
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
(MICROBIOLOGIA APLICADA)**

**PROCESSO ELETROLÍTICO USADO NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES
TÊXTEIS E AVALIAÇÃO DE SEU POTENCIAL TOXICOLÓGICO E
ECOTOXICOLÓGICO**

MARIANA LOPES DE SOUSA

Dissertação apresentada ao
Instituto de Biociências do Câmpus
de Rio Claro, Universidade
Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título
de Mestre em Ciências Biológicas
(Microbiologia Aplicada).

Março - 2013

MARIANA LOPES DE SOUSA

**PROCESSO ELETROLÍTICO USADO NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES
TÊXTEIS E AVALIAÇÃO DE SEU POTENCIAL TOXICOLÓGICO E
ECOTOXICOLÓGICO**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Biociências do Câmpus
de Rio Claro, Universidade
Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título
de Mestre em Ciências Biológicas –
Microbiologia Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia

Rio Claro

Março – 2013

628.1 Sousa, Mariana Lopes
S725p Processo eletrolítico usado na degradação de efluentes
 têxteis e avaliação de seu potencial toxicológico e
 ecotoxicológico / Mariana Lopes Sousa. - Rio Claro : [s.n.],
 2013
 83 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Biociências de Rio Claro
 Orientador: Ederio Dino Bidoia

 1. Abastecimento de água. 2. Saneamento ambiental. 3.
 Acid Red 151. 4. Acid Blue 40. 5. *Saccharomyces cerevisiae*.
 6. Microalgas. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Processo eletrolítico usado na degradação de efluentes têxteis e avaliação de seu potencial toxicológico e ecotoxicológico

AUTORA: MARIANA LOPES DE SOUSA

ORIENTADOR: Prof. Dr. EDÉRIO DINO BIDÓIA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (MICROBIOLOGIA APLICADA), pela Comissão Examinadora:



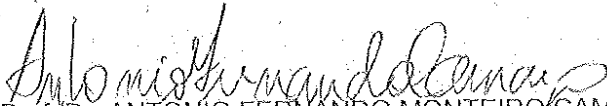
Prof. Dr. EDÉRIO DINO BIDÓIA

Departamento de Bioquímica e Microbiologia / Instituto de Biociências / UNESP - Rio Claro



Prof. Dr. EDSON APARECIDO ABDUL NOUR

Departamento de Saneamento e Ambiente - FEC - UNICAMP



Prof. Dr. ANTONIO FERNANDO MONTEIRO CAMARGO

Departamento de Ecologia / Instituto de Biociências / UNESP - Rio Claro

Data da realização: 26 de fevereiro de 2013.

AGRADECIMENTOS

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

À FAPESP pela bolsa de mestrado concedida (Processo nº 2011/03877-5);

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

À Profª Dejanira, pela ajuda com os ensaios com colunas de Winogradsky e ao Profº Corso por disponibilizar os corantes têxteis utilizados nesse trabalho;

À toda equipe do Laboratório Multidisciplinar pela ajuda, paciência, amizades e momentos, que fizeram parte desses anos;

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

Aos amigos que conviveram comigo durante estes 6 anos de permanência em Rio Claro, e que tornaram esses dias mais felizes;

Ao meu noivo, Rodrigo, pelo apoio incondicional em todos os meus planos.

O um é tudo e o tudo é um.

Hiromu Arakawa

RESUMO

A questão da qualidade da água é um assunto de grande importância para a sociedade como um todo. Com o aumento da população acontece o aumento da demanda por água limpa, além do aumento da poluição nos corpos d'água. A indústria têxtil representa uma grande fonte poluidora, considerando seu alto gasto de água para os processos de beneficiamento dos tecidos, lançando uma grande quantidade de efluentes. Esses efluentes são ricos em sais e corantes liberados durante o processo de tingimento, que podem causar diversos danos a biota aquática e consequentemente ao ser humano. O presente trabalho visou o estudo de um reator eletrolítico utilizando um anodo 70%TiO₂/30%RuO₂ para o tratamento de diferentes efluentes têxteis simulados, contendo os corantes têxteis Acid Red 151 e Acid Blue 40. Foram usadas diferentes condições experimentais, como corrente e concentração de eletrólitos. Foram avaliadas variáveis como absorbância, pH, condutividade elétrica e concentração de Cl₂ das amostras após o tratamento para avaliação da degradação e calculado também o gasto energético e custo do processo. Também foram realizadas avaliações ecotoxicológicas com *Saccharomyces cerevisiae* e com microecossistemas simulados conhecidos como colunas de Winogradsky, para avaliação do crescimento do perífiton sob presença dos efluentes com e sem tratamento. Observou-se que o tratamento foi capaz de remover satisfatoriamente a cor do efluente após poucos minutos de tratamento (5 min), e que após tratamentos mais longos (30 min) o efluente se tornou tóxico para *S. cerevisiae*. Nos testes com colunas de Winogradsky também observou-se que quanto maior o tempo de tratamento maior a interferência no ecossistema, levando à diminuição no número *Chlorophyceae* e grande aumento no número de *Cyanophyceae*. Isso deve-se a geração de Cl₂ durante a eletrólise que torna o efluente tóxico após o tratamento, e também devido aos compostos formados pela oxidação das moléculas do corante durante a eletrólise. O tratamento eletrolítico mostrou-se viável, pois o custo energético por metro cúbico de efluente tratado foi baixo.

Palavras-chave: Acid Red 151. Acid Blue 40. *Saccharomyces cerevisiae*. Microalgas.

ABSTRACT

Water quality is a topic of extreme importance for all the society. With a growing number of people in the world, there is also an increase on the demand for clean water. But on the other hand, there is also an increase in water pollution. Textile industry represents a considerable water polluting source, considering its high demand for water to be used on the manufacture of fabrics. Therefore it produces a large amount of effluents. These effluents are full of salts and dyes, which are used during the dyeing processes and are released to the rivers, and can harm seriously the aquatic biota and even the human being. This research aimed the study of an electrolytic reactor, using a 70%TiO₂/30%RuO₂ anode for treating different simulated textile effluents containing the textile dyes Acid Red 151 and Acid Blue 40. They were submitted by different experimental conditions, such as current and electrolytes concentration. Also, were measured absorbance, pH, conductivity and Cl₂ concentration after the treatment was performed, in order to evaluate the degradation. The energy consumption and treatment estimated cost were calculated too. There were made ecotoxicological tests using *Saccharomyces cerevisiae* and using microecosystems known as Winogradsky columns, evaluating the growing of periphyton under the presence of effluents with and without treatment. It was observed the treatment was successful in removing the color of each effluent, starting at the first 5 min of treatment, but after longer treatments (30 min) the final effluent was toxic to *S. cerevisiae*. According to the Winogradsky columns test was noticed that as longer the treatment bigger the interference in the ecosystem, leading to a smaller number of *Chlorophyceae* and to a high increase on the number of *Cyanophyceae*. This happens due to the production of Cl₂ during the electrolysis process, which is responsible for making the effluent toxic after the treatment, and also due to the compounds produced for the oxidation of dyes during electrolysis. The electrolytic treatment's cost was very low. Thus, the electrolytic treatment in this work can be considered very viable.

Keywords: Acid Red 151. Acid Blue 40. *Saccharomyces cerevisiae*. Microalgae.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos corantes Acid blue 40 (a) e Acid red 151 (b).....	16
Figura 2: (a) esquema do sistema eletrolítico, (b) diagrama do reator eletrolítico e (c) foto do sistema.....	23
Figura 3: Molécula da o-toluidina.....	25
Figura 4: Kit para medição de cloro.....	25
Figura 5: Esquema das regiões da Coluna de Winogradsky.....	27
Figura 6: Posicionamento dos discos nas placas. (a) Controle negativo, (b) Controle positivo (gentamicina), (c) Soluções de corante e (d) Amostras de efluente tratado.....	28
Figura 7: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 1 com 10 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	30
Figura 8: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 2 com 10 g/L de NaCl e 3 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	31
Figura 9: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 3 com 7,5 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	32
Figura 10: Fotos dos experimentos 1 (a), 2 (b) e 3 (c), os tubos estão na ordem em que foram retirados do reator – da esquerda para a direita – 0 min, 3 min, 5 min, 15 min e 30 min. As fotos foram tiradas no dia que os experimentos foram realizados.....	33
Figura 11: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 4 com 10 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	34
Figura 12: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 5 com 10 g/L de NaCl e 3 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	35
Figura 13: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 6 com 7,5 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	36

Figura 14: Fotos dos experimentos 4 (a), 5 (b) e 6 (c), os tubos estão na ordem em que foram retirados do reator – da esquerda para a direita – 0 min, 3 min, 5 min, 15 min e 30 min. As fotos foram tiradas no dia que os experimentos foram realizados.....	37
Figura 15: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 7 com 10 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	38
Figura 16: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 8 com 10 g/L de NaCl e 3 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	39
Figura 17: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 9 com 7,5 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.....	40
Figura 18: Fotos dos experimentos 7 (a), 8 (b) e 9 (c), os tubos estão na ordem em que foram retirados do reator – da esquerda para a direita – 0 min, 3 min, 5 min, 15 min e 30 min. As fotos foram tiradas no dia que os experimentos foram realizados.....	41
Figura 19: O valor do pH nos experimentos 1, 2 e 3 no dia (a) e 15 dias depois (b).....	42
Figura 20: Condutividade elétrica dos experimentos 1, 2 e 3, no dia (a) e 15 dias depois (b).....	43
Figura 21: O valor do pH dos experimentos 4, 5 e 6 no dia (a) e 15 dias depois (b).....	43
Figura 22: Condutividade elétrica dos experimentos 4, 5 e 6 no dia (a) e 15 dias depois (b).....	44
Figura 23: O valor do pH dos experimentos 7, 8 e 9 no dia (a) e 15 dias depois (b).....	44
Figura 24: Condutividade elétrica dos experimentos 7, 8 e 9 no dia (a) e 15 dias depois (b).....	45
Figura 25: Toxicidade dos experimentos 1, 2 e 3 no dia em que foi realizado (a) e 15 dias depois (b).....	46
Figura 26: Toxicidade à <i>S. cerevisiae</i> dos diferentes experimentos no tempo 5 min no dia e 15 dias depois.....	47
Figura 27: Toxicidade dos experimentos 4, 5 e 6 no dia em que foi realizado (a) e 15 dias depois (b).....	48
Figura 28: Toxicidade à <i>S. cerevisiae</i> dos diferentes experimentos no tempo 5 min no dia e 15 dias depois.....	49
Figura 29: Toxicidade dos experimentos 7, 8 e 9 no dia em que foi realizado (a) e 15 dias depois (b).....	50

Figura 30: Toxicidade à <i>S. cerevisiae</i> dos diferentes experimentos no tempo 5 min no dia e 15 dias depois.....	51
Figura 31: Colunas de Winogradsky com o efluente do experimento 2 ao final de 7 semanas.	53
Figura 32: Riqueza de gêneros encontrados nas colunas de Winogradsky.....	55
Figura 33: Representatividade das classes de microalgas nas colunas de Winogradsky em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.....	56
Figura 34: Produção de biomassa perifítica seca nas colunas em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.....	57
Figura 35: Contagem de UFC nas colunas.....	58
Figura 36: Colunas de Winogradsky com o efluente do experimento 4 ao final de 7 semanas.	58
Figura 37: Riqueza de gêneros encontrados nas colunas de Winogradsky.....	60
Figura 38: Representatividade das classes de microalgas nas colunas de Winogradsky em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.....	61
Figura 39: Produção de biomassa perifítica seca nas colunas em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.....	62
Figura 40: Contagem de UFC nas colunas.....	63
Figura 41: Colunas de Winogradsky com o efluente do experimento 7 ao final de 7 semanas.	63
Figura 42: Riqueza de gêneros nas colunas de Winogradsky.....	65
Figura 43: Representatividade das classes de microalgas nas colunas de Winogradsky em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.....	66
Figura 44: Produção de biomassa perifítica seca nas colunas em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.....	67
Figura 45: Contagem de UFC nas colunas.....	68
Figura 46: Exemplos dos antibiogramas realizados: (a) controle negativo com <i>B. subtilis</i> , (b) controle positivo com <i>B. subtilis</i> , (c) efluente do experimento 2 com <i>E. coli</i> , (d) corante Acid Blue 40 em diferentes concentrações com <i>E. coli</i>	69
Figura 47: Linearização da concentração do corante com o grupo cromóforo ativo pelo tempo nos experimentos (a) 4, (b) 5 e (c) 6 para cinética de primeira ordem.....	70
Figura 48: Linearização da concentração do corante com o grupo cromóforo ativo pelo tempo nos experimentos (a) 4, (b) 5 e (c) 6 para cinética de segunda ordem.....	71
Figura 49: Sistema eletrolítico em fluxo.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de corante e mecanismos de fixação.....	15
Tabela 2: Descrição dos efluentes usados nos experimentos realizados.....	22
Tabela 3: Gêneros encontrados nas diferentes colunas com o efluente do experimento 2.....	54
Tabela 4: Gêneros encontrados nas diferentes colunas com o efluente do experimento 4.....	59
Tabela 5: Gêneros encontrados nas diferentes colunas com o efluente do experimento 4.....	64
Tabela 6: Valor de K para os experimentos com o corante Acid Blue 40.....	72
Tabela 7: Gasto energético da eletrólise em kW/m^3	72
Tabela 8: Preço da energia na eletrólise para o tratamento de 1 m^3 de efluente em R\$.....	73
Tabela 9: Recirculação do efluente dentro do sistema.....	74

SUMARIO

1.INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Indústria têxtil.....	14
2.2 Corantes têxteis.....	15
2.3 Processo eletrolítico.....	16
2.4 Ecotoxicidade.....	18
2.5 Microbiota fitoplantônica e perifítica.....	18
3. OBJETIVOS.....	20
3.1. Objetivo geral.....	20
3.2 Objetivos específicos.....	20
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
4.1 Preparação do efluente simulado definição dos experimentos.....	21
4.2 Sistema eletrolítico e eletrólise.....	22
4.3 Análise do Cl ₂ nas amostras.....	24
4.4 Teste de toxicidade com <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	25
4.5 Montagem das colunas de Winogradsky.....	26
4.6 Teste de inibição da atividade microbiana.....	27
5. RESULTADOS.....	29
5.1 Remoção da cor.....	29
5.1.1 Experimentos 1, 2 e 3 (Acid Red 151).....	29
5.1.2 Experimentos 4, 5 e 6 (Acid Blue 40).....	33
5.1.3 Experimentos 7, 8 e 9 (Acid Red 151 e Acid Blue 40).....	37
5.2 Condutividade elétrica e pH.....	41
5.2.1 Experimentos 1, 2 e 3 (Acid Red 151).....	41
5.2.2 Experimentos 4, 5 e 6 (Acid Blue 40).....	43
5.2.3 Experimentos 7, 8 e 9 (Acid Red 151 e Acid Blue 40).....	44
5.3 Teste de toxicidade com <i>S. cerevisiae</i>	45

5.3.1 Experimentos 1, 2 e 3 (Acid Red 151).....	45
5.3.2 Experimentos 4, 5 e 6 (Acid Blue 40).....	48
5.3.3 Experimentos 7, 8 e 9 (Acid Red 151 e Acid Blue 40).....	49
5.4 Escolha dos experimentos com melhor desempenho.....	51
5.5 Análise do Cl₂ nas amostras.....	52
5.6 Teste ecotoxicológico com colunas de Winogradsky.....	52
5.6.1 Corante Acid Red 151.....	52
5.6.1.1 População Fitoplânctonica, Perifítica e Biomassa seca.....	53
5.6.1.2 Análise da população microbiana.....	57
5.6.2 Corante Acid Blue 40.....	58
5.6.2.1 População Fitoplânctonica, Perifítica e Biomassa seca.....	59
5.6.2.2 Análise da população microbiana.....	62
5.6.3 Corantes Acid Red 151 e Acid Blue 40.....	64
5.6.3.1 População Fitoplânctonica, Perifítica e Biomassa seca.....	65
5.6.3.2 Análise da população microbiana.....	67
5.7 Teste de inibição da atividade microbiana (antibiograma).....	68
5.8 Cinética da degradação dos corantes.....	69
5.9 Gasto energético e custo do processo.....	72
5.10 Proposição de um sistema em fluxo.....	73
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
7. CONCLUSÕES.....	77
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1. INTRODUÇÃO

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). 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).

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.

A indústria têxtil é responsável por um grande volume de água contaminada emitida diariamente, principalmente, por corantes nos processos de diluição e beneficiamento (GEORGIOU et al., 2002).

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), danos a estruturas como guelras e brânquias, perturbação em locais de desova e alterações na solubilidade dos gases (ZANONI e CARNEIRO, 2001). Nestes efluentes também é possível encontrar toxinas que se acumulam na cadeia trófica (ZANONI e CARNEIRO, 2001), além de muitas vezes conterem substâncias tóxicas mutagênicas e carcinogênicas e metais pesados em quantidades significativas (AKYOL e BAYRAMOGLU, 2005). Apenas o número de corantes carcinogênicos pode chegar a 3000 (DELLAMATRICE, 2005; CATANHO et al., 2006), 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). 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.

O presente trabalho visou estudar e aperfeiçoar metodologias para a degradação de dois tipos de efluentes têxteis utilizando-se o processo eletrolítico. Além do comportamento dos valores das variáveis físicas e químicas como pH, condutividade elétrica e absorbância no efluente foram, também, estudados os possíveis impactos biológicos causados por seu descarte, através de estudos de ecotoxicidade utilizando-se *Saccharomyces cerevisiae*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* e com colunas de Winogradsky.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria têxtil

A indústria têxtil é de grande importância 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), 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 (AL-DEGS et al., 2000).

A coloração característica dos resíduos têxteis é resultado da etapa de tingimento e é muito problemática devido à coloração intensa relacionada ao descarte de corantes não fixados ao tecido (AL-DEGS et al., 2000, CATANHO et al., 2006). Não apenas efluentes altamente concentrados são preocupantes, visto que a poluição por meio dos corantes já começa a ser observável em concentrações acima de 1 mg L^{-1} (CATANHO et al., 2006).

Existem vários tipos de tratamentos para degradar os corantes têxteis provindos dos efluentes industriais, alguns já utilizados em larga escala e outros ainda em fase experimental.

Entre os tratamentos biológicos pode-se citar os processos que envolvam fungos e bactérias na biodegradação e biosorção (AKSU, 2001; BEYDILLI, 2000; BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Como alternativa aos processos biológicos existem os processos físico-químicos, nos quais estão os processos eletrolíticos (PELLEGRINI et al., 1999), as oxidações usando UV (GEORGIOU et al., 2002; AKYOL e BAYRAMOGLU, 2005), o peróxido de hidrogênio, sistema ferroso/reação de Fenton (ROBINSON et al., 2001) e o sistema fotoeletrolítico

(SOUSA et al., 2011). Cada um dos tipos de tratamentos tem suas vantagens e desvantagens e procura-se atualmente descobrir um processo de baixo custo e que seja capaz de degradar eficientemente uma grande quantidade de compostos, no caso os diferentes tipos de corantes têxteis.

2.2 Corantes têxteis

No início da manufatura têxtil utilizava-se corantes naturais, ou seja, retirado de extratos de plantas, como o “Pau-Brasil” - *Caesalpinia echinata* ou animais. O primeiro corante sintético, uma anilina, só foi descoberto em plena revolução industrial, por William Perkin e chamado de mauveína (OLIVEIRA e SZCZERBOWSKI, 2009). Hoje os corantes usados são na sua maioria sintéticos (FERRAZ, 2008).

Atualmente, existem diversos tipos de corantes têxteis com diferentes estruturas químicas disponíveis no mercado (ROBINSON et al., 2001). Já em 2001, segundo Zanoni e Carneiro (2001), estimava-se que a quantidade podia chegar a 8000 formulações.

A molécula dos corantes é dividida em duas partes: o grupo cromóforo que é responsável pela cor, e o restante da molécula é responsável pela fixação do corante (KUNZ et al., 2002). Quanto ao grupo cromóforo o mais conhecido é o grupo AZO que consiste em ligações $N=N$, e está presente em cerca de 60% dos corantes têxteis utilizados. Estima-se que a porcentagem de corante desse tipo (AZO) que não se fixa à fibra do tecido e é liberada no efluente varia entre 10% e 50% (FERRAZ, 2008; AL-DEGS, 2000). Quanto à parte da molécula responsável pela fixação à fibra, os corantes têxteis podem ser divididos em alguns grupos principais: reativos, ácidos, azóicos, diretos e de enxofre (ROBINSON et al., 2001), como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1: Tipos de corante e mecanismos de fixação (adaptada de GUARATINI e ZANONI, 2000)

Tipo de Corante	Mecanismo de Fixação
Reativo	Forma ligações covalentes com as moléculas do tecido
Ácido	Corantes aniônicos portadores de grupos sulfônicos
Azóico	São compostos insolúveis em água, que através de um agente acoplador e de sais fica impregnado na fibra
Direto	Compostos solúveis em água se fixam através de interações de van der Waals
Enxofre	Compostos moleculares com pontes de polissulfetos insolúveis em água

Neste estudo foram utilizados os corantes Acid Blue 40 ($C_{22}H_{16}N_3O_6NaS$) e Acid Red 151 ($C_{22}H_{15}N_4O_4SNa$), ambos corantes ácidos e com o grupo cromóforo AZO (Figura 1).

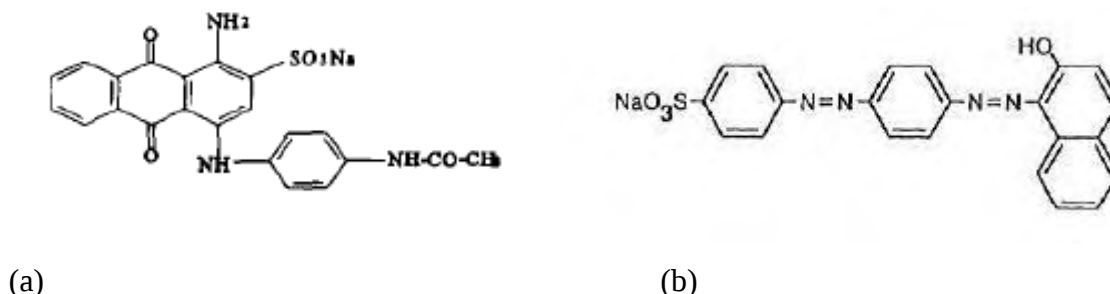


Figura 1: Estrutura dos corantes Acid blue 40 (a) e Acid red 151 (b).

2.3 Processo eletrolítico

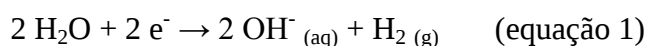
Segundo Harris (2001) a eletrólise pode ser caracterizada como uma reação conduzida em sua direção não espontânea pela imposição de uma corrente elétrica. O processo eletrolítico foi desenvolvido no século XIX, sendo que os primeiros relatos referem-se a patentes requeridas por Eugene Hermite na Inglaterra e França em 1887 (WIENDL, 1985).

Pode-se analisar o mecanismo oxidativo produzido no tratamento eletrolítico como direto e indireto. Na oxidação direta ocorre a degradação por transferência de carga na superfície do eletrodo, sem interferências de outros elementos (DENG e ENGLEHARDT, 2007). 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 eletrolítico utilizado, o cloreto de sódio que produz cloro durante a eletrólise (DENG e ENGLEHARDT, 2007).

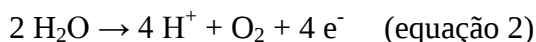
A estabilidade eletroquímica e física do eletrodo torna-se um fator importante devido ao fato dos processos já descritos só ocorrerem na presença de altos potenciais anódicos, portanto isso é alcançado devido às características do eletrodo utilizado (SAUER, 2002).

Dentro do reator eletrolítico ocorre a eletrólise da água, que é o solvente. De acordo com Russel (1994) e Gusmão et al. (2009; 2010) são observadas duas reações principais simultâneas (equações 1 e 2):

No catodo de aço inoxidável ocorre a reação de redução:



No anodo de 70%TiO₂/30%RuO₂ ocorre a reação de oxidação:

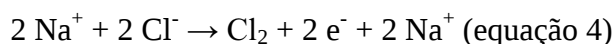


Quando a eletrólise da água ocorre sem outros tipos de reações envolvidas, a quantidade de OH⁻ gerado durante o processo se iguala a quantidade de H⁺, portanto o pH permanece estável. No caso de a solução a ser eletrolisada conter mais substâncias como, por exemplo, os corantes no caso dos efluentes têxteis e íons eletroliticamente ativos como os provenientes do NaCl, acontecem mais reações anódicas além da oxidação da água (equações 3 e 4) e o H⁺ produzido no anodo não se iguala a quantidade de OH⁻ produzida no catodo levando a um aumento de pH (RUSSEL, 1994).

Em meio ácido o eletrodo de óxido de 70%TiO₂ + 30%RuO₂ produz OH⁻ de acordo com a equação 3:



Onde o OH⁻ é um radical de rápida reação química. Há formação de cloro, também, no anodo de 70%TiO₂ + 30%RuO₂ durante a eletrólise na presença de NaCl conforme a equação 4:



Portanto, a corrente anódica fica dividida entre essas equações 2, 3 e 4. Enquanto, a catódica permanece apenas na equação 1. Isso gera um desbalanceamento no sistema que como consequência disso sofre um aumento no pH com produção maior de OH⁻ no catodo. O Cl₂ e o OH⁻ produzidos no anodo são agentes oxidantes responsáveis pela oxidação do corante, com maior importância ao Cl₂ que é produzido em grande quantidade devido a concentração elevada de NaCl na solução.

