

Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Instituto de Química e Biotecnologia – IQB

Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia - PPGQB

José Leandro da Silva Duarte

**TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE EFLUENTE SIMULADO
CONTAMINADO COM 17-A-METILTESTOSTERONA.**

MACEIÓ – AL

2014

Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Instituto de Química e Biotecnologia – IQB

Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia – PPGQB

Laboratório de Eletroquímica Aplicada - LEAp

José Leandro da Silva Duarte

**TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE EFLUENTE SIMULADO CONTAMINADO
COM 17- α -METILTESTOSTERONA.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Química e Biotecnologia

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Co-orientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo.

MACEIÓ – AL

2014

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

D812t Duarte, José Leandro da Silva.
Tratamento eletrolítico de efluente simulado contaminado com
17- α -metiltestosterona / José Leandro da Silva Duarte. – 2014.
65 f. : il

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.
Coorientador: Josealdo Tonholo.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de
Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2014.

Bibliografia. f. 61-65.

1. Tratamento de efluentes. 2. Eletrólise. 3. 77- α -Metiltestosterona.
4. Ultravioleta visível. 5. Toxicidade. I. Título.

CDU:544.653.2



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da defesa de Dissertação do Mestrando **José Leandro da Silva Duarte**, intitulada: “**Tratamento Eletrolítico de Efluente Simulado Contaminado com 17- α -Metiltestosterona**”, realizada no dia 30 de julho de 2014, às 14 h, na Sala de Aulas do PPGQB/IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^ª. Dr^ª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
Orientador (PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Vinícius Del Colle
(PPGQB/UFAL - Arapiraca)

Prof^ª. Dr^ª. Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho
(Departamento de Química/CCET-Universidade de Sergipe)

Ao meu grande Avô, amigo e ídolo, Durval Euclides da Silva (in memoriam) por sempre ter acreditado e incentivado os nossos ideais. A ti meu "vô" querido, por quem sempre terei amor eterno e incondicional, ofereço essa conquista. Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força nas horas mais complicadas.

A minha SUPER Mãe Ginaura da Silva Duarte, pai Edson Duarte e avó-mãe Josefa Firmino da Silva.

Aos meus irmãos-amigos, Tiago Duarte, Elena Maria e Filipe Duarte, sempre presentes.

A minha Orientadora e amiga Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, que sempre mostrou paciência fora do comum, sabendo cobrar e estimular na medida certa.

Aos professores da Pós Graduação do IQB, especialmente os que tive o prazer de estudar, Mariano Pereira, Wander, André, Vinicius, Josué, Rusiene.

Aos Amigos de batalha, José Ricardo, Vanderson Barbosa e Alice Ferro, pela amizade e ensinamentos compartilhados.

Aos colegas de Laboratório, Marcela, Lúcio, Alex, Nathália, Carol, Cris, Sheylinha, Sheyla, Abel, Jaceguai, César, Rose e Jéssica Caixinhos (parte imprescindível deste trabalho). Em especial ao nobre professor, orientador e amigo Nivaldo Alves Soares. A Josealdo Tonholo, sempre presente como professor e incentivador.

Ao pessoal que compõe a secretária e pessoal da limpeza, sempre dispostos a ajudar.

Por fim, a todos que participaram direta e indiretamente dessa jornada.

Meus Agradecimentos

Escolha um trabalho que você ame
e não terás que trabalhar um único
dia em sua vida.

Confúcio

RESUMO

O tratamento de efluentes através de Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados (POEAs) tem mostrado resultados satisfatórios, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. São técnicas que conseguem mineralizar a maior parte dos poluentes orgânicos contidos no efluentes, até mesmo compostos refratários aos métodos tradicionais. Esse tipo de tratamento representa uma alternativa viável para a imensa quantidade e tipos de efluentes gerados nas indústrias e residências. Dentre os POEAs, uma opção de material bastante difundida é a oxidação eletroquímica através dos ânodos dimensionalmente estáveis, que foram os métodos estudados para o tratamento do efluente objeto de estudo deste trabalho. Os ADE[®], além de atuarem na degradação dos compostos orgânicos, possuem capacidade de flotação de material dissolvido, oferecendo ao método uma possibilidade de pré-tratamento dentro do próprio sistema. Foram realizadas reações oxidativas comparativas entre dois materiais eletrolíticos, sulfato de sódio e perclorato de sódio, onde variou-se o pH do meio reacional. Os estudos foram realizados utilizando-se ADE[®] comercial (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) como cátodo (A=32 cm²) e como ânodo (A= 32 cm²) no tratamento de uma solução contendo 17 α -metiltestosterona. Os estudos galvanostáticos foram conduzidos avaliando o efeito da variação da corrente aplicada. Os resultados de UV-Vis indicaram que as condições foram eficientes para o tratamento do efluente em questão, sendo a reação contendo sulfato em meio ácido, mais efetivo, devido ao menor tempo para redução de até 100% da banda de absorção (λ_{\max} em 245nm) do hormônio 17- α -metiltestosterona. Os resultados de DQO foram compatíveis com os apresentados pelo UV, ocorrendo redução de 100% da carga orgânica em sulfato de sódio com meio ácido. As análises de toxicidade em sementes de alface indicaram crescimento relativo satisfatório em comparação com método descrito na literatura. Os cálculos de consumo energético agregaram as reações ocorridas em meio contendo sulfato a comprovação da efetividade do método.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes. Eletrólise. 17 α -metiltestosterona. UV-Vis, DQO, Toxicidade.

ABSTRACT

Electrochemical Advanced Oxidation Process (EAOP) for effluent treatment has shown satisfactory results, considering both economical and environmental aspects. They are techniques capable of mineralize most of the organic pollutants contained in effluents, even compounds refractory to traditional methods. This kind of treatment represents a viable alternative to the immense quantity and types of effluents produced in industries and residences. Among EAOP's, a well known option of material is electrochemical oxidation by dimensionally stable anodes (ADE[®]), which were the methods studied to treat effluents in the present work. ADE[®]s, beyond acting in the degradation of organic compounds, have the capacity of flotation of the dissolved material, offering to the method a pretreatment possibility within the system. Comparative oxidative reactions were made between two electrolytic materials, sodium sulfate and sodium perchlorate, and the pH of reaction medium was varied. Studies were prepared with ADE[®] (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) as catode (A=18 cm²) and as anode (A= 18 cm²) in the treatment of a solution containing 17- α -methyltestosterone. Galvanostatic studies were conducted to evaluate the effect of the variation of applied current. UV-VIS results indicate that the conditions were efficient to treat the present effluent, where the medium with sulfate and acid pH was more effective, due to a shorter time to reduce up to 100% of absorption band (λ_{max} em 245nm) of the 17- α -methyltestosterone hormone. The COD results were consistent with those presented by UV, occurring 100% reduction of the organic load in an acid medium with sodium sulphate. The analysis of toxicity in lettuce seeds showed satisfactory relative growth compared to the method described in the literature. The calculations of energy consumption aggregated reactions occurring in medium containing sulfate proving the effectiveness of the method.

Keywords: Wastewater treatment. Electrolysis. 17 α -methyltestosterone. UV-Vis, COD, toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do 17 α -metiltestosterona.....	15
Figura 2 - Distribuição das atividades ligadas a aquicultura no estado de Alagoas.....	19
Figura 3 - Tanques de Aquicultura. A – Piscicultura em tanques redes B – Piscicultura em tanques escavado.....	20
Figura 4 - Sistemas de tratamento.	22
Figura 5 - Imagem ilustrativa de um ADE [®] / Imagem de Microscopia eletrônica de varredura, superfície de um ADE [®] convencional.	26
Figura 6 - Esquema dos mecanismos eletródicos para a RDO e a oxidação de substratos orgânicos proposto por Comninellis e De Battisti.....	28
Figura 7 - Sistema reacional utilizado.	35
Figura 8 - Ensaio de toxicidade em alface, <i>Lactuca sativa</i>	38
Figura 9 - Fluxograma das atividades experimentais realizadas.	39
Figura 10 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17- α -metiltestosterona em função do tempo de reação. A - 15 mA cm ⁻² , B - 30 mA cm ⁻² . C - 45 mA cm ⁻² . Eletrólise em pH=3 em meio contendo sulfato.....	42
Figura 11 - Redução da Absorvância do hormônio em função do tempo de reação, 245 nm. I - 30 mA cm ⁻² , II - 15 mA cm ⁻² . III - 45 mA cm ⁻² . Eletrólise em pH= 3 em meio contendo sulfato.....	43
Figura 12 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em função do tempo de reação. A - 15 mA cm ⁻² , B - 30 mA cm ⁻² . C - 45 mA cm ⁻² . Eletrólise em pH=7 em meio contendo sulfato.....	44
Figura 13 - Redução da Absorvância do hormônio em função do tempo de reação, 245 nm. I - 15 mA cm ⁻² , II - 30 mA cm ⁻² . III - 45 mA cm ⁻² . Eletrólise em pH=7 em meio contendo sulfato.....	45
Figura 14 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em função do tempo de reação. A - 15 mA cm ⁻² , B - 30 mA cm ⁻² . C - 45 mA cm ⁻² . Eletrólise em pH=3 em meio contendo Perclorato.	47
Figura 15 - Redução da Absorvância do hormônio em função do tempo de reação, 245 nm. I - 15 mA cm ⁻² , II - 30 mA cm ⁻² . III - 45 mA cm ⁻² . Eletrólise em pH=3 em meio contendo Perclorato.	48

Figura 16 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em função do tempo de reação. A - 15 mA cm ⁻² , B - 30 mA cm ⁻² . C - 45 mA cm ⁻² . Eletrólise em pH=7 em meio contendo Perclorato.	49
Figura 17 - Redução da Absorvência do hormônio em função do tempo de reação, 245 nm. I - 15 mA cm ⁻² , II - 30 mA cm ⁻² . III - 45 mA cm ⁻² . Eletrólise em pH=7 em meio contendo Perclorato.	50
Figura 18 - Porcentagens de redução da banda de absorção característica do hormônio 17- α -metiltestosterona em meio contendo sulfato de sódio como material eletrolítico.	51
Figura 19 - Porcentagens de redução da banda de absorção característica do hormônio 17- α -metiltestosterona em meio contendo perclorato de sódio como material eletrolítico.	51
Figura 20 - Redução da DQO em função da densidade de corrente em meio ácido e neutro.	53
Figura 21 - Redução da DQO em função da densidade de corrente em meio ácido e neutro.	53
Figura 22 - Consumo energético em kW h / L.	55
Figura 23 - Custo energético em R\$ por litro de efluente tratado.	55
Figura 24 - Foto ilustrativa do meio de cultura utilizado no bioensaio com <i>Lactuca sativa</i>	56
Figura 25 - Índice de crescimento relativo (ICR) das sementes de <i>Lactuca sativa</i> em função da concentração de efluente (%), pH do efluente durante eletrólise e densidade de corrente aplicada.	57
Figura 26 - Índice de Germinação (IG) das sementes de <i>Lactuca sativa</i> em função da concentração de efluente (%), pH do efluente durante eletrólise e densidade de corrente aplicada.	57
Figura 27 - Índice de crescimento relativo (ICR) das sementes de <i>Lactuca sativa</i> em função da concentração de efluente (%), pH do efluente durante eletrólise e densidade de corrente aplicada.	58
Figura 28 - Índice de Germinação (IG) das sementes de <i>Lactuca sativa</i> em função da concentração de efluente (%), pH to efluente durante eletrólise e densidade de corrente aplicada.	58

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ADE – Ânodo Dimensionalmente Estável

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CRA – Crescimento da Radícula na Amostra

CRC – Crescimento da Radícula no Controle

CCA- Crescimento do Caule na Amostra

CCC- Crescimento do Caule no Controle

DHB – Dihidroxibenzeno

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ENH - Eletrodo Normal de Hidrogênio

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde

ICR – Índice de Crescimento Relativo

IG – Índice de Germinação

MT – Metiltestosterona

POAE – Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados

RDO – Reação de Desprendimento de Oxigênio

SGA – Sementes Germinadas na Amostra

SGC – Sementes Germinadas no Controle

UV-Vis – Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 O que é “Desenvolvimento Sustentável”?	18
3.2 A piscicultura no estado de Alagoas	18
3.3 As questões ambientais da piscicultura	20
3.4 Os Processos Oxidativos Avançados	21
3.4.1. Reações eletrolíticas	24
3.5 O Estado da Arte	30
3.6 Análises empregadas no monitoramento da qualidade do efluente	31
3.6.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO).	31
3.6.2 Espectro de varredura em UV-Vis.	32
3.6.3 Avaliação toxicológica do efluente tratado	32
4 METODOLOGIA	34
4.1 – Reagentes	34
4.2 – Experimental	34
4.2.1 – O efluente	34
4.2.2 – Eletrólise (Na ₂ SO ₄) x (NaClO ₄):	34
4.2.3 Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	36
4.2.4 Ensaios de Toxicidade Aguda com <i>Lactuca sativa</i>	37
4.3 – Instrumentação	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 – Eletrólises realizadas na presença de Sulfato	40
5.1.1 – Meio ácido	40
5.1.2 – Meio Neutro.....	43
5.2 – Eletrólises realizadas na presença de Perclorato	47
5.2.1 – Meio ácido	47
5.2.2 – Meio neutro	49
5.3 Demanda Química de Oxigênio	52
5.3.1 Sulfato.....	53

5.6.2 Perclorato.....	53
5.4 Cálculo do consumo energético	54
5.5 Ensaios de toxicidade aguda com <i>Lactuca sativa</i>	56
5.5.1 Valores referentes à radícula	57
5.5.2 Valores referentes ao caule.....	58
6 CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos principais recursos naturais do nosso planeta, ocorre em abundância e em variadas fontes, contudo, o modo indiscriminado com que vem sendo manipulada no decorrer dos anos, gerou graves problemas de abastecimento. A capacidade poluidora da população mundial ultrapassou o poder de recuperação dos corpos de água, trazendo à tona discussões sobre racionamento e principalmente tratamento das águas residuais.

Outro fator que merece destaque nessa problemática é o aumento populacional, que além de elevar a necessidade média de água potável, agrega aumento da poluição. Outra questão envolvida é a maior necessidade de alimentos, oriunda desse desenvolvimento populacional. Os processos que envolvem produção e captação de alimentos decorrem em uso de água, o que tem gerado preocupação e urgência no desenvolvimento de métodos mais sustentáveis, tanto para produzir os insumos quanto para gerir os rejeitos. Segundo Telles (2002), cerca de 70% da água potável disponível no mundo é destinada aos aproveitamentos agrícolas, 20% à indústria e 10% ao abastecimento da população humana.

O desenvolvimento da piscicultura é um exemplo de tecnologia que foi desenvolvida visando ampliar a produção de pescado para atender a demanda do crescimento populacional, no entanto, de acordo com Bastian (1991), é uma atividade causadora de potencial degradação ambiental. Considerando a problemática descrita, estão presentes na literatura diversas propostas que descrevem processos de oxidação eletroquímica de efluentes. (PANIZZA *et al.*, 2001, BRILLAS; MARTINEZ-HUITLE, 2011).

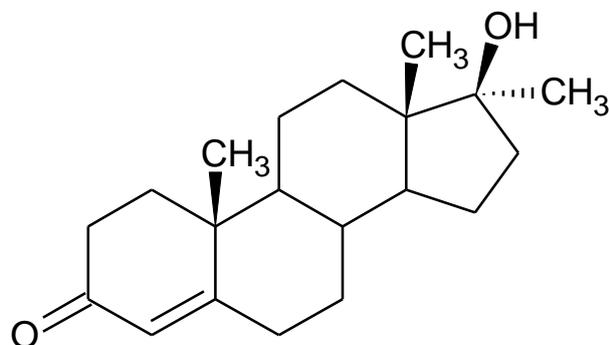
As técnicas de tratamento de efluentes oriundos da piscicultura dependem da composição e do volume do efluente gerado. Esse por sua vez depende do tipo de sistema de criação empregado. As fezes excretadas pela população de peixes é uma das principais fontes de resíduos orgânicos dos sistemas aquíferos. Entre 25 a 30% do alimento fornecido permanece no sistema como resíduos de digestão (KUBITZA, 1999). O material orgânico proveniente da adição de fertilizantes, excreção dos peixes e restos de ração não consumidos pelos peixes, depositam-se no fundo dos tanques. Os nutrientes derivados da ração não consumida e dos fertilizantes estimulam a formação de algas. Nos sistemas onde se adota a circulação intermitente, estes produtos encontram-se no efluente, o qual é, geralmente disposto em um corpo receptor sem nenhum tipo de tratamento (HUSSAR *et al.*, 2005). Polcaro *et al.* (2003), mostra que, quando diferentes substâncias se fazem presentes nos resíduos, a seletividade do tratamento anódico para diferentes compostos pode ser baixa, e

que a melhoria significativa da degradação pode ser obtida com remoção de DQO acentuada, porém, requerendo quantidade elevada de corrente elétrica. (OLIVEIRA, 2012)

Os principais impactos ambientais causados pela aquicultura, além do conflito pelo uso do corpo de água, são: a destruição de ecossistemas por projetos de aquicultura, conversão de terras agrícolas em viveiros, sedimentação, obstrução dos corpos de água, poluição decorrente da descarga de efluentes de viveiros no meio natural, salinização do solo, disseminação de doenças para as populações nativas, efeitos negativos na biodiversidade pelo escape de espécies alóctones, ou seja, estranhas ao ambiente, poluição por resíduos químicos empregados ao longo do cultivo, entre outros (BOYD, 2003). Depois que um corpo de água é eutrofizado, pode custar muito mais reverter o dano do que prevenir sua contaminação (CAIRNCROSS, 1992).

O 17- α -metiltestosterona (MT) é um hormônio amplamente utilizado em piscicultura, (Figura 1), composto esteroide de origem sintética, derivado da testosterona, cuja ação endócrina influencia desde a síntese até a eliminação dos hormônios naturais do corpo. Sendo utilizado na medicina como opção de tratamento ao câncer de mama, sarcopenias e até hipogonadismo, bem como no tratamento para infertilidade. É vetado o uso por atletas profissionais, por apresentar efeito anabolizante. (SILVA, 2002).

Figura 1 – Estrutura molecular do 17 α -metiltestosterona



Fonte: Autor, 2014.

