de um pesqueiro na cidade de São Paulo. *Revista de Saúde Pública*, São Paulo, v. 38, n. 5, p. 679-686, 2004.

PARRA, O. O. & BICUDO, C. E. M. – *Introducción a la biología y sistemática de las algas de aguas continentales*. 1. ed., Santiago : Andes, 1995. 268, p.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B: Enviromental*, Amsterdam, v. 22 , p. 83–90, 1999.

PÉREZ, J. P. L. La columna de Winogradsky. Um ejemplo de microbiologia básica em um laboratório de educación secundaria. *Revista Eureka Enseñanza y Divulgación Científica*, Cádiz, v. 5, n. 3, p. 373-376, 2008.

POLLI, G. M.; KUHNEN, A.; AZEVEDO, E. G.; FANTIN, J.; SILVA, R. F. G. Representações sociais da água em Santa Catarina. *Psicologia em estudo*, Maringá, v. 14, n. 3, p. 529, 536, 2009.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F. & EICHHORN, S. E. *Biologia vegetal*. Tradução de A. P. P. Costa et al. 7.ed., Rio de Janeiro : Guanabara Koogan S.A., 2007. 830 p.

RÉGIS, G.; BIDOIA, E. D. Electrolytic treatment of an effluent of a chemical Industry for monitoring toxicity by *Saccharomyces cerevisiae*. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, 53-60, 2001.

REVIERS, B. *Biologia e filogenia das algas*. Tradução de I. M. Franceschini; Consultoria e revisão técnica de L. R. M. Baptista; I. M. Franceschini. 1. ed., Porto Alegre: Artmed, 2006. 280 p.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biosource Technology*, Amsterdam, v. 77, p. 247-255, 2001.

SILVA, M. H.; SILVA-CUNHA, M. G. G.; PASSAVANTE, J. Z. O.; GREGO, C. K. S.; MUNIZ, K. Estrutura sazonal e espacial do microfitoplâncton no estuário tropical do Rio Formoso, PE, Brasil, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 355-368, 2009.

SAUER, T.; CESCONE TO NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Jornal of Photochemical Photobiology A: Chemical*, Amsterdam, v. 149, p. 147-154, 2002.

SOUSA, M. L.; MORAES, P. B. LOPES, P. R. M.; MONTAGNOLLI, R. N.; BIDOIA, E. D. Photoelectrolytic system applied to remazol red brilliant degradation. *Water Science and Technology*, London. In press.

SUSSMAN, S. A.; *Crescimento. Microorganismos: Crescimento, nutrição e interação*. São Paulo: EDART, 1974. 159 p.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. *Microbiologia*. Consultoria, supervisão e revisão técnica: M. H. Vainstein; A. Schrank. 6. ed. São Paulo: Artmed, 2005. 894 p.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. Eutrophication of lakes and reservoirs: A comparative analysis, case studies, perspectives. In CORDEIRO-MARINO, M.; PAIVA-AZEVEDO, M. A.; SANT'ANNA, C. L.; TOMITA, N. Y.; PLASTINO, E. M. (Eds) *Algae and the environment: A general approach*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Ficologia, 1992. p.1-34.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O Descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro, v. 29, n.174, p. 61-64, 2001.

Mariana Lopes de Sousa

Ederio Dino Bidoia (Orientador)

Peterson Bueno de Moraes (Co-orientador)

Rio Claro, 01 de outubro de 2010