Quanto à cinética das reações de degradação de corantes por meio da eletrólise podem ser associadas às reações de primeira ordem (RAMJAUN et al., 2011; MOREIRA et al., 2010) podendo também haver casos de segunda ordem (ZAINAL et al., 2007). Isso depende dos compostos que passam pelo tratamento e como estes se comportam durante a oxidação. Segundo Lavorenti (2002), as reações de primeira ordem ocorrem quando a velocidade da reação é proporcional a concentração do reagente, enquanto nas reações de segunda ordem a velocidade é proporcional ao produto da concentração de dois reagentes ou ao quadrado da concentração dos reagentes.

2.4 Ecotoxicidade

Os testes toxicológicos são realizados para se determinar o potencial de certas substâncias causarem danos a saúde humana (VALADARES, 2006), porém este conceito pode ser estendido também aos danos causados a outras espécies e ecossistemas. Neste caso, o termo usado é ecotoxicologia, que é o ramo da toxicologia que trata do estudo dos efeitos tóxicos causados por poluentes naturais ou sintéticos nos ecossistemas (FORBES e FORBES, 1994).

Pode-se dizer que a toxicidade varia de acordo com o organismo, visto que uma mesma substância pode ser tóxica para uma espécie e inofensiva para outra. Ou então uma mesma substância pode ser inofensiva em determinada dosagem, porém tóxica em maiores concentrações (RODRIKS, 1992), neste caso é usado o termo sensibilidade. Nos testes ecotoxicológicos visa-se descobrir os efeitos deletérios não apenas em determinada espécie, mas em populações e comunidades, sendo usada inclusive para prever impactos ambientais (BASILE, 2008). Os organismos devem ser representativos de determinado ecossistema e de fácil disponibilidade (RAND e PETROCELLI, 1985). No caso dos ecossistemas aquáticos que são, principalmente, afetados pelos lançamentos de efluentes têxteis, as microalgas exercem um papel fundamental na produção primária (SILVA et al., 2009). Neste contexto o uso de colunas de Winogradsky para testes ecotoxicológicos se torna interessante por se tratarem de um microecossistema aquático simulado, no qual é possível acompanhar o crescimento e a sucessão de algas e outros microrganismos (PIGAGE, 1985). No caso de efluentes têxteis, estes podem apresentar alta toxicidade depois de tratados (SOUSA et al., 2011) e afetar os processos de fotossíntese devido a sua cor (CATANHO et al., 2006).

2.5 Microbiota fitoplantônica e perifítica

As microalgas presentes no ambiente aquático podem ser divididas em dois grandes grupos de acordo com seu habitat: o fitoplâncton, formado pelas algas livres na coluna d'água e o perifíton, formado pelas algas que estão aderidas ou frouxamente aderidas a algum substrato. Porém de acordo com a disponibilidade de nutrientes ou luz, as microalgas podem transitar entre os dois habitats, não havendo assim uma fronteira precisa (BOERO et al., 1996; MARGALEFF, 1998).

Devido a sua importância em relação à produção primária as microalgas são à base das cadeias alimentares aquáticas e também são consideradas um importante indicador de ação antrópica nos ambientes aquáticos (SILVA et al., 2009).

No caso do perifíton seu papel é especialmente importante devido ao biofilme agregar nutrientes e contaminantes (MOSCHINI-CARLOS, 1999) fornecendo respostas ecológicas mais completas. Apesar de sua grande importância ecológica, as microalgas que formam o fitoplâncton e o perifíton, especialmente as cianobactérias, estão relacionadas com o fenômeno da eutrofização (MATSUZAKI et al., 2004). 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, de nitratos e fosfatos (FELLENBERG, 1980). Isto causa o rápido crescimento das algas, que, conseqüentemente, contaminam a água com fitoplâncto-toxinas que podem causar problemas hepáticos, neurológicos, paralisias, distúrbios gastrointestinais e até morte (MATSUZAKI et al., 2004). A eutrofização também leva a grande variação na concentração de oxigênio na coluna d'água, causando períodos desoxigenação, que torna o ambiente impróprio para sobrevivência da fauna aquática e para consumo humano (TUNDISI e MATSUMURA-TUNDISI, 1992).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Degradação de efluentes simulados contendo os corantes Acid Red 151 e Acid Blue 40 por meio de um reator eletrolítico, avaliar as variáveis físicas e químicas e o comportamento ecotoxicológico do efluente tratado.

3.2 Objetivos específicos:

- Degradar eletroliticamente efluentes simulados contendo diferentes corantes têxteis;
- Analisar o pH, condutividade elétrica e absorbância das amostras no dia do tratamento e 15 dias depois;
- Avaliar a toxicidade dos efluentes tratados utilizando *Saccharomyces cerevisiae*; testes de inibição microbiana com *S. aureus*, *B. subtilis* e *E. coli* e ensaios com colunas de Winogradsky, avaliando a comunidade perifítica e produção de biomassa primária;
- Estudar a cinética da degradação dos corantes;
- Calcular o preço do tratamento e proposição de um sistema em fluxo linear.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparação do efluente simulado definição dos experimentos

O preparo das diferentes soluções utilizadas nos experimentos (Tabela 2) foi realizado utilizando-se um balão volumétrico de 1 L no qual foram adicionados os eletrólitos, cloreto de sódio e carbonato de sódio, e estes diluídos em água destilada, após isso o conteúdo do balão foi transferido para um béquer de 4 L e o volume restante completado também com água destilada. Os eletrólitos utilizados, NaCl P.A. (Impex) e Na₂CO₃ P.A. (Chemis) e suas respectivas quantidades foram escolhidos segundo a metodologia proposta por Sousa et al. (2011), porém ambos podem ser encontrados em efluentes têxteis devido suas propriedades como auxiliares no processo de tingimento, sendo o cloreto de sódio um retardante e o carbonato de sódio usado para ajuste de pH (STEINHART, 2000). Então, 0,40 g do corante em pó foi adicionado ao béquer de 4 L. Após isso foi realizada a acidificação do efluente, pois segundo Sauer et al. (2002) o reator eletrolítico utilizando o anodo de 70%TiO₂/30%RuO₂ apresentava melhor desempenho quando o pH se encontrava ácido, ou seja, um pH abaixo de 6,8 que é o potencial de carga zero (pcz) da interface eletrodo/solução. Assim, foi adicionado ácido sulfúrico 2,0 M na solução para acidificá-la até o pH desejado, que foi em torno de 3,5. O efluente então foi aquecido até a dissolução total do corante, ou seja, 70°C para o Acid Blue 40 e 65°C para o Acid Red 151. Após atingir a temperatura ambiente foi iniciado o tratamento eletrolítico. Foram feitos no total 9 efluentes, que foram tratados sob diferentes condições, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2: Descrição dos efluentes usados nos experimentos realizados

Experimentos	Corantes utilizados	Concentração do(s) corante(s)	Sais utilizados	Corrente utilizada	Voltagem
1	Acid Red 151	0,1 g/L	NaCl (10 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	5 A	7 V
2	Acid Red 151	0,1 g/L	NaCl (10 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	3 A	5 V
3	Acid Red 151	0,1 g/L	NaCl (7,5 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	5 A	7 V
4	Acid Blue 40	0,1 g/L	NaCl (10 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	5 A	7 V
5	Acid Blue 40	0,1 g/L	NaCl (10 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	3 A	5 V
6	Acid Blue 40	0,1 g/L	NaCl (7,5 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	5 A	7 V
7	Acid Blue 40+ Acid Red 151	0,05 g/L (Acid Blue 40) + 0,05 g/L (Acid Red 151)	NaCl (10 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	5 A	7 V
8	Acid Blue 40 + Acid Red 151	0,05 g/L (Acid Blue 40) + 0,05 g/L (Acid Red 151)	NaCl (10 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	3 A	5 V
9	Acid Blue 40 + Acid Red 151	0,05 g/L (Acid Blue 40) + 0,05 g/L (Acid Red 151)	NaCl (7,5 g/L) Na ₂ CO ₃ (1,32 g/L)	5 A	7 V

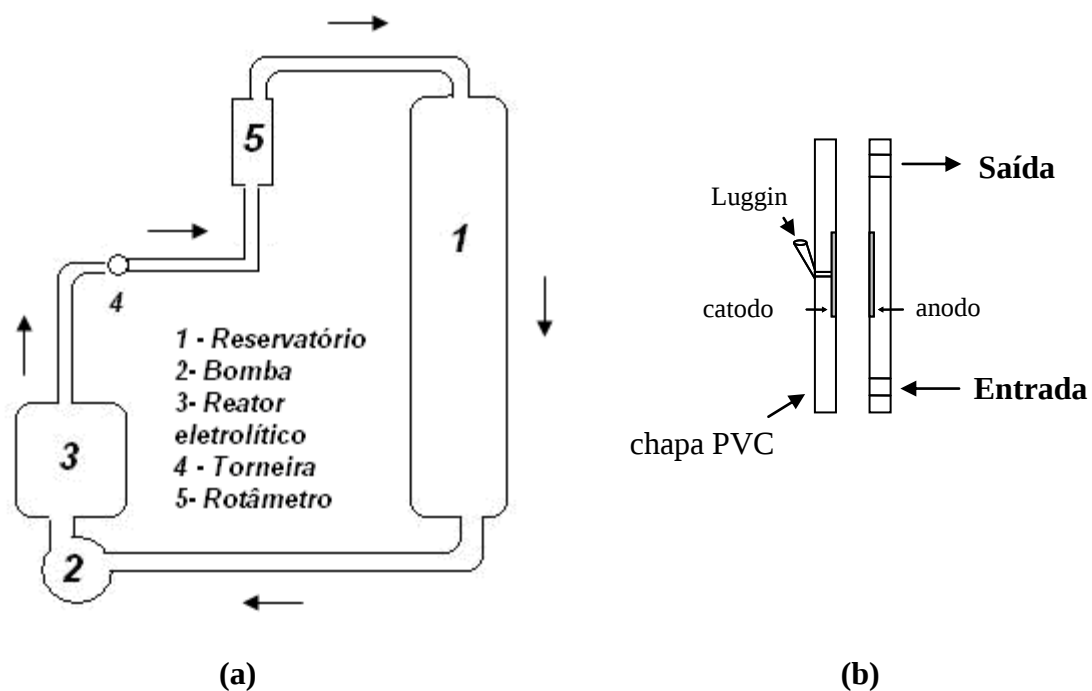
Segundo a Tabela 2 pode-se perceber que foram realizados 3 experimentos com cada tipo de corante (ou a mistura de corantes), sendo sempre o primeiro com 10 g/L de NaCl e corrente 5 A, o segundo com 10 g/L de NaCl e corrente 3 A e o terceiro com 7,5 g/L de NaCl e corrente 5 A.

4.2 Sistema eletrolítico e eletrólise

Os experimentos foram realizados utilizando-se um sistema eletrolítico, como mostrado na Figura 2, formado por: reator eletrolítico, rotâmetro, reservatório de PVC, válvulas, bomba hidráulica e tubulação. O reator eletrolítico em si é 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. Foi empregada uma fonte elétrica de corrente contínua da Instrutherm FA2030 para polarização dos eletrodos. O sistema foi construído no Laboratório Multidisciplinar de Pesquisas do Meio Ambiente do Departamento de Bioquímica e Microbiologia - IB – UNESP, campus de Rio Claro, SP e outros sistemas

semelhantes também foram construídos para desinfecção de águas (GUSMÃO et al., 2009; 2010).

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 conforme a Figura 2.



(c)

Figura 2: (a) esquema do sistema eletrolítico, (b) diagrama do reator eletrolítico e (c) foto do sistema.

O sistema funcionava em batelada de recirculação, com vazão de 400 L h⁻¹. Nos experimentos realizados as soluções após serem colocadas no sistema eletrolítico receberam uma corrente contínua de 3,0 A ou 5,0 A, de acordo com a necessidade do experimento, por 30 min. As amostras foram retiradas em tempos pré-determinados para as análises. Os tempos utilizados foram de 3 (T3), 5 (T5), 15 (T15) e 30 (T30) min (SOUSA et al., 2011). Também foi retirada a amostra de 0 min (T0). Foram mensurados o pH, a condutividade elétrica, a absorbância e a concentração de cada amostra no dia do tratamento, e depois de 15 dias de repouso sob refrigeração para verificação de alterações físico-químicas após a estabilização das amostras. A absorbância e concentração das soluções foi obtida através de curvas analíticas (Equações 5, 6 e 7).

$$[\text{Acid Red 151}] = \frac{(\text{Absorbância em 489,5 nm}) - 0,17063}{0,01157} \quad (\text{Equação 5})$$

$$[\text{Acid Blue 40}] = \frac{(\text{Absorbância em 615 nm}) + 0,00326}{0,01759} \quad (\text{Equação 6})$$

$$[\text{Acid Red 151} + \text{Acid Blue 40}] = \frac{(\text{Absorbância em 525 nm}) - 0,08950}{0,014} \quad (\text{Equação 7})$$

Essas curvas analíticas foram obtidas através da diluição seriada de uma solução contendo o corante com concentração conhecida (partindo de 0,2 g/L) e análise por espectrofotômetro, onde foi encontrado o comprimento de onda correspondente ao corante em questão. Com os resultados das diferentes diluições foi calculada uma reta, ou seja, a reta padrão que indica a concentração estimada do corante (equações 5, 6 e 7).

4.3 Análise do Cl₂ nas amostras

Depois de retiradas do reator as amostras foram submetidas às análises para avaliação da quantidade de cloro presente nas mesmas.

Foi utilizado um kit (Plastilit) contendo o reagente o-toluidina (Figura 3) que em contato com o cloro torna a solução amarelada (SALAMI et al., 2009).

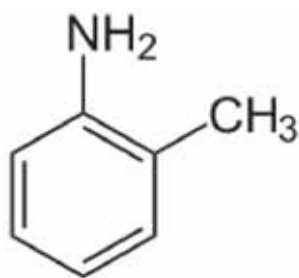


Figura 3: Molécula da o-toluidina.

Como se tratou de uma análise realizada por meio de comparação da cor gerada com um padrão (Figura 4), o teste só foi realizado com as amostras de 30 minutos, que eram incolores e, portanto, não prejudicariam a avaliação dos resultados. Os testes foram feitos tanto no dia do tratamento quanto 15 dias depois para avaliar a evaporação do cloro residual.



Figura 4: Kit para medição de cloro.

4.4 Teste de toxicidade com *Saccharomyces cerevisiae*

Para o preparo da suspensão de *S. cerevisiae* foram utilizados tabletes de fermento biológico da Fleischmann Royal[®]. O tablete foi dissolvido em béquer com água destilada e centrifugado por 5 min com velocidade de 6000 rpm e depois o precipitado formado no fundo redissolvido em água destilada e novamente centrifugado (centrífuga MLW modelo K24). A concentração da suspensão final foi de $1,2 \times 10^9$ células cm^{-3} , determinada com auxílio de uma câmara de Neubauer.

Os testes de toxicidade foram realizados no dia em que os efluentes simulados foram tratados e 15 dias depois para a verificação de alterações. Foram utilizadas as amostras de 0 min, 5 min e 30 min de todos os 9 experimentos (Tabela 2) para esses testes. Os tubos foram

preparados em triplicata e continham 9 mL de amostra e 1 mL da suspensão de *S. cerevisiae*. Um tubo controle contendo água destilada também foi preparado. Esses tubos foram incubados a temperatura constante de 28°C por 3 dias. Cada tubo foi agitado e dele retirado 0,5 mL e misturado a 0,5 mL de eritrosina, que cora as células mortas de vermelho. A contagem de células foi feita em câmara de Neubauer. A amostra mínima deve ser de 200 células para contagem na câmara de Neubauer de forma a poder realizar os cálculos estatísticos (SUSSMAN, 1974). Foram contadas cerca de 900 células por amostra. Para analisar uma possível diferença entre os tratamentos foi realizada análise de variância (ANOVA – dois fatores), para avaliar se houve diferença significativa entre as médias de mortalidade das amostras de diferentes tempos e tratamentos. Em caso positivo foi realizado o teste de comparação de médias de Tukey, para avaliar quais tratamentos há diferença significativa em relação aos outros (VIEIRA, 1980).

4.5 Montagem das colunas de Winogradsky

Os testes ecotoxicológicos foram realizados apenas com o experimento que apresentou melhor resultado em cada tipo de efluente, e foram utilizadas as amostras de 0 min, 5 min e 30 min após 15 dias de repouso. As colunas de Winogradsky consistem de recipientes de vidro medindo 50 cm x 20 cm x 20 cm. O inóculo de sedimento e água utilizados na montagem foram coletados no Ribeirão Claro na área de captação do DAAE - ETA 1 na Floresta Estadual Navarro de Andrade em Rio Claro, SP.

As colunas de Winogradsky denominadas controle (C) continham 500 g de sedimento misturados aos nutrientes no fundo da coluna e foram adicionados 7,0 L de água do Ribeirão Claro (Rio Claro, SP). As outras colunas receberam 6,5 L de água do Ribeirão Claro e mais 0,5 L de efluente simulado. Para cada 100 g de sedimento utilizado na montagem da coluna de Winogradsky foram adicionados os seguintes nutrientes segundo Sousa et al. (2012): 0,2 g Na_2CO_3 ; 4,5 g Na_2SO_4 ; 0,5 g K_2HPO_4 ; 0,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,5 g de celulose (papel comum).

Foi utilizada uma lâmpada incandescente de 150 W atrás das colunas durante todo o experimento, fornecendo luz para os processos fotossintéticos dos microrganismos (Figura 5).

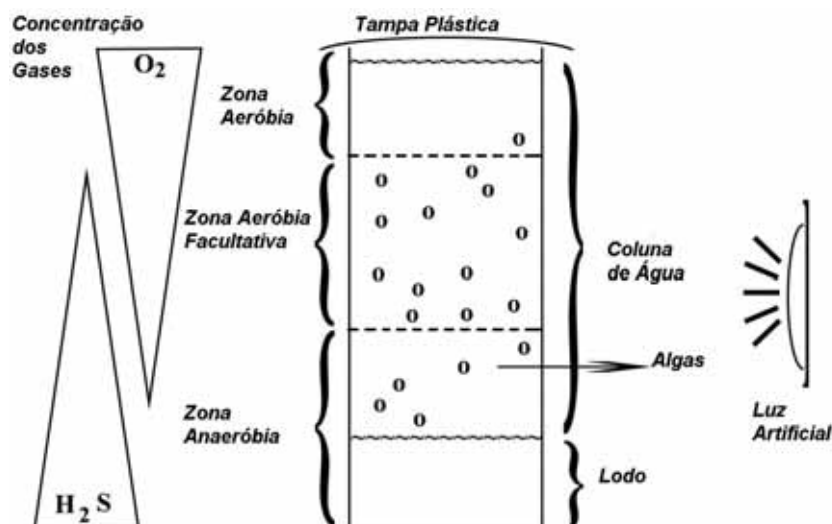


Figura 5: Esquema das regiões da Coluna de Winogradsky.

Depois de 7 semanas, quando a população de microalgas se estabilizou (SOUSA et al., 2012), foram retiradas amostras para identificação. As amostras do material fitoplânctônico e perifítico foram retiradas nos seguintes pontos: topo, meio, fundo. Foi utilizada a chave taxonômica de Bicudo e Menezes (2006) para identificação em microscópio. Para a análise quantitativa da comunidade perifítica foram retiradas amostras da parede da coluna, numa área retangular de 12 cm x 2 cm. O material obtido foi depositado em discos de papel de filtro seco e pré-tarados, e seco em estufa até estabilização para pesagem do material seco.

A população microbiana das colunas foi analisada a partir da inoculação de amostras retiradas de diferentes partes da coluna pela técnica de semeadura em superfície *spread plate* ou espalhamento. Após a inoculação das amostras no meio de cultivo Mueller Hinton Agar (DIFCO, 1984), as placas foram levadas para incubadora (35°C) por 18 h, e após este período realizada a contagem de UFCs (Unidades Formadoras de Colônias) das placas.

4.6 Teste de inibição da atividade microbiana

Os testes de inibição foram realizados através de antibiogramas com os organismos *Bacillus subtilis* (CCT 2576), *Staphylococcus aureus* (ATCC 9144) e *Escherichia coli* (ATCC 25922). Foi utilizada a metodologia de acordo com Bauer (1966), utilizando amostras de efluente simulado tratado ou água (controle negativo). Também foram realizados testes de inibição contendo apenas os corantes utilizados (Acid Red 151, Acid Blue 40 e solução contendo os dois corantes), em concentrações maiores do que o usado na eletrólise. Neste caso as concentrações usadas das soluções de corante usadas foram de 2,0 g/L (2000 ppm),

1,5g/L (1.500 ppm), 1,0 g/L (1000 ppm) e 0,5 g/L (500 ppm). Como controle positivo, para avaliar a viabilidade das culturas utilizadas, foi utilizado disco contendo 10 µg do antibiótico Gentamicina da marca Sensidisc GEN10[®]. Os testes de inibição, assim como os testes ecotoxicológicos, foram realizados com as amostras de 0 min, 5 min e 30 min dos experimentos considerados mais efetivos com cada tipo de corante.

Foram utilizados discos de papel estéreis de 6 mm de diâmetro (BAUER et al., 1966). A cada disco foi aplicado 37,5 µL de amostra de efluente simulado tratado ou de solução de corante com auxílio de uma micropipeta, concentração de 3,75 mg/disco, e foram esperados cinco dias para que os discos secassem.

As cepas de *S. aureus*, *B. subtilis* e *E. coli* foram incubadas em meio sólido BHI (DIFCO, 1984) a 35°C por 24 h e ressuspendidas em solução salina estéril de NaCl 0,85% até alcançar a turvação correspondente na escala de MacFarland entre 0,5 e 1,0.

A inoculação foi feita em placas de Petri contendo aproximadamente 20 mL de meio Müeller Hinton Agar (DIFCO, 1984) com a finalidade de atingir espessura de 5 a 6 mm de meio na placa (BAUER et al., 1966). Foi utilizado cerca 0,1 mL de solução salina com a suspensão da bactéria diluída, em cada placa, e espalhada com a ajuda de um swab estéril. Aproximadamente 15 min após o espalhamento, os discos secos foram colocados sobre as placas e levemente pressionados sobre estas. A Figura 6 mostra a distribuição dos discos em cada placa. Após isso as placas foram incubadas em estufa a 35°C por, aproximadamente, 20 h para *E. coli* e *B. subtilis* e 24 h para *S. aureus*.

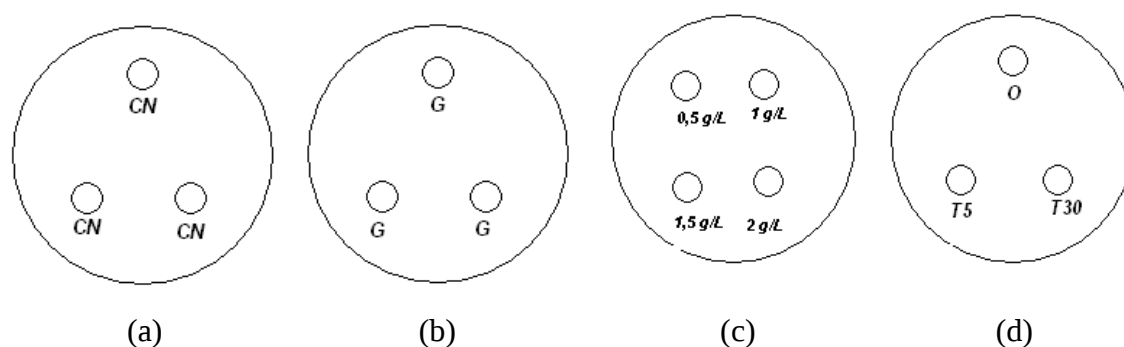


Figura 6: Posicionamento dos discos nas placas. (a) Controle negativo, (b) Controle positivo (gentamicina), (c) Soluções de corante e (d) Amostras de efluente tratado.

A atividade antimicrobiana foi determinada pela leitura dos diâmetros dos halos de inibição, em mm, formados ao redor dos discos. Os testes foram realizados em triplicata. A zona de inibição considerada, ao redor do disco, foi aquela na qual não se observou crescimento visível do microrganismo.

5. RESULTADOS

5.1 Remoção da cor

5.1.1 Experimentos 1, 2 e 3 (*Acid Red 151*)

O processo eletrolítico se mostrou muito satisfatório na remoção da cor dos experimentos realizados. A remoção de cor não significa necessariamente a degradação da molécula do corante, e sim a transformação da molécula inativando o grupo cromóforo. No experimento 1 onde foi utilizada a corrente de 5 A, a cor no comprimento de onda de 489,5 nm foi completamente removida já nos primeiros 3 min de tratamento, no dia em que a eletrólise foi realizada, como pode ser observado na Figura 7.