A justificativa para o uso desse hormônio na reversão sexual de peixes é o interesse econômico, já que o peixe macho tem maior peso e se desenvolve mais rapidamente, chegando a fase adulta em poucos dias (CARVALHO, 1996). A utilização de 17 α -metiltestosterona em piscicultura pode ser realizada pela adição do hormônio na ração dos peixes ou no banho de imersão, sendo a primeira alternativa mais viável ambientalmente, pois é necessária uma menor quantidade de hormônio para mesma população de alevinos. O problema focal na utilização desse substrato, é o descarte dessa água residual nos rios e mares,

contaminando-os, levando a um desequilíbrio ambiental com a masculinização dos peixes da região e conseqüentemente a extinção da espécie (GABRIEL NETO, 2006).

O 17 α -metiltestosterona pode causar câncer de próstata e esterilidade, possui toxicidade aguda baixa em seres humanos, sendo o fígado o órgão que primeiro sofre toxicidade crônica. Ele Possui massa molecular 302,44 g mol⁻¹, praticamente insolúvel em água e solúvel em metanol, seu ponto de fusão é de 161°C. Na FIG. 1 podemos observar a conjugação formada na região da carbonila, a qual dá origem ao sinal analítico com λ_{\max} em 245nm.

Segundo CONAMA, resolução 357, portaria 158, do ministério da Saúde do Brasil, são responsáveis pela regulamentação dos padrões de potabilidade da água no Brasil, porém, não citam os hormônios como contaminantes passíveis de controle, o que tem gerado preocupação no desenvolvimento de metodologias tanto de quantificação dos compostos, quanto sua mineralização, em virtude da toxicidade apresentada.

Diante da caracterização do problema associada a importância da aquicultura, justifica-se a intensificação dos estudos de tratamento de efluente contendo hormônios na tentativa de otimizar os métodos existentes e tentar desenvolver novas metodologias que possibilitem a diminuição das agressões ambientais de origem antropológica.

O presente trabalho tem como objetivo investigar o comportamento em diferentes meios eletrolíticos (sulfato x perclorato), na oxidação do hormônio 17 α -metiltestosterona, comparando a cinética de degradação da solução problema.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar a aplicação de processos eletrolíticos na degradação do 17- α -metiltestosterona, visando o tratamento de efluentes oriundos do sistema de piscicultura.

2.2 Objetivos específicos

- Comparar a eficiência do processo em meio ácido e neutro;
- Verificar a capacidade de redução da concentração do hormônio 17 α -metiltestosterona em diferentes condições experimentais;
- Investigar e comparar a eficiência do íon sulfato na oxidação indireta do poluente.
- Determinar qual processo é mais eficiente do ponto de vista energético;
- Sugerir uma metodologia que se mostre viável economicamente, alcançando valores aceitáveis de redução do hormônio em tempos reduzidos;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O que é “Desenvolvimento Sustentável”?

Segundo Eler & Millani (2007), o termo *Desenvolvimento Sustentável* propõe um novo modelo de desenvolvimento, baseado no relatório da comissão mundial para tratar de meio ambiente e desenvolvimento (WECD, 1987), mais conhecido como relatório de Brundtland. A comissão definiu como desenvolvimento sustentável, aquele desenvolvimento que supre as necessidades do presente sem, contudo, comprometer as necessidades das gerações futuras.

Ainda segundo Eler e Millani (2007), invariavelmente, a agricultura tem afetado o ambiente por meio da ocupação e fragmentação dos habitats naturais e primitivos (originais), pela redução da abundância e da diversidade da biota, com alterações do solo, da água e da qualidade da paisagem, contribuindo para que haja alterações nos fatores climáticos globais. De certa forma, as preocupações com esses impactos e a análise de custo-benefício são essenciais para a avaliação da sustentabilidade da aquicultura a qual, até então, não era considerada como geradora de impacto ambiental.

De acordo com a Fao (2007), a produção aquícola mundial, incluindo algas, excedeu em 2004 os 59 milhões de toneladas, e, em valor, ultrapassou US\$ 70 bilhões. No Brasil a situação não é diferente. A produção aquícola nacional total no ano de 2004 foi estimada em mais de 260.000 t, o que representa uma receita de mais de R\$ 2 bilhões, havendo um predomínio do cultivo de peixes de água doce com cerca de 65,8% de toda a produção.

3.2 A piscicultura no estado de Alagoas

Desde o final da década de 1970, a Codevasf atua para o desenvolvimento da piscicultura familiar e empresarial no Baixo São Francisco como estratégia para o desenvolvimento regional. Para isso, foi implantada nesse período, a Estação Piloto de Piscicultura de Itiúba, no município alagoano de Porto Real do Colégio, uma das primeiras unidades do programa de piscicultura da Codevasf. Hoje a estação foi modernizada a partir de investimentos de cerca de R\$ 8,5 milhões da companhia e do Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA), tornando-se o Centro Integrado de Recursos Pesqueiros e Aquicultura de Itiúba (Ceraqua São Francisco).

Além disso, a Codevasf realiza investimentos para fortalecimento dos Arranjos Produtivos Locais (APL) da Piscicultura no Baixo São Francisco por meio do Programa de APL da companhia. Uma das ações realizadas até 2010 foi a distribuição de 359 tanques redes cedidos a associações e cooperativas de piscicultores dos municípios alagoanos de Penedo,

Arapiraca, Traipu, Olho D'água do Casado, Pão de Açúcar, Porto Real do Colégio, Santana do Ipanema e Delmiro Gouveia.

As modalidades de piscicultura e a existência de Unidades de Beneficiamento de Pescado nos diversos municípios do APL estão distribuídas conforme a Figura 2.

Figura 2 – Distribuição das atividades ligadas a aquicultura no estado de Alagoas.



Fonte: Autor, 2014
Adaptado: PAPL, 2004.

A Figura 3 ilustra o modelo de parte das instalações citadas no mapa de distribuição descrito na Figura 2.

Figura 3 – Tanques de Aquicultura. A – Piscicultura em tanques redes; B – Piscicultura em tanques escavado.



Fonte: Autor, 2014.

Nos municípios do APL a produção atual dificilmente ultrapassa 400 toneladas/ano. As pisciculturas localizadas no APL são, em geral, de pequeno porte, com as maiores raramente excedendo uma área de viveiros de 5 ha. A piscicultura é uma atividade de relevante importância para Alagoas, visto que se trata de um estado com baixos indicadores sociais, onde dentre os municípios citados na Figura 2, com a exceção de Penedo, todos estão abaixo da média estadual do IDH.

3.3 As questões ambientais da piscicultura

Além do efluente produzido pelos processos naturais e pelo enriquecimento de nutrientes e por fezes e ração não consumida, a piscicultura também lança os resíduos de produtos químicos, os quais são utilizados na desinfecção, controles de pestes e predadores, tratamentos de doenças, hormônios para induzir a reprodução e a reversão sexual (ELER; MILLANI, 2007).

Os hormônios também fazem parte do metabolismo vegetal, apesar de apresentarem estruturas e funções diferentes dos humanos, o mecanismo pelo qual eles atuam é semelhante. Este é o motivo pelo qual, uma substância que interfira no mecanismo e ação hormonal, pode

atuar alterando o desenvolvimento, reprodução e outras funções dos seres de diversas espécies a ela expostas (CULCLASURE, 1973).

Segundo Verbinnen (2009), os variados compostos que evidenciam propriedades endócrino-desreguladoras, os hormônios sexuais femininos e os esteróides sintéticos são considerados os de maior fator feminilizante, pois têm capacidade de afetar peixes em concentrações menores que 1 ng L^{-1} , podendo ser encontrados no ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (ALDA; BARCELÓ, 2001, BILA; DEZOTTI, 2007).

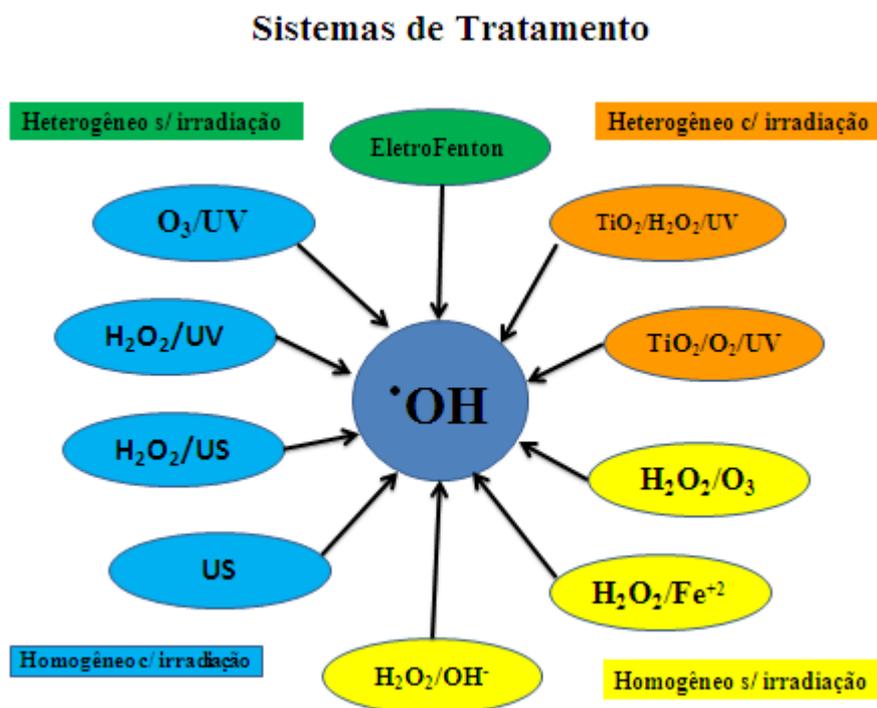
Diante dessa problemática, se torna insofismável a necessidade de se estudar a viabilidade ambiental de diferentes metodologias, tanto em manejo durante o cultivo como em gerenciamento de rejeitos. De acordo com Zaniboni Filho (1997), existem várias alternativas para o tratamento do efluente da piscicultura, tais como: uso de lagoas aeradas, tratamento através de canteiros com macrófitas aquáticas, uso de lagoas de evaporação e até mesmo o uso agrícola da referida água residuária.

3.4 Os Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem ser considerados tecnologias altamente promissoras no tratamento de tais efluentes, uma vez que devido à alta eficiência e versatilidade, uma grande variedade de classes de compostos pode ser totalmente mineralizada, incluindo compostos refratários aos processos convencionais (KIWI, 2000; PÉREZ, 2002; PIGNATELLO, 2006; MARTINS, 2011).

Os POA são baseados na geração de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais apresentam alto potencial de oxidação ($E^\circ = + 2,80 \text{ V vs ENH}$), capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica. O radical hidroxila é formado geralmente em reações que resultam da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores, Figura 4 (ZANTA, 2007).

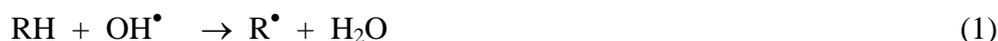
Figura 4 - Sistemas de tratamento.



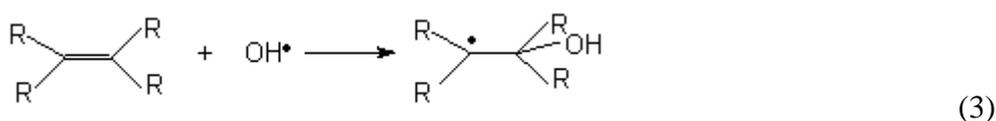
Fonte: Sobrinho (2011).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, a oxidação envolvendo o radical hidroxila, pode ocorrer através de diferentes reações, tais como:

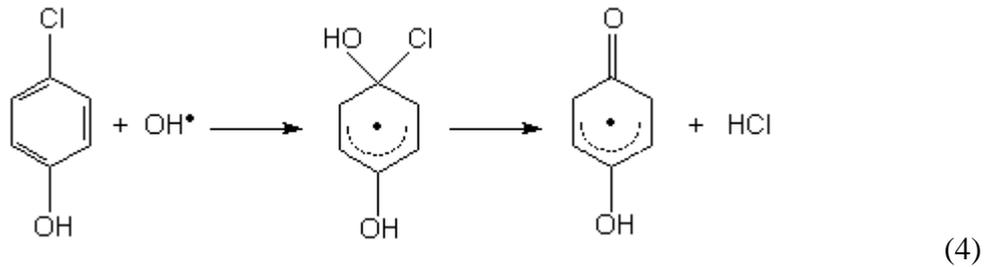
Abstração de átomo de hidrogênio, que geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos. Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos. Posteriormente ocorre a adição de oxigênio molecular formando radical peróxido, intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos (ZANTA, 2007).



Adição eletrofílica, que geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos contêm ligações π que resulta na formação de radicais orgânicos como mostrado na equação 3 (ZANTA, 2007).



A rápida descloração de clorofenóis é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto, equação 4 (ZANTA, 2007).



Transferência eletrônica, um tipo de reação que ocorre quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (equação 5) (ZANTA, 2007).



Reações radical-radical, as reações radiculares também podem ocorrer (equação 6 e 7), no entanto são indesejáveis pois consomem radicais OH^\bullet findando a cadeia reacional desses radicais, prejudicando a eficiência do processo de degradação. (ZANTA, 2007)



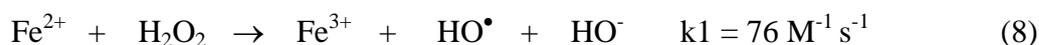
Entre os POAs, as reações de Fenton são as mais promissoras, devido seu alto poder de oxidação, velocidade de reação bastante alta, relativamente barata e de fácil operação e manutenção (WALLING, 1975) e tornando um método alternativo para o tratamento de efluentes.

Tabela 1. Elementos com mais alto poder oxidante.

Agente Oxidante	Poder de Oxidação (v)
Flúor (F₂)	3,03
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO₄)	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (ClO₂)	1,50
Ácido hipocloroso(HClO)	1,49

Fonte: PERA -TITUS et al., 2004.

O mecanismo clássico da reação de Fenton é uma simples reação redox, na qual os íons de Fe²⁺ são oxidados até Fe³⁺ e o H₂O₂ é reduzido a um íon hidroxilo e um radical hidroxila (Eq. 8) (ZANTA, 2007).



Os radicais hidroxila são gerados eficientemente pela reação 8, mas cada íon Fe²⁺ gera somente um radical hidroxila. O íon Fe³⁺ produzido pela reação 8 é novamente reduzido durante a reação, devido uma segunda molécula de H₂O₂, no entanto, a reação requer quantidades estequiométricas do íon Fe²⁺ e é relativamente lenta (ZANTA, 2007).

3.4.1. Reações eletrolíticas

Os processos eletroquímicos, devido ao mecanismo de oxidação envolvido, podem ser considerados Processos Oxidativos Avançados. No caso, quando o processo envolve reações eletrolíticas é chamado de Processo Oxidativo Eletroquímico Avançado, POEA (BRILLAS; MARTINEZ-HUITLE, 2011).

A descoberta de Beer (1966), que os óxidos dos metais nobre são melhores catalisadores que os metais puros, resultou em um esforço intenso de investigação das propriedades fundamentais e electrocatalíticas dos eletrodos revestidos por óxidos condutores, os anodos dimensionalmente estáveis, ADE. Os ADE[®] apresentam as seguintes vantagens em relação aos ânodos de grafite:

- Sobrepotencial anódico reduzido;
- Estabilidade dimensional, permitindo desenho mais favorável da célula industrial;
- Maior durabilidade (ao redor de 08 - 10 anos nas células de diafragma);
- Facilidade de perfuração, resultando numa forma física a qual favoreça a liberação do gás produzido;
- Mais leve e maior versatilidade de fabricação conforme exigência do desenho da célula;
- Maior área eletroquimicamente ativa;
- Menor custo de manutenção e consumo de energia.

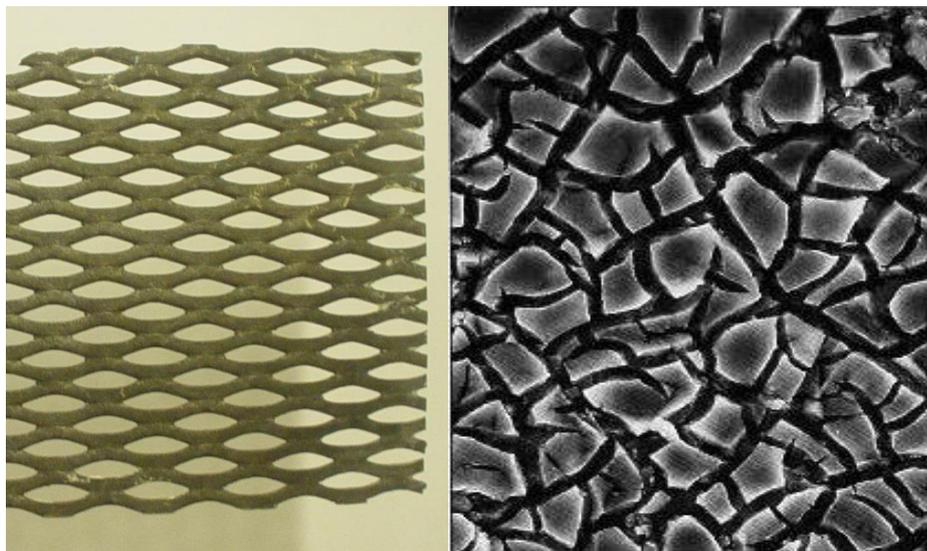
Tais propriedades favoráveis estimularam a imediata adoção dos ADE[®] pela indústria de cloro-álcali.

ADE[®] consiste de um suporte metálico, na maioria das vezes Ti, sobre o qual é depositado uma mistura de óxidos, Figura 5, usualmente por decomposição térmica de uma solução de sais precursores, sob temperatura e fluxo de O₂ adequado (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996; FÓTI, 1999).

Normalmente a camada ativa de óxidos é uma mistura contendo: um óxido com propriedades catalíticas (por exemplo: RuO₂, IrO₂); um óxido que fornece a estabilidade química e mecânica (p. ex. TiO₂) e frequentemente outros aditivos para modelar alguma propriedade (p. ex. SnO₂). A atividade eletroquímica dos eletrodos depende da estrutura cristalina e eletrônica dos componentes, bem como do grau de mistura dos óxidos (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996; FÓTI, 1999).