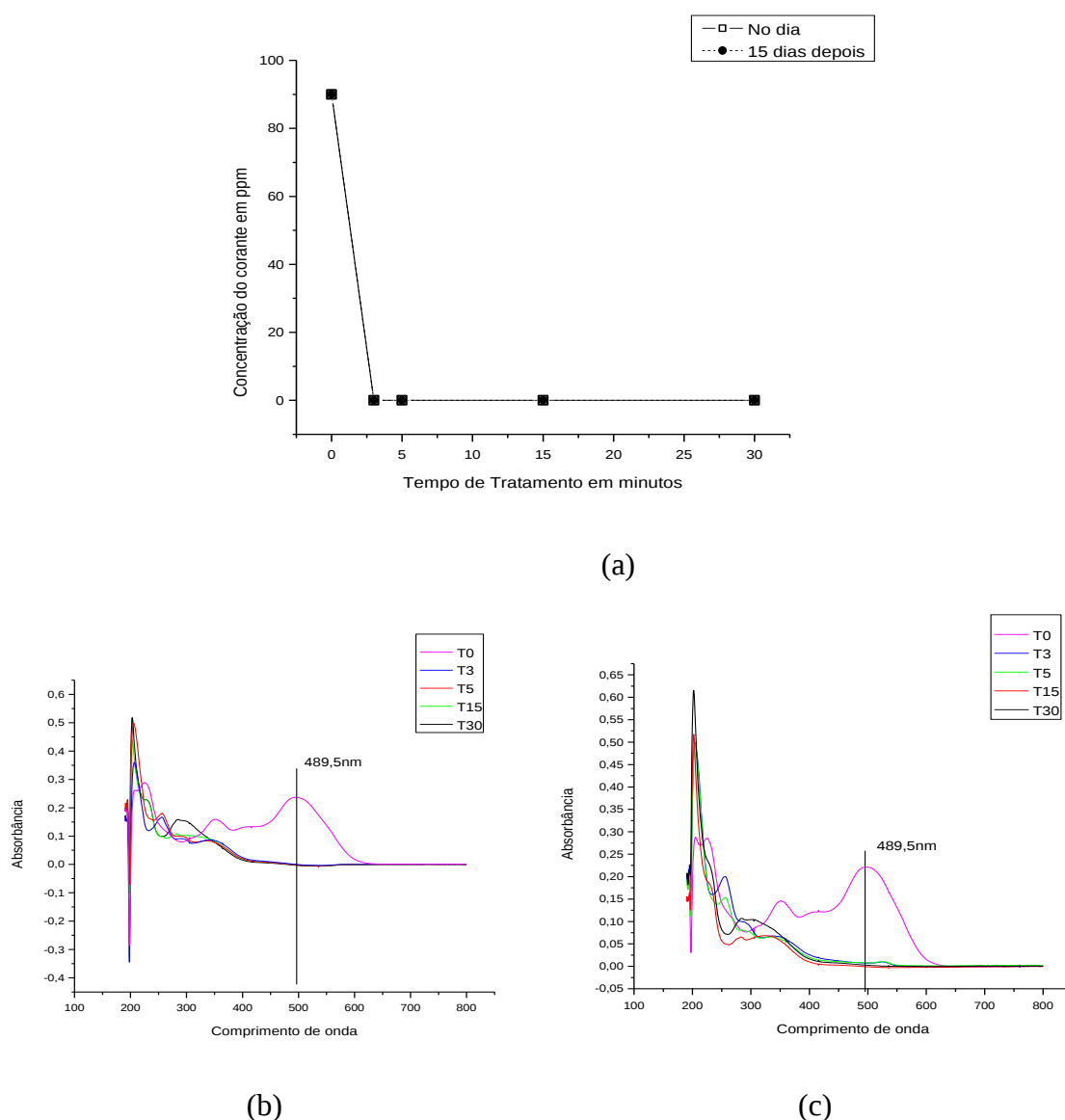


Figura 7: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 1 com 10 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

Devido a boa remoção de cor no experimento 1 (Figura 7), no experimento seguinte (2) foi utilizada uma corrente menor, consequentemente, proporcionando um gasto menor de energia. Novamente, o experimento foi satisfatório na remoção da cor (Figura 8). Porém, aos 3 min ainda se observou uma concentração de cerca de 10 ppm no efluente tratado. A partir de 5 min de tratamento a solução já não apresentava cor no comprimento de onda analisado (489,5 nm). Após 15 dias de repouso a solução já apresentava degradação total do grupo cromóforo a partir de 3 min.

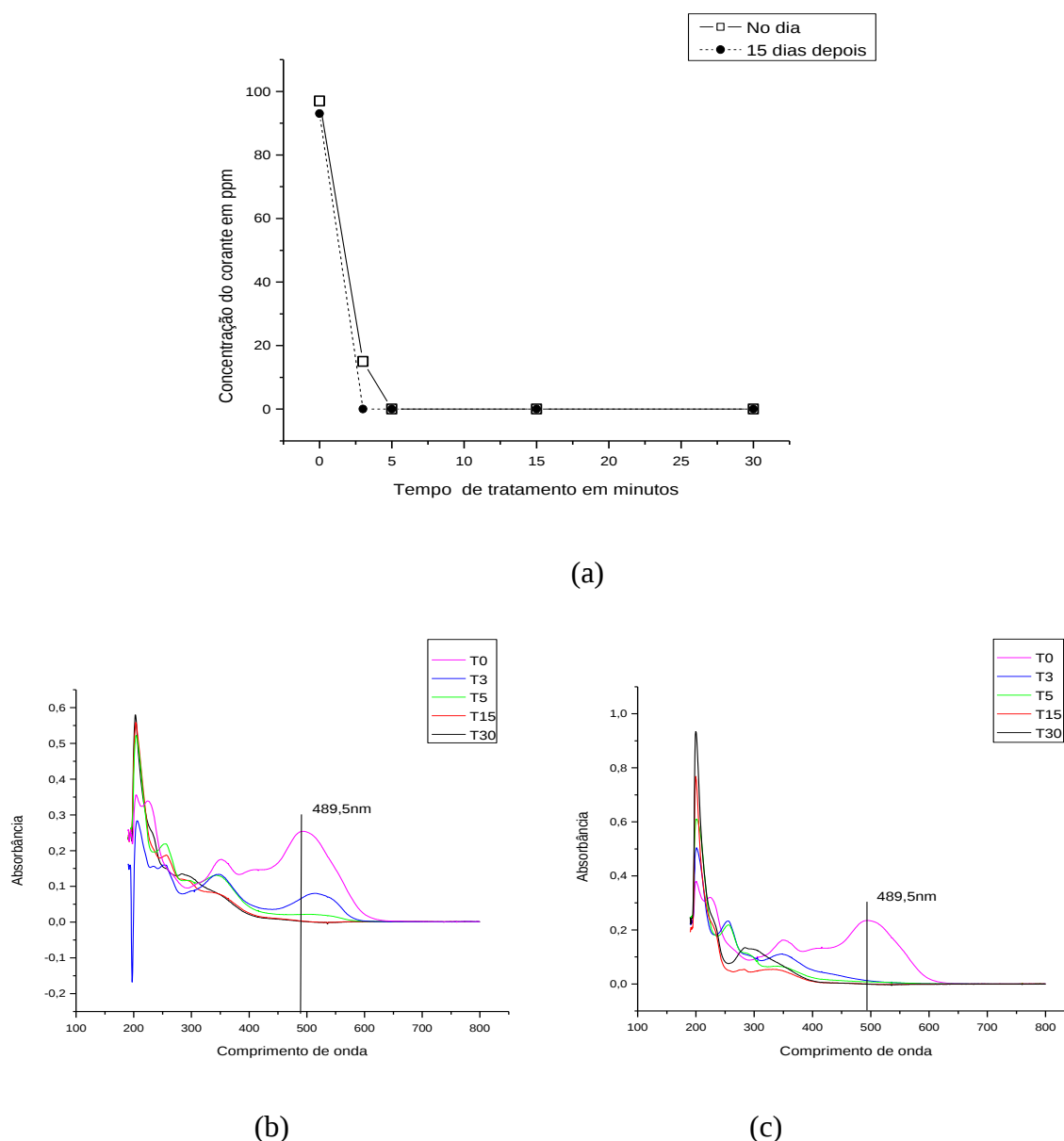


Figura 8: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 2 com 10 g/L de NaCl e 3 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

No experimento 3 a concentração de cloreto de sódio utilizada foi diminuída de 10 g/L para 7,5 g/L. Logo, esperava-se que a condutividade elétrica seria menor nessa condição causando uma menor eficiência do processo e, portanto, a corrente utilizada foi a maior, ou seja, a de 5,0 A. Observou-se, novamente que o tratamento degradou a cor no comprimento de onda de 489,5 nm a partir de 3 min no dia em que a eletrólise foi realizada (Figura 9).

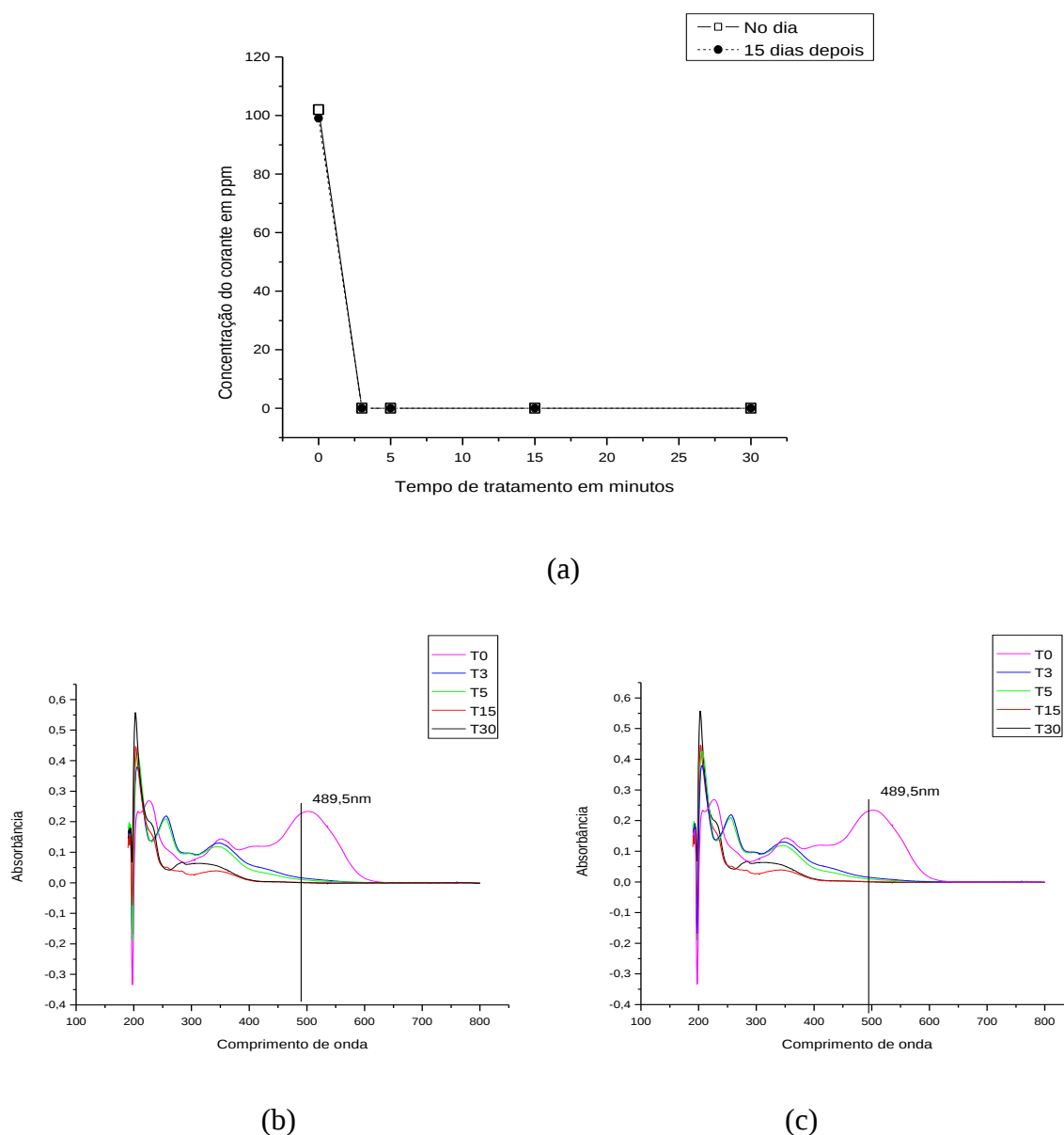


Figura 9: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 3 com 7,5 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

Pode-se ressaltar que a remoção de cor, analisada pelo espectro no comprimento de onda 489,5 nm que é correspondente a cor característica do corante, não significa necessariamente que o efluente se tornou completamente incolor, como pode ser observado na Figura 10. O efluente torna-se completamente incolor visualmente em cerca de 30 min de tratamento eletrolítico.

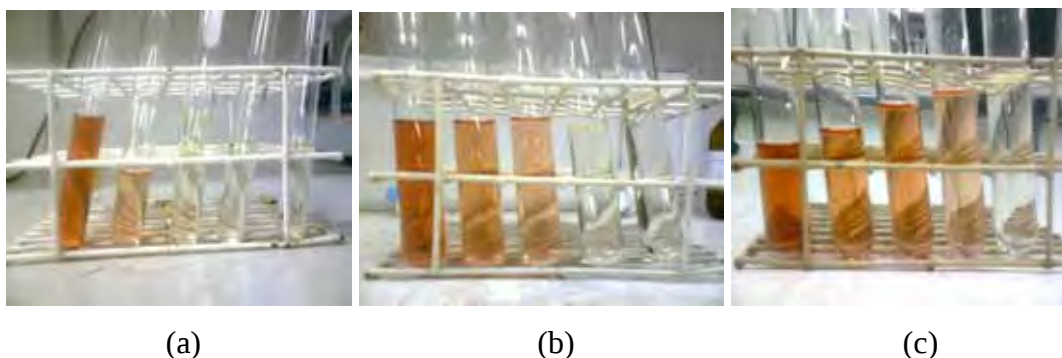


Figura 10: Fotos dos experimentos 1 (a), 2 (b) e 3 (c), com o corante Acid Red 151. Os tubos estão na ordem em que foram retirados do reator – da esquerda para a direita – 0 min, 3 min, 5 min, 15 min e 30 min. As fotos foram tiradas no dia que os experimentos foram realizados.

Mesmo não sendo realizadas análises específicas na molécula do corante após a eletrólise para se identificar os compostos formados é importante salientar que a degradação do grupo cromóforo não significa a degradação da molécula do corante, podendo se tratar apenas de uma modificação na mesma (SAUER et al., 2002).

5.1.2 Experimentos 4, 5 e 6 (Acid Blue 40)

Os experimentos 4, 5 e 6, com o corante Acid Blue 40, apesar de também apresentaram boa remoção de cor, obtiveram um resultado um pouco inferior aos experimentos com o corante Acid Red 151.

No experimento 4, onde foi utilizada a corrente de 5,0 A e 10,0 g/L de NaCl, observou-se degradação total da cor no comprimento de onda observado (615,0 nm) no efluente após 5 min de tratamento (Figura 11). No entanto, após 15 dias de repouso as amostras de 3 min e 5 min apresentaram um pequeno aumento na concentração de corante com o grupo cromóforo ativo. Em 3 min a concentração passou de 1,5 ppm no dia para 4,7 ppm 15 dias depois, e em 5 min de 0 ppm no dia para 0,5 ppm 15 dias depois.

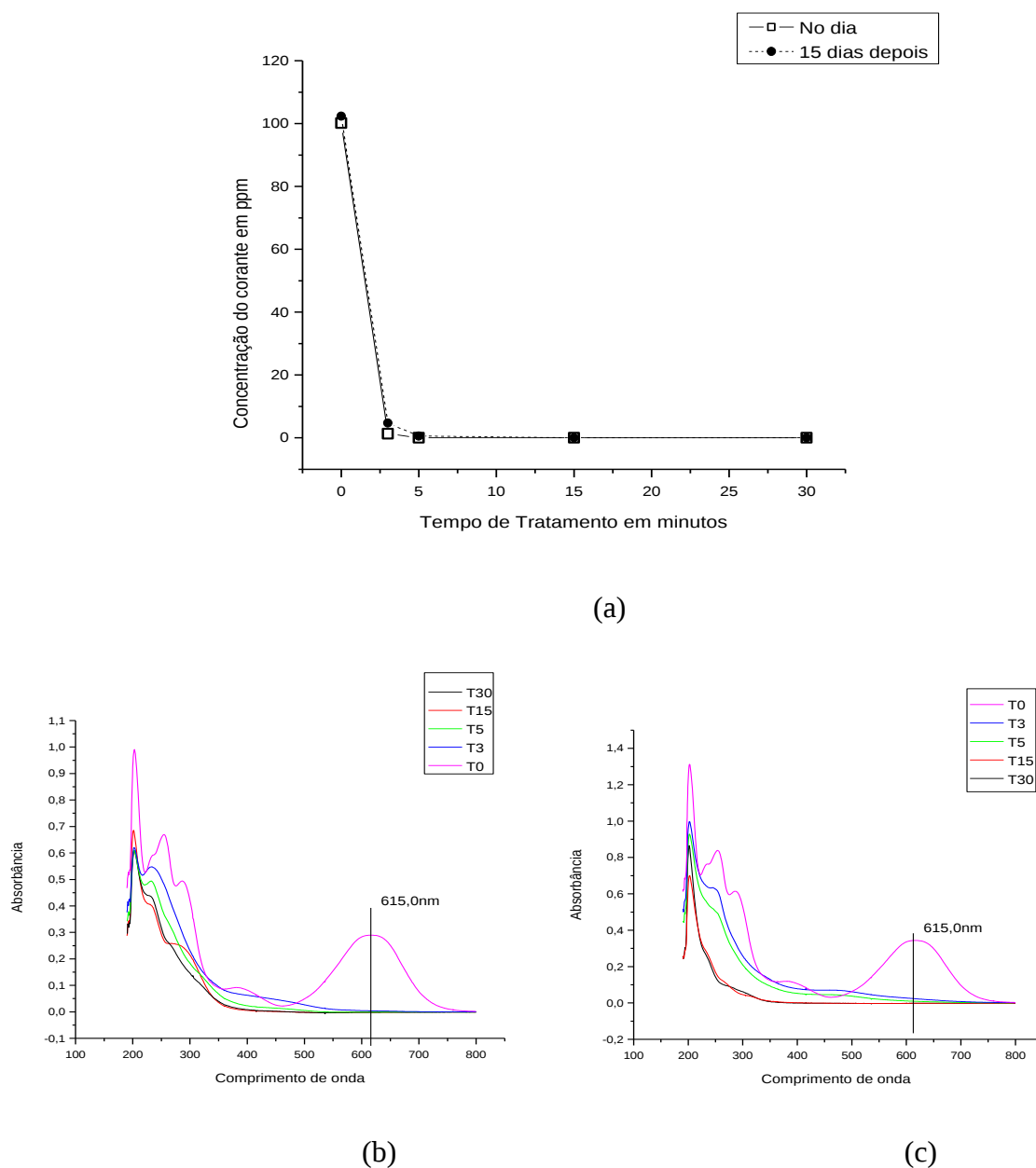


Figura 11: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 4 com 10 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

Apesar deste pequeno aumento na absorbância, os resultados com a corrente de 5,0 A ainda foram considerados satisfatórios. Portanto, no experimento 5 escolheu-se não aumentar a corrente utilizada e realizar o experimento com a corrente de 3,0 A assim como aconteceu no experimento 2. Observou-se que em relação à remoção da cor no comprimento de onda de 615,0 nm, o experimento 5 obteve a mesma eficiência na remoção da cor, sendo que após 15 dias, as absorbâncias das amostras de 3 min e 5 min, também, apresentaram um pequeno aumento da absorbância (Figura 12).

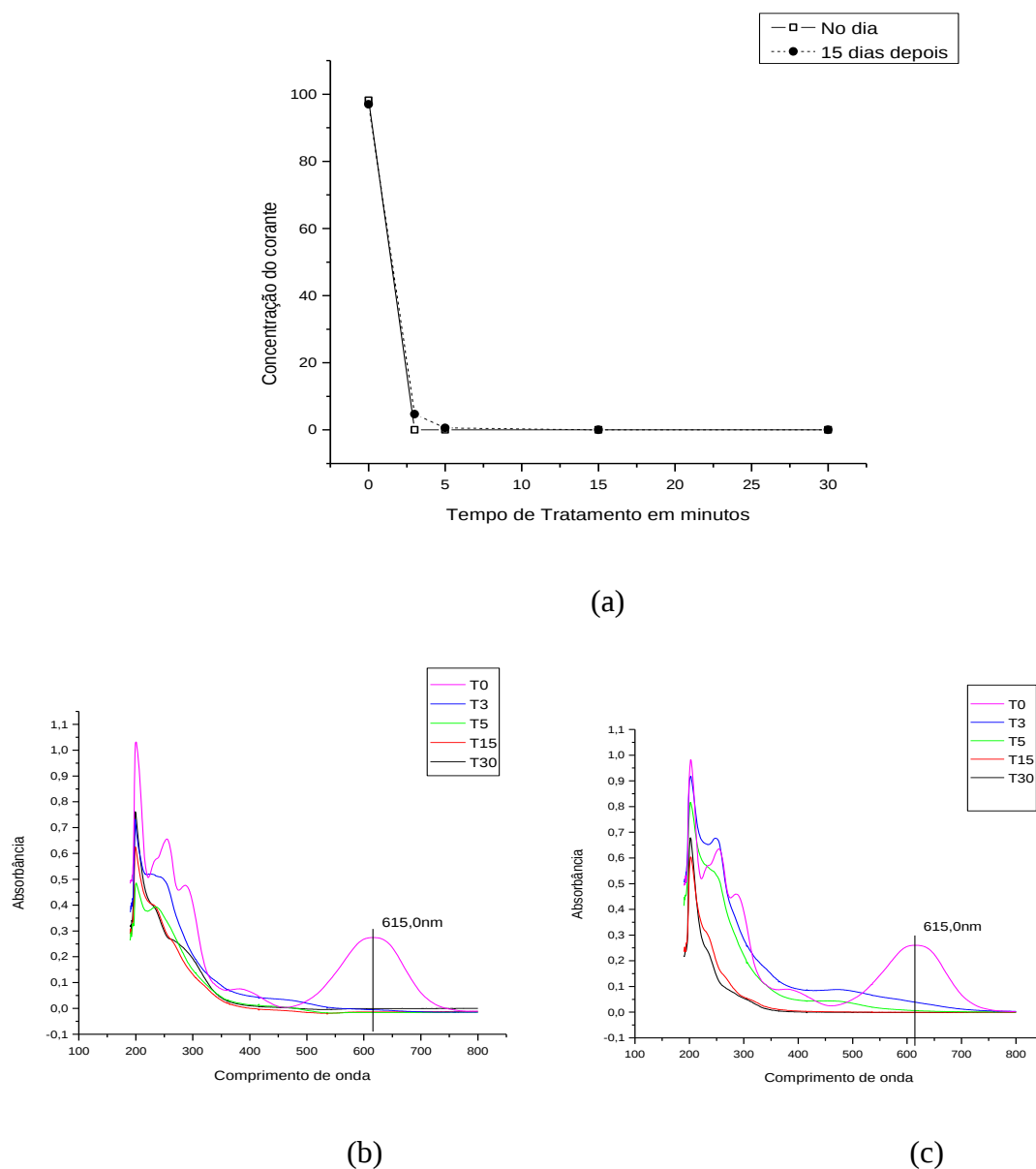
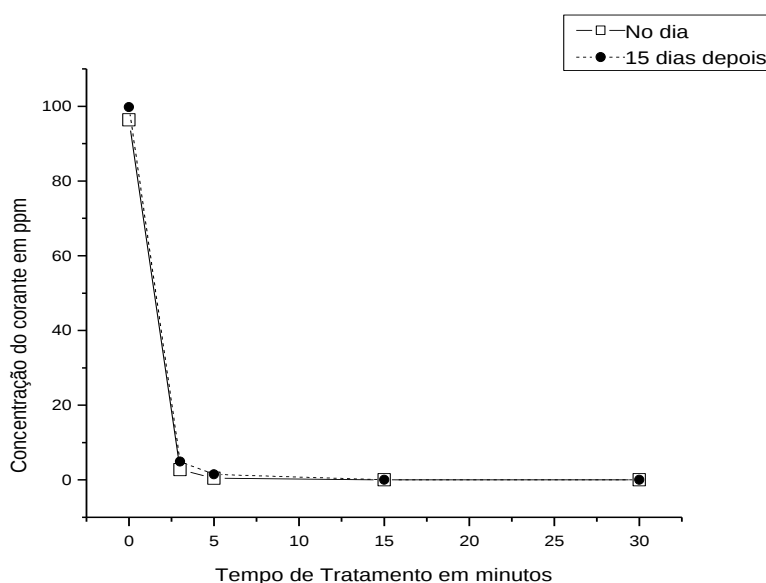
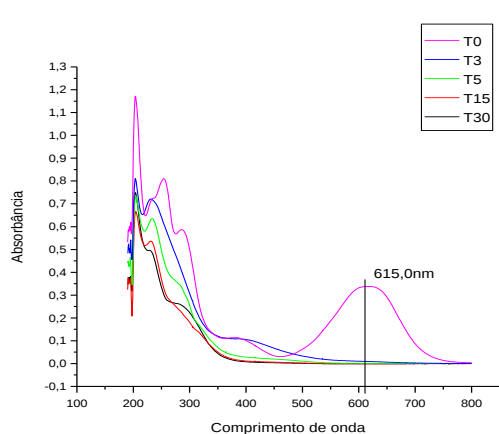


Figura 12: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 5 com 10 g/L de NaCl e 3 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

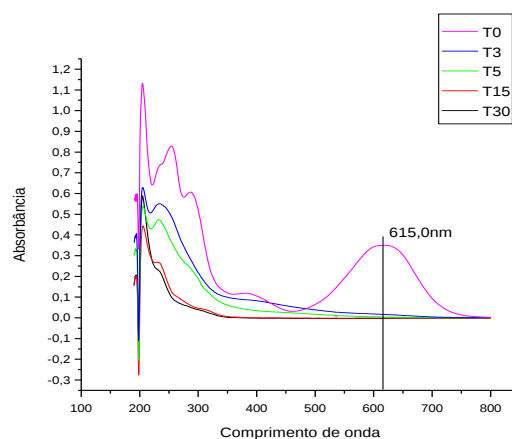
Por último, no experimento 6, onde foi utilizada uma menor concentração de cloreto de sódio, foi utilizada novamente a corrente de 5,0 A (Figura 13). Esse experimento apresentou um resultado levemente inferior aos outros dois realizados com o corante Acid Blue 40. Apesar de ter removido completamente a cor no comprimento de onda de 615 nm, a amostra de 3 min ainda apresentava uma coloração elevada (marrom avermelhado). Após 15 dias de estabilização o resultado foi o mesmo dos outros experimentos, cerca de 4,5 ppm na amostra de 3 min e cerca de 1,5 ppm na amostra de 5 min.



(a)



(b)



(c)

Figura 13: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 6 com 7,5 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

Observando-se os espectros dos três experimentos realizados com o corante azul foi possível perceber que as amostras de 3 e 5 min, após tratadas, podem apresentar uma absorbância maior na região entre 400 e 500 nm do que o corante sem nenhum tratamento. Pode-se atribuir esse fato a transformação da molécula durante o processo eletrolítico, gerando compostos que absorvam neste comprimento de onda resultando em uma cor dourada ou até mesmo marrom no efluente tratado (Figura 14).

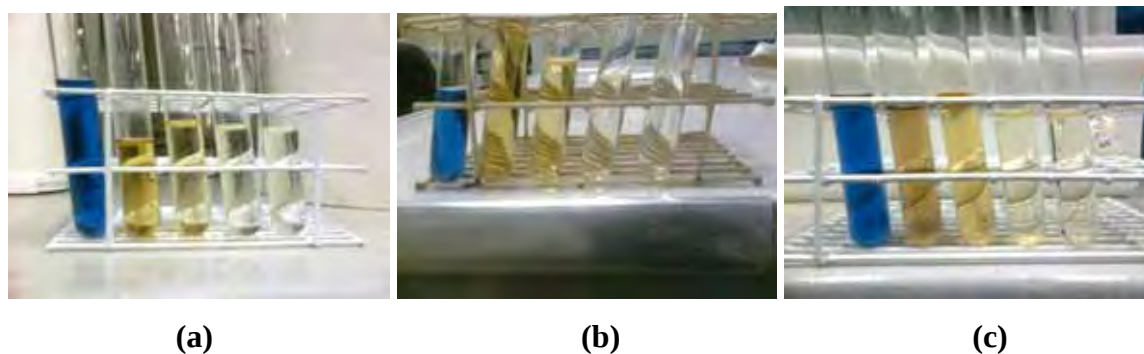


Figura 14: Fotos dos experimentos 4 (a), 5 (b) e 6 (c), com o corante Acid Blue 40. Os tubos estão na ordem em que foram retirados do reator – da esquerda para a direita – 0 min, 3 min, 5 min, 15 min e 30 min. As fotos foram tiradas no dia que os experimentos foram realizados.

Foi possível perceber que no experimento 6 a amostra ainda apresentava uma leve coloração amarelada mesmo após 15 min de tratamento. Enquanto, nos outros tratamentos realizados, aos 15 min, as amostras já se encontravam incolores. Considerando esses fatores e o aumento da absorbância, na região entre 400 e 500 nm, para o corante Acid Blue 40 foi considerado que o experimento 4 (corrente de 5 A e 10 g/L de NaCl) foi o mais satisfatório.

5.1.3 Experimentos 7, 8 e 9 (Acid Red 151 e Acid Blue 40)

O último tipo de efluente simulado testado foi uma solução contendo 50 ppm/L de cada corante, resultando numa coloração roxa.

O Acid Blue 40 mostrou maior dificuldade em ser removido, além de que os efluentes contendo este corante 15 dias depois de tratados apresentaram um aumento na absorbância no comprimento de onda correspondente a cor do corante e também na região entre 400 e 500 nm. O efluente contendo os dois corantes juntos se comportou de maneira semelhante, porém com menor intensidade devido à menor concentração presente de Acid Blue 40.

No experimento 7 onde foi utilizada a corrente de 5 A e 10 g/L de NaCl, a cor no comprimento de onda correspondente ao corante (525,0 nm) foi removida completamente já aos 3 min de tratamento. Após 15 dias não houve alteração nos resultados (Figura 15).

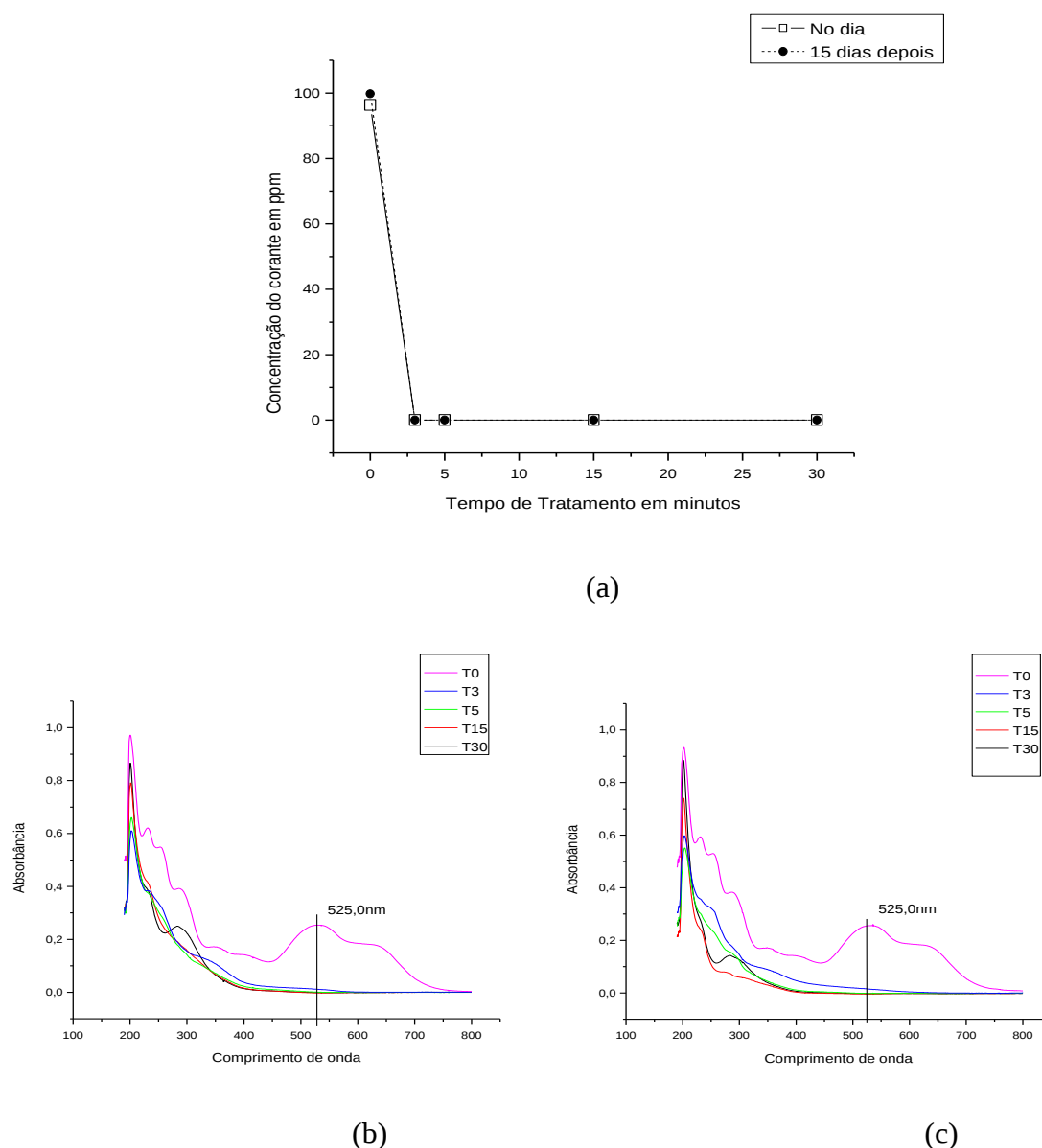
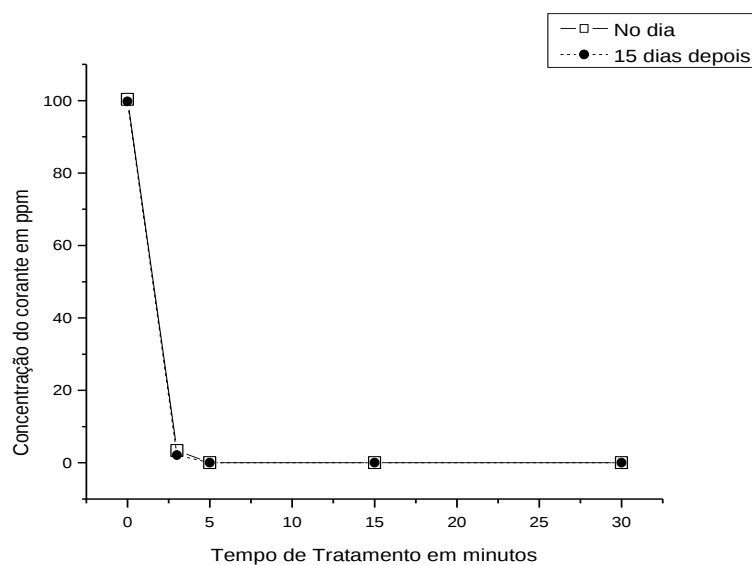
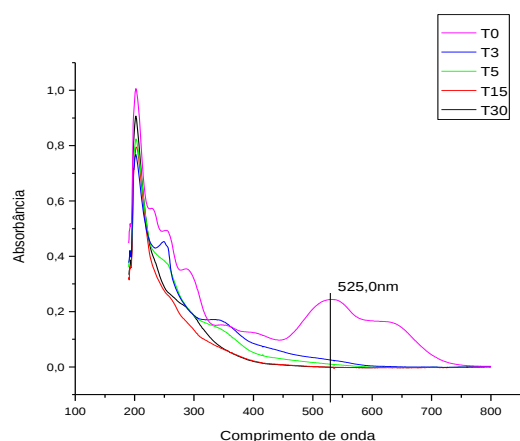


Figura 15: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 7 com 10 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

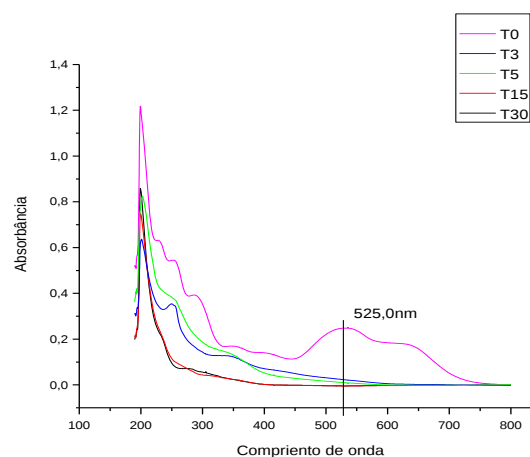
No experimento 8 (Figura 16) devido a boa remoção da cor novamente não foi necessário aumentar a corrente utilizada. Portanto, o experimento foi realizado com a corrente de 3,0 A. Neste experimento as amostras de 3 min ainda apresentavam uma pequena concentração do corante com o grupo cromóforo ativo, porém este valor diminuiu após 15 dias de 3,4 ppm no dia do tratamento para 2,1 ppm depois de 15 dias. A partir de 5 min a cor no comprimento de onda de 525,0 nm foi degradada completamente e não apresentou alterações 15 dias depois.



(a)



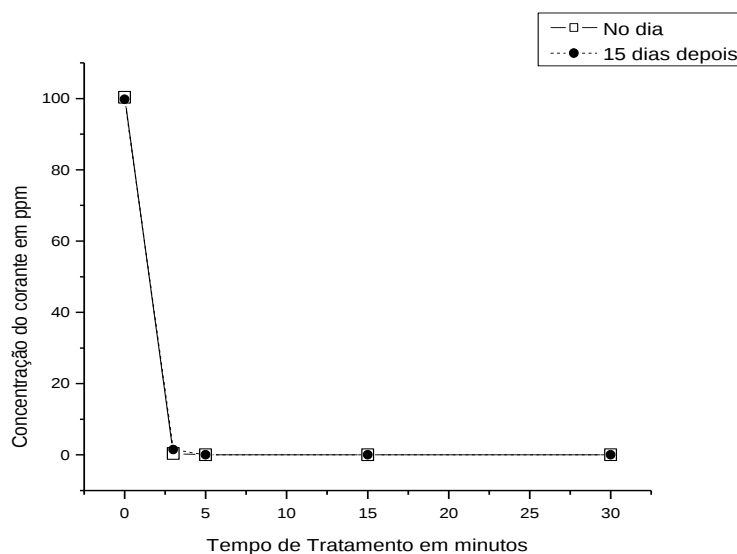
(b)



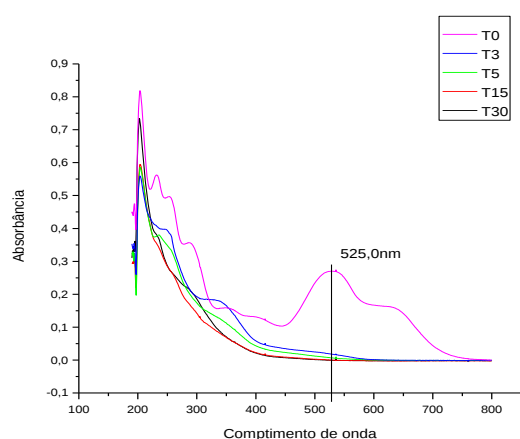
(c)

Figura 16: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 8 com 10 g/L de NaCl e 3 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

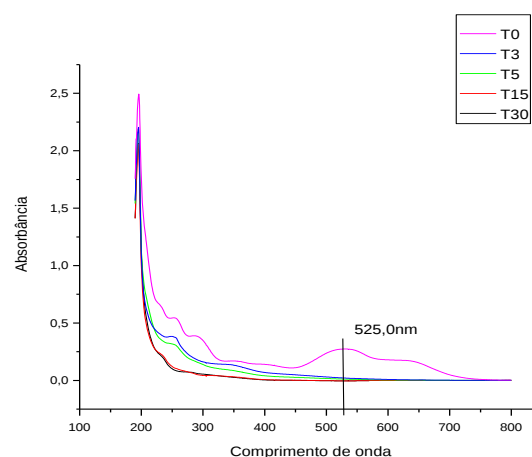
No último experimento realizado com corrente 5 A e concentração de 7,5 g/L de NaCl, o comportamento do efluente tratado se assemelhou muito com corante Acid Blue 40. A cor no comprimento de onda de 525,0 nm foi removida completamente após 5 min e não houve alterações após 15 dias. Na amostra de 3 min, a absorbância aumentou de acordo com a Figura 17.



(a)



(b)



(c)

Figura 17: (a) Concentração do corante com o grupo cromóforo ativo no experimento 9 com 7,5 g/L de NaCl e 5 A; (b) absorbância no dia do tratamento e (c) 15 dias depois do tratamento.

Todos os três experimentos realizados também apresentaram um aumento na absorbância entre 400 e 500 nm após 15 dias de repouso. Entretanto, as amostras não apresentaram uma coloração amarelada/marrom tão forte quanto nos efluentes contendo apenas o corante Acid Blue 40 (Figura 18). Assim, nesse caso o experimento 7, corrente de 5 A e 10 g/L de NaCl, também foi considerado a melhor condição para degradação dos corantes.

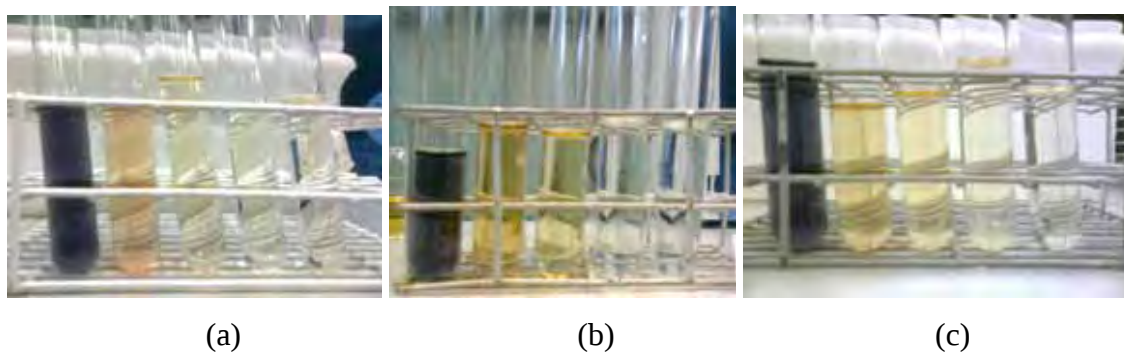


Figura 18: Fotos dos experimentos 7 (a), 8 (b) e 9 (c), com os corantes Acid Red 151 e Acid Blue 40. Os tubos estão na ordem em que foram retirados do reator – da esquerda para a direita – 0 min, 3 min, 5 min, 15 min e 30 min. As fotos foram tiradas no dia que os experimentos foram realizados.

5.2 Condutividade elétrica e pH

5.2.1 Experimentos 1, 2 e 3 (Acid Red 151)

O pH inicial dos efluentes simulados foi de 10,4. Entretanto para o bom funcionamento do reator eletrolítico, este foi acidificado para cerca de 3,5 (SAUER et al., 2002). Em todos os experimentos, o pH aumentou de acordo com o tempo em que o efluente simulado ficou exposto ao tratamento eletrolítico, como consequência das reações ocorridas no catodo que geraram mais OH^- (equação 1) do que as reações do anodo que geraram H^+ (equação 2), OH^- (equação 3) e Cl_2 (equação 4). O experimento 1 (10 g/L de NaCl e 5 A) foi o que alcançou maiores valores de pH (Figura 18), passando de 3,5 no início da eletrólise para 8,2 após 30 min. Os valores também tenderam a diminuir após 15 dias de repouso. Os experimentos 2 (10 g/L de NaCl e 3 A) e 3 (7,5 g/L de NaCl e 5 A) apresentaram valores de pH um pouco menores que os do experimento 1. Entretanto, também apresentou a tendência de valores menores após 15 dias de tratamento (Figura 19).

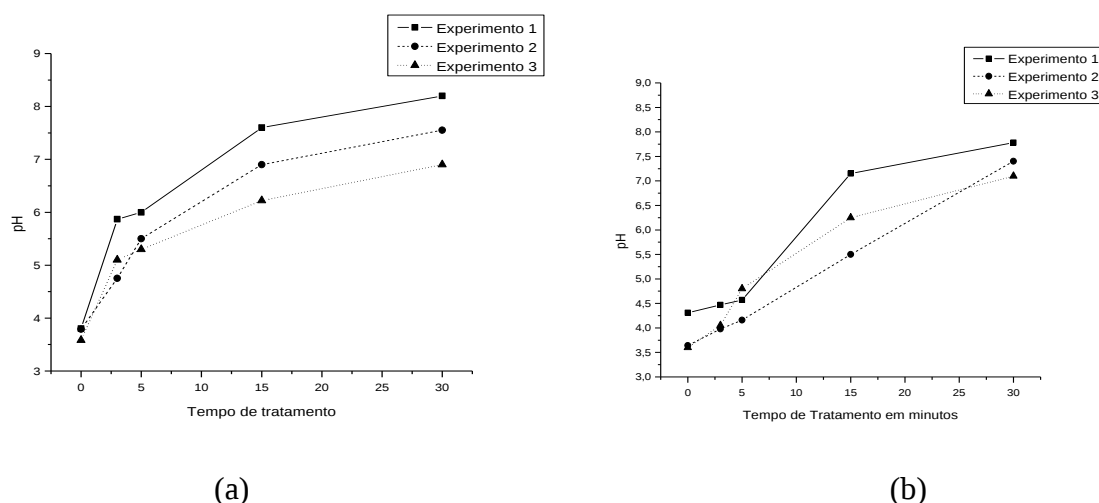


Figura 19: O valor do pH nos experimentos 1, 2 e 3 no dia (a) e 15 dias depois (b).

A condutividade assim como o pH apresentou valores menores após 15 dias do tratamento, pois não houve grande variação nos valores entre os diferentes tempos de tratamento como pode ser visto na Figura 19.

Quanto a condutividade no experimento 2 no dia em que o efluente foi tratado não houve variação ao longo do tratamento e os valores foram bem próximos ao do experimento 1, visto que o efluente simulado continha a mesma quantidade de sais, cloreto de sódio e carbonato de sódio. Após 15 dias os valores diminuíram, mas se comparados com o experimento 1 após 15 dias de tratamento apresentaram valores maiores. No experimento 3, que foi realizado com um tipo diferente de efluente simulado comparado aos dois primeiros, a condutividade apresentada foi menor, devido a menor concentração de cloreto de sódio (de 10 g/L para 7,5 g/L). Assim como nos experimentos anteriores observou-se que os valores não sofreram alteração entre os diferentes tempos de tratamento e, também, apresentaram diminuição nestes valores após 15 dias (Figura 20).

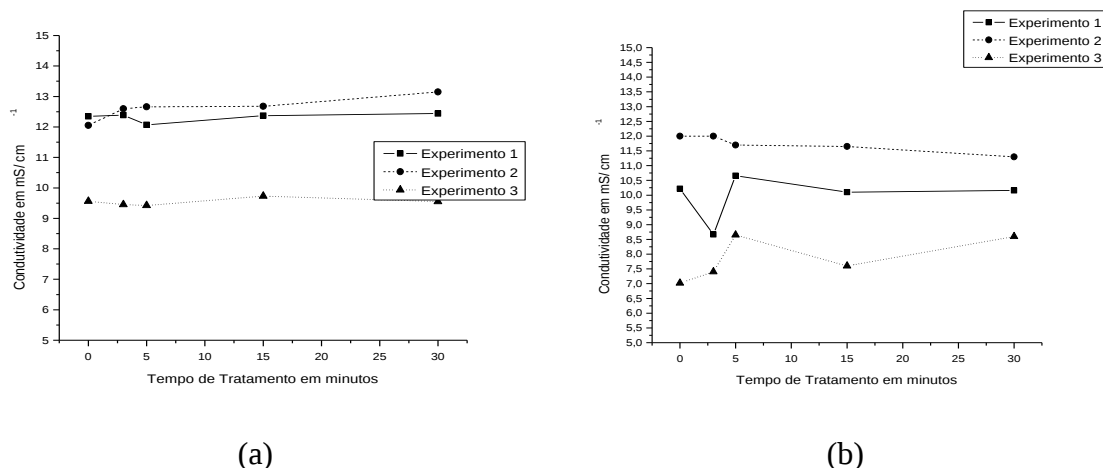


Figura 20: Condutividade elétrica dos experimentos 1, 2 e 3, no dia (a) e 15 dias depois (b).

5.2.2 Experimentos 4, 5 e 6 (Acid Blue 40)

Os valores de pH dos três experimentos apresentaram aumento após o procedimento de eletrólise, sendo que após 30 min de eletrólise o pH se encontrava próximo a 7,5 nos três experimentos. Após 15 min de tratamento o pH das amostras se tornou bem próximo no dia do tratamento (Figura 21). Após 15 dias o pH das amostras, em geral, apresentou aumento, enquanto, apenas algumas amostras apresentaram diminuição no valor.

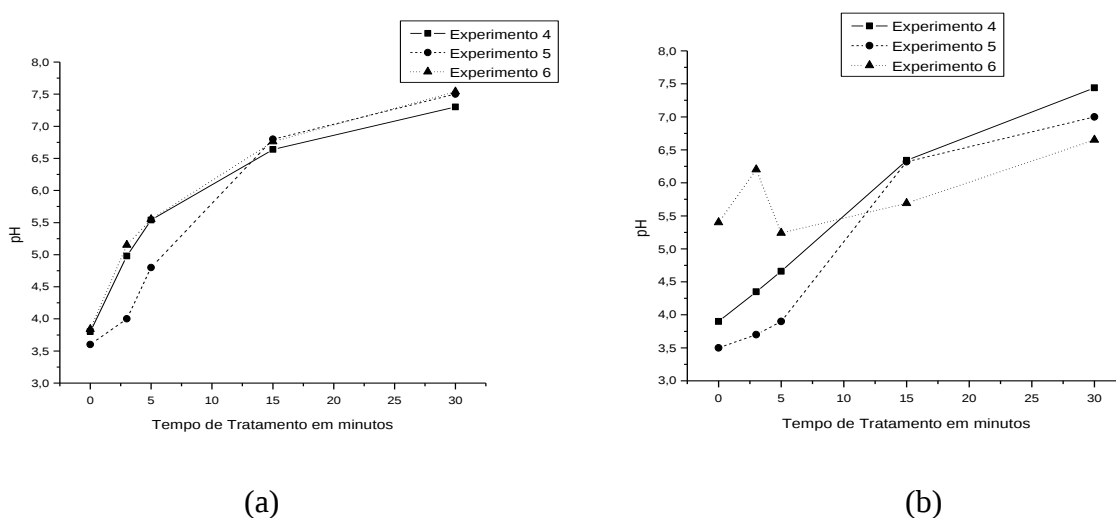


Figura 21: O valor do pH dos experimentos 4, 5 e 6 no dia (a) e 15 dias depois (b).