A grande área superficial apresentada por eletrodos preparados pela técnica de decomposição térmica, numa faixa de temperatura entre 350 a 500 °C, é devido à existência de inúmeras fendas na camada de óxido, fissuras e micro-rachaduras. Esta morfologia é frequentemente denominada na literatura de "barro rachado" Figura 5 Este aspecto morfológico resulta principalmente das diferenças no coeficiente de expansão térmico dos óxidos constituintes e da propriedade de segregação apresentada por alguns óxidos (p. ex. IrO₂, PtO_x) (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996; FÓTI, 1999).

Figura 5 – Imagem ilustrativa de um ADE[®] / Imagem de Microscopia eletrônica de varredura, superfície de um ADE[®] convencional.

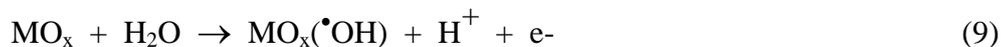


Fonte: o autor.

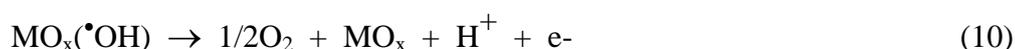
O mecanismo de oxidação de substratos orgânicos através dos ADEs vem sendo estudado por diversos autores desde a década de 90 (LIN; WEN, 1995; ANDRADE, 1998; COMNINELLIS; NERINI, 1995; COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996; SIMOND; COMNINELLIS, 1997, COMNINELLIS, 2013, FÓTI, 1999, POLCARO, 1999). Apesar do mecanismo de oxidação de substratos orgânicos ter sido bastante estudado, este ainda não está totalmente definido. Em parte, a dificuldade de propor um mecanismo de oxidação detalhado dos substratos deve-se a intermediação do catalisador e os estados de óxidos superiores envolvidos, os quais apresentam dependência do pH do meio reacional influenciando diretamente no mecanismo de oxidação dos substratos orgânicos.

A mudança do mecanismo de oxidação em função do pH da solução é consistente com a propriedade dos eletrodos de óxidos de terem sua superfície coberta por grupos hidroxilas que dissociam-se resultando em espécies carregadas positivamente ou negativamente dependendo do pH da solução (TRASATTI, 1980, TRASATTI, 1981). Os sítios ativos superficiais carregados ligam-se a grupos OH^- ou H^+ do meio formando espécies hidratadas. Sua composição depende da capacidade de coordenação do metal no látice e do pH da solução. Estas espécies hidratadas são os intermediários responsáveis pela reação entre o eletrodo e as espécies em solução. Fundamentada nesta propriedade, basicamente simples, poder-se-ia propor o mecanismo de oxidação de substratos orgânicos em eletrodos de óxidos. No entanto, estudos indicam que outras propriedades dos óxidos influenciam no mecanismo de oxidação (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996; FÓTI, 1999).

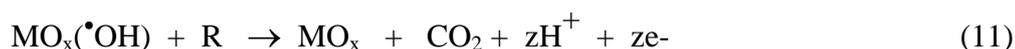
Segundo Comninellis e colaboradores em uma primeira etapa (equação 1), H₂O (meio ácido) ou OH⁻ (meio básico) é oxidado na superfície dos eletrodos formando o radical hidroxila adsorvido (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996; FÓTI, 1999):



A etapa seguinte do mecanismo depende da natureza do óxido. Para óxidos que não apresentam estados de oxidação elevados (p. ex. SnO₂ e PbO₂), o sítio MO_x(•OH) é a espécie catalítica tanto para a RDO quanto para a oxidação de substratos orgânicos, podendo as reações serem representadas por (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996; FÓTI, 1999):



ou



onde a reação (10) descreve a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e a reação (11) a oxidação do substrato orgânico (representado por R).

Quando o óxido possui estados de oxidação elevados (p. ex. RuO₂ e IrO₂) a etapa (1) é seguida pela seguinte reação:



passando a espécie MO_{x+1} a intermediar a RDO e a oxidação de substratos orgânicos. As reações correspondentes são representadas genericamente por:



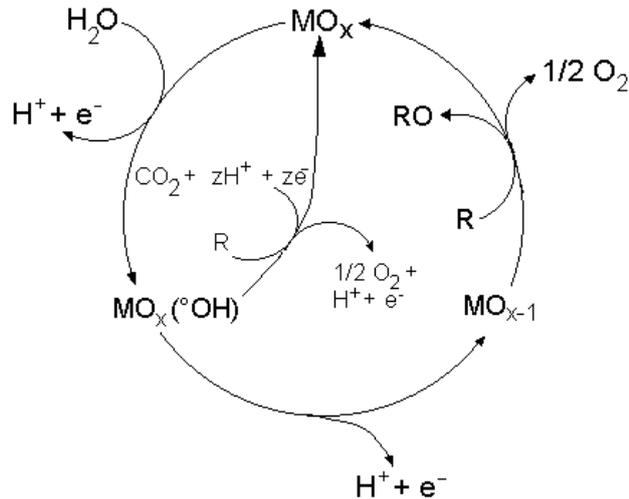
ou



Ainda de acordo com Comninellis, o radical hidroxila (OH•) tem maior poder de oxidação que o óxido em alto estado de oxidação (MO_{x+1}). Deste modo, quando a oxidação de substratos orgânicos é executada em eletrodos de SnO₂ ou PbO₂ observa-se a degradação total do substrato à CO₂ (reação 11), tornado-se este tipo de óxido de interesse no tratamento e purificação de águas residuais. Por outro lado, quando a oxidação do substrato é executada em eletrodos de RuO₂ e IrO₂ (ambos capazes de atingir estados de oxidação elevados) observa-se a oxidação parcial do substrato (reação 14), tornando estes óxidos interessantes, do ponto de

vista eletrossintético (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996; FÓTI, 1999). O esquema abaixo, proposto por Comninellis e De Battisti (1996), reúne os diversos mecanismos eletródicos para a oxidação de substratos orgânicos e a RDO.

Figura 6 - Esquema dos mecanismos eletródicos para a RDO e a oxidação de substratos orgânicos proposto por Comninellis e De Battisti.



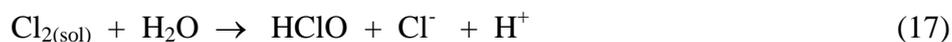
Fonte: adaptado de Comninellis e De Battisti, 1996.

Outra alternativa para a eletrodegradação de compostos orgânicos é em presença de íons cloreto. De acordo com Trasatti, (1980), Trasatti, (1981), a vantagem destes processos é a formação de espécies fortemente oxidantes como ácidos hipocloroso (HClO) e íon hipoclorito (ClO^-) durante a eletrólise. Estas espécies oxidantes são responsáveis por promover a degradação rápida de compostos orgânicos.

Os eletrodos do tipo ADEs são muito ativos para a evolução de Cl_2 . Por outro lado, a principal desvantagem encontrada neste tipo de eletrodo é a formação de compostos organoclorados durante a eletrólise. O mecanismo de desprendimento de cloro (RDCl) está demonstrado nas equações 15 e 16 (TRASATTI, 1980, TRASATTI, 1981):



A reação subsequente ao $Cl_{2(sol)}$ em solução resulta na formação de algumas espécies reativas tais como HClO e ClO^- , equações 17 e 18 (TRASATTI, 1980, TRASATTI, 1981), estas espécies contribuem para a oxidação/degradação dos poluentes orgânicos.





O aumento da eficiência do processo de oxidação na presença de cloreto é bastante interessante, uma vez que o cloreto está presente na maioria dos efluentes urbanos e industriais.

A oxidação eletroquímica direta é teoricamente possível nos potenciais baixos, antes da evolução de oxigênio, mas a velocidade da reação tem geralmente uma cinética baixa que depende da atividade eletrocatalítica do ânodo. No entanto, o principal problema da oxidação eletroquímica, a um potencial anódico fixo, antes da evolução de oxigênio, é a diminuição da atividade catalítica, usualmente chamado de efeito de envenenamento, devido à formação de uma camada de polímero sobre a superfície do ânodo. Na oxidação indireta, poluentes orgânicos não trocam elétrons diretamente com a superfície do ânodo, mas através da mediação das mesmas espécies ativas eletrogeradas, que atuam como um intermediário para a transferência de elétrons entre o eletrodo e os compostos orgânicos. (OLIVEIRA, 2012)

Eletrólise indireta pode ser um processo reversível ou irreversível. No processo reversível os reagentes redox são transformados e reciclados várias vezes. No processo irreversível temos como produto oxidantes químicos fortes (como peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila, peroxodissulfato), equação 11, que são gerados *in situ* (em solução) para mineralizar os poluentes orgânicos. A oxidação eletroquímica de efluentes orgânicos pode ser realizada através de diferentes modos de degradação, tanto pela oxidação direta quanto pela indireta. Além disso, o peróxido de hidrogênio e o peroxodissulfato são oxidantes proeminentes que também podem ser produzidos eletroquimicamente. Estes oxidantes reagem com os substratos orgânicos, levando-os a mineralização, ou seja, sua conversão completa a CO₂, H₂O e outros sais inorgânicos (PANIZZA, 2001; BRILLAS; MARTINEZ-HUTTLE, 2011; OLIVEIRA, 2012).

Estudos indicam a possibilidade de formação de peroxodissulfatos capazes de catalisar a oxidação de compostos orgânicos. Esta espécie é formada a partir dos sulfatos presentes em solução (OKAMOTO, 1985; SURI, 1993; PANIZZA, 2001; CANIZARES, 2004). Este oxidante é formado seguindo a equação 19:



E por sua vez, após ser formada, esta espécie pode ser decomposta segundo as seguintes equações 20, 21 e 22:





3.5 O Estado da Arte

Dentre os compostos químicos prejudiciais ao ambiente aquático, estão os desreguladores endócrinos, que são substâncias exógenas ou misturas capazes de interferir em algumas funções do sistema endócrino, na fisiologia e na reprodução de uma gama de animais (MOENS, 2006; VAN DER MUDE, 2011). O hormônio 17- α -metiltestosterona se encaixa nessa descrição, se destacando com um dos produtos químicos sintéticos mais utilizados na aquicultura no Brasil. Seu uso é justificado comercialmente, já que relatam-se valores próximos de 90% de masculinização da população de alevinos em tanques de aquicultura (RIVERO-WENDT, 2013). O uso do Metiltestosterona também adicionada à ração nas pisciculturas é comum, e esta ração impregnada de MT pode contaminar corpos de água limpa (HOMKLIN et al., 2011).

Em se tratando de tratamento de efluentes oriundos da piscicultura, a literatura não dispõe de uma quantidade relevante de informações, a maioria das metodologias empregadas visam a degradação de esteroides em geral, sem especificar a aquicultura. Além disso, são aplicadas técnicas biológicas como parâmetros de tratamentos dessas águas residuais contaminadas com hormônios. De acordo com Shan (2012), Ao comparar os tipos e concentrações de esteróides em diferentes fases de tratamento dos sistemas lagunares, observa-se que os sistemas utilizados não eram eficazes para reduzir uma grande variedade de esteróides em águas residuais.

Amaral (2012) procurou uma metodologia capaz de oxidar o hormônio 17- α -metiltestosterona, utilizando reações eletroquímicas. O trabalho verificou a variação da concentração do eletrólito cloreto de sódio, da temperatura e da densidade de corrente aplicada. Em análises de cromatografia e UV-Vis, foi observada redução da concentração do poluente nos efluentes tratados.

O presente trabalho visa avaliar a influência do pH do meio reacional em dois eletrólitos distintos, contendo sulfato ou perclorato, afim de estabelecer a influência do meio no tratamento do efluente preparado, contendo o hormônio sexual. As metodologias testadas visam estabelecer o efeito catalítico promovido por espécies oxidantes intermediárias, já descrito em outros estudos, formadas na presença dos eletrólitos aplicados. Nos resultados encontra-se a eficiência de cada metodologia aplicada, bem como os testes de toxicidade em sementes de alface, *L. sativa*.

Os ensaios de toxicidade trazem uma nova abordagem para os trabalho no campo dos processos de oxidação para o tratamento de efluentes, possibilitando a aplicação prática de resultados que corroboram as características físico químicas do efluente tratado.

3.6 Análises empregadas no monitoramento da qualidade do efluente.

3.6.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO).

DQO é uma grandeza que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições experimentais definidas. No caso de águas, a grandeza caracteriza-se como um parâmetro particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos (BOYD, 1984; RODYER, 1975; ZUCCARI et al, 1991).

A estimativa da matéria orgânica presente em amostra de água é realizada pela medida quantitativa de ácido crômico consumido na oxidação de matéria orgânica passível de oxidação, sob condições energéticas de temperatura e acidez. Após a digestão o ácido crômico consumido é determinado por via fotométrica direta. O resultado é expresso em mg/L de O₂ que seria gasto para oxidação da matéria orgânica presente na amostra.

Compostos alifáticos voláteis de cadeia linear, não são totalmente oxidáveis, visto que, permanecem na fase vapor sobre o meio oxidante, não permitindo um ataque eficaz. (Manual PoliControl AquaColor DQO, 2007)

Cloretos, brometos e iodetos produzem precipitados com o catalisador de oxidação. São toleradas concentrações de até 600 mg/L de Cl. Excesso de cloretos causa turvação da amostra.

O nitrito (NO₂⁻) eleva a DQO em 1,1 mg O₂ / mg NO₂⁻, como nitrogênio. Raramente a concentração de nitrito excede 1 ou 2 mg/L, valor que pode ser ignorado na quase totalidade dos casos. Espécies inorgânicas reduzidas, tais como ferro ferroso (Fe²⁺), sulfito (SO₃²⁻) e manganês II (Mn²⁺) são oxidados quantitativamente nas condições do teste. Para amostras contendo concentrações significativas, deve-se avaliar as concentrações iniciais e corrigir o valor de DQO (Manual PoliControl AquaColor DQO, 2007).

Diante do problema encontrado para mensurar diretamente o oxigênio, o mesmo é substituído por substâncias químicas oxidantes que, tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com as amostras, permitem avaliar o poder redutor de oxigênio das mesmas (HANSON, 1983; ROCHA et al., 1990)

Dessas substâncias, o dicromato tem sido o oxidante mais empregado na determinação da DQO em águas e efluentes, com cujos redutores reage, na presença de íons Ag^+ como catalisador e em meio fortemente acidificado com ácido sulfúrico, conforme a Eq. 23



Por executar a espectrofotometria isolada do crômio(III), no comprimento de onda de 600 nm, o método espectrofotométrico das APHA-AWWA-WEF é de baixa sensibilidade devido ao pequeno valor da absorvidade molar do íon crômio(III) e, conseqüentemente, impreciso e inexato para a determinação da DQO quando em baixas concentrações. Desta forma, estudou-se então, a espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) formado e dicromato residual, para proposta de metodologia analítica muito mais sensível que a oficial de espectrofotometria isolada do crômio(III) a 600 nm, para a determinação da DQO em águas e efluentes pouco poluídos. A adequação para a determinação da DQO foi realizada em função das baixas concentrações de hormônio trabalhada, quando comparado com efluentes industriais com carga orgânica elevada. (CUNNIFF, 1995; GREENBERG et al, 1992; ZUCCARI et al, 1991).

3.6.2 Espectro de varredura em UV-Vis.

O espectro de varredura permite a visualização da banda de absorção do composto de interesse, onde a altura dessa banda pode ser relacionada com a concentração do composto no meio, excelente análise para acompanhamento reacional para observação da oxidação da matéria orgânica presente, visto que a redução da banda de absorção indica degradação do composto problema. O *MultiSpec-1501*, aparelho utilizado nesse trabalho, pode obter espectros sobre uma faixa completa de comprimento de onda em apenas 0,1s. A energia da luz dispersa é medida quase que simultaneamente pelos 512 detectores individuais de alta sensibilidade (<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos>).

3.6.3 Avaliação toxicológica do efluente tratado

A avaliação da toxicidade é de extrema importância para a avaliação de qualidade dos efluentes descartados nos corpos de água, visto que, apenas os parâmetros físico-químicos não são suficientes para definir se o efluente descartado apresentará problemas toxicológicos frente as espécies vivas. Contudo os ensaios toxicológicos não substituem as análises físico-químicas, que identificam e quantificam contaminantes, e sim avaliam os efeitos biológicos

destes em corpos hídricos receptores, de forma que ambos se complementam mutuamente (PIRES; CHAPARRO, 2010).

Os estudos de toxicidade utilizando diferentes organismos de níveis tróficos diferentes, são uma ferramenta de comprovada eficiência para avaliar o perigo de um efluente, quando liberado em corpos hídricos, pois integram interações entre misturas complexas de contaminantes presentes, independentemente de composição física e química (PEREIRA *et al.*, 2009).

Antes do descarte de efluentes tratados no meio ambiente, devem ser realizadas avaliações de toxicidade remanescente, através de bioensaios, e não somente analisando-se o potencial de destruição da matéria original (PINTAR *et al.*, 2004).

Para os bioensaios de alongamento de raiz e taxa de germinação de sementes, o USEPA (1996), aconselha a utilização de sementes de *Lactuca sativa*, pois esta espécie é de relevância econômica e ecológica.

A fitotoxicidade pode ser expressa como inibição de crescimento e de germinação e qualquer outro efeito adverso causado por substâncias específicas ou condições ambientais. A amostra pode não apresentar efeito negativo inicialmente, contudo, devido à formação de compostos inorgânicos, com o tempo, pode existir fitotoxicidade (RUDNIK, 2008).

A alface é um organismo indicado para análises ecotoxicológicas por representar um vegetal amplamente cultivado, utilizado em grande escala na alimentação, humana e animal, e vulnerável a contaminações por irrigação contendo águas residuárias (GIORGETTI *et al.*, 2011).

Pelegri *et al.* (2009) relatou que as sementes de alface foram excelentes organismos para bioensaios de toxicidade de efluentes tratados por processos de fotocatalise UV/H₂O₂, pois apresentaram alta sensibilidade ao estresse químico e rápidas germinação e reidratação, garantindo a reprodutibilidade do ensaio.

4 METODOLOGIA

4.1 – Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos conduzidos nesse estudo estão descritos no quadro 1. Todos os reagentes foram utilizados como obtidos comercialmente sem nenhuma purificação.

Tabela 2 – Reagentes utilizados e seus respectivos fornecedores.

Reagentes	Fornecedor	Pureza (%)
17 α-metiltestosterona	Danúbio	----
Sulfato de sódio	Sigma-Aldrich	99
Perclorato de sódio	Vetec	99,5
Ácido Sulfúrico	Cromoline	95 – 98
Ácido Perclórico	Sigma-Aldrich	70%

Fonte: Autor, 2014

4.2 – Experimental

4.2.1 – O efluente

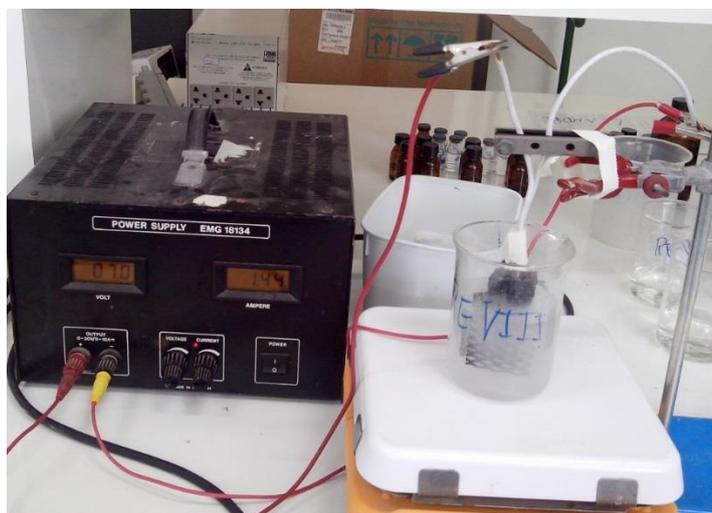
Neste estudo optou-se por trabalhar com efluente sintético em decorrência das variações de condições apresentadas nos efluentes reais, que impossibilitam a determinação preliminar de condição ideal de tratamento. A baixa solubilidade do 17- α -metiltestosterona em água foi o maior gargalo para o início dos trabalhos, visto que, a literatura relatava a utilização do hormônio em baixas concentrações e solubilizado em uma mínimas quantidade de álcool, para posteriormente ser diluído em água. A utilização de álcool inviabilizava os estudos tanto do ponto de vista ambiental, quanto do analítico, atuando como interferente nas análises utilizadas para mensurar a eficiência do processo de tratamento. Buscando a solução analítica e ambientalmente ideal, decidiu-se trabalhar na condição de solubilização máxima do substrato em água, evitando-se a adição de solvente orgânico. Para isto preparou-se uma solução contendo 5 mg L⁻¹ de 17 α -metiltestosterona em água e agitando-se durante 4 horas. Em seguida filtrou-se para remoção do material não solubilizado.

4.2.2 – Eletrólise (Na₂SO₄) x (NaClO₄):

Estudos eletroquímicos foram realizados utilizando-se ADE[®] comercial (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) como cátodo (A= 32 cm²) e como ânodo (A= 32 cm²) no tratamento de uma solução contendo aproximadamente 0,001 g de 17- α -metiltestosterona em 200 mL de água destilada. Nesse trabalho utilizou-se Na₂SO₄ e NaClO₄ (0,5 mol L) como eletrólito de suporte. Os estudos

galvanostáticos foram conduzidos aplicando-se as correntes de 15, 30 e 45 mA cm⁻² e a temperatura do experimento foi mantida em 25° ±1°C. O tempo de reação foi de 120 minutos. Os procedimentos foram realizados em pH 3 e 7, sendo utilizado ácido sulfúrico e ácido perclórico diluídos para os ajustes do pH. As condições eletrolíticas foram determinadas com base em estudos anteriores, trabalhos do grupo de pesquisa em Eletroquímica Aplicada, onde foram utilizadas condições experimentais semelhantes. Trabalhou-se com efluentes oleosos, com carga orgânica mais elevada e conseguiu-se reduções de DQO de cerca de 88%. Vistas as características do efluente contaminado com hormônio, adaptou-se o sistema reacional, reduzindo o tempo de reação de 180 para 120 minutos, bem como as densidades de corrente aplicadas. O sistema reacional encontra-se ilustrado na FIG. 7 (DUARTE, 2012)

Figura 7 - Sistema reacional utilizado.



Fonte: Autor, 2014.

Foram coletadas amostras em tempos regulares para análises espectroscópicas e de DQO. A eficiência da reação foi avaliada através da redução da banda de absorção do hormônio e DQO da solução. Ao término da reação, esperou-se 24 horas e foram coletadas amostras para o teste de toxicidade e de DQO. O teste de toxicidade foi realizado avaliando a influência do efluente tratado no processo de germinação da alface, *Lactuca sativa*. A tensão foi monitorada afim de calcular o consumo energético do processo eletrolítico e o custo relativo.

4.2.3 Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Solução digestiva:

Reagentes:

- ❖ Água destilada
- ❖ Sulfato de mercúrio (HgSO_4) P.A. ,VETEC
- ❖ Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) P.A. VETEC
- ❖ Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A. VETEC

Procedimento:

Introduziram-se 3,3 g de sulfato de mercúrio em balão volumétrico de 100 mL. Adicionaram-se 16,7 mL de ácido sulfúrico. Em seguida o balão foi submetido a ultrassom, para acelerar a solubilização do sulfato de mercúrio no ácido. Em béquer, introduziu-se 1,02 g de dicromato de potássio em balança semi-analítica. Adicionou-se uma pequena quantidade de água destilada, em quantidade suficiente para a dissolução do dicromato. Acrescentou-se o dicromato dissolvido à solução de sulfato de mercúrio. Homogeneizou-se a solução e completou-se o volume com água destilada.

Solução catalisadora:

Reagentes:

- ❖ Sulfato de prata (AgSO_4) P.A. VETEC
- ❖ Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A. VETEC

Procedimento:

Introduziu-se 0,88 g de sulfato de prata em balão volumétrico de 100 mL. Adicionaram-se aproximadamente 70 mL de ácido sulfúrico. Levou-se o balão ao ultrassom durante 15 minutos, para acelerar a solubilização do sulfato de prata. Homogeneizou-se e completou-se o volume da solução com ácido sulfúrico concentrado.

Análise:

Materiais e equipamentos:

- ❖ *Vials* específicos para análise de DQO.
- ❖ Água Calor / PoliControl
- ❖ AL-32 / Água Lytic
- ❖ Cronômetro
- ❖ Água destilada
- ❖ Propanona (CH_3)₂CO P.A. VETEC

- ❖ Cubeta de Quartzo
- ❖ Espectrofotômetro de Varredura

Procedimento:

Nos *vials* de DQO introduziram-se 5 mL da amostra a ser analisada, 5 mL de solução digestiva e 10 mL de solução catalisadora. O branco colocaram-se 5 mL de água destilada, 5 mL de solução digestiva e 10 mL de solução catalisadora. Em seguida a solução foi homogeneizada, tendo cuidado com o manuseio devido ao grande e rápido aumento de temperatura;

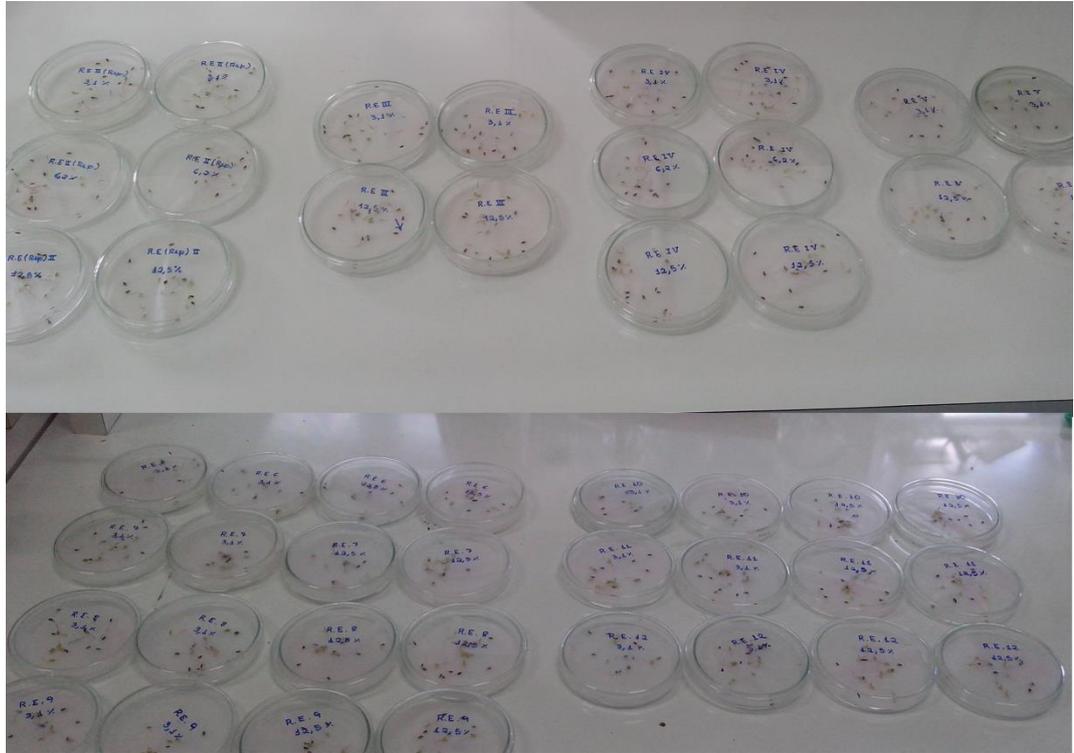
Os *vials* foram levados ao digestor AL-32, Água Lytic permanecendo por 2 horas à uma temperatura de 150° C. Após o resfriamento, limpou-se a parte externa dos *vials* com acetona para remover a gordura.

As leituras foram realizadas em espectro de absorção na região do visível, em função da baixa sensibilidade do método da APHA-AWWA-WEF, devido ao pequeno valor de absorção molar do íon crômio (III), o método se torna impreciso para baixas concentrações de poluentes (ZUCCARI, 1991)

4.2.4 Ensaio de Toxicidade Aguda com *Lactuca sativa*

Este ensaio foi baseado no protocolo 850.4200 (USEPA, 1996). As sementes foram obtidas comercialmente, elas foram armazenadas em geladeira até os ensaios, para garantir a longevidade do lote, em seguida, expostas a água destilada, para constituir o controle negativo. As placas foram envolvidas em filme plástico para evitar evaporação das soluções e incubadas a 23°C por 5 dias (Fig.8). Foram realizados 10 ensaios em duplicata para compor a carta controle. Após a realização da carta controle, o teste de toxicidade foi feito conforme metodologia anteriormente descrita. Foram utilizadas 2 diluições do efluente (3,1%, 12,5%), essas diluições estão dentre as sugeridas pelo método oficial para tais análises, a escolha de duas diluições se deu pela quantidade de amostra necessária para a realização das mesmas, visto que os testes foram realizados em duplicata.

Figura 8 – Ensaio de toxicidade em alface, *Lactuca sativa*.



Fonte: Autor, 2014.

Após este período foi observado o número de sementes germinadas em cada placa bem como o comprimento das radículas e dos caules. A partir dos dados de germinação, comprimento de radícula e comprimento do caule foi calculado o Índice de Crescimento Relativo (ICR) e o Índice de Germinação (IG), para uma melhor e mais clara visualização da influência dos efluentes (YOUNG et al., 2012). O cálculo desses valores foi feito seguindo as equações (24), (25) e (26) a seguir:

$$\text{ICR} = \text{CRA}/\text{CRC} \quad (24)$$

$$\text{IG} = \text{ICR}_x(\text{SGA}/\text{SGC})_x100 \quad (25)$$

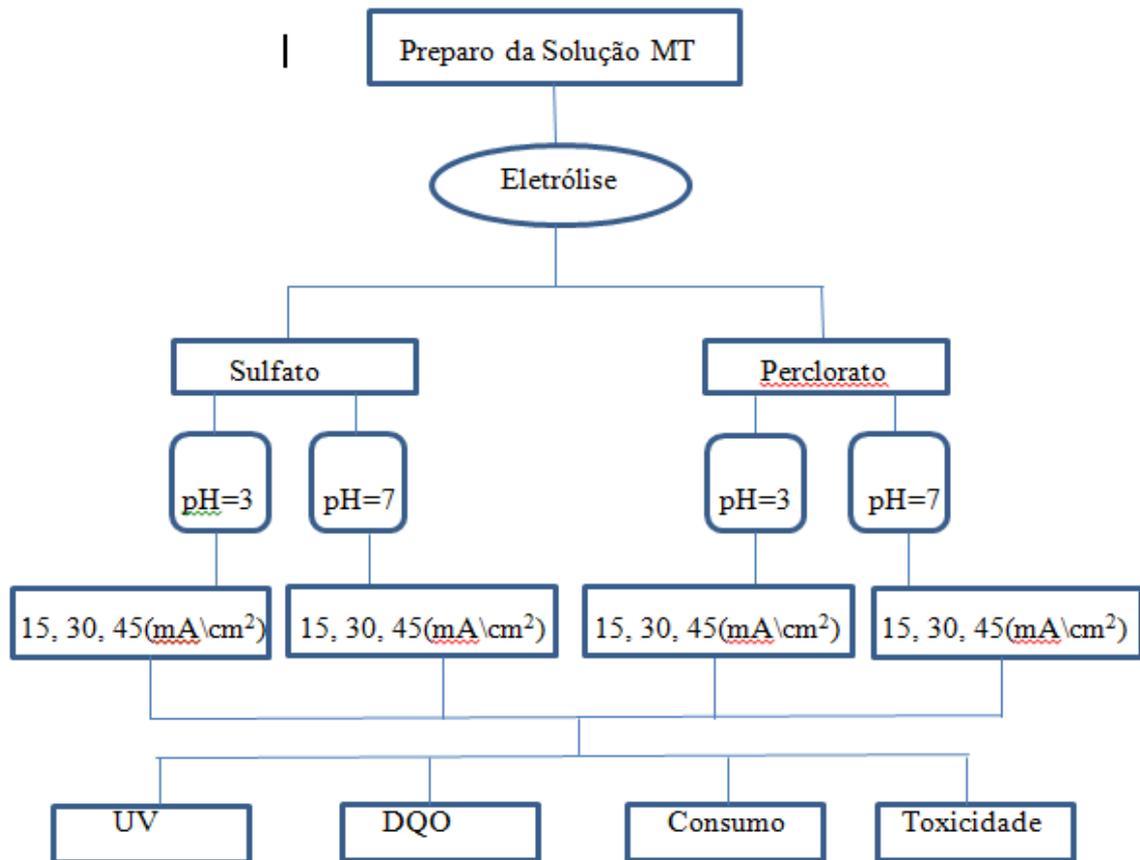
$$\text{ICR} = \text{CCA}/\text{CCC} \quad (26)$$

onde, CRA é o Comprimento da Radícula na Amostra, CCA é o comprimento do caule na amostra, CRC é o Comprimento da Radícula no Controle Negativo, CCC é o comprimento do caule no controle negativo, SGA é o número de Sementes Germinadas da Amostra e SGC é o número de Sementes Germinadas no Controle Negativo.

4.3 – Instrumentação

- Foi utilizado Espectrofotômetro MultiSpec 1501 Shimadzu.
- A determinação de pH foi efetuada em pHmetro PoliControl.
- Foi empregada fonte de corrente contínua da Power Supply EMG18134 (30V, 10A).
- Nos testes de toxicidade com *Lactuca sativa* foi utilizado paquímetro eletrônico digital Starret 799, para mensurar o crescimento da radícula e caule.

Figura 9 – Fluxograma das atividades experimentais realizadas.



Fonte: Autor, 2014.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

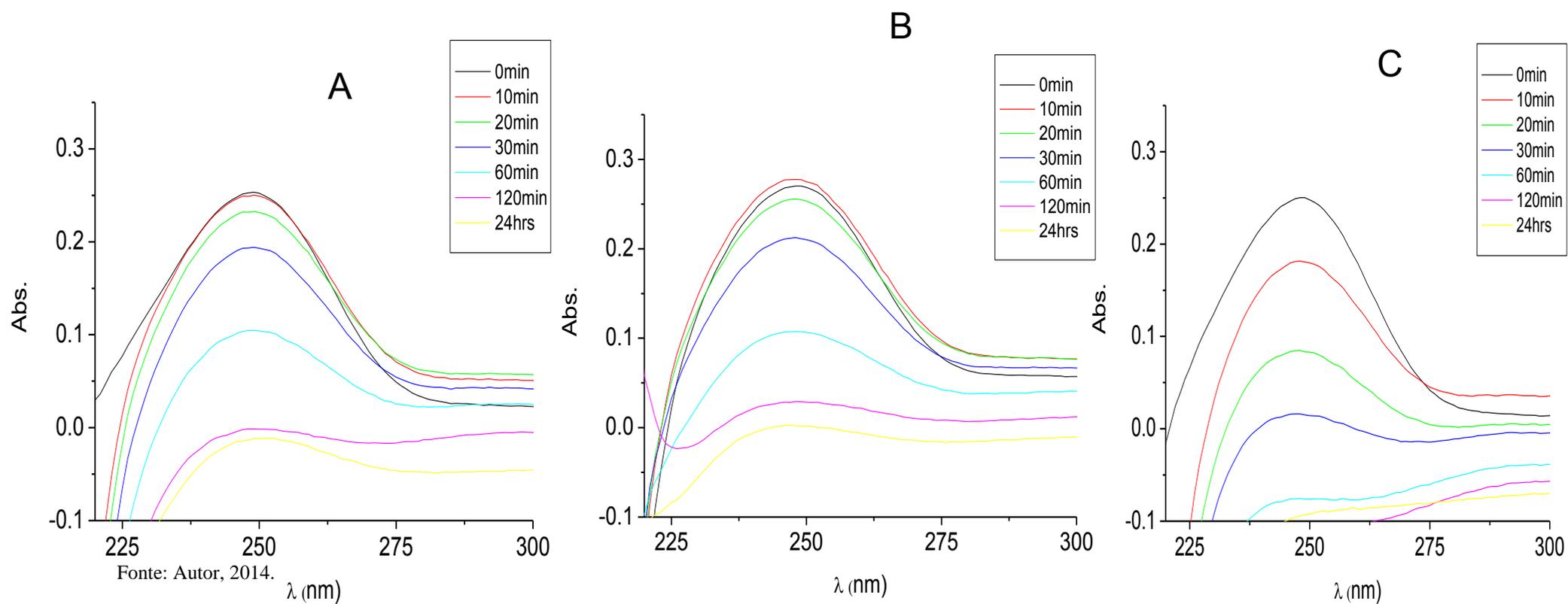
O estudo da oxidação eletrolítica do efluente contaminado com hormônio foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa foi utilizado sulfato de sódio como eletródico, observando o efeito da variação da densidade de corrente aplicada, em diferentes valores de pH. Em um segundo momento, repetiu-se o procedimento, porém com perclorato de sódio, objetivando verificar a influência do eletrólito frente a oxidação do substrato estudado.