Os valores de condutividade no experimento 4 (10 g/L de NaCl e 5 A) foram de cerca de 13,00 mS/cm no dia do tratamento, após 15 dias as amostras tenderam a um valor pouco

menor, a não ser pela amostra sem tratamento, neste caso os valores foram bem próximos ao experimento 5 (10 g/L de NaCl e 3 A). O experimento 6 (7,5 g/L de NaCl e 5 A) como era de se esperar apresentou os menores valores de condutividade tanto no dia do tratamento quanto 15 dias depois devido a sua menor concentração de NaCl (Figura 22).

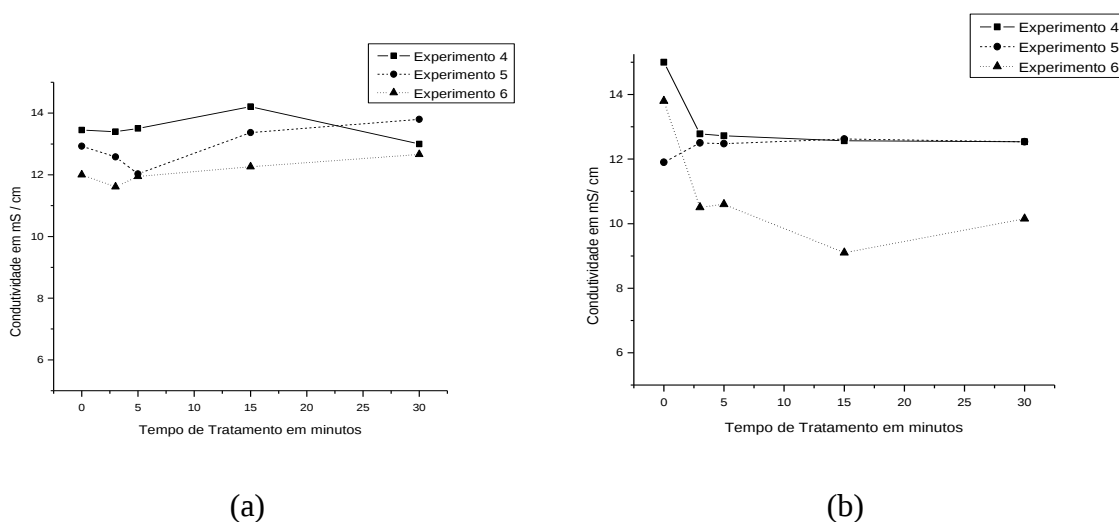


Figura 22: Condutividade elétrica dos experimentos 4, 5 e 6 no dia (a) e 15 dias depois (b).

5.2.3 Experimentos 7, 8 e 9 (Acid Red 151 e Acid Blue 40)

Nos experimentos contendo os dois corantes juntos, também houve aumento no valor do pH durante o tratamento eletrolítico (Figura 23). Entretanto as amostras ao final do experimento (15 e 30 min) não tiveram os valores muito alterados após 15 dias de repouso.

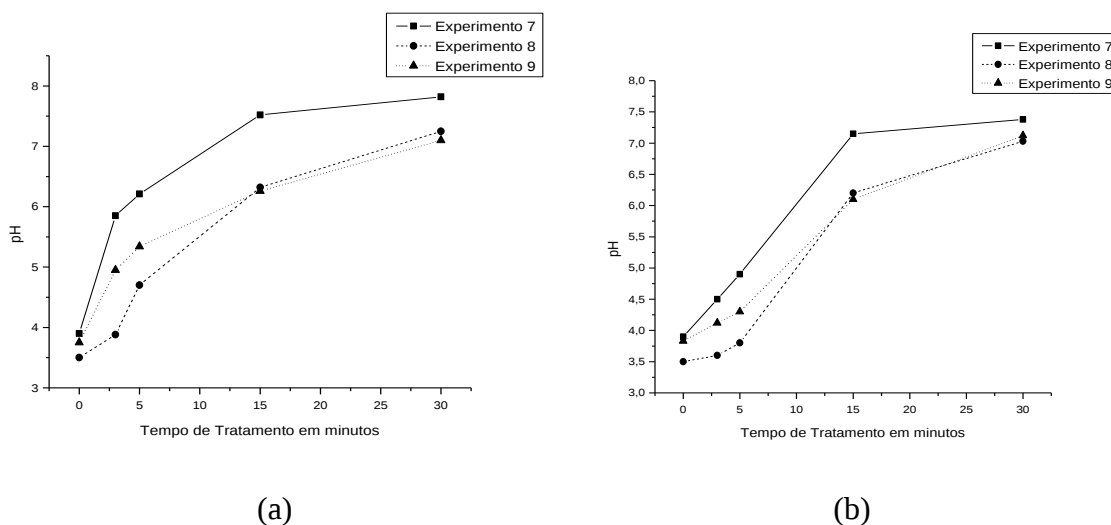


Figura 23: O valor do pH dos experimentos 7, 8 e 9 no dia (a) e 15 dias depois (b).

Quanto a condutividade foi possível notar que no caso do experimento 7 (10 g/L de NaCl e 5 A) a condutividade caiu bastante após 15 dias de repouso das amostras. Sendo que nesse período os valores entre as diferentes amostras dentro de cada tratamento não apresentaram grandes diferenças entre si (Figura 24). Os valores foram mais próximos dos experimentos utilizando o Acid Blue 40 (4, 5 e 6) do que dos experimentos utilizando o Acid Red 151 (1, 2 e 3).

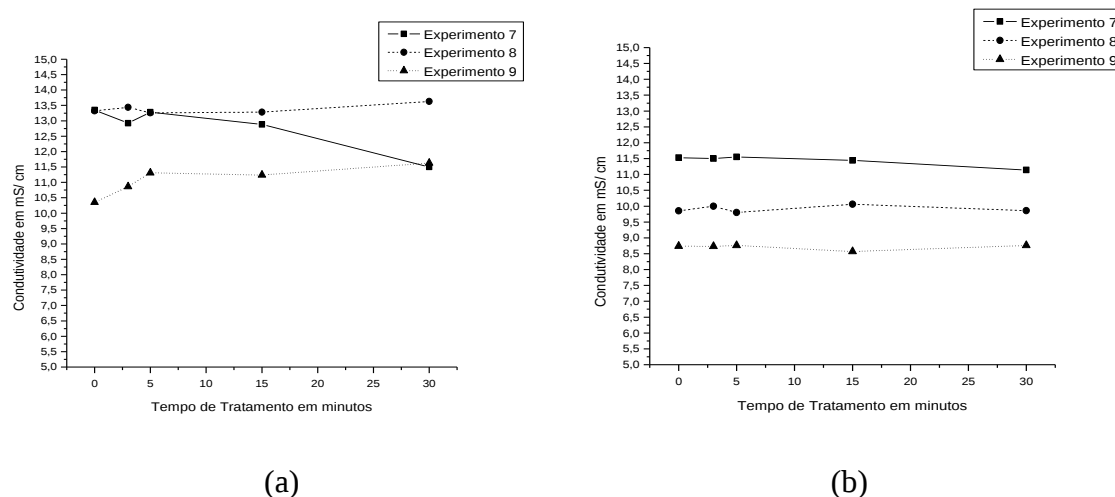
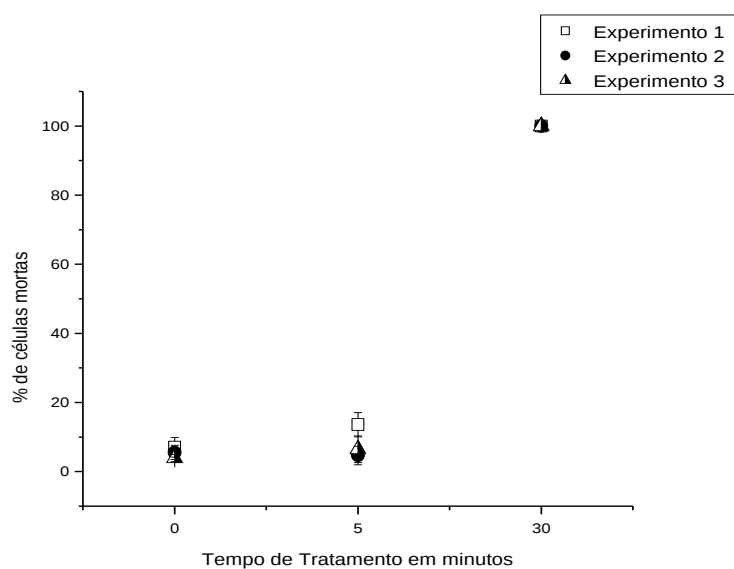


Figura 24: Condutividade elétrica dos experimentos 7, 8 e 9 no dia (a) e 15 dias depois (b).

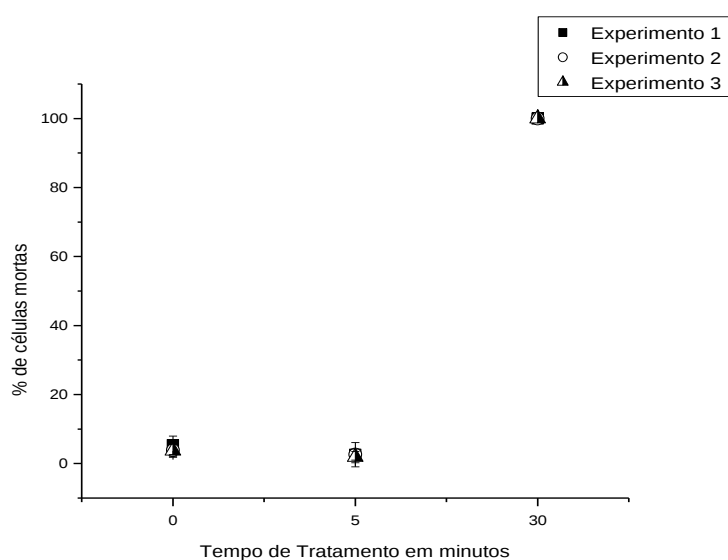
5.3 Teste de toxicidade com *S. cerevisiae*

5.3.1 Experimentos 1, 2 e 3 (Acid Red 151)

Os testes de toxicidade indicaram nos três casos que o tratamento eletrolítico tornou o efluente tóxico no tempo de 30 min. Isso se deve, provavelmente, a transformação do Cl^- em Cl_2 . Sendo que o efluente sem nenhum tratamento apresentou toxicidade muito menor em todos os experimentos. Após 15 dias de repouso, todos os experimentos apresentaram uma menor toxicidade em relação ao dia em que foram realizados (Figura 25).



(a)



(b)

Figura 25: Toxicidade dos experimentos 1, 2 e 3 no dia em que foi realizado (a) e 15 dias depois (b).

Na Figura 25 é possível perceber que todos os tratamentos tiveram resultados próximos em relação à toxicidade utilizando *S. cerevisiae*. Ou seja, uma mortalidade baixa e muito próxima entre os três experimentos (1, 2 e 3) nas amostras de 0 min (cerca de 5,0%), que era o efluente sem tratamento, e era, praticamente, o mesmo em todos os experimentos e uma alta mortalidade, no caso 100% das células em 30 min, também nos três experimentos. Os valores das amostras de 5 minutos apresentaram uma variação um pouco maior entre um experimento e outro no dia em que o tratamento foi realizado (Figura 25a), porém após 15 dias de repouso os valores se tornaram muito próximos (Figura 25b).

Na análise de variância – ANOVA dois fatores (VIEIRA, 1980) o resultado foi que os tratamentos não foram significativamente diferentes em si, mas houve diferença entre os diferentes tempos, sendo o tempo de 30 min mais tóxico (significância de 0,05). Isso se deve ao fato que essa análise considerou a média geral dos três tempos analisados, 0, 5 e 30 min, entre os três experimentos realizados (1, 2 e 3) com o corante Acid Red 151. Como os resultados foram muito próximos em 0 min e 30 min (Figura 25 a e b), variando de um experimento para outro apenas nas amostras de 5 min, isso levou a uma média muito próxima entre os experimentos. Sendo assim, a ANOVA dois fatores foi ineficaz para avaliar a diferença no resultado geral dos experimentos. Porém quando realizada a ANOVA simples (um fator) analisando somente o tempo de 5 min de tratamento, o qual apresentou resultados diferentes em cada um dos três experimentos, pode-se observar diferença significativa entre eles (Figura 26).

Uma vez havendo diferença significativa entre os tratamentos no tempo de 5 min foi realizado o teste de Tukey (VIEIRA, 1980) que indica qual das médias analisadas diferiu das demais. Verificou-se que experimento 1 no dia em que foi realizado se mostrou significativamente mais tóxico de quase todos os outros no tempo de 5 min, salvo o experimento 3 no dia em que foi realizado. A Figura 26 mostra apenas os resultados do tempo 5 e seus respectivos desvios-padrão para avaliar os tratamentos.

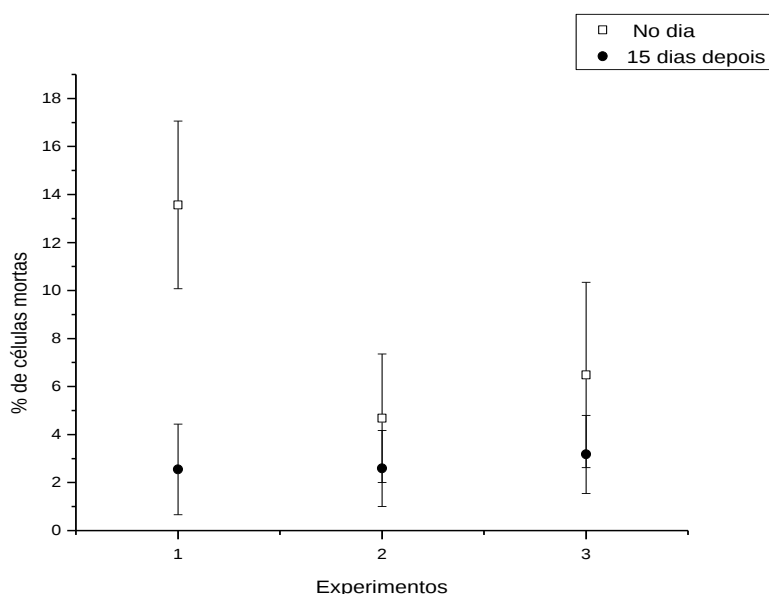
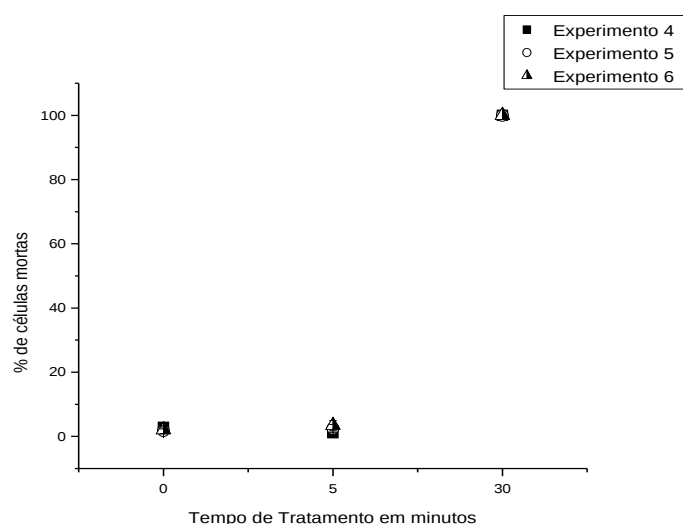


Figura 26: Toxicidade à *S. cerevisiae* dos diferentes experimentos no tempo 5 min no dia e 15 dias depois.

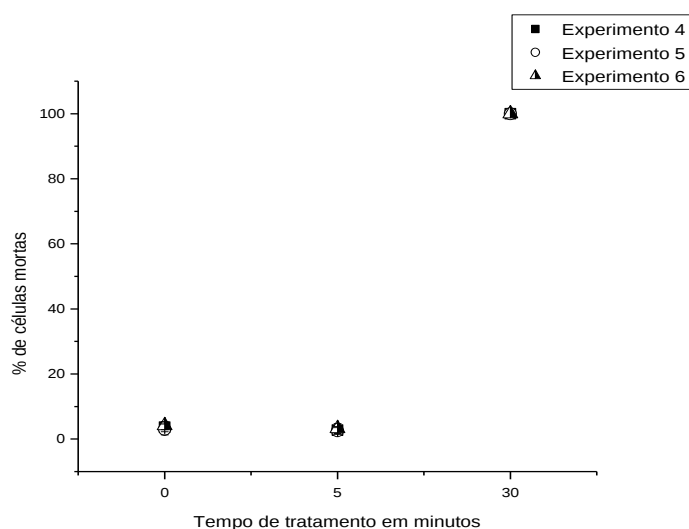
É possível ver que no experimento 1 a toxicidade diminuiu consideravelmente após 15 dias de repouso, e que nessa condição, após 15 dias, os três experimentos tiveram mortalidades muito próximas.

5.3.2 Experimentos 4, 5 e 6 (Acid Blue 40)

Os experimentos com o corante Acid Blue 40, em geral, apresentaram uma toxicidade menor que nos experimentos com o corante Acid Red 151, não ultrapassando 10% nas amostras de 0 min e 5 min (Figura 27). Após 30 min de eletrólise a mortalidade continuou sendo de 100% das células de *S. cerevisiae*, mesmo após 15 dias de repouso das amostras.



(a)



(b)

Figura 27: Toxicidade dos experimentos 4, 5 e 6 no dia em que foi realizado (a) e 15 dias depois (b).

A ANOVA dois fatores não indicou diferença significativa entre os diferentes experimentos e indicou novamente que o tempo de 30 min foi significativamente mais tóxico que os outros (0,05 de significância). Assim como aconteceu com os experimentos 1, 2 e 3 isso deve-se aos valores muito próximos entre si nas amostras de 0 min e 30 min,. Quando realizada análise de variância, ANOVA um fator, apenas comparando as amostras de 5 min dos tratamentos no dia do tratamento e 15 dias depois, a análise de variância indicou que houve diferença entre as amostras. O teste de Tukey indicou que o experimento 6 (tratamento 6), no dia da sua realização mostrou-se significativamente diferente do experimento 4 (tratamento 4), também no dia de sua realização (Figura 28). Após 15 dias essa diferença desapareceu.

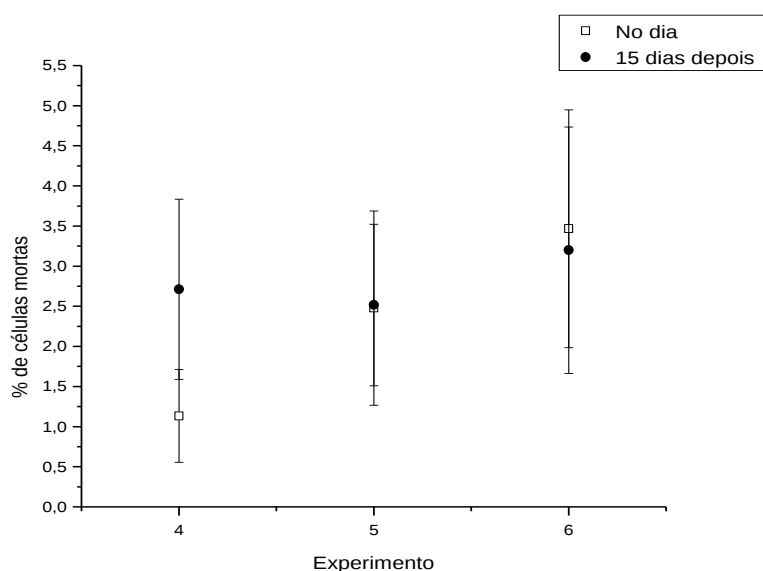
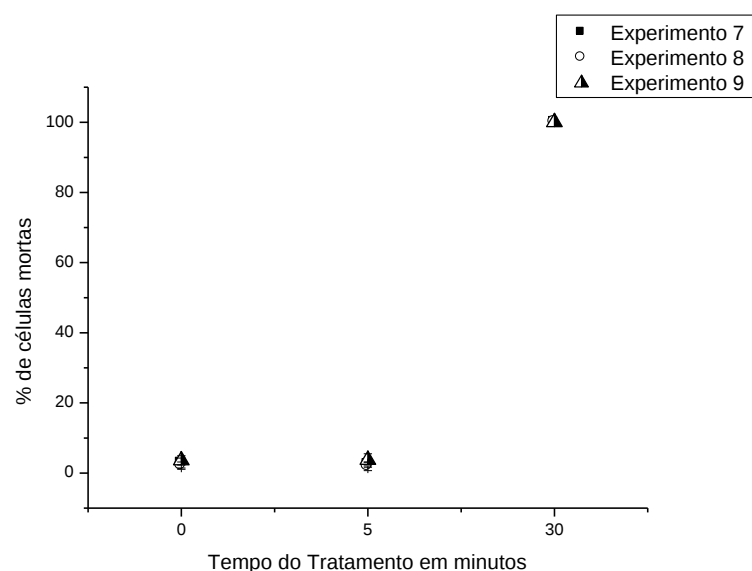


Figura 28: Toxicidade à *S. cerevisiae* dos diferentes experimentos no tempo 5 min no dia e 15 dias depois.

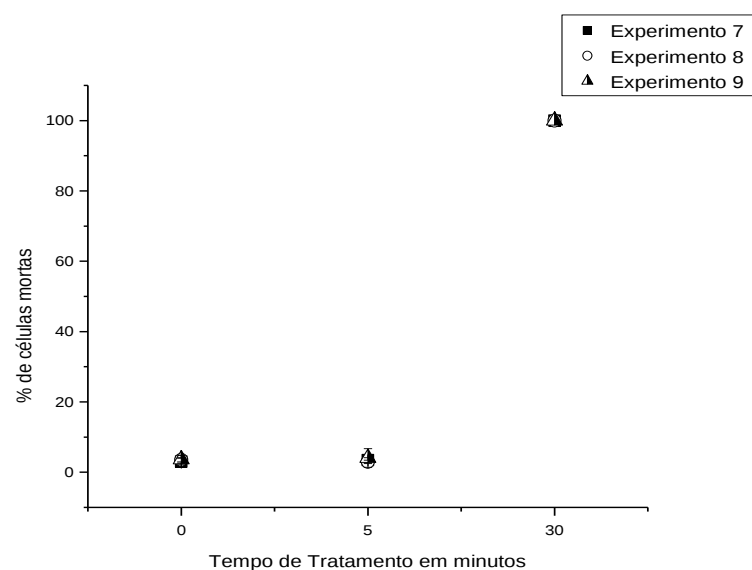
5.3.3 Experimentos 7, 8 e 9 (Acid Red 151 e Acid Blue 40)

A Toxicidade nos experimentos 7, 8 e 9 (Figura 29) foi bem próxima dos valores obtidos nos experimentos 4, 5 e 6 (Corante Acid Blue 50), ou seja, ficando abaixo dos experimentos 1, 2 e 3 (Corante Acid red 151). Após 15 dias os valores foram um pouco maiores, mas segundo os resultados da ANOVA dois fatores não foram significativamente diferentes, houve apenas diferença significativa entre os tempos, sendo o de 30 min o mais tóxico. Aos 30 min de eletrólise a toxicidade continuou sendo de 100%, portanto como esse resultado foi encontrado em todos os experimentos, assume-se que seja em consequência do

processo eletrolítico, que liberando Cl_2 e transformando totalmente a molécula do corante o efluente apresenta essa alta toxicidade.



(a)



(b)

Figura 29: Toxicidade dos experimentos 7, 8 e 9 no dia em que foi realizado (a) e 15 dias depois (b).

Novamente foi realizada a análise de variância ANOVA um fator no tempo de 5 min entre os três experimentos (Figura 30), ao contrário dos efluentes anteriores, dessa vez não houve diferença significativa entre os três tratamentos e entre o dia de realização da eletrólise

e 15 dias depois. Neste caso, os três experimentos foram semelhantes em relação à toxicidade no tempo de 5 min.

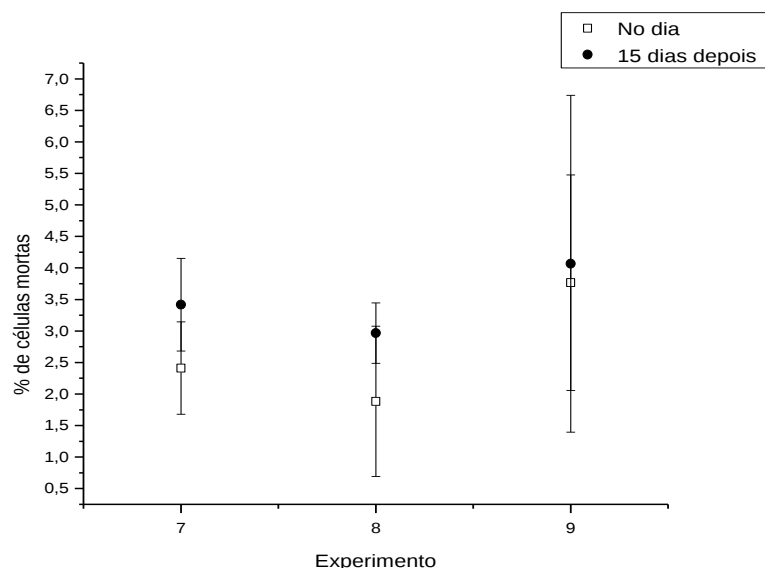


Figura 30: Toxicidade à *S. cerevisiae* dos diferentes experimentos no tempo 5 min no dia e 15 dias depois.