5.1 – Eletrólises realizadas na presença de Sulfato

5.1.1 – Meio ácido

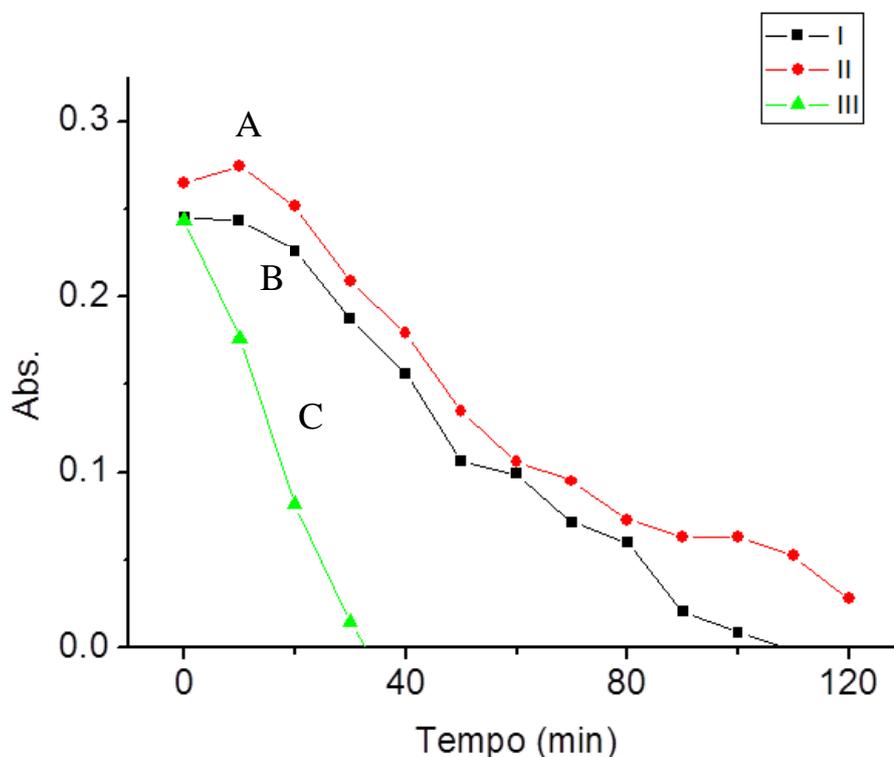
Na Figura 10 são apresentados os espectros de UV da solução em função do tempo de reação. Nos espectros observa-se uma banda ao redor de 250 nm referente ao grupamento cromóforo do MT. A banda de absorção diminui em função do tempo de reação e esta diminuição depende da intensidade da corrente aplicada. Cabe ressaltar que foi feita análise espectroscópica entre 190 a 800nm, não tendo sido observado a formação de outro pico ou banda de absorção em todo comprimento de onda analisado.

Figura 10 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17- α -metiltestosterona em função do tempo de reação. A - 15 mA cm⁻², B - 30 mA cm⁻². C - 45 mA cm⁻². Eletrólise em pH=3 em meio contendo sulfato.



A Figura 11 apresenta a redução da absorvância em 245 nm (absorvância máxima) em função do tempo de reação e da densidade de corrente aplicada.

Figura 11 - Redução da Absorvância do hormônio em função do tempo de reação, 245 nm. I - 30 mA cm⁻², II - 15 mA cm⁻². III - 45 mA cm⁻². Eletrólise em pH= 3 em meio contendo sulfato.



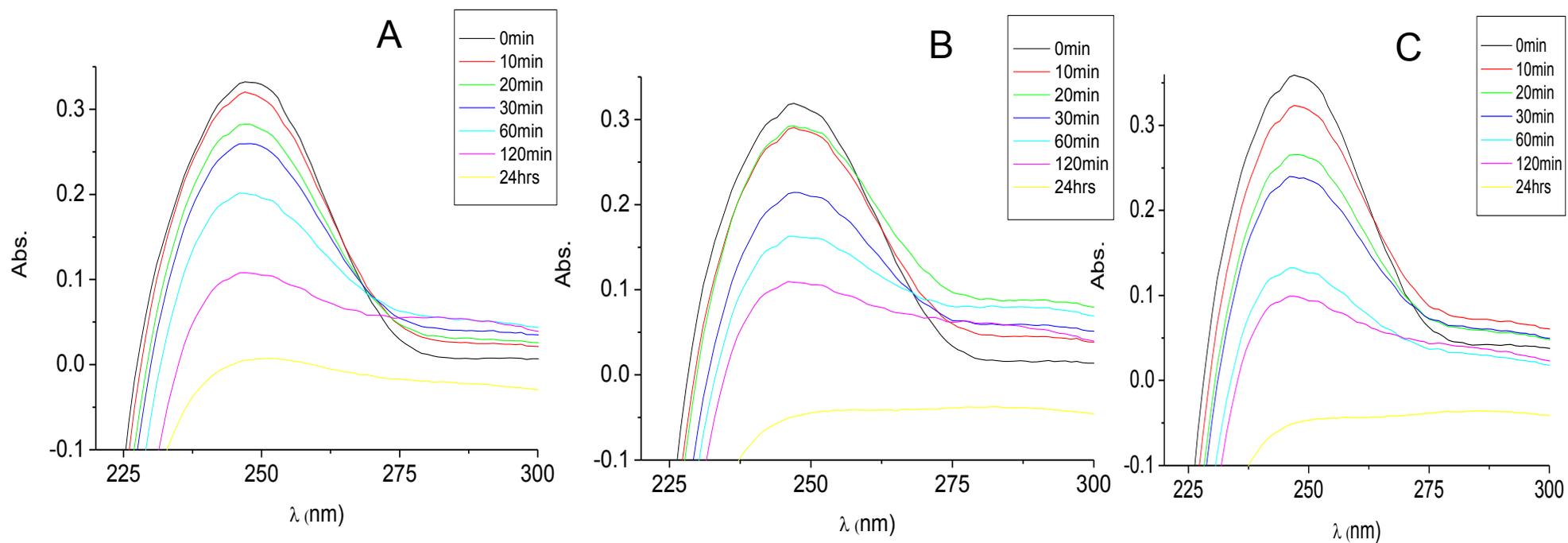
Fonte: Autor, 2014.

Os resultados da FIG.11 demonstram que o aumento da densidade de corrente aumenta a eficiência da redução da banda de absorção do MT, indicando que a densidade aumenta a eficiência do processo de oxidação do hormônio. Aplicando-se a densidade de 45 mA cm⁻² obteve-se a oxidação de 100% do hormônio após 35 minutos de reação.

5.1.2 – Meio Neutro

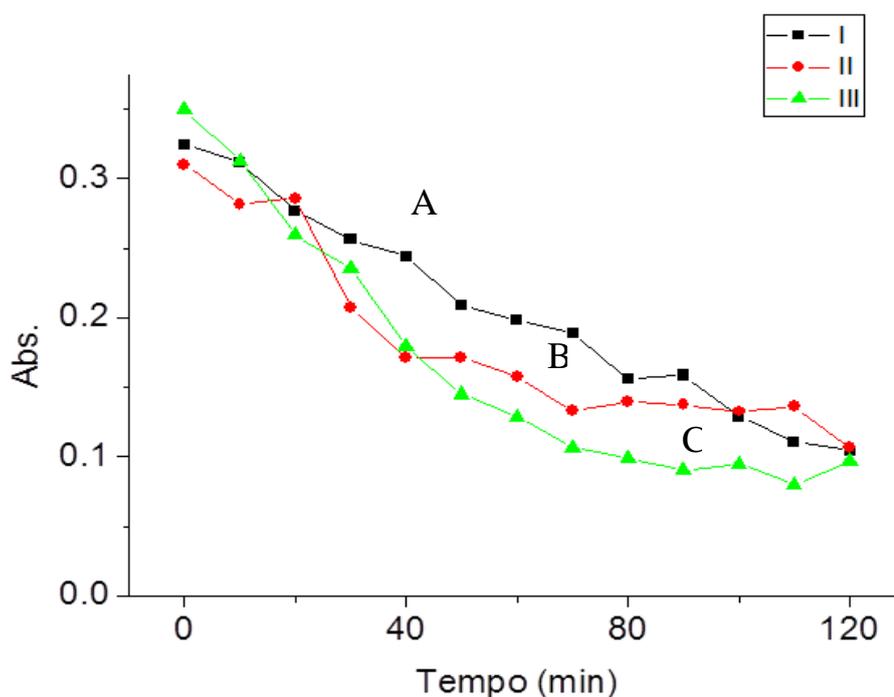
Os espectros em função do tempo e da densidade de corrente aplicada em meio neutro são apresentados na Figura 12. A absorvância em 245 nm em função do tempo de reação em meio neutro está destacada na Figura 13.

Figura 12 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em função do tempo de reação. A - 15 mA cm⁻², B - 30 mA cm⁻². C - 45 mA cm⁻². Eletrólise em pH=7 em meio contendo sulfato.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 13 - Redução da Absorvência do hormônio em função do tempo de reação, 245 nm. I - 15 mA cm⁻², II - 30 mA cm⁻². III - 45 mA cm⁻². Eletrólise em pH=7 em meio contendo sulfato.



Fonte: Autor, 2014.

Semelhante ao estudo em meio ácido observou-se que aumento da densidade de corrente aumenta eficiência do processo de oxidação do hormônio, no entanto em meio neutro a eficiência do processo foi inferior ao em meio ácido. De fato, em meio neutro para todas as densidades de corrente aplicadas não se verificou a redução total da concentração do hormônio, mostrando que em meio ácido a eficiência é muito maior que em meio neutro. Possivelmente o pH ácido favorece a formação dos sítios ativos catalíticos do óxidos de RuO₂ que favorece a oxidação do fármaco.

Empregando-se ADE contendo RuO₂ como catalisador, o processo de oxidação do MT pode ser associado a oxidação direta através do sítio RuO_{x+1} e indireta através da espécie RuO_x(•OH), além de compostos oxidantes formados durante a RDO. A maior eficiência de oxidação/degradação de compostos orgânicos em meio ácido através dos ADE, é documentada na literatura (AQUINO NETO; ANDRADE, 2009) e este comportamento é associado a cinética favorável da RDO em meio ácido. Desta forma, em baixos valores de pH tem-se uma diminuição do desprendimento de oxigênio, o que favorece a reação de interesse, isto é, a oxidação do composto orgânico.

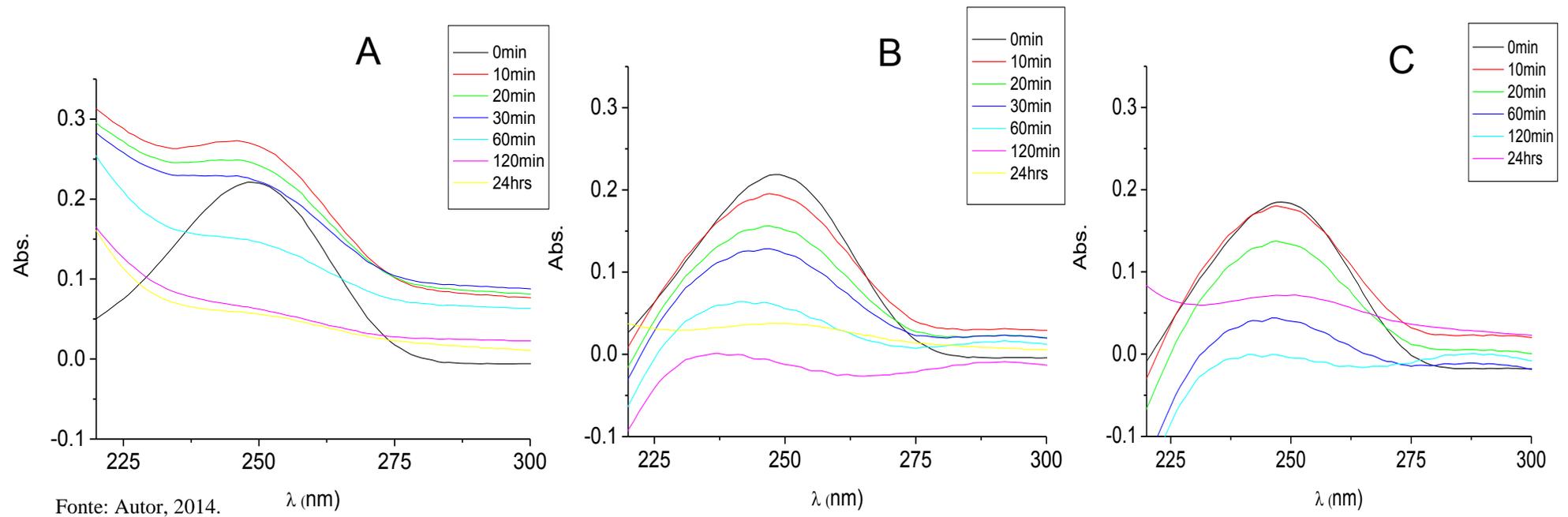
Outra possibilidade é a formação de peroxidissulfato (equação 19) que pode contribuir para oxidação de substratos orgânicos. Para verificar esta possibilidade novos experimentos foram realizados substituindo o íons sulfato por perclorato.

5.2 – Eletrólises realizadas na presença de Perclorato

5.2.1 – Meio ácido

Os espectros de absorção em função do tempo e da densidade de corrente aplicada são apresentados nas Figura 14, Figura 15, Figura 16 e Figura 17.

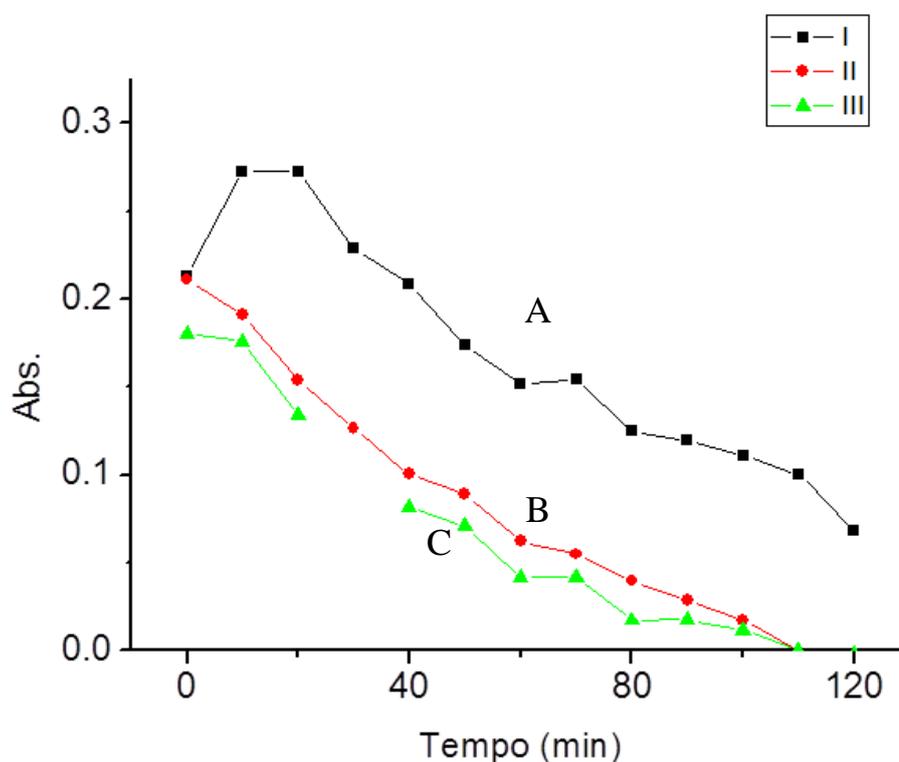
Figura 14 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em função do tempo de reação. A - 15 mA cm⁻², B - 30 mA cm⁻². C - 45 mA cm⁻². Eletrólise em pH=3 em meio contendo Perclorato.



Nas três densidades de corrente observou-se a redução da banda de absorção do hormônio em função do tempo de reação. Para as densidades de 30 mA cm^{-2} e 45 mA cm^{-2} observou-se a formação de algum composto intermediário que absorve em aproximadamente 300 nm e que também é oxidado no decorrer da reação.

Os gráficos de absorvância em 245 nm em função do tempo de reação (Figura 15) indicam o aumento da eficiência em função da densidade de corrente aplicada. O estudo utilizando perclorato como eletrólito de suporte apresentou menor eficiência em relação ao meio contendo sulfato, comprovando a contribuição do SO_4^{-2} na oxidação indireta do hormônio, o que pode ser explicado pela formação dos peroxodissulfatos, espécies catalíticas na oxidação de compostos orgânicos, originada a partir de sulfatos presentes na solução, (OKAMOTO et al., 1985; SURI et al., 1993; PANIZZA et al., 2001; CANIZARES et al., 2004). Equações 19, 20, 21 e 22.