5.4 Escolha dos experimentos com melhor desempenho

Após a realização das primeiras etapas de eletrólise, de análise da remoção da cor, de pH, de condutividade elétrica e de toxicidade à *S. cerevisiae*, e levando em conta os resultados obtidos, um experimento de cada tipo de efluente foi escolhido para os testes seguintes.

No caso dos experimentos contendo o corante Acid Red 151, o experimento 2 (10 g/L de NaCl e 3 A) foi considerado o melhor, devido a sua boa remoção da cor em todos os comprimentos de onda, e não apenas o correspondente ao corante, que foi tão bom quanto o experimento 1, porém com menor gasto de energia. Sua toxicidade aos 5 min também foi significativamente menor do que o experimento 1 (10 g/L de NaCl e 5 A). Nos experimentos contendo o corante Acid Blue 50, o experimento 4 (10 g/L de NaCl e 5 A) foi considerado o melhor. Além de apresentar os menores valores de toxicidade após 15 dias, este experimento foi o melhor em relação à remoção da cor, tanto no comprimento de onda correspondente ao corante (615,0 nm), quanto no intervalo entre 300 nm e 500 nm. Por esse mesmo motivo o experimento 7 (10 g/L de NaCl e 5 A) foi considerado o melhor na degradação do efluente contendo os dois corantes juntos.

5.5 Análise do Cl₂ nas amostras

Os resultados indicaram um resultado semelhante entre os três experimentos avaliados, os experimentos 2, 4 e 7. Isso mostrou que as variações de corrente ou de concentração de NaCl realizadas durante a eletrólise nesses experimentos não foram suficientes para alterar a alta concentração de cloro gerada durante a eletrólise (equação 4).

As amostras de 30 min dos três experimentos apresentaram uma concentração de 150 ppm de Cl₂ no dia do tratamento e 50 ppm depois de 15 dias de acordo com a análise por meio da o-toluidina.

Considerando que o cloro já possui efeito tóxico para as células a partir de 0,2 ppm, pois de acordo com o Ministério da Saúde, uma concentração mínima de 0,2 mg L⁻¹ de cloro residual na água potável segundo a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde (RIBEIRO, 2012) é suficiente para a desinfecção da água. Assim, a concentração expressiva gerada no tratamento eletrolítico justifica a alta mortalidade de células de *S. cerevisiae* encontrada durante os testes toxicológicos mesmo após 15 dias de repouso das amostras.

5.6 Teste ecotoxicológico com colunas de Winogradsky

5.6.1 Corante Acid Red 151

As colunas foram montadas com efluente tratado do experimento 2 (10 g/L de NaCl e 3 A), após 15 dias de descanso. Foi observado o crescimento de algas, no caso perifíton, a partir do sexto dia, na coluna contendo o efluente tratado por 5 min. A partir do nono dia todas as colunas já apresentavam crescimento de algas. Depois de algumas semanas foi possível perceber que o biofilme perifítico era mais denso nas colunas que possuíam o efluente simulado do que na coluna controle. Após cerca de 7 semanas as amostras foram retiradas para as análises (Figura 31).

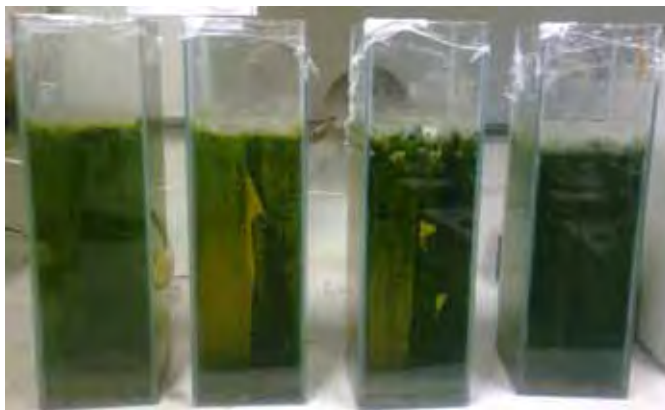


Figura 31: Colunas de Winogradsky com o efluente do experimento 2 ao final de 7 semanas.

5.6.1.1 População Fitoplânctonica, Perifítica e Biomassa seca

Foram encontrados no total 33 gêneros de microalgas entre cianobactérias, clorofíceas, diatomáceas e outras classes de menor representatividade (Tabela 3). As populações das diferentes colunas foram bem diferentes em relação umas das outras.

Tabela 3: Gêneros encontrados nas diferentes colunas com o efluente do experimento 2

Família	Gênero	Controle	0 min	5 min	30 min
Bacillariophyceae	<i>Achantidium sp.</i>			x	
	<i>Capartogramma sp.</i>		x		
	<i>Diploneis sp.</i>	x			x
	<i>Encyonema sp.</i>	x	x	x	x
	<i>Eunotia sp.</i>	x	x		
	<i>Gyrosigma sp.</i>			x	
	<i>Hantzschia sp.</i>	x			
	<i>Hippodonta sp.</i>	x	x	x	
	<i>Navicula sp.</i>	x	x	x	
	<i>Neidium sp.</i>	x		x	
	<i>Stauroneis sp.</i>			x	x
Chlamydomonaceae	<i>Chlamydomonas sp.</i>	x	x	x	x
Chlorococcaceae	<i>Asterocapsa sp.</i>	x	x	x	x
	<i>Characium sp.</i>		x	x	x
Chrococcaceae	<i>Schroederia sp.</i>	x	x	x	x
Cocomyxaceae	<i>Keratococcus sp.</i>	x	x		x
Cryptomonaceae	<i>Cryptomonas sp.</i>			x	x
Euglenaceae	<i>Euglena sp.</i>	x			
	<i>Lepocinclis sp.</i>	x	x		
Fragilariophyciae	<i>Ctenophora sp.</i>	x			
Hydrodictyaceae	<i>Hydrodictyon sp.</i>		x		
Merismopediaceae	<i>Aphanocapsa sp.</i>		x	x	x
	<i>Micrococcus sp.</i>	x	x	x	
	<i>Synechocystis sp.</i>	x	x		
Micractiniaceae	<i>Golenkinia sp.</i>		x		
Nostocaceae	<i>Cylindrospermopsis sp.</i>	x		x	x
Oocistaceae	<i>Monoraphidium sp.</i>	x			x
Pseudoanabenaceae	<i>Pseudoanabena sp.</i>	x	x		
Scenedesmeceae	<i>Scenedesmus sp.</i>			x	
	<i>Tetrastum sp.</i>	x			
Synetococcaceae	<i>Aphanotece sp.</i>				x
Tetraselmidaceae	<i>Dioriticamonas sp.</i>				x
Treubareaceae	<i>Treubaria sp.</i>				x

A riqueza de gêneros apresentou uma queda se comparado a coluna controle, com as colunas contaminadas pelo efluente (Figura 32).

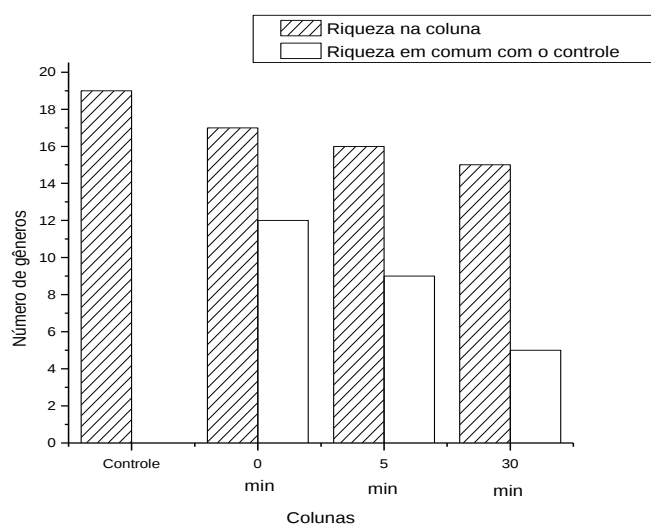


Figura 32: Riqueza de gêneros encontrados nas colunas de Winogradsky.

Isso mostra que mesmo tratado a presença do efluente influenciou negativamente o número de gêneros encontrados nas colunas, assim como a riqueza em comum com o controle. A coluna com o efluente tratado por 30 min foi a que apresentou a menor riqueza de gêneros, além da menor riqueza em comum com o controle, como era esperado após o resultado do teste toxicológico com *S. cerevisiae*. Não só a riqueza de gêneros, como também a composição das comunidades foi diferente. A Figura 33 mostra a representatividade de cada classe em relação ao número de gêneros encontrados em cada coluna.

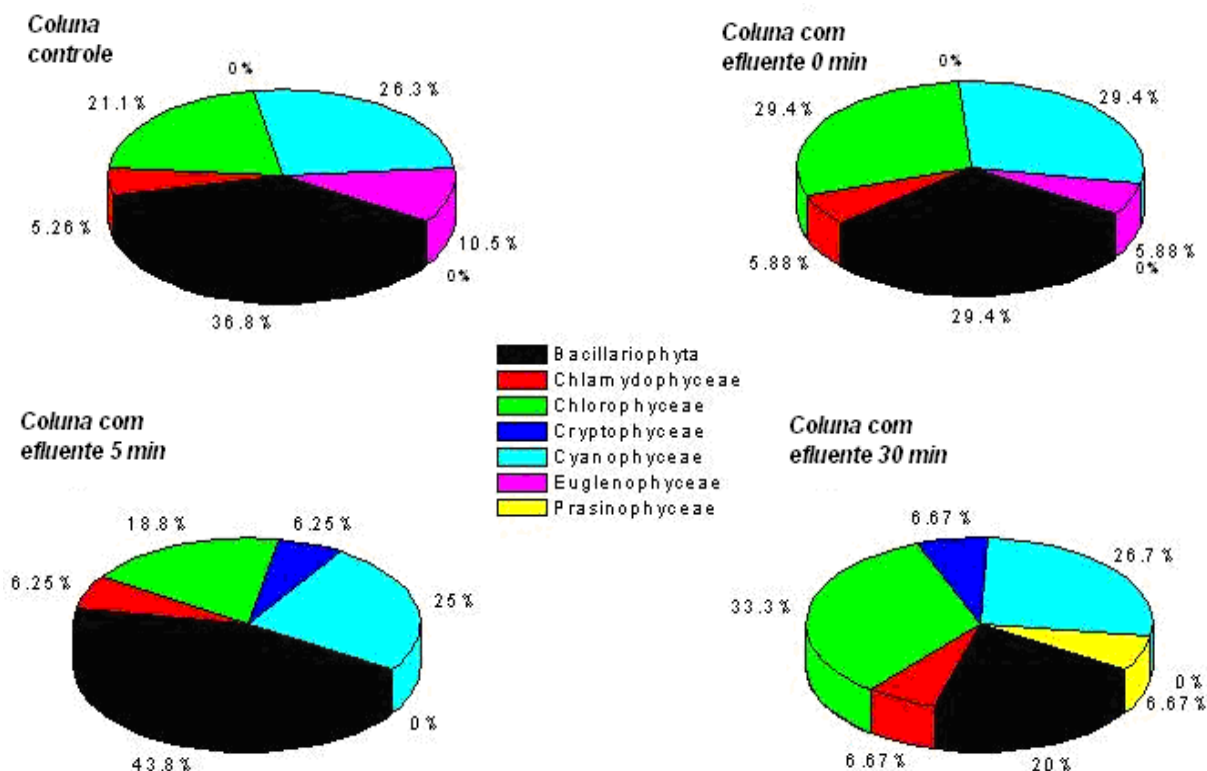


Figura 33: Representatividade das classes de microalgas nas colunas de Winogradsky em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.

Foi possível observar que algumas classes de microalgas apareceram apenas nas colunas que continham o efluente tratado, no caso as Prasinofíceas e Cryptofíceas, que correspondiam a dois gêneros (*Dioritcamonas sp.* e *Cryptomonas sp.*). Ambos os gêneros são compostos por células flageladas livre-natantes. Nota-se que a classe *Euglenophyceae*, também composta por células flageladas livre-natantes não foi encontrada nestas duas colunas, porém foi encontrada nas colunas Controle e 0 min (com o efluente não tratado) o que indica que a molécula degradada do corante e a liberação de Cl_2 causou uma vantagem competitiva (ODUM, 1988) para *Dioritcamonas sp.* e *Cryptomonas sp.*, levando esses gêneros a ocupar o nicho vago pela sensibilidade das Euglenofíceas ao efluente tratado.

Outra mudança importante foi que as Diatomáceas (*Bacillariophyta*) foi o grupo com o maior número de gêneros encontrado igual a doze, sendo que na coluna controle foram encontrados oito gêneros, enquanto na coluna com o efluente tratado por 30 min esse número caiu para apenas três gêneros. Em ambientes saudáveis as diatomáceas costumam ser responsáveis pela maior parte da produção primária aquática (PARRA e BICUDO, 1992), sendo muito importantes nas cadeias alimentares.

Em relação à biomassa perifítica (Figura 34), as colunas com o efluente tratado (5 e 30 min) apresentaram uma biomassa muito maior em relação as outras, devido a concentração

de sais provinda do efluente. A coluna com o efluente sem tratamento teve a sua maior produção no topo, mais iluminado, porém quanto maior a profundidade mais a produtividade foi afetada devido à coloração do efluente. Em geral todas as colunas obtiveram uma produção maior do que o controle, indicando que a presença do efluente, apesar de levar a uma perda de riqueza de gêneros, estimulou o crescimento dos organismos resistentes à contaminação, devido à própria composição do corante, que mineralizado enriquece o ambiente.

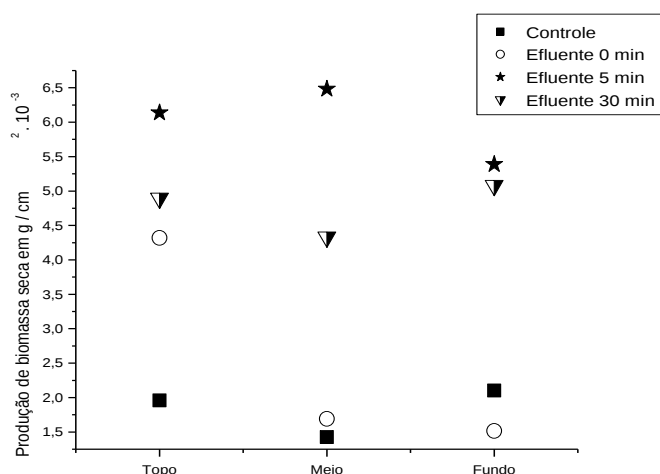


Figura 34: Produção de biomassa perifítica seca nas colunas em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.

5.6.1.2 Análise da população microbiana

Quanto ao número de unidades formadoras de colônias (UFC) nas colunas (Figura 35), o comportamento das bactérias foi inverso ao das algas. O número foi expressivamente maior nas colunas contendo os efluentes simulados tratados ou não, em relação à coluna controle. Pode-se dizer que a presença dos efluentes estimulou a atividade microbiana nas colunas.

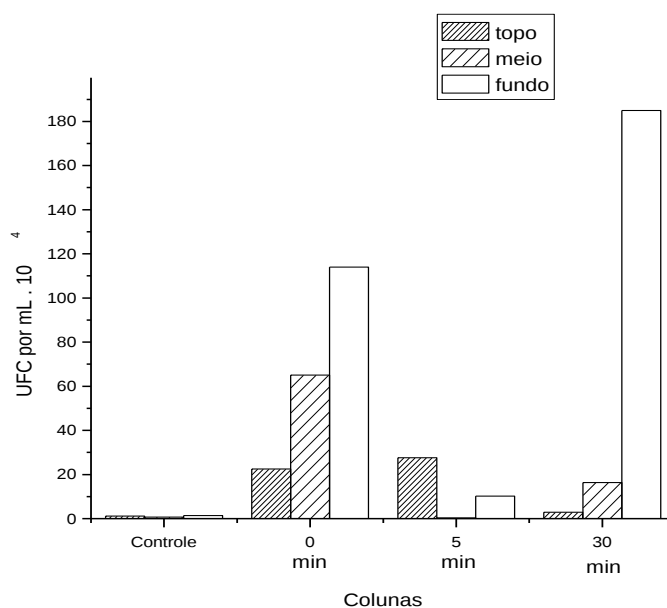


Figura 35: Contagem de UFC nas colunas.

5.6.2 Corante Acid Blue 40

As colunas foram montadas com efluente tratado do experimento 4 (10 g/L de NaCl e 5 A), após 15 dias de descanso. Foi observado o crescimento do perifíton e já na primeira semana, principalmente, no controle. Na segunda semana todas as colunas já apresentavam desenvolvimento do biofilme perifítico. Novamente, o biofilme era mais denso nas colunas que possuíam o efluente simulado do que na coluna controle. Após a estabilização as amostras foram retiradas para as análises (Figura 36).



Figura 36: Colunas de Winogradsky com o efluente do experimento 4 ao final de 7 semanas.

5.6.2.1 População Fitoplânctonica, Perifítica e Biomassa seca

Foram encontrados no total 23 gêneros de microalgas na população perifítica e fitoplantônica das colunas (Tabela 4). As populações das diferentes colunas apresentaram diferenças entre si.

Tabela 4: Gêneros encontrados nas diferentes colunas com o efluente do experimento 4

Família	Gênero	Controle	0 min	5 min	30 min
Bacillariophyceae	<i>Encyonema sp.</i>	X	X	X	X
	<i>Neidium sp.</i>		X		
	<i>Stauroneis sp.</i>	X	X	X	
	<i>Navicula sp.</i>			X	
Chlorococcaceae	<i>Schoederia sp.</i>	X			
	<i>Chlorococcum sp.</i>				X
Chroococcaceae	<i>Asterocapsa sp.</i>	X		X	X
Coccomyxaceae	<i>Keratococcus sp.</i>	X		X	
Desmidiaceae	<i>Closterium sp.</i>			X	X
Euglenaceae	<i>Euglena sp.</i>	X	X	X	
	<i>Lepocinclis sp.</i>	X		X	
Merismopediaceae	<i>Micrococcus sp.</i>	X	X	X	X
	<i>Synechocystis sp.</i>	X	X	X	
Microcystaceae	<i>Microcystis sp.</i>	X	X	X	X
Nostocaceae	<i>Cyindrospermopsis sp.</i>	X	X	X	X
Oocystaceae	<i>Diplochlois sp.</i>	X			X
	<i>Monoraphidium sp.</i>	X			
Oscillatoriaceae	<i>Oscillatoria sp.</i>			X	X
Peranemaceae	<i>Heteronema sp.</i>	X	X	X	
Pseudoanabenaceae	<i>Geitlerinema sp.</i>	X	X	X	X
	<i>Pseudoanabena sp.</i>			X	
Scenedesmaceae	<i>Desmodesmus sp.</i>	X			
Synechococcaceae	<i>Rhabdogloea sp.</i>	X			

Assim, o número de gêneros encontrados diminuiu muito na presença do efluente nas colunas com efluente de 0 min e 30 min. Para a coluna com efluente 5 min o número de gêneros total não apresentou queda. Porém quando levado em consideração apenas o número de gêneros em comum com o controle, todas as colunas apresentaram números menores como pode ser visto na Figura 37.

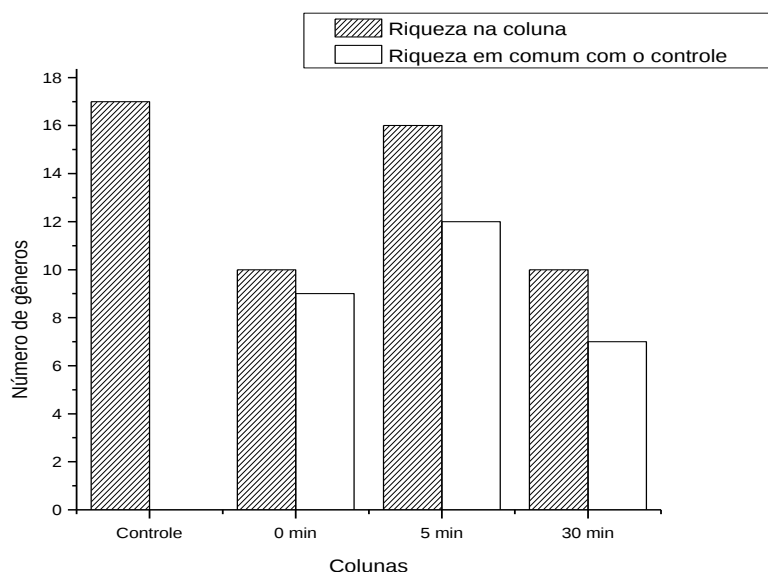


Figura 37: Riqueza de gêneros encontrados nas colunas de Winogradsky.

Foi observado que a maior riqueza foi encontrada nas colunas controle (17 gêneros) e com o efluente tratado por 5 min (16 gêneros sendo 12 em comum com o controle). Enquanto, nas outras colunas com o efluente sem tratamento e com efluente tratado por 30 min a riqueza foi consideravelmente menor (10 gêneros em cada). O número de gêneros em comum com o controle foi de 9 na coluna com efluente sem tratamento e 7 com o efluente tratado por 30 min. A menor riqueza nesses casos pode ser explicada pela forte coloração causada pelo efluente sem tratamento, ou pelo excesso de Cl_2 (150 ppm) gerado pela eletrólise no efluente tratado por 30 min.

Novamente a coluna com efluente tratado por 30 min foi a que apresentou menor similaridade com a coluna controle. Nesse caso, o efluente tratado por 5 min contendo o corante Acid Blue 40 apresentou menores impactos em relação ao controle se comparado com o corante Acid Red 151, também tratado por 5 min. No caso da coluna com o efluente com o corante Acid Blue 40 sem nenhum tratamento apresentava forte coloração (Figura 15) mesmo diluído na água da coluna, o que pode afetar a fotossíntese.

Quanto à representatividade de cada classe de acordo com os gêneros encontrados é possível observar na Figura 38 o quanto as comunidades diferiram na presença do efluente.

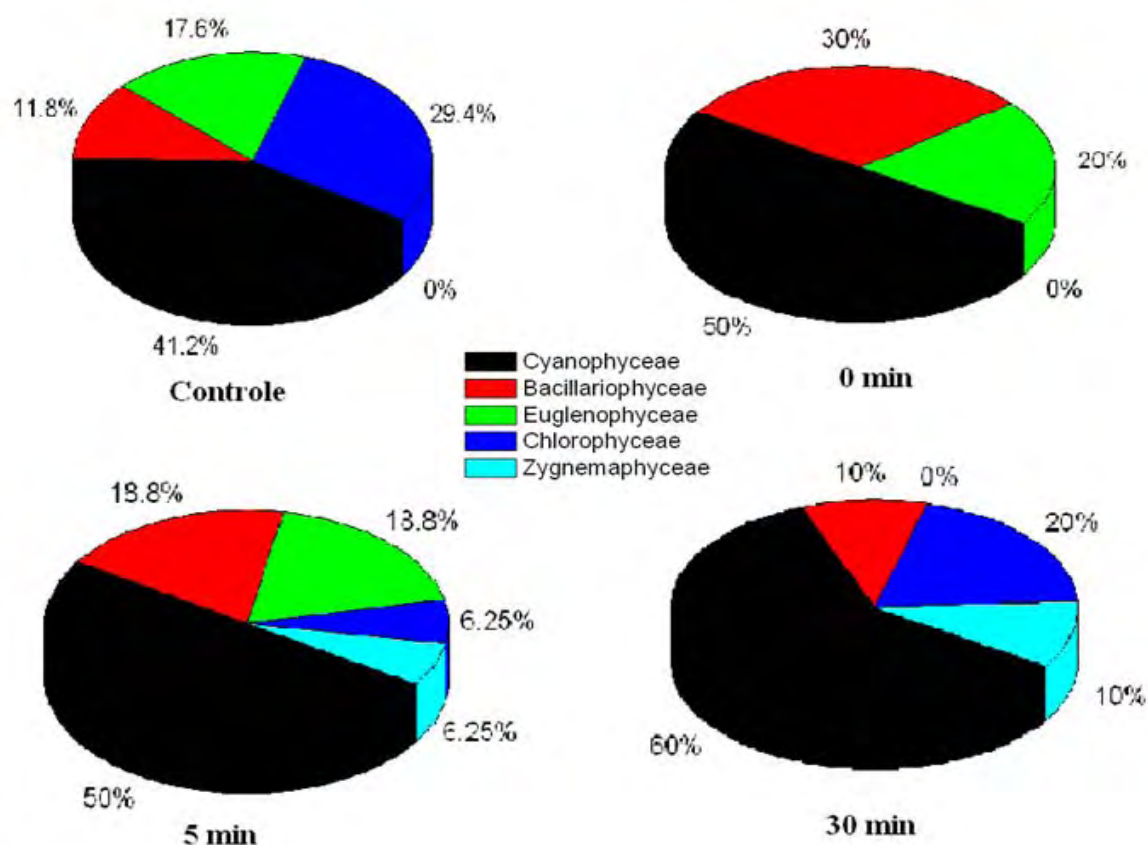


Figura 38: Representatividade das classes de microalgas nas colunas de Winogradsky em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.