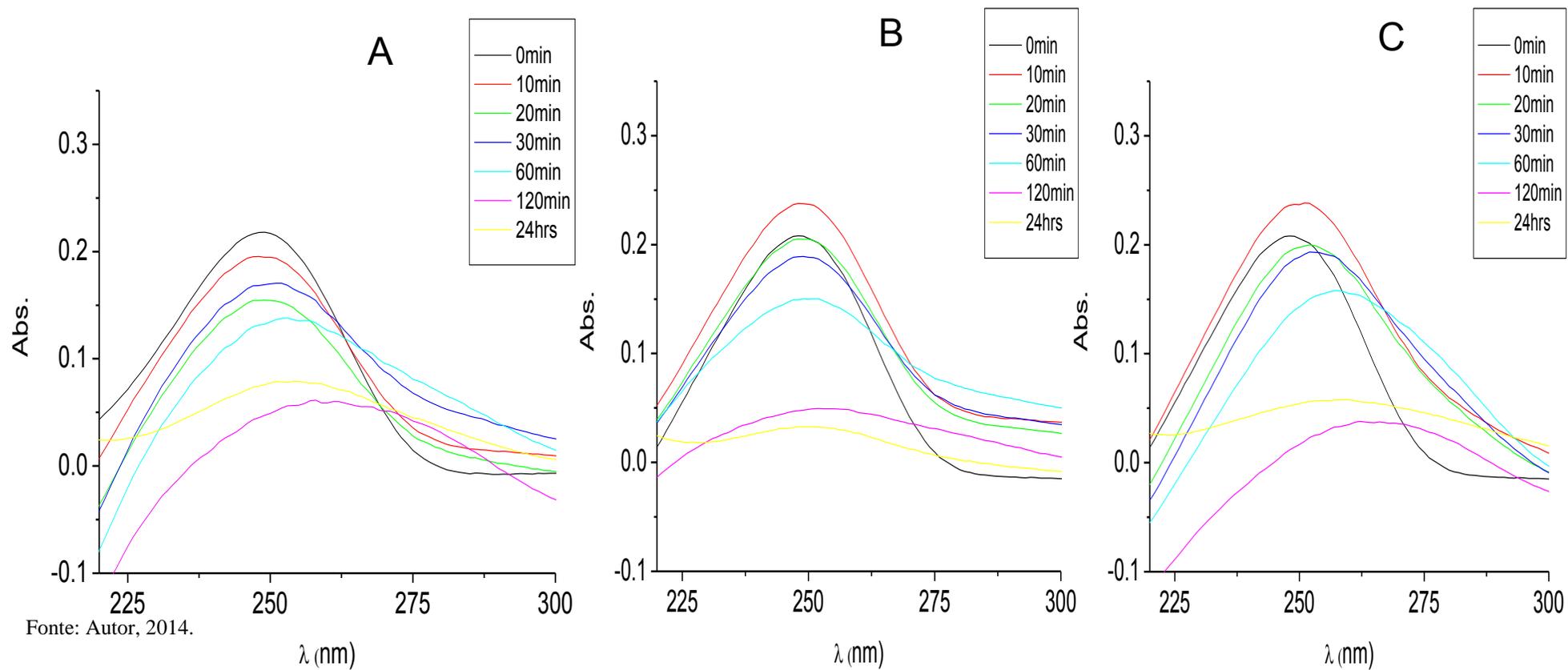
Figura 15 - Redução da Absorvância do hormônio em função do tempo de reação, 245 nm . I - 15 mA cm^{-2} , II - 30 mA cm^{-2} . III - 45 mA cm^{-2} . Eletrólise em $\text{pH}=3$ em meio contendo Perclorato.



Fonte: Autor, 2014.

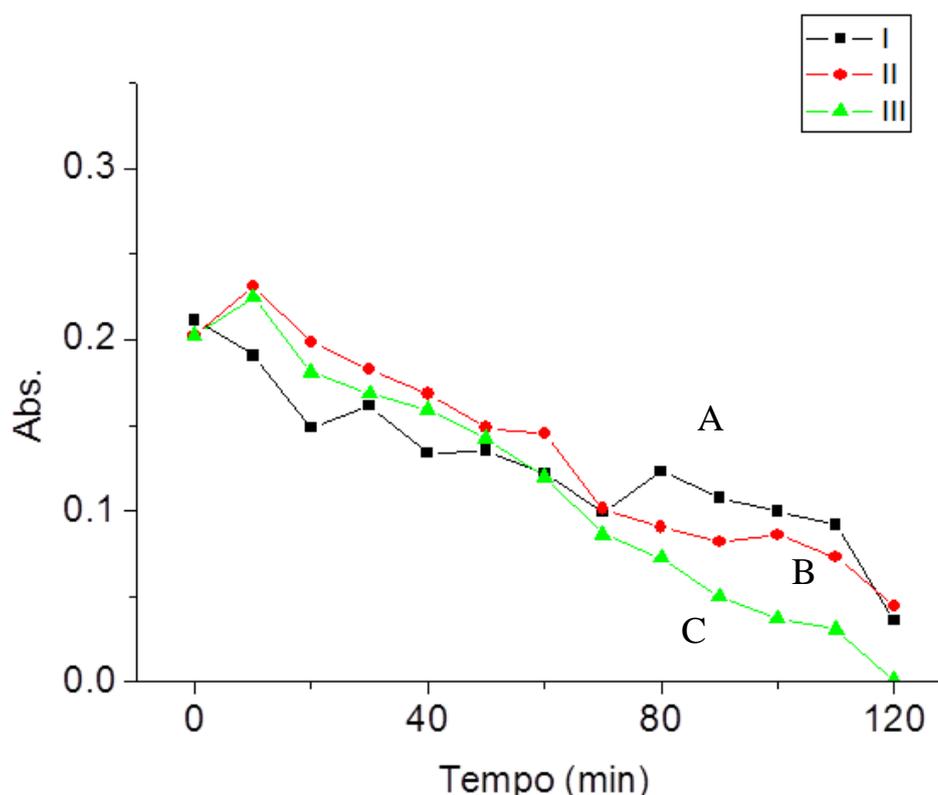
5.2.2 – Meio neutro

Figura 16 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em função do tempo de reação. A - 15 mA cm⁻², B - 30 mA cm⁻². C - 45 mA cm⁻². Eletrólise em pH=7 em meio contendo Perclorato.



Nos espectros em meio contendo perclorato e pH 7,0, observou-se apenas a redução da banda de absorção do hormônio e não se verificou a formação da banda dos produtos intermediários.

Figura 17 - Redução da Absorvência do hormônio em função do tempo de reação, 245 nm. I - 15 mA cm⁻², II - 30 mA cm⁻². III - 45 mA cm⁻². Eletrólise em pH=7 em meio contendo Perclorato.

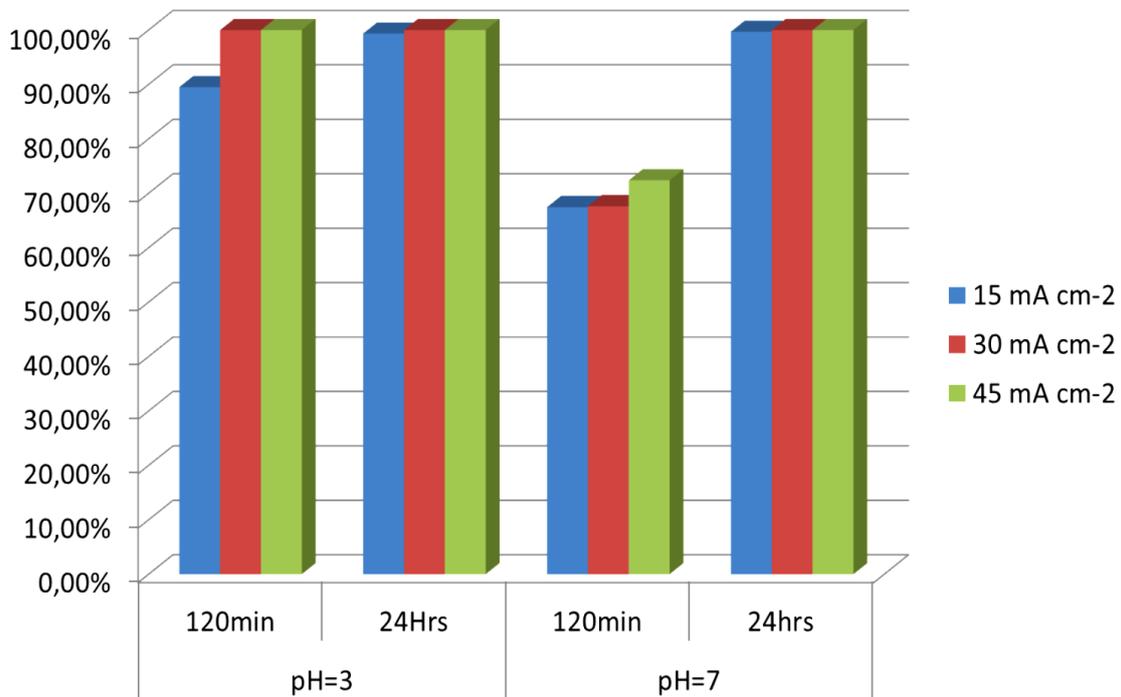


Fonte: Autor, 2014.

As figuras 18 e 19 apresentam a porcentagem de redução de cada condição estudada, após 2 e 24 horas de reação. Independente do pH e da densidade de corrente aplicada observar-se o melhor rendimento operacional nas reações ocorridas em meio contendo sulfato, comprovando a contribuição do SO₄⁻² na oxidação do hormônio.

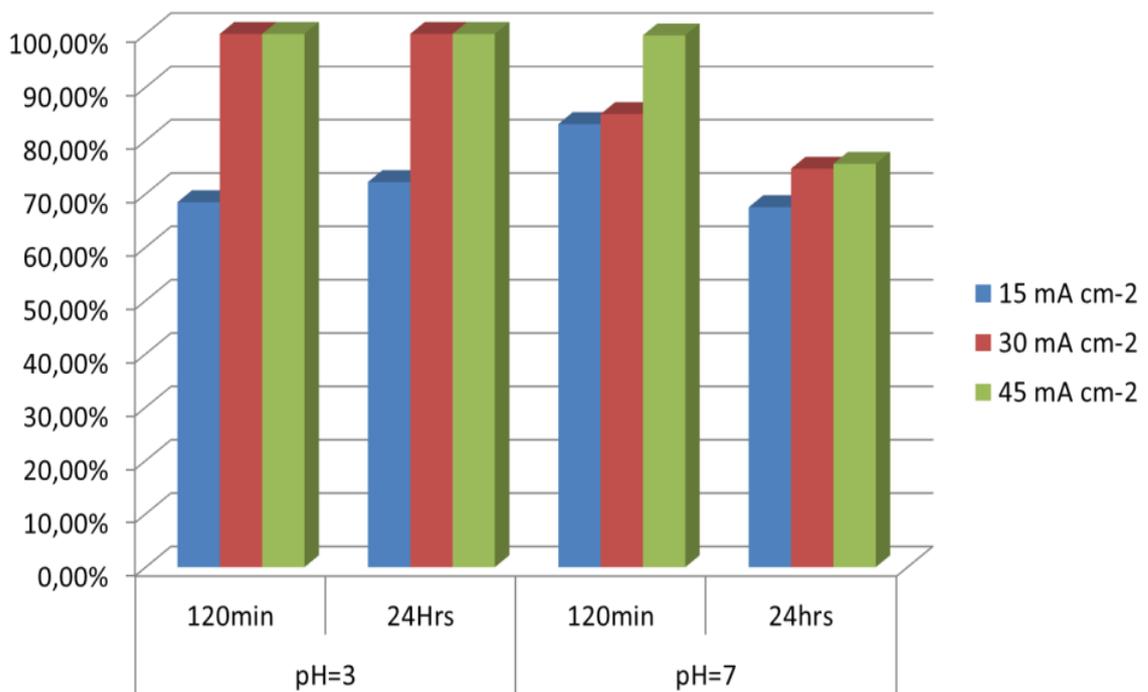
Comportamento interessante pode ser observado nos resultados após 24 horas de reação. Para o meio contendo perclorato, a solução em repouso por 24 horas após a reação pouco influenciou na eficiência do processo. No entanto em meio contendo sulfato o período de repouso contribuiu para a redução da absorvência da solução, principalmente em meio neutro. Isto se deve a formação de agentes oxidantes que mesmo após encerramento do processo eletrolítico, continuam a oxidando o poluente (OKAMOTO et al., 1985; SURI et al., 1993; PANIZZA et al., 2001; CANIZARES et al., 2004).

Figura 18 – Porcentagens de redução da banda de absorção característica do hormônio 17- α -metiltestosterona em meio contendo sulfato de sódio como material eletrolítico.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 19 - Porcentagens de redução da banda de absorção característica do hormônio 17- α -metiltestosterona em meio contendo perclorato de sódio como material eletrolítico.



Fonte: Autor, 2014.

Ao examinar a banda de absorção máxima do 17- α -metiltestosterona no espectro de UV-Vis em 245 nm, observa-se que as porcentagens de redução variam diante das condições eletrolíticas impostas. Na figura 18, onde estão descritos os dados de redução para o meio contendo sulfato de sódio, pode-se visualizar que nessas condições o maior rendimento reacional foi alcançado em pH = 3, chegando em 100% de remoção quando aplicadas as densidades de corrente 30 mA cm⁻² e 45 mA cm⁻² após 2 horas de reação. Essa condição alcançada, pode ser explicada pela formação de óxidos superiores que são favorecidos nestas condições experimentais, efeito eletrocatalítico já descrito na literatura. (OKAMOTO et al., 1985; SURI et al., 1993; PANIZZA et al., 2001; CANIZARES et al., 2004)

Os dados da figura 14 e 15 descrevem o comportamento da banda de absorção do 17- α -metiltestosterona em meio contendo perclorato de sódio, onde é observada efetiva remoção do poluente, atingindo 100% de remoção em algumas das condições experimentais. Foi observado que o aumento da densidade de corrente aplicada, aumenta bastante a efetividade da redução em pH=3, chegando a 100% em 105 minutos em 30 e 45 mA cm⁻². Em pH=7 o efeito do aumento da densidade de corrente não é tão relevante quanto em pH=3. Ainda nessa condição, foi observado um fenômeno de reagrupamento da banda de absorção nas amostras finais, após 24h, possivelmente devido a formação de compostos intermediários que absorvem próximo a faixa de absorção do MT, interferindo nas análises.

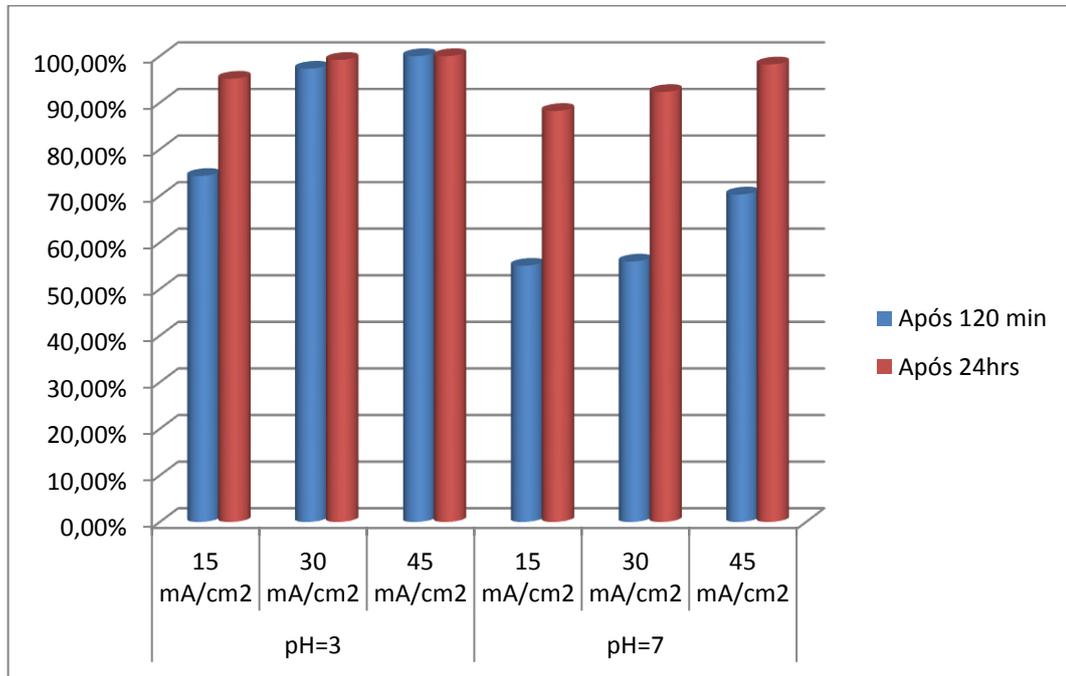
5.3 Demanda Química de Oxigênio

A análise espectroscópica é uma ferramenta simples, rápida e não destrutiva, que nos dá informações relevantes sobre a concentração do fármaco, e também da oxidação do grupamento cromóforo do composto orgânico em questão. No caso do tratamento de efluentes onde se busca a mineralização total do poluente, a análise mais representativa da eficiência do processo é a determinação da DQO da solução.

As figuras 20 e 21 apresentam a redução da DQO em função das condições experimentais.

5.3.1 Sulfato

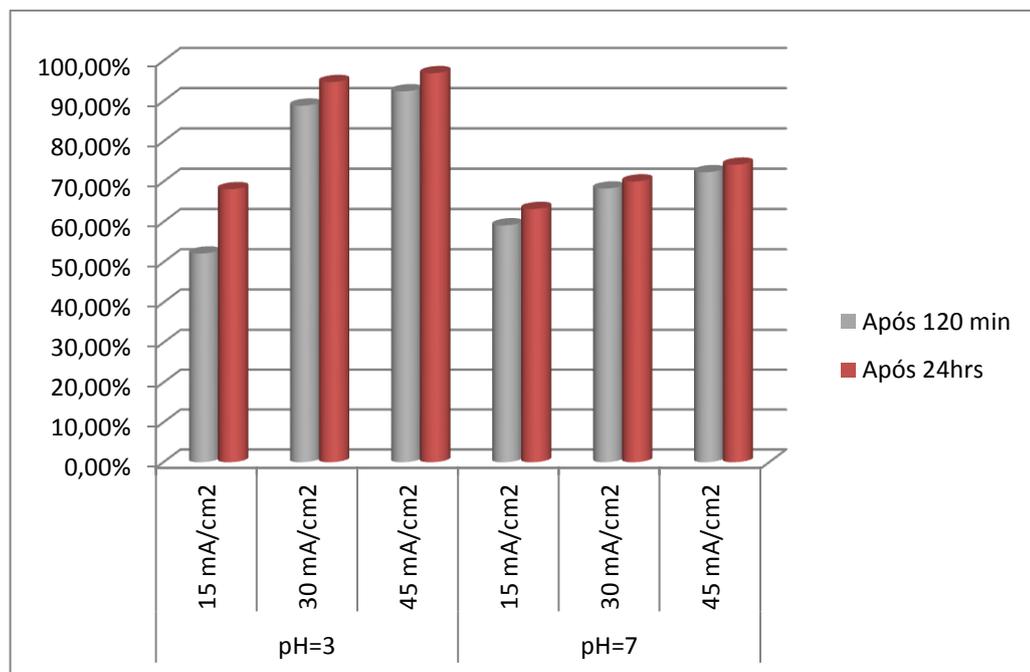
Figura 20 – Redução da DQO em função da densidade de corrente em meio ácido e neutro.