A classe mais afetada foi *Chlorophyceae* que não foi encontrada na coluna com efluente sem tratamento (que possuía a penetração da luz mais prejudicada). Enquanto foram encontrados 5 gêneros pertencentes à esta família no controle. A coluna com o efluente de 5 min, apesar de ter um número de gêneros quase tão grande quanto o controle, na Figura 38, foi possível observar que a composição da comunidade foi diferente, novamente com a classe *Chlorophyceae* sendo afetada, sendo apenas 1 gênero desta classe identificado na coluna com o efluente de 5 min. O único gênero da classe *Zygnemaphyceae* encontrado, o *Closterium sp.*, é considerado um indicador de distúrbio ambiental (FRANCESCHINI et al, 2010). Considerando que este só foi encontrado nas colunas com o efluente tratado, indicando a sensibilidade do microecossistema ao lançamento de efluente. Paralelamente a isso, observa-se uma maior representatividade da classe *Cyanophyceae* com a presença do efluente, sendo essa classe claramente dominante na coluna com efluente de 30 min.

Quando a produção de biomassa (Figura 39) foi possível perceber que a produção diminuiu em relação ao aumento da coluna d'água devido a menor incidência de luz e diminuição do gradiente de oxigênio. Fora o topo, a coluna com o efluente tratado por 30 min

foi a que apresentou menor produtividade de microalgas. Neste caso a presença do efluente não tratado e tratado, não influenciou tanto na produção primária quanto na presença do efluente com o corante Acid Red 151.

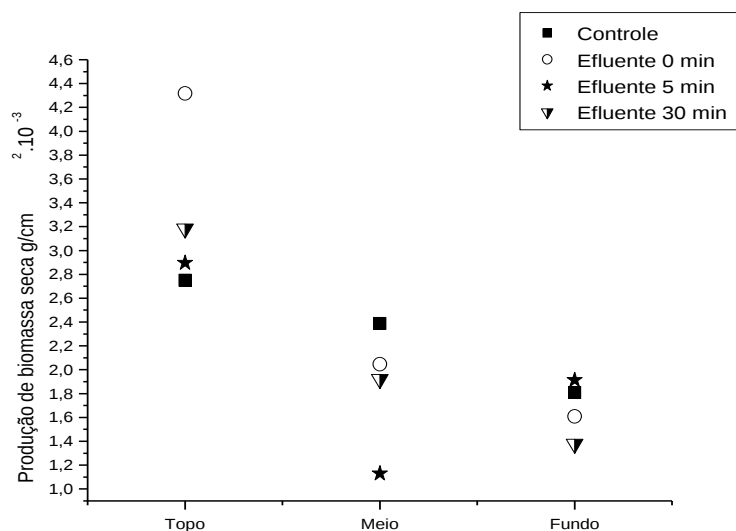


Figura 39: Produção de biomassa perifítica seca nas colunas em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.

5.6.2.2 Análise da população microbiana

O número de unidades formadoras de colônias (UFC) como mostrado na Figura 40 foi maior na coluna contendo o efluente tratado por 5 min chegando a 37×10^{-4} UFCs. No controle a contagem média foi de 17×10^{-4} UFCs, enquanto no efluente sem tratamento foi de 3×10^{-4} e no efluente tratado por 30 min foi de $7,6 \times 10^{-4}$. Isso indica que a presença da molécula do corante e de seus sub produtos resultantes da eletrólise por 30 min afetaram a população microbiana, neste caso provavelmente devido ao Cl_2 gerado após esse tempo. Pode-se dizer que a presença dos efluentes de 0 min e 30 min novamente não foram favoráveis para a população microbiana das colunas. Isso indica um maior potencial para biodegradação no efluente tratado por 5 min.

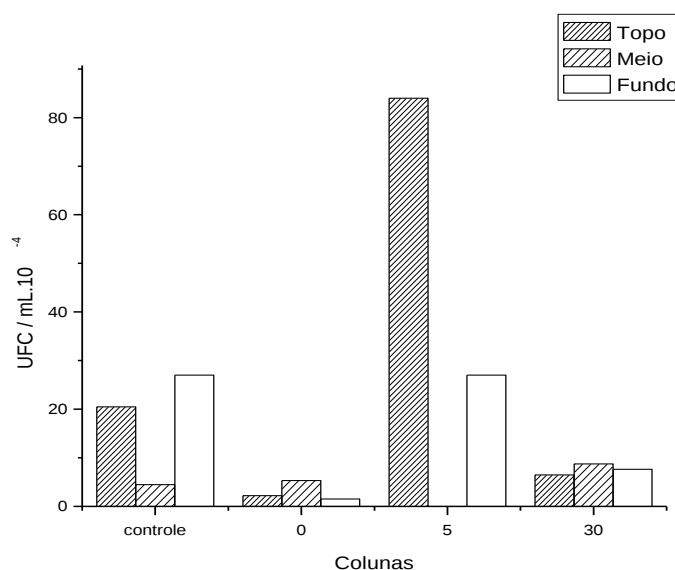


Figura 40: Contagem de UFC nas colunas.

5.6.3 Corantes Acid Red 151 e Acid Blue 40

As colunas foram montadas com efluente tratado do experimento 7 (10 g/L de NaCl e 5 A), após 15 dias de descanso. Foi observado o crescimento do perifíton no início da segunda semana em todas as colunas. O biofilme final foi mais fino se comparado com as outras colunas realizadas, mesmo nas colunas com o efluente simulado. Após a estabilização as amostras foram retiradas para as análises (Figura 41).



Figura 41: Colunas de Winogradsky com o efluente do experimento 7 ao final de 7 semanas.

5.6.3.1 População Fitoplânctonica, Perifítica e Biomassa seca

Foram encontrados no total 29 gêneros de microalgas na população perifítica e fitoplantônica das colunas (Tabela 5). Assim como nos outros experimentos é possível notar diferenças entre os gêneros encontrados em cada coluna.

Tabela 5: Gêneros encontrados nas diferentes colunas com o efluente do experimento 4

Família	Gênero	C	0 min	5 min	30 min
Bacillariophyceae	<i>Amphipleura sp.</i>			x	
	<i>Diploneis sp.</i>	x			
	<i>Encionema sp.</i>	x	X	x	
	<i>Eunotia sp.</i>	x			
	<i>Gomphonema sp.</i>		X		
	<i>Hantzschia sp.</i>	x			
	<i>Navicula sp.</i>		X		X
	<i>Neidium sp.</i>		X		
	<i>Stauroneis sp.</i>	x			
Chroococcaceae	<i>Asterocapsa sp.</i>	x	X	x	X
Coccomyxaceae	<i>Keratococcus sp.</i>	x			
Euglenaceae	<i>Astasia sp.</i>	x			
	<i>Euglena sp.</i>	x	X	x	X
	<i>Lepocinclis sp.</i>		X		
Merismopediaceae	<i>Aphanocapsa sp.</i>	x	X	x	X
	<i>Micrococcus sp.</i>	x	X	x	
	<i>Synechocystis sp.</i>	x			X
Microcystaceae	<i>Microcistis sp.</i>	x	X	x	X
Oocystaceae	<i>Drepanochloris sp.</i>	x			
	<i>Monoraphidium sp.</i>	x			
Oscillatoriaceae	<i>Oscillatoria sp.</i>			x	X
Peranemaceae	<i>Heteronema sp.</i>	x			
Phormidiaceae	<i>Phormidium sp.</i>			x	
Pseudoanabenaceae	<i>Geitlerinema sp.</i>		X		X
Scenedesmaceae	<i>Actinastrum sp.</i>	x	X		
	<i>Scenedesmus sp.</i>	x			
	<i>Tetrachlorella sp.</i>			x	
	<i>Tetrastum sp.</i>	x	X		
Tetraselmidaceae	<i>Dioriticamonas sp.</i>	x			

Na Figura 42 abaixo é possível ver que a riqueza de gêneros caiu muito após a adição do efluente, em todas as colunas, alcançando valores bem mais baixos no caso do efluente tratado por 30 min, sendo que este possui apenas cerca de $\frac{1}{4}$ dos gêneros presentes no controle, indicando uma comunidade muito diferente.

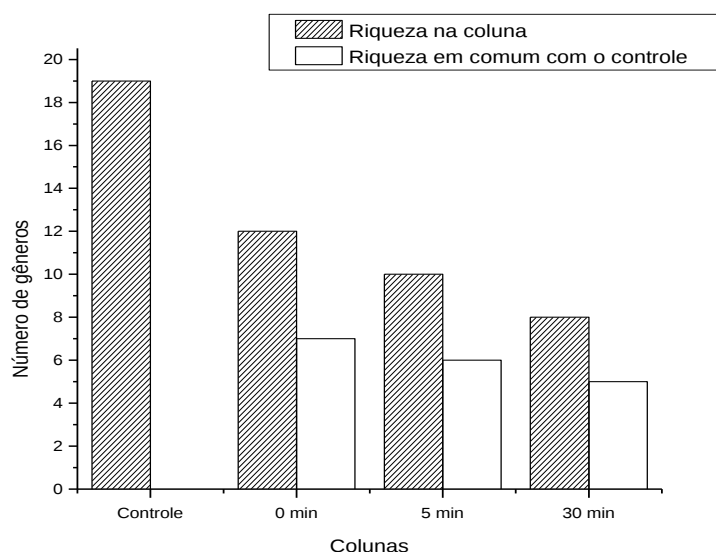


Figura 42: Riqueza de gêneros nas colunas de Winogradsky.

O efluente contendo os dois corantes foi o que mais afetou a comunidade de microalgas após a estabilização do microssistema comparado com os efluentes contendo apenas o corante Acid Red 151 ou o corante Acid Blue 40. O efluente contendo os dois corantes por ser mais complexo aumentou a ecotoxicidade devido aos diferentes compostos formados durante a eletrólise.

De acordo com a Figura 43 pode-se observar que esta diferença está principalmente nas algas do grupo *Chlorophyceae*, que perderam representatividade, enquanto as algas da classe *Cyanophyceae*, apresentaram um grande aumento, repetindo o mesmo padrão que foi encontrado nos experimentos anteriores com os corantes isolados.

Isso se torna bem claro se comparada à coluna controle, que apresentou 6 gêneros de *Chlorophyceae* com a coluna com o efluente de 30 min, onde não aparece nenhuma *Chlorophyceae*, mas aparecem 6 gêneros de *Cyanophyceae*. Sendo que num ambiente saudável foi relatado que cerca de 30% dos táxons são pertencentes à *Chlorophyceae* (FERRAGUT, 2004).

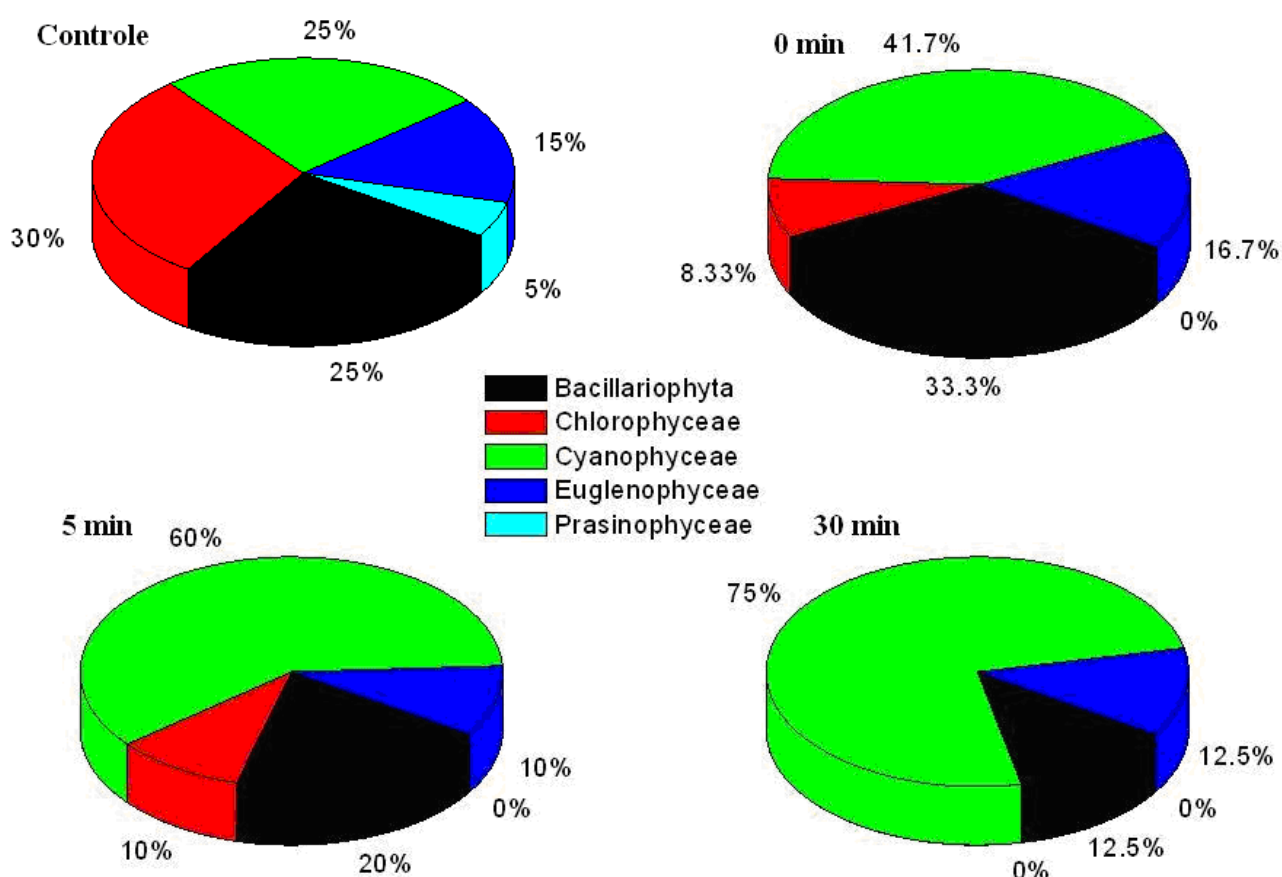


Figura 43: Representatividade das classes de microalgas nas colunas de Winogradsky em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.

Também as algas da classe *Prasinophyceae* representadas pelo gênero *Dioriticamonas* sp. apareceram apenas na coluna controle, sendo afetadas negativamente pela presença do efluente.

No caso das diatomáceas (*Bacillariophyta*) estas foram afetadas, principalmente, na presença do efluente após tratado e os gêneros apresentados foram diferentes do controle. Dos nove gêneros desta classe encontrados, apenas um deles (*Encionema* sp.) foi observado tanto no controle como nas colunas com efluente. Isso mostrou claramente um caso de sucessão ecológica (ODUM, 1988) com novos gêneros ocupando o nicho deixado pelas diatomáceas que não se adaptaram à presença do efluente (Tabela 5). Considerando que as diatomáceas são muito predadas por larvas e gastrópodos aquáticos, a diminuição da sua riqueza afetará a dinâmica de cadeias tróficas dependentes (LAMBERTI, 1996).

Quanto à produção de biomassa (Figura 44) as colunas controle e com o efluente tratado por 30 min foram as que apresentaram menores valores. No caso do controle isso pode ser explicado pela falta dos sais presentes nos efluentes, mas já na coluna com o efluente tratado por 30 min, a baixa produção de biomassa juntamente com a baixa riqueza encontrada

indica toxicidade à comunidade periférica. A maior produção foi encontrada na coluna tratada por 5 min, onde além de possuir os sais (cloreto de sódio e carbonato de sódio) que estimulam o crescimento das microalgas, mesmo apresentando uma riqueza mais baixa que o controle.

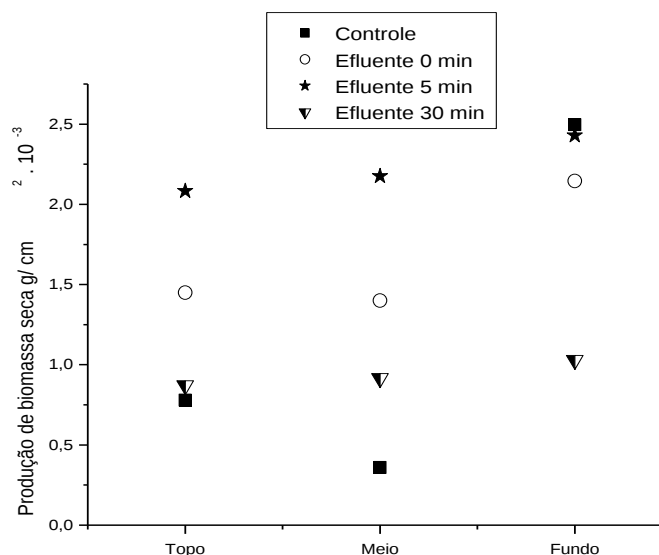


Figura 44: Produção de biomassa perifítica seca nas colunas em diferentes tempos de tratamento eletrolítico.

5.6.3.2 Análise da população microbiana

Assim, como o ocorrido nas colunas com o efluente contendo apenas o corante Acid Red 151, também nesse caso a atividade microbiana foi muito maior nas colunas contendo o efluente após tratamento, devido à presença dos sais e indicando um possível aumento da biodegradabilidade (Figura 45).

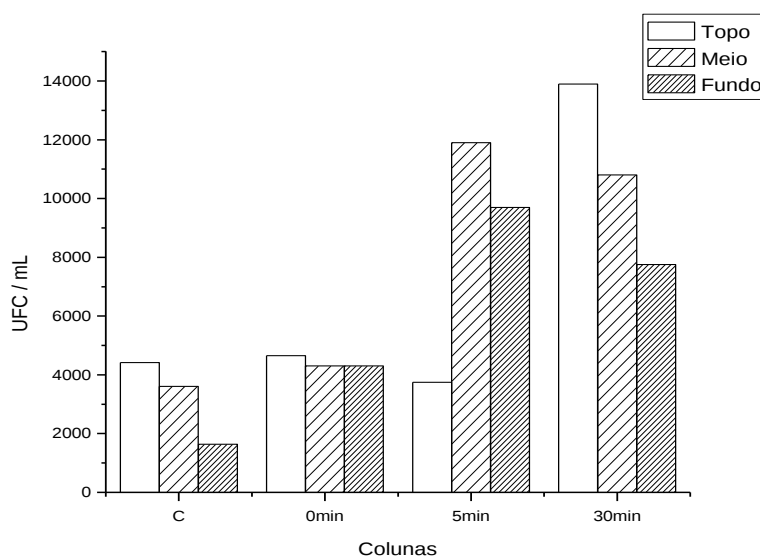


Figura 45: Contagem de UFC nas colunas.

5.7 Teste de inibição da atividade microbiana (antibiograma)

Os testes foram realizados com os efluentes dos experimentos 2, 4 e 7 utilizando os tempos de 0, 5 e 30 min.

Em relação aos controles (Figura 46), o controle negativo não apresentou nenhuma inibição nos três microrganismos utilizados, enquanto o controle positivo com gentamicina inibiu os três. O halo médio de inibição foi de 4,40 cm de diâmetro para *S. aureus*, 6,00 cm para *B. subtilis* e 3,90 cm para *E. coli*. Quanto aos testes realizados com os efluentes, em nenhum deles foi observada inibição, tanto nos efluentes sem tratamento quanto nos efluentes tratados (Figura 46). Como a concentração de corante nos efluentes tratados era de 0,1 g/L (100 ppm), então a dosagem efetiva de corante em cada disco foi de $3,7 \times 10^{-6}$ g, o que é uma dosagem muito baixa. Por isso foram realizados os testes com soluções contendo concentrações mais altas de corante. Nesse caso a dosagem de corante em cada disco foi: $7,5 \times 10^{-5}$ g para as soluções de 2,0 g/L, $5,6 \times 10^{-5}$ g para as soluções de 1,5g/L, $3,7 \times 10^{-5}$ g para as soluções de 1,0 g/L e $1,9 \times 10^{-5}$ g para as soluções de 0,5 g/L. Porém, mesmo com essa dosagem também não foi observada inibição em nenhum caso.

Isso mostra que o corante mesmo em grandes concentrações, ou após o tratamento eletrolítico não foi tóxico aos microrganismos, nas condições avaliadas no antibiograma. Por outro lado as maiores contagens de UFC foram observadas na presença dos efluentes tratados

(Figuras 35, 40 e 45). Isto leva a inferir que o tratamento eletrolítico melhora a biodegradabilidade do efluente. Portanto, o efluente tratado auxiliou a atividade microbiana.

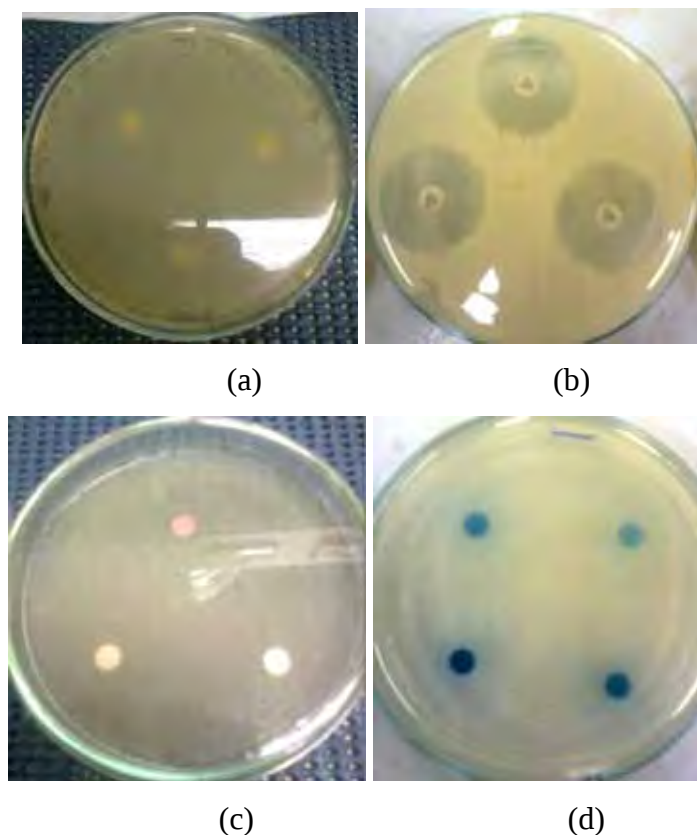


Figura 46: Exemplos dos antibiogramas realizados: (a) controle negativo com *B. subtilis*, (b) controle positivo com *B. subtilis*, (c) efluente do experimento 2 com *E. coli*, (d) corante Acid Blue 40 em diferentes concentrações com *E. coli*.

5.8 Cinética da degradação dos corantes

Para o cálculo da cinética da degradação dos corantes no reator primeiramente foi realizada a linearização dos dados obtidos. Como os experimentos 1, 2, 3 (com o Acid Red 151), 7, 8 e 9 (Acid Red 151 e Acid Blue 40) já apresentavam degradação do grupo cromóforo aos 3 min de tratamento isso impediu que os cálculos de regressão linear fossem realizados, pois eram necessários no mínimo 3 pontos para descrever as retas. Assim, a cinética da degradação eletrolítica foi calculada apenas para os experimentos 4, 5 e 6 com o Acid Blue 40. Foram utilizados os tempos 0 min, 3 min e 5 min, pois estes ainda apresentavam alguma concentração do corante, possibilitando os cálculos de regressão linear.

Primeiramente foi feita a linearização dos dados para a cinética de primeira ordem, obedecendo à seguinte equação (RUSSEL, 1994):

$$x = t_{(\text{min})} ; y = \text{Log} [\text{corante}]_{(t)} \quad (\text{equação 8})$$

Os resultados estão mostrados na Figura 47.