Fonte: Autor, 2014.

5.3.2 Perclorato

Figura 21 – Redução da DQO em função da densidade de corrente em meio ácido e neutro.



Fonte: Autor, 2014.

Os valores de redução da DQO, corroboram os dados de UV-Vis ao se comparar os dois eletrólitos empregados. Fica evidente o maior efeito electrocatalítico do meio contendo sulfato, o que pode ser atribuído aos compostos intermediários formados que atuaram como oxidantes indiretos. Os valores percentuais de redução do hormônio, que podem ser observados nos espectros de absorção, são maiores que os percentuais de redução de DQO, o que é explicado pelo fato de que no espectrofotômetro observar-se a redução de concentração da molécula orgânica original e a análise de DQO nos fornece o quanto dessa molécula foi mineralizada. A porcentagem orgânica não mineralizada, possivelmente, são compostos alifáticos que mesmo após os 120 minutos de reação, continuaram a ser mineralizados, em função dos oxidantes gerados no meio, fato observado na análise das amostras após 24 horas de repouso. A total mineralização foi atingida na reação contendo sulfato, na mais alta densidade de corrente aplicada em meio ácido.

Em nenhuma das condições experimentais estudadas obteve-se a mineralização total do poluente, ou seja, 100% da redução da DQO. A eficiência máxima obtida foi 95% da DQO em meio ácido contendo sulfato aplicando-se a densidade de 45mA cm^{-2} . Em meio contendo perclorato a eficiência máxima foi de 93% nas mesmas condições. A margem de 2% que distancia as duas condições apresentadas, pode ser considerada dentro do erro experimental aceito. Embora as eficiências máximas tenham sido muito próximas, dois outros fatores devem ser avaliados: o custo do reagente e o custo energético do processo, sendo esses parâmetros discutidos a seguir.

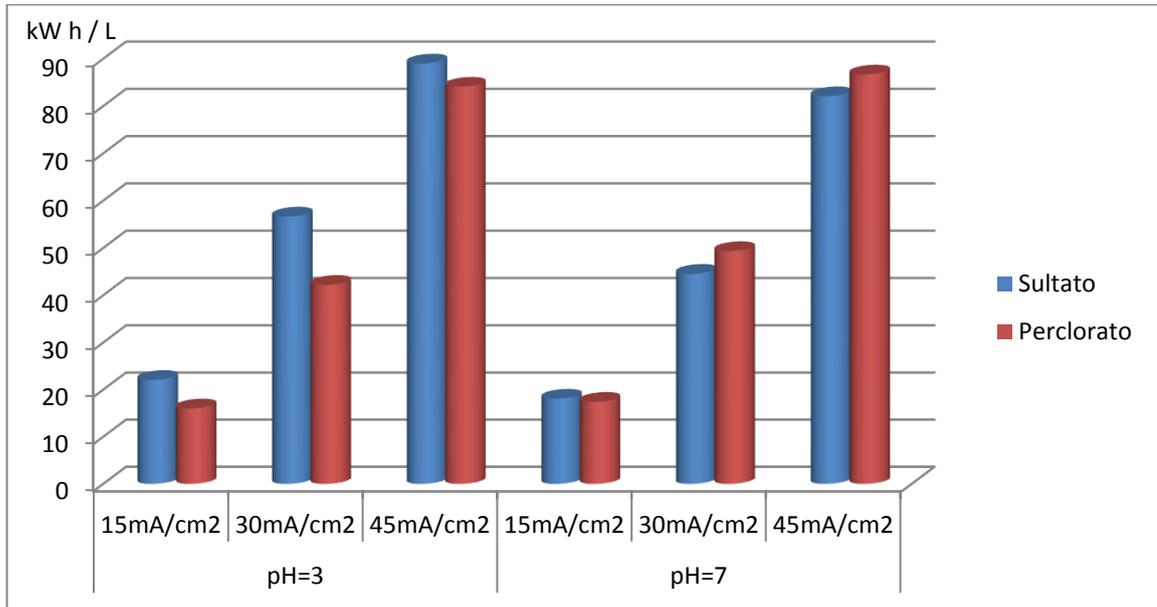
5.4 Cálculo do consumo energético

Aplicando a equação 27 foi calculado o consumo energético do processo. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 22.

$$\text{Consumo de Energia} = \left[\frac{V \times A \times t}{V_s} \right] \quad (27)$$

onde: t é o tempo da reação eletrolítica (h); A (amperes) e V (volt) são, respectivamente, a corrente e o potencial do sistema eletroquímico; e V_s é o volume da solução (L).

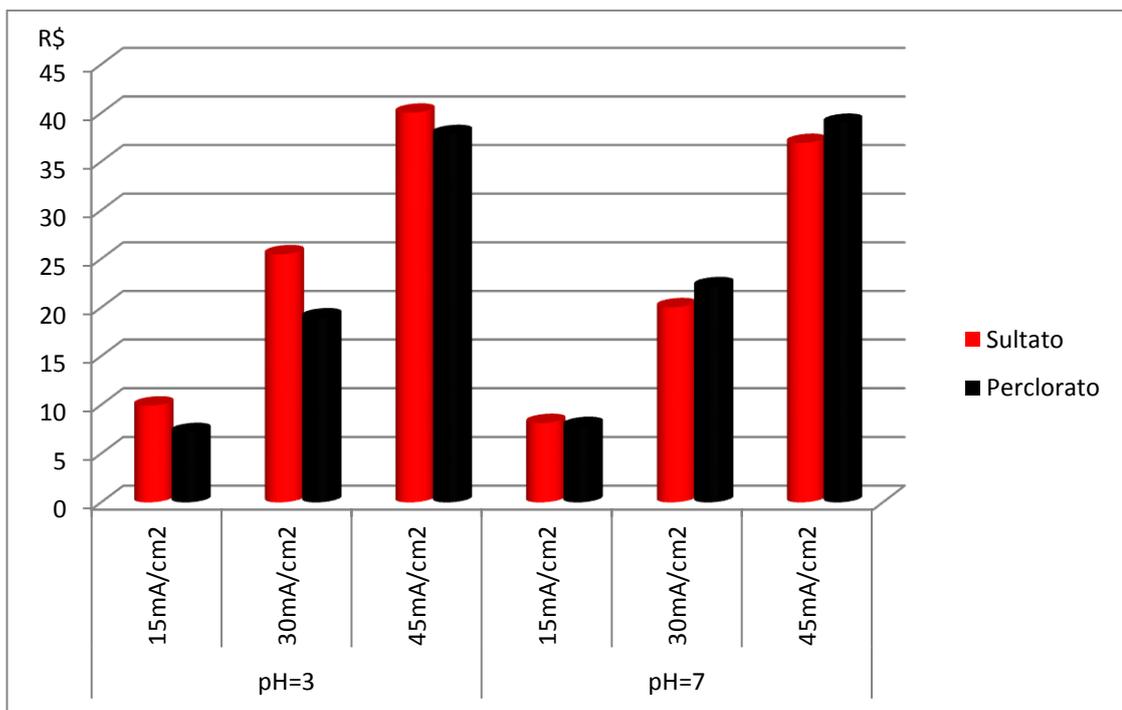
Figura 22 – Consumo energético em kW h / L.



Fonte: Autor, 2014.

Considerando o preço médio de 0,45 R\$ por kWh no Brasil, foram realizados os cálculos relacionados ao custo operacional para cada densidade de corrente aplicada, os resultados estão expressos na figura 23.

Figura 23 – Custo energético em R\$ por litro de efluente tratado.



Fonte: Autor, 2014.

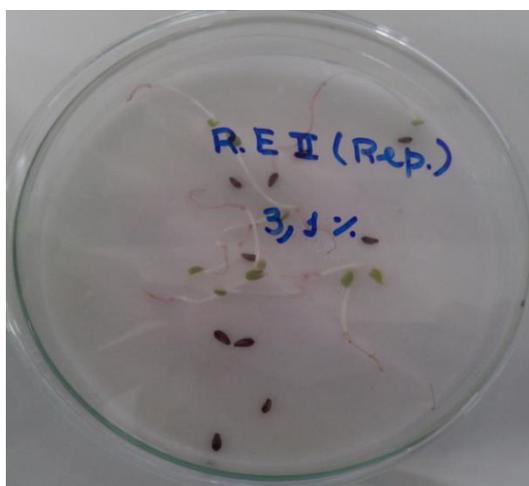
Tanto o consumo energético quanto o custo energético apresentaram valores ligeiramente mais baixos em meio neutro contendo perclorato. O custo operacional máximo foi de R\$ 40,04, em sulfato e meio ácido. O valor mínimo encontrado foi de R\$ 7,21, na mais baixa densidade de corrente aplicada, para perclorato como eletrólito e meio ácido. Se trata de um custo considerável adicionado aos processos industriais, no entanto, devido a toxicidade e os efeitos deletérios que este efluente provoca no meio ambiente, esta tecnologia justifica a aplicação. Outros parâmetros como temperatura e concentração do eletrólito podem otimizar o processo aumentando a eficiência e reduzindo o custo operacional.

Embora os dados em meio ácido usando perclorato tenham apresentado menor custo energético, apresenta um pequeno agravante, os sais de perclorato além de serem mais caro que os de sulfato, são produtos controlados pela polícia federal, o que dificulta a utilização em escala industrial.

5.5 Ensaio de toxicidade aguda com *Lactuca sativa*.

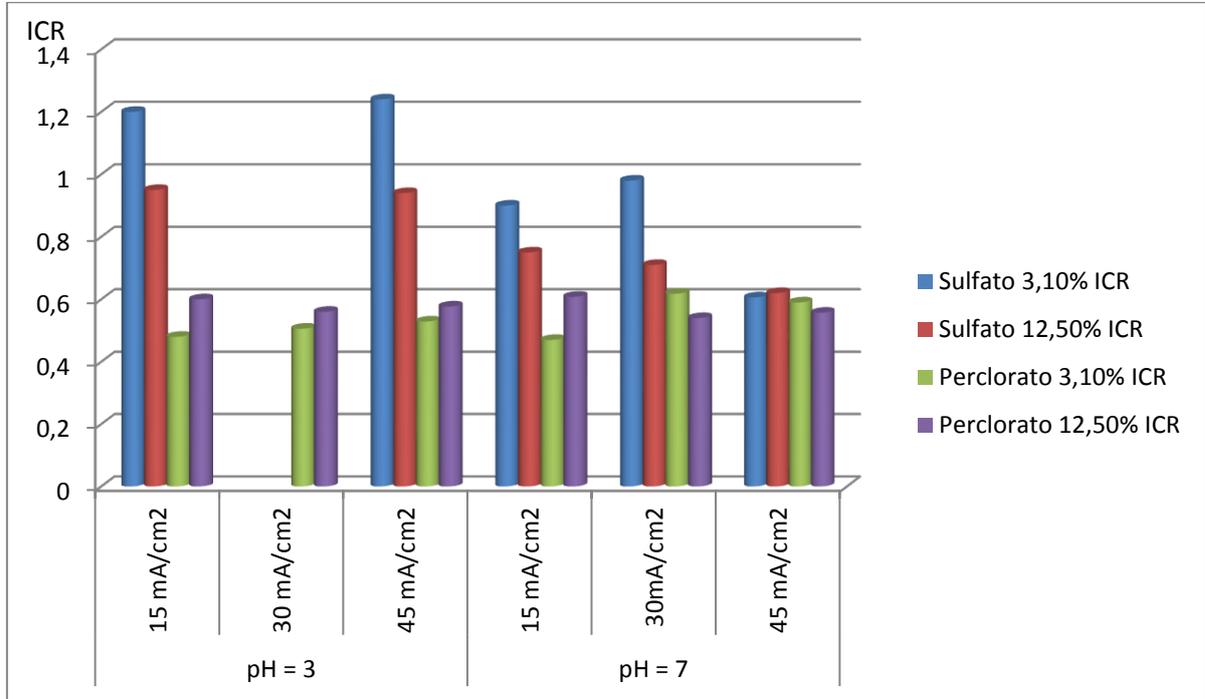
Embora os parâmetros físico químicos sejam extremamente importantes na avaliação de um processo de tratamento de efluente, nem sempre eles são representativos quanto ao grau de toxicidade do efluente tratado. Em alguns casos pode-se ter a redução de aproximadamente 100% da carga orgânica, mas os subprodutos formados são mais tóxicos que o poluente inicial. Visando avaliar a toxicidade do efluente tratado foram realizados teste de toxicidade aguda na germinação e crescimento da *Lactuca sativa*. A figura 24 ilustra o meio utilizado para a realização dos experimentos.

Figura 24 – Foto ilustrativa do meio de cultura utilizado no bioensaio com *Lactuca sativa*.



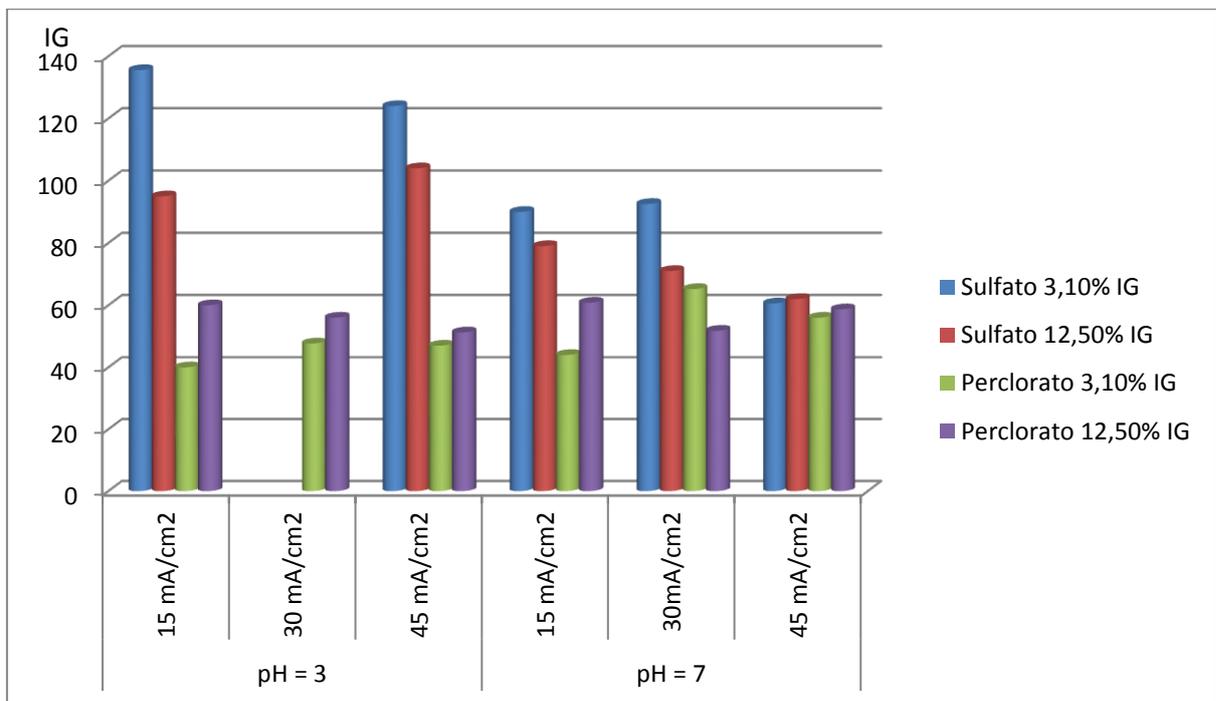
5.5.1 Valores referentes à radícula

Figura 25 – Índice de crescimento relativo (ICR) das sementes de *Lactuca sativa* em função da concentração de efluente (%), pH do efluente durante eletrólise e densidade de corrente aplicada.



Fonte: Autor, 2014.

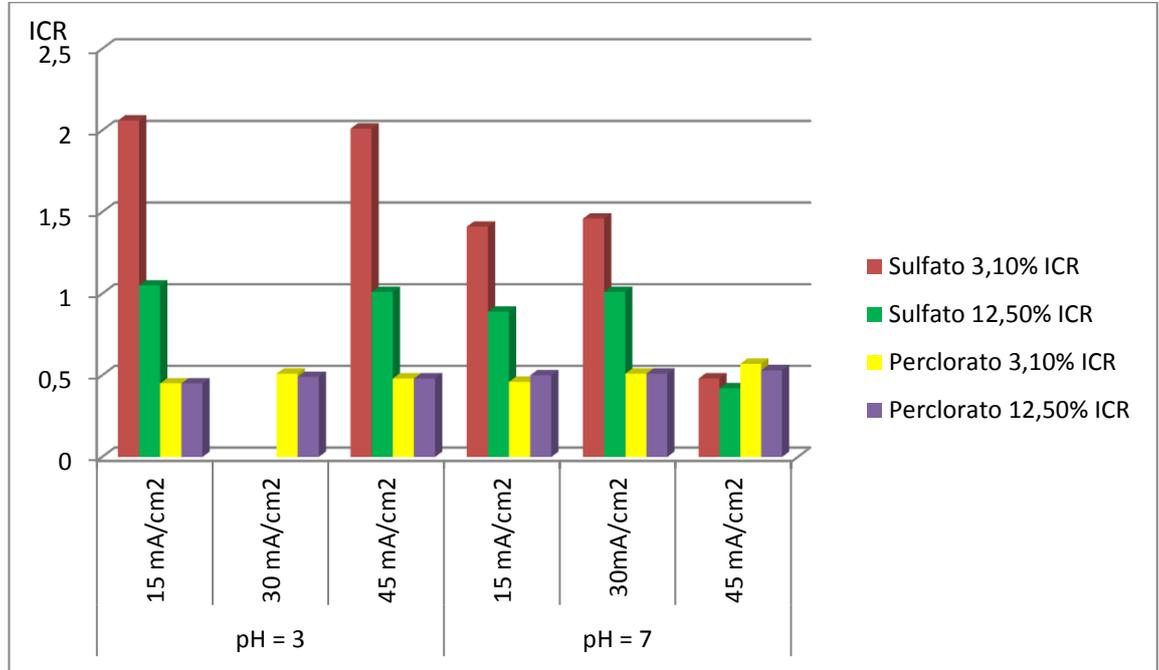
Figura 26 – Índice de Germinação (IG) das sementes de *Lactuca sativa* em função da concentração de efluente (%), pH do efluente durante eletrólise e densidade de corrente aplicada.



Fonte: Autor, 2014.

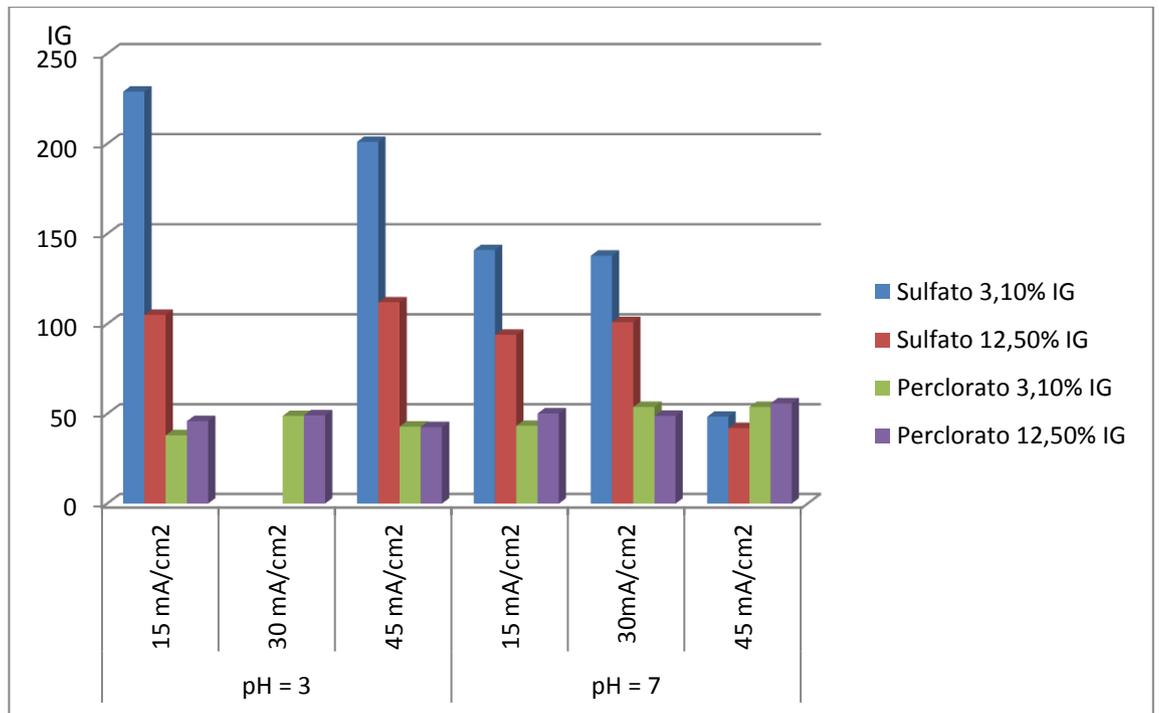
5.5.2 Valores referentes ao caule

Figura 27 – Índice de crescimento relativo (ICR) das sementes de *Lactuca sativa* em função da concentração de efluente (%), pH do efluente durante eletrólise e densidade de corrente aplicada.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 28 – Índice de Germinação (IG) das sementes de *Lactuca sativa* em função da concentração de efluente (%), pH to efluente durante eletrólise e densidade de corrente aplicada.



Fonte: Autor, 2014.

Avaliando as Figuras 25, 26, 27 e 28, podemos considerar como inibição do crescimento das sementes todo resultado de IG abaixo de 80% (de 80 a 120% não é considerado efeito significativo e valores acima de 120% são considerados estímulo de crescimento) (YOUNG *et al.*, 2012).

As condições experimentais estudadas, em se tratando de ICR e IG, a diluição a 3,10% apresentou melhores resultados do que 12,50%. Para IG em radículas, a maior parte dos resultados se enquadrou abaixo do intervalo (80 – 120%), sendo considerados como inibição. Já em meio contendo sulfato, a diluição de 12,50% se enquadrou dentro do intervalo, enquanto que a 3,10% foi considerada estímulo ao crescimento, por apresentar valores acima de 120%. O mesmo comportamento frente as diluições, bem como ao eletrólito utilizado (sulfato x perclorato), foi observado para os valores de germinação e crescimentos dos caules, com a acentuação do estímulo ao crescimento, chegando a valores em torno de 200% para a diluição de 3,1% em meio contendo sulfato, enquanto que, comportamentos semelhantes foram observados para as amostras contendo perclorato.

Pode-se observar, diante dos dados apresentados, que a salinidade do efluente descartado influencia tanto na germinação quanto no crescimento do organismo testado. No que tange a comparação entre eletrólitos, novamente o sulfato mostrou melhores resultados frente ao perclorato, corroborando os dados de UV-Vis e DQO, seus baixos índices de geminação e crescimentos justificam-se também pela toxicidade do mesmo.

Segundo Oliveira, (2013), estudos anteriores confirmam que o tratamento de efluentes por POAs reduz a toxicidade das águas residuais. Em Pelegrini (2009) houve redução de 80% da toxicidade de efluente contendo chorume tratado por processo de UVC/H₂O₂, sendo que a concentração de efeito não observável para este efluente passou de 15% a 27%. A redução do efeito tóxico foi confirmada por outros organismos neste mesmo estudo. Além do tratamento com UVC/H₂O₂, os testes de toxicidade também foram aplicados a efluentes têxteis após tratamento fotocatalítico com TiO₂ e TiO₂/H₂O₂, o resultado obtido foi que durante o processo de tratamento, ocorria aumento de toxicidade, porém o resíduo tratado possuía uma toxicidade inferior à do efluente bruto. Assim como este estudo, contudo, não houve toxicidade significativa na amostra inicial (GARCIA, 2009).

6 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que os processos oxidativos eletroquímicos foram eficientes nas condições eletrolíticas estudadas, chegando a 100% de remoção do poluente em parte delas, dados obtidos através de UV-Vis. As análises de demanda química de oxigênio confirmaram os dados de UV-Vis, demonstrando ser o meio contendo sulfato mais eficiente que o meio contendo perclorato, na mineralização do poluente, condição atingida apenas em sulfato.

Foi observado que em meio ácido o efeito catalítico é potencializado, o que provavelmente ocorre em função de espécies oxidantes formadas nessas condições. Os cálculos energéticos e os bioensaios de toxicidade corroboraram os resultados preliminares, demonstrando que as reações eletrolíticas em presença de sulfato foram eficientes, sugerindo possibilidade tangível de reuso do efluente, indicando os processos oxidativos avançados eletroquímicos como alternativa promissora no tratamento de efluentes oriundos da piscicultura.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE A. R., DONATE P. M., ALVES P P. D e FIDELLIS C. H. V e BOODTS J. F. C., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3839, 1998.
- AQUINO NETO, S. e ANDRADE, A. R. *Electroquimica Acta*, 54(7) 2039-2045, 2009
- APHA/AWWA - American Public Health Association/American Water Works Association. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 20a edithion, Washington, 1998.
- BASTIAN, R. EPA prefers effluents to be recycled. *Water Farming J.*, 28:7-10, 1991.
- BEER, H.B. Neth. Pat. Appl. 216 (1957) 199, U.S. Pat 3,236,756 (1966).
- BOYD, C.E. *Water quality in warmwater fishponds*. Auburn: Auburn University, 1984, 228 p.
- BOYD, C. E. *Guidelines for aquaculture effluent management at the farm – level*. Aquaculture, 226, p. 101 -112, 2003.
- BRILLAS, E.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*. New Jersey: Wiley, 2011
- CANIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. *Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions*. Journal of Applied Electrochemistry, n. 43, p. 1915-1922, 2004
- CAIRNCROOS, F. *Meio Ambiente: Custos e Benefícios*. Nobel, 1992. 271 p.
- CARVALHO, E. D.. FORESTI, F. (1996). *Reversão de sexo em tilápia-do-Nilo, Oreochromis niloticus Trewavas, 1983, induzida por 17 –alfa-metiltestosterona: proporção de sexo e histologia das gônadas*. Revista brasileira de Biologia, São Carlos, v.56, n.2, p,249-262, maio.
- CODEVASF - <http://www.codevasf.gov.br/principal/estudos-e-pesquisas/principais-estudos-sobre-o-vale>. Acessado 19 maio 2014.
- Commission on Environment and Development (WECD). 1987. *Our Common Future*. Oxford: Oxford University Press.
- COMNINELLIS, C.; CHEN, G. *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer, 2010.
- COMNINELLIS, CH., BATTISTI, A. De, 1996, *J. Chim. Phys.*, 93, 673.
- COMNINELLIS Ch. e NERINI A., *J. Appl. Electrochem.*, 25, 23, 1995

CULCLASURE, DAVID F., *Sistema endócrino*, 1973

CUNNIFF, P., ed. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists International*. 16.ed. Arlington, AOAC International, 1995, p.11:6-7.

DUARTE, J. L. da S., *Tratamento de efluentes oleosos por processos oxidativos avançados e processos oxidativos eletroquímicos avançados*, 2012. Trabalho de conclusão de curso. Maceió - AL

ELER, M. N., MILLANE, T. J., *Métodos de estudos de sustentabilidade aplicados a aquicultura*. R. Bras. Zootec., v.36, suplemento especial, p.33-44, 2007

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS Global Aquiculture production search < URL: www.fao.org acesso em: 05/03/20014

FÓTI G., GANDINI D., COMNINELLIS Ch., PERRET A. e. HAENNI W, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 228, 1999.

GABRIEL NETO, A., *Reversão sexual de larvas de tilápia do Nilo (Oerochromis niloticus) por meio de banhos de imersão*, 2006, Trabalho de conclusão de curso.

GARCIA, J.C; SIMIONATO, J.I; ALMEIDA, V.C; PALÁCIO, S.M; ROSSI, F.L; SCHNEIDER, M.V; SOUZA, N.E. *Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on Lactuca sativa Seedlings*. Journal Brazilian Chemical Society, São Paulo, v.20, n.9, 2009.

GIORGETTI, L.; TALOUIZTE, H.; MERZOUKI, M.; CALTAVUTURO, L.; GERI, C.; FRASSINETTI, S. *Genotoxicity evaluation of effluents from textile industries of the region Fez-Boulmane, Morocco: A case study. Ecotoxicology and Environmental Safety*, n.74, p. 2275–2283, 2011.

GREENBERG, A.E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D., ed. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18.ed. Washington, American Public Health Association, 1992, p.5:6-10.

HANSON, N.W. Standardised methods of analysis. In: HANSON, N.W., ed. *Official, standardised and recommended methods of analysis*. London: Society for Analytical Chemistry, 1983, 897 p.

HOMKLIN, S., Ong, S.K., LIMPIYAKORN, T., 2011. *Biotransformation of 17[alpha]-methyltestosterone in sediment under different electron acceptor conditions*. Chemosphere 82, 1401-1407.

HUSSAR, G. J.; PARADELA, A.L.; JONAS, T.C.; GOMES, J.P.R (2005). *Tratamento da água de escoamento de tanque de piscicultura Através de leitos cultivados de vazão subsuperficial: análise Da qualidade física e química* , Eng. ambient. - Espírito Santo do Pinhal, v. 2, n. 1, p. 046-059, jan/dez

KUBITZA, F. (1999) *Qualidade da água na produção de peixes*. 3ª ed. Jundiaí – SP, Divisão de Biblioteca e Documentação – Campus “Luiz de Queiroz”/USP.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADNOCHENKO, V., 2000, “Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻)”, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2162-2168.

LIN S.M. e WEN T.C.; *J. Appl. Electrochem.*, 25, 73, 1995.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, A.S.; MOREIRA, R.F.P.M. *Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.16, n.3, p.261-270, jul/set 2011.

MOENS, L.N., VAN DER VEN, K., VAN REMORTEL, P., DEL-FAVERO, J., DE COEN, W.M., 2006. *Expression Profiling of Endocrine-Disrupting Compounds Using a Customized Cyprinus carpio cDNA Microarray*. Toxicological Sciences 93, 298-310.

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y. TANAKA, H., TANAKA, M., ITAYA, A. *Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder*. Bull. Chemical Society, v.58, p.2015-2022, 1985

OLIVEIRA, G. R.. *Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de oxidação eletroquímica*, 2012. Dissertação de Mestrado – Natal, RN.

OLIVEIRA, L. S. de. *Avaliação da toxicidade de efluente kraft após tratamento por processos oxidativos avançados*, 2013. Trabalho de Conclusão de Curso – Curitiba, PR.

PANIZZA, M., MICHAUD, P.A., CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. *Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area*. Electrochem. Commun. v. 3, p. 336, 2001.

PELEGRINI, R.T.; BRITO-PELEGRINI, N.N. de; PATERNIANI, J.E.S.; BROTA, G.A.; SANTOS, E.M.; SILVA, N.B., *Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico*. 2009.

PEREIRA, R.; ANTUNES, S.C.; GONÇALVES, A.M.M.; MARQUES, S.M.; GONÇALVES, S.; FERREIRA, F.; FREITAS, A.C; ROCHA-SANTOS, T.A.P.; DINIZ, M.S.; CASTRO, L.; PERES, I.; DUARTE, A.C. *The effectiveness of a 32 biological treatment with Rhizopus oryzae and of a photo-Fenton oxidation in the mitigation of toxicity of a bleached kraft pulp mill effluent*. 2009.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X. and PERAL, J., 2002, “Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents”. Water research, 36, 2703-2710.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E., and MACKAY, A., 2006, “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1–84.

PINTAR, A; BESSON, M.; GALLEZOT, P.; GIBERT, J.; MARTIN, D. Toxicity to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet-air oxidation. Water Research, v. 38, n. 2, p.289-300, January. 2004.

PIRES, E. C., CHAPARRO, T. R. *Toxicity evaluation as a tool to assess the performance of an anaerobic immobilized biomass reactor. Dyna rev.fac.nac.minas, Medellín*, v.77, n.164, p.284-391, Oct./Dec. 2010.

POLCARO A. M., PALMAS S., RENOLDI F. e MASCIA M., *J. Appl. Electrochem.*, 29, 147, 1999.

RIVERO-WENDT, GEDIEL, C. L.. *Avaliação toxicológica do hormônio 17 alfa metiltestosterona em espécies aquáticas*, 2013, Tese de doutorado.

ROCHA, J.C.; BARBIERI, R.S.; CARDOSO, A.A.; GRANER, C.A.F. *Agilização do processo de rotina analítica para a determinação da DQO. Quím.Nova*, v.13, p.200-1, 1990.

RODIER, J. *Analysis of water*. New York: Halsted Press, 1975, 468 p.

RUDNIK, E. *Compostable Polymer Materials*. Oxford: Elsevier, p.168-180, 2008.

SHAN LIU, et al. Steroids in a typical swine farm and their release into the environment. *Water Research*, 2012, Vol.46(12), pp.3754-3768

SIMOND, O., COMNINELLIS, Ch., 1997, *Electrochim. Acta*, 42, 2013

SHIMADZU® - Shimadzu do Brasil - <http://www.shimadzu.com.br>, acessado em 19/07/2014.

SILVA, P. R. P. ; DANIELSKI R.; CZEPIELEWSKI, M. A. ; *Esteroides Anabolizantes no Esporte. Revista Brasileira de Medicina no Esporte*, 2002, São Paulo, v.8, n.6, p.235-246, Nov/Dez.

SOBRINHO, M. A. M. *Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Águas Residuárias*. Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química. 2011.

SURI, R. P. S., LIU, J., HAND, D. W., CRITTENDEN, J. C., PERRAM, D. L., MULLINS, M. E. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. Water Environ. Res*, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

TELLES, D. A. *Água na agricultura e pecuária*. In: REBOUCAS, A. C da; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. *Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso Conservação*. São Paulo: Escrituras Ed. e Distribuidora. de Livros Ltda, 2002. p. 305-337.

TRASATTI, S., 1980 e 1981, "*Electrodes of Conductive Metallic Oxides*", Partes A e B, Elsevier, Amsterdam.

TRASATTI, S., *Electrocatalysis: understanding the success of DSA®*. *Electrochim. Acta* 45, 2377-2385, 2000.

USEPA: United States *Environmental Protection Agency. Ecological Effects Test Guidelines. OPPTS 850.4200. Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. EPA 712-C-96-154*, 1996. Disponível em: < <http://www.epa.gov>.>. Acesso em julho de 2014.

VAN DER MUDE, A., 2011. *Endocrine-disrupting chemicals: testing to protect future generations*. Boston College Environmental Affairs Law Review 38, 509-535.

VERBINNEN, R. T.. *Estabelecimento de condições analíticas para determinação de hormônios estrógenos em água potável distribuída na cidade de São Luís-MA*, 2009, Dissertação de Mestrado.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. *Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa**. Ecotoxicology and Environmental Safety, n.76, p.182-186, 2012.

ZANIBONI FILHO, E. (1997) *O desenvolvimento da piscicultura brasileira sem a deterioração da qualidade de água*. Rev. Bras. Biol., 57(1):3-9, 19.

ZANTA, C. L de P e S; QUINA, F. H.. *Degradação de compostos orgânicos pela reação de fenton*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.

ZUCCARI, M.L.; GRANER, C.A.F.; CONTE, M.L.; LEOPOLDO, P.R. *Determinação colorimétrica da demanda química de oxigênio em águas*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 20, 1991, Londrina, *Anais...* Londrina: Fundação Universidade Estadual de Londrina, 1991, p.249-59.

WALLING, C., 1975, "*Fenton`s reagent revisited*", *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.