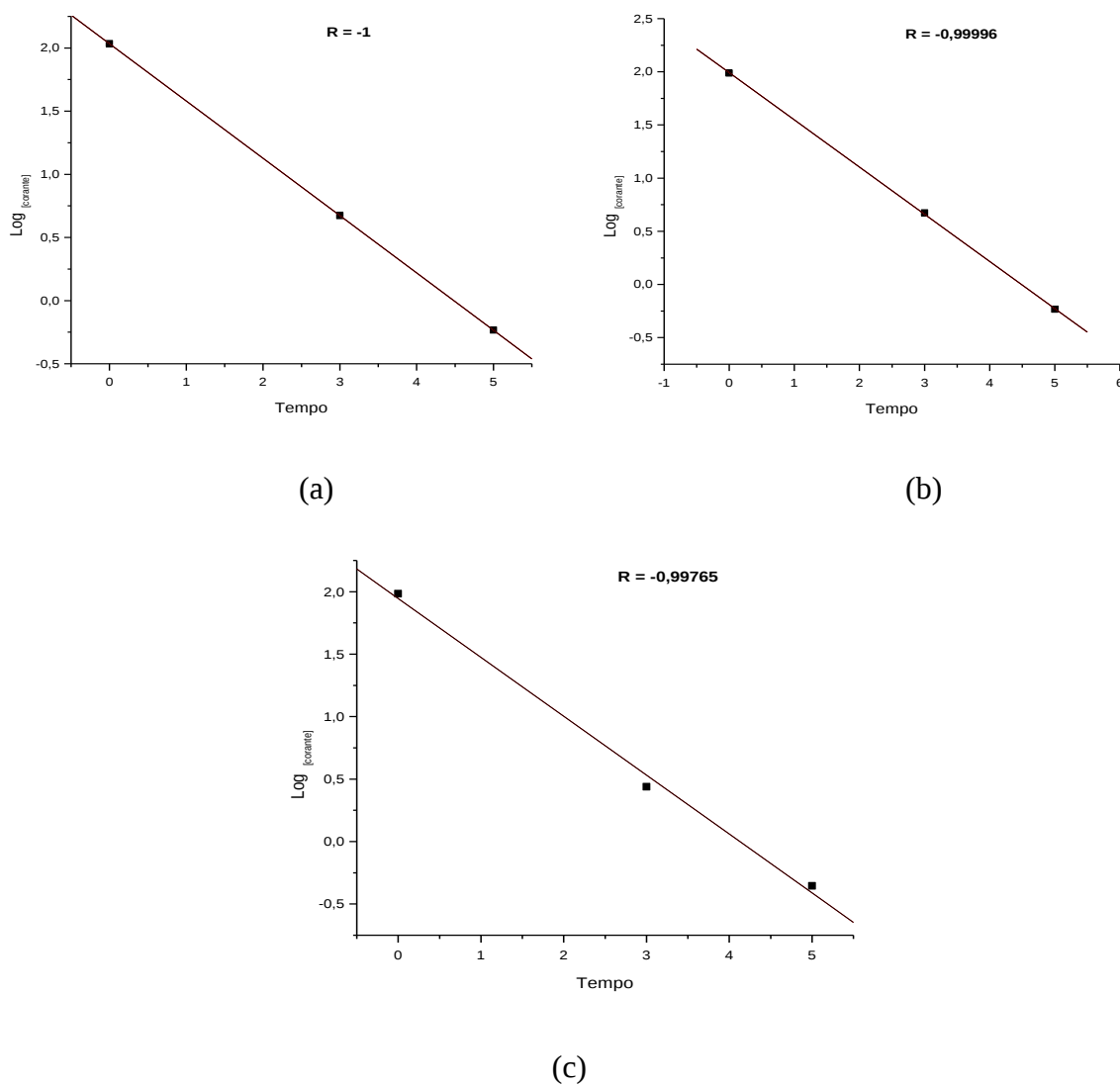


Figura 47: Linearização da concentração do corante com o grupo cromóforo ativo pelo tempo nos experimentos (a) 4, (b) 5 e (c) 6 para cinética de primeira ordem.

Após isso foi realizada também a linearização para a cinética de segunda ordem, obedecendo à seguinte equação (RUSSEL, 1994):

$$x = t_{(\text{min})} ; y = 1/ [\text{corante}]_{(t)} \quad (\text{equação 9})$$

Os resultados estão mostrados na Figura 48.

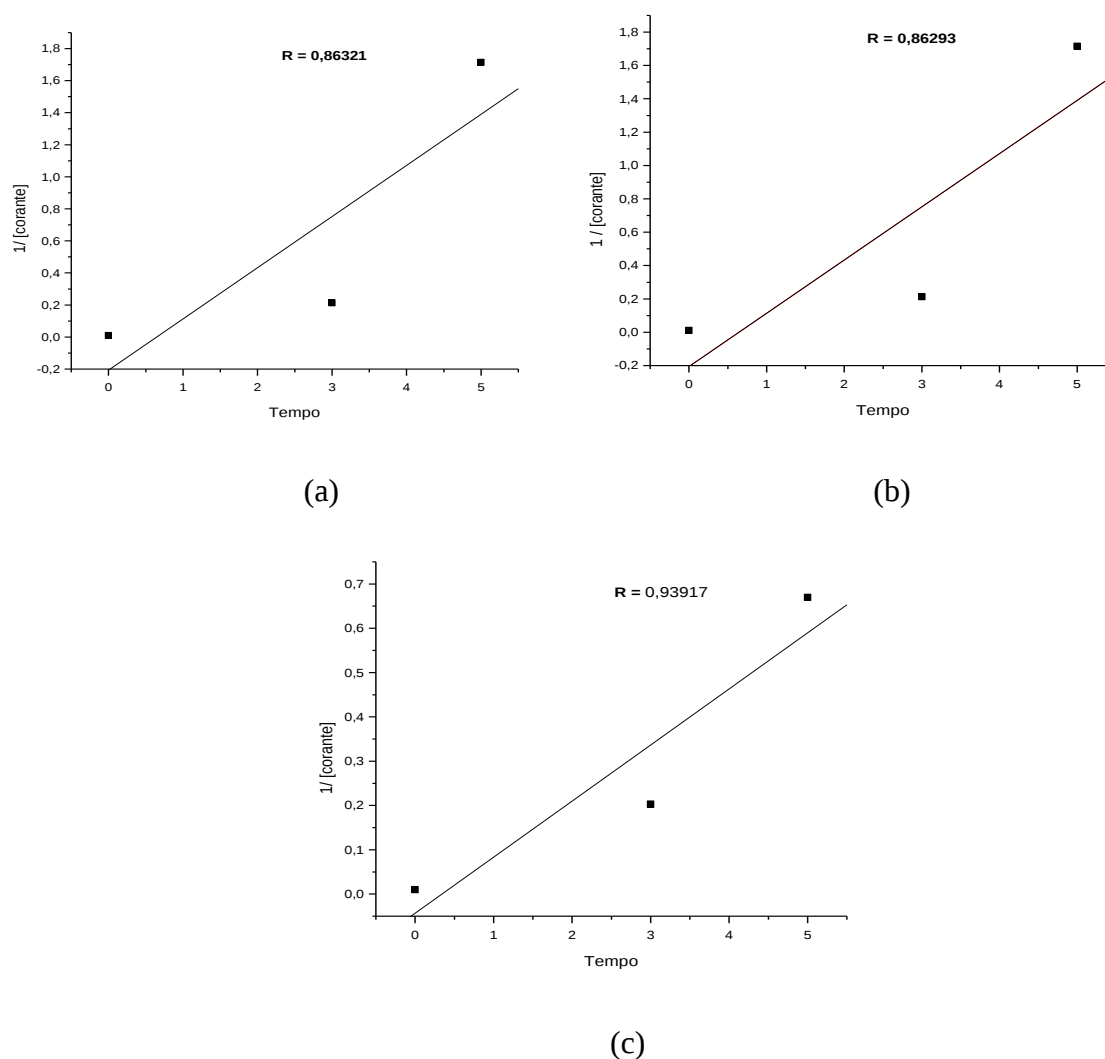


Figura 48: Linearização da concentração do corante com o grupo cromóforo ativo pelo tempo nos experimentos (a) 4, (b) 5 e (c) 6 para cinética de segunda ordem.

Foi possível observar pelas Figuras 47 e 48 que a linearização na Figura 47 foi muito melhor (cinética de primeira ordem), sendo assim assume-se que a cinética de primeira ordem é a mais adequada para o cálculo da velocidade da reação. Para isso é utilizada a seguinte equação (RUSSEL, 1994):

$$\frac{-K}{2,303} = B \quad (\text{equação 10})$$

onde K é a constante de velocidade para a reação e B é o coeficiente angular da reta.

A Tabela 6 abaixo mostra o valor da constante de velocidade da reação K aparente para o intervalo entre 0 a 5 min avaliado dos experimentos com o corante azul (Acid Blue 40), assim como as características de cada um dos experimentos.

Tabela 6: Valor de K para os experimentos com o corante Acid Blue 40

Experimento	Características	K (em m ⁻¹)
4	5 A e 10 g/ L NaCl	1,045
5	3 A e 10 g/ L NaCl	1,022
6	5 A e 7,5 g/ L NaCl	1,086

Os valores de K foram muito próximos para os três experimentos, portanto pode-se afirmar que as diferentes condições experimentais aplicadas não foram capazes de causar diferença significativa entre a velocidade das reações, e o tratamento eletrolítico segue a cinética de primeira ordem.

5.9 Gasto energético e custo do processo

Uma vez que os eletrólitos utilizados no processo já são geralmente encontrados nos efluentes têxteis (STEINHART, 2000), o principal custo do tratamento é a energia elétrica utilizada no processo.

O gasto energético do processo assim como seu custo foi calculado para todos os tempos de tratamento, tanto na corrente 3 A como 5 A, para o volume de 1 m³. Considerando que:

$$P = I \cdot V \text{ (equação 11)}$$

$$E = P \cdot t_{(h)} \text{ (equação 12)}$$

onde P é a potência, I a corrente utilizada, V a voltagem, E a energia gasta em kW e t o tempo de tratamento.

A Tabela 7 abaixo mostra os resultados da energia gasta em cada condição experimental.

Tabela 7: Gasto energético da eletrólise em kWh/m³

	3 min	5 min	15 min	30 min
3 A	0,188	0,311	0,938	1,875
5 A	0,438	0,726	2,188	4,375

Com isso percebe-se que o gasto aumenta consideravelmente nos tempos superiores de 15 e 30 min, o que leva consequentemente a um aumento no preço final. Os resultados na utilizando a corrente de 5 A também foram bem maiores se comparados com 3 A.

Considerando que o preço do kWh em 2012 é de R\$ 0,35 (ANEEL, 2012) foi possível calcular o preço do tratamento eletrolítico (Tabela 8) com base nos dados da Tabela 7 (acima).

Tabela 8: Preço da energia na eletrólise para o tratamento de 1 m³ de efluente em R\$

	3 min	5 min	15 min	30 min
3 A	0,07	0,11	0,33	0,66
5 A	0,15	0,25	0,77	1,53

Portanto, além dos tratamentos de até 5 minutos apresentarem melhores resultados quanto à ecotoxicidade, estes também são consideravelmente mais baratos que tratamentos eletrolíticos mais longos. Nesse caso, o preço de R\$ 0,25 para 5 min e 5 A é considerado baixo se comparado a alguns tratamentos convencionais. O menor custo para um tratamento convencional foi estipulado como R\$ 0,20 por metro cúbico, mas a maioria ultrapassa em muito este valor (MIERZWA et al., 2008), ou seja, o tratamento eletrolítico apresentado neste trabalho é muito viável economicamente, porém deve-se levar em consideração que o valor final do tratamento também inclui mão de obra, instalação dos equipamentos e manutenção.

5.10 Proposição de um sistema em fluxo

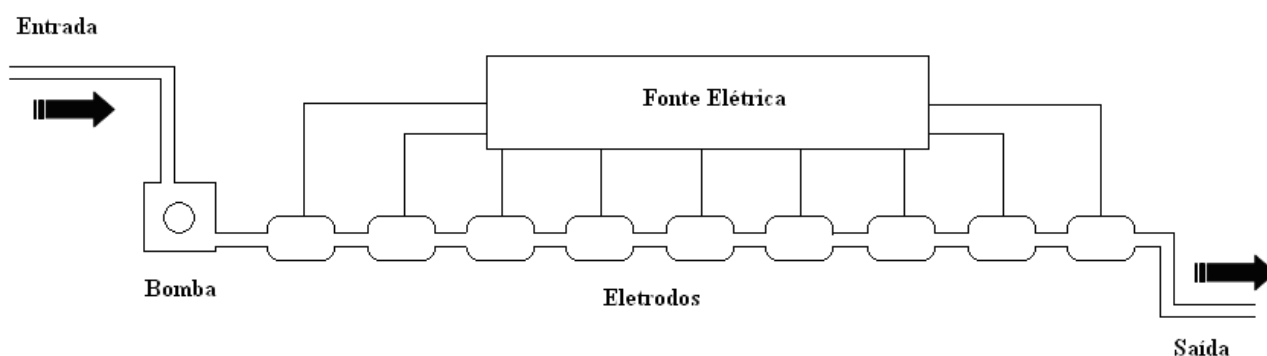
O sistema utilizado tem escala laboratorial e chamado de “batelada de recirculação”, onde o mesmo efluente passa várias vezes em ciclo pelo eletrodo, realizando assim o tratamento.

Para a utilização desse sistema em maior escala é interessante que este funcione no sistema de fluxo contínuo, pois a quantidade de efluente a ser tratada numa indústria é muito grande. Para a extrapolação do sistema em batelada para um sistema em fluxo contínuo é necessário primeiro calcular quantas vezes o efluente passa pelo reator durante o tratamento. Considerando que a vazão no reator é de 400 L/h, e que a quantidade de efluente utilizada nos experimentos foi de 4 L, foi possível calcular esse valor (Tabela 9).

Tabela 9: Recirculação do efluente dentro do sistema

Tempo	Recirculações
3 min	5
5 min	8,3
15 min	25
30 min	50

Sendo assim, numa eletrólise de 5 min, por exemplo, o efluente passou 8,3 vezes no eletrodo. Então, para que seja construído um sistema que funcione em fluxo, é necessário que sejam instalados cerca de 9 eletrodos com a mesma área do eletrodo utilizado originalmente, ou então apenas um eletrodo com a área de 8,3 vezes o original. A Figura 49 abaixo mostra como ficaria um sistema operando nessas condições. Considerando que a vazão continuaria sendo de 400 L/h, esse sistema demoraria 2,5 h para tratar 1 m³ de efluente.

**Figura 49:** Sistema eletrolítico em fluxo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tratamento eletrolítico foi satisfatório na degradação da cor em todos os efluentes testados, a partir dos primeiros 5 min de tratamento. Entretanto, a eficiência do processo varia de acordo com o corante utilizado e as condições experimentais. Por exemplo, para os efluentes contendo o corante Acid Blue 40 foi necessária uma corrente maior (5 A) para a degradação da cor do efluente. Isso é um fator importante do ponto de vista comercial, pois conhecendo-se a composição do efluente antes de ser tratado, pode-se ajustar o processo às necessidades específicas das substâncias presentes, otimizando o processo e evitando gastos desnecessários de energia.

O tratamento eletrolítico não se mostrou tóxico às bactérias *E. coli*, *B. subtilis* e *S. aureus*. Nos antibiogramas, mesmo quando realizados com soluções de altas concentrações de corantes (de até 2000 ppm/L), não foi observada inibição. Porém, quando executado por muito tempo (30 min) o tratamento eletrolítico foi tóxico às células de *S. cerevisiae*, matando 100% das células mesmo após 15 dias de repouso das amostras. Isso ocorreu devido à geração do cloro, durante a eletrólise. As amostras de 30 min possuíam concentração de cerca de 150 ppm de Cl_2 no dia do tratamento, e após 15 dias a concentração ainda era de 50 ppm, um valor muito alto e que provocou a mortandade do organismo teste utilizado.

A presença do cloro também causou a diminuição na riqueza de microalgas, segundo o resultado dos testes ecotoxicológicos com colunas de Winogradsky. As colunas contendo os efluentes tratados por 30 min foram as que apresentaram menor riqueza de gêneros, entre os quais a maioria era de *Cyanophyceae*, algas potencialmente tóxicas. A classe mais afetada foi *Chlorophyceae*, que chegou a desaparecer em alguns casos na presença do efluente têxtil. A classe *Baccilaryophyta* também foi afetada. A diminuição e desaparecimento dessas algas pode causar desequilíbrios nas cadeias alimentares aquáticas, pois são consideradas importantes produtoras primárias.

No caso do tratamento de 5 min, ainda houve alterações na comunidade perífítica se comparado ao controle, porém em menor intensidade que no tratamento de 30 min. Dos efluentes avaliados, o que mais causou alterações na comunidade perífítica foi o que continha uma mistura dos dois corantes (Acid Red 151 e Acid Blue 40), indicando assim que um aumento na complexidade do efluente também gera maior toxicidade às microalgas. Por outro lado, a atividade microbiana nas colunas aumentou na presença dos efluentes tratados. Isso é um bom indício de aumento da biodegradabilidade apesar de alterar a comunidade perífítica, tornando mais fácil uma possível associação do tratamento eletrolítico com um posterior tratamento biológico.

Foi identificado que a degradação do corante no processo obedece à uma cinética de primeira ordem, com o K aparente entre 1,022 a 1,086 dependendo da condição experimental.

Quanto ao custo do tratamento, como o esperado em tratamentos mais curtos de até 5 min estes gastam consideravelmente menos energia que em tratamentos mais longos e, portanto, são mais baratos e mais atrativos para uso em larga escala. Assim, o tratamento eletrolítico possui um custo competitivo em relação aos tratamentos convencionais. O tratamento eletrolítico de 5 min foi o indicado como o melhor nos testes realizados, pois se apresentou com menor toxicidade à *S. cerevisiae* e, também, possibilitou a remoção de cor de forma satisfatória e apresentou menores impactos na comunidade fitoplânctônica e perífítica, do que o a eletrólise de 30 min.

Por fim, assumindo-se que o tratamento eletrolítico de 5 min, foi o que apresentou maior potencial para uso em larga escala, foi calculado o tempo de recirculação para proposição de um sistema semelhante, porém de funcionamento em fluxo contínuo.

7. CONCLUSÕES

- O tratamento eletrolítico proposto foi satisfatório na remoção da cor para os três tipos de efluentes têxteis avaliados.
- Os diferentes corantes apresentaram diferentes condições ótimas de tratamento, sendo que para o corante Acid Blue 40 foi necessária uma maior corrente para melhores resultados.
- Devido à geração de Cl_2 durante a eletrólise, tratamentos de 30 min se mostraram tóxicos aos organismos teste utilizados, como ao *S. cerevisiae* e para as microalgas perifíticas.
- Na presença de efluentes tratados por 30 min houve dominância de *Cyanophyceae* em detrimento de *Chloophyceae*.
- A presença do efluente tratado aumentou a atividade microbiana nas colunas de Winogradsky o que é um indício de aumento da biodegradabilidade do efluente final.
- Devido à boa remoção, a baixa toxicidade ao *S. cerevisiae*, e aos menores impactos causados a comunidade perifítica, a eletrólise de 5 min foi recomendada como o tempo ótimo para tratamento.
- Foi proposto um sistema em fluxo para tratamento em larga escala no qual o m^3 de efluente seria tratado em 2,5 h com o preço variando entre R\$ 0,11 a 0,25 dependendo da corrente escolhida.

8. 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.

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.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 7, n. 1, 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.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Tarifas residenciais vigentes**. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idarea=493>>. Acessado em 27 de novembro de 2012.

BASILE, A. G. **Desenvolvimento de teste ecotoxicológico com o fungo *Alternaria cassiae*: toxicidade aguda de agrotóxicos e avaliação de risco ambiental**. 2008, 54 f. Dissertação (Mestrado em Produção vegetal). Universidade Estadual Paulista UNESP- Faculdade de ciências Agrárias e Veterinárias. Jaboticabal. 2008.

BAUER, A. W.; KIRBY, M. M.; SHERRIS, J. C.; TURCK, M. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. **American Journal of Clinical Pathology**, Seattle, v. 45, n.4, p.493-496, 1966.

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 Research**, 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.

BOERO, F.; BELMONTE, G.; FANELLI, G.; PIRAINO, S.; RUBINO, F. The continuity of living matter and the discontinuities of its constituents: do plankton and benthos really exist? **Trends in Ecology and Evolution**, West Coast, v. 11, n. 4, p. 177-180, 1996.

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.

DIFCO. **Difco Manual**. 1. ed., Detroit: Difco Laboratories, 1984. 1155 p.

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 (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.

FERRAGUT, C. **Resposta das algas perifíticas e planctônicas á manipulação de nutrientes (N e P) em reservatório urbano**. 2004. Tese (Instituto de Biociências – UNESP Rio Claro), Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. 2004.

FERRAZ, E. R. A. **Comparação da mutagenicidade dos azo corantes disperse red 1, disperse orange 1, disperse red 13 utilizando o teste de mutagenicidade Salmonella/microsoma**. 2008, 102 f. Dissertação (Faculdade de ciências farmacêuticas de Ribeirão Preto). Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2008.

FORBES, V. E.; FORBES T. L. **Ecotoxicology in theory and practice**. London: Chapman & Hall, 1994, 247p.

FRANCESCHINI, I. M.; BURLIGA, A. L.; REVIERS, B.; PRADO, J. F.; REZIG, S. H. **Algas: Uma abordagem filogenética, taxonômica e ecológica**. 1 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 332 p.

GEORGIU, 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.

GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Textile Dyes. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUSMÃO, I.C.C.P.; MORAES, P.B.; BIDOIA, E.D. Studies on the electrochemical disinfection of water containing *Escherichia coli* using a dimensionally stable anode. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 53, n. 5, p. 1235-1244, 2010.

GUSMÃO, I. C. C. P.; MORAES, P. B.; BIDOIA, E. D. A thin layer electrochemical cell for disinfection of water contaminated with *Staphylococcus aureus*. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 649-654, 2009.

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

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAMBERTI, G. A. The role of periphyton in benthic food webs. In: STEVENSON, R.J.; BOTHWELL, M.L; LOWE, R.L. (Eds.) **Algal Ecology**. 1st edn. San Diego: Academic Press, p 533-571, 1996.

LAVORENTI, A. **Cinética Química**. Departamento de Ciências Exatas, ESALQ/USP. Piracicaba, 2002. Disponível em <<http://ce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade09.pdf>>. Acessado em 11 de dezembro de 2012.

MARGALEFF, R. La imprecisa frontera entre el plancton y otros tipos de comunidades. In: IV Congresso Latino-Americano de Ficologia, II Reunião Ibero-Americana de Ficologia e VII Reunião Brasileira de Ficologia. Anais do IV Congresso Latino-Americano de Ficologia, II Reunião Ibero-Americana de Ficologia e VII Reunião Brasileira de Ficologia, p. 319-326, 1998.

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.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 78-87, 2008.

MOREIRA, E. M.; COSTA, C. R.; MOTHEO, A. J. Influência da concentração de cloreto e da corrente na degradação eletroquímica do corante vermelho de alizarina S utilizando eletrodo ADE. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, Tupã, v 7, n. 1, p. 92-96, 2010.

MOSCHINI-CARLOS, V. Importância, estrutura e dinâmica da comunidade perifítica nos ecossistemas aquáticos continentais. In: POMPEO, M.L.M., ed. **Perspectivas na Limnologia do Brasil**. 1 ed. São Luís: Gráfica e editora União. p. 180- 191, 1999.

ODUM, E. **Ecologia**. Trad. TRIBE, C.J. 1. ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1988. 433 p.

OLIVEIRA, A. R. M.; SZCZERBOWSKI, D. Quinina, 450 anos de história, controvérsias e desenvolvimento. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.7, p. 1971-1974, 2009.

PARRA, O. O. & BICUDO, C. E. M. – **Inroducción a la biología y sistemática de las algas de águas 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 , n. 1, p. 83–90, 1999.

PIGAGE, H. K. The Winogradsky column: A miniature Pond Bottom. **The American Biology Teacher**, Berkeley, v. 47, n. 4, 239-240, 1985.

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.

RAMJAUN, S. N.; YUAN, R.; WANG, Z.; LIU, J. Degradation of reactive dyes by contact glow discharge electrolysis in the presence of Cl⁻ ions: Kinetics and AOX formation. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 58, n. 1, p. 364-371, 2011.

RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. **Fundamentals of aquatic ecotoxicology**. Hemisphere, Washington, 1985, 665 p.

RIBEIRO, M. C. M. Nova portaria de potabilidade de água: busca de consenso para viabilizar a melhoria da qualidade de água potável distribuída no Brasil. **Revista DAE**, São Paulo, v. 189, n. 1, p. 8-14, 2012.

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. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 77, n. 1, p. 247-255, 2001.

RODRIKS, J. V. **Calculated Risks: Understanding the Toxicity in Human Health Risks of Chemicals in our Environment**. 1 st. ed. New York: Cambridge, University Press, 1992. 265 p.

RUSSEL, J. B. Cinética Química. In RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 2 vol, 1994. P 425-439.

SALAMI, F. H; BONIFÁCIO, V. G.; FATIBELLO-FILHO, O.; MARCOLINO-JR. H. Determinação espectrofotométrica em fluxo de cloro em água usando célula longo caminho óptico e multicomputação. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 112-115, 2009.

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

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, **Acta Botânica Brasileira**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 355-368, 2009.

SOUSA, M. L.; MORAES, P. B.; BIDOIA, E. D. Photoelectrolytic system applied to remazol red brilliant degradation. **Water Science and Technology**, London. v. 63, n. 4, p. 613-618, 2011.

SOUSA, M. L.; MORAES, P. B.; LOPES, P. R. M; MONTAGNOLLI, R. N.; ANGELIS, D. F.; BIDOIA, E. D. Textile dye treated photoelectrolytically and monitored by Winogradsky columns. **Environmental Engineering Science**, New Rochelle, v. 29, p. 180-185, 2012.

STEINHART, M. R. V. Auxiliares têxteis do ponto de vista dos tensoativos. **Química Têxtil**, Barueri, v. 61, n. 1, p. 76 – 80, 2000.

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

VALADARES, M. C. Avaliação da toxicidade aguda: estratégias após a “Era DL50”. **Revista Eletrônica de Farmácia**, Goiânia, v. 3, n. 2, p. 93-98, 2006.

VIEIRA, S. **Introdução à bioestatística**. Rio de Janeiro, Elsevier, 1980, 196p.

WIENDL, W. G. Processos eletrolíticos para depuração de esgotos. Uma visão secular. **Revista DAE**, São Paulo, v. 45, n. 140, p. 50-54, 1985.

ZAINAL, C.; LEE, C. Y.; HUSSEIN, M. Z.; KASSIN, A.; YUSOFF, N. A. Electrochemical-assisted photodegradation of mixed dye and textile effluents using TiO₂ thin films. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 2, p. 73-80, 2007.

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.

Rio Claro, 5 de Março de 2013.

Mariana Lopes de Sousa

Ederio Dino Bidoia