

II-006 – Oxidação eletroquímica de nonilfenol etoxilado com eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂

Salatiel Wohlmuth da Silva ⁽¹⁾

Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS). Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGE3M/UFRGS). Doutorando em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais (PPGE3M/UFRGS).

Gustavo Lanferdini Bordignon

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Jane Zoppas Ferreira

Bacharel em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGE3M/UFRGS). Doutora em Electrochimie - Université de Paris VI (Pierre et Marie Curie).

Andrea Moura Bernardes

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC/RS). Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGE3M/UFRGS). Doutora em Engenharia de Materiais - Technische Universität Berlin – Alemanha.

Endereço ⁽¹⁾: Av. Bento Gonçalves, 9500 - Setor 4 - Prédio 74 - Sala 103. Campus do Vale, Porto Alegre/RS. CEP 91501-970, Fone/Fax: (51) 3308-9430. salatielws@gmail.com

RESUMO

Um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento é a poluição ambiental. Esta é causada pela ineficiência da legislação e o uso de uma série de compostos considerados poluentes orgânicos emergentes (POE) que contribuem para o agravamento do problema. Dentre os POE, podemos destacar o nonilfenol (NP) e nonilfenol etoxilado com baixos graus de etoxilação (n=1, 2, 3 e 4). Esses poluentes são metabólitos do surfactante nonilfenol etoxilado (NPnEO), utilizado na indústria de galvanoplastia em etapas de desengraxe alcalino. Tratamentos convencionais não são eficientes para a degradação completa desses compostos, logo o emprego de processos mais eficientes para a remoção ou melhoria da biodegradabilidade desses compostos torna-se necessária. Para tanto, preparou-se uma solução por diluição do surfactante comercial Ultralex NP40[®] contendo 51 mg/L e 0,25 mg/L do eletrólito suporte sulfato de sódio (Na₂SO₄). Ensaios de oxidação eletroquímica (OE) com ânodo do tipo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ foram realizados variando-se a densidade de corrente e o tempo de tratamento. Os resultados demonstraram que ambas configurações OE 1 (5 mA/cm²) e OE 2 (10 mA/cm²) obtiveram boas eficiências de degradação (UV/Visível), no entanto a configuração OE 2 obteve uma mineralização do surfactante cerca de 1,6 vezes maior que a configuração OE 1, podendo-se inferir que o aumento da densidade de corrente pode ter contribuído para a geração de agentes oxidantes, melhorando assim, a mineralização do poluente.

PALAVRAS-CHAVE: Nonilfenol etoxilado, Poluente orgânico emergente, Disruptor endócrino, Oxidação eletroquímica.

INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento decorrente de uma série de fatores, como a ineficiência da legislação e o uso de uma série de compostos ou procedimentos incorretos que contribuem para o agravamento do problema. Nos últimos anos a contaminação ambiental com poluentes orgânicos emergentes (POE) tem merecido crescente atenção. Os POE são compostos majoritariamente não regulados por legislações internacionais ou nacionais, cujos efeitos podem representar potencial ameaça para os ecossistemas e para a saúde humana. Dentre os POE, podemos destacar o nonilfenol

(NP) e nonilfenol etoxilado com baixos graus de etoxilação ($n=1, 2, 3$ e 4). Esses poluentes são produtos intermediários de reação do nonilfenol etoxilado (NP_nEO), um surfactante não-iônico pertencente a classe dos alquilfenóis polietoxilados (APEOs) utilizado na indústria de galvanoplastia em etapas de desengraxe alcalino. No ambiente e em estações de tratamento esse surfactante é biodegradado em seus metabólitos mais tóxicos, os quais são considerados recalcitrantes, xenobiótico e disruptores endócrinos.

Tratamentos convencionais, tais como físico-químicos seguidos por processos biológicos, não são eficientes para a degradação completa desses compostos, logo o emprego de processos mais eficientes para a remoção ou melhoria da biodegradabilidade desses compostos torna-se necessária. Para tanto, a tecnologia de oxidação eletroquímica (OE) utilizando ânodo do tipo $\text{ADE}^{\text{®}}$ surge como alternativa. Essa tecnologia é baseada na geração da espécie transitória de elevado poder oxidante ($\bullet\text{OH}$) com elevado potencial eletroquímico ($E^{\circ}_{\text{HO}/\text{HO}^{\bullet}} \sim +2,8 \text{ V}$, 25°C) e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de oxidação eletroquímica (OE) do poluente orgânico emergente nonilfenol etoxilado (NP_4EO) com um ânodo do tipo $\text{ADE}^{\text{®}}$ $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. A degradação do surfactante foi monitorada por UV/Visível e a mineralização por Carbono Orgânico Total.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente sintético foi preparado por diluição do produto comercial Ultralex $\text{NP}_4\text{EO}^{\text{®}}$ em água destilada até uma concentração final de 51 mg/L , simulando o efluente de desengraxe alcalino da indústria de galvanoplastia. Por não possuir condutividade suficiente para a realização dos ensaios de oxidação eletroquímica, a esta solução foi adicionado $0,25 \text{ g/L}$ do eletrólito suporte sulfato de sódio (Na_2SO_4).

Ensaios de voltametria cíclica foram realizadas com a solução sintética contendo o surfactante NP_4EO [51 mg/L] com e sem o eletrólito suporte Na_2SO_4 [$0,25 \text{ g/L}$]. O ânodo de trabalho era do tipo $\text{ADE}^{\text{®}}$ composto por $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com área de $1,5 \text{ cm}^2$, o contra-eletródo de platina e o eletródo de referência de calomelano saturado. No caso do ânodo utilizado neste estudo, o experimento voltamétrico foi realizado entre $0,4 - 1,4 \text{ V vs. ECS}$. O potenciostato utilizado foi da marca *EG&G Princeton Applied Research Modelo 273A*.

Os experimentos de oxidação eletroquímica (OE) foram conduzidos em reator de vidro borossilicato, anelar, com capacidade de 3 L , operando em batelada com recirculação. O ânodo do tipo $\text{ADE}^{\text{®}}$ $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e o cátodo de Ti/TiO_2 foram colocados no centro do reator. Um volume de 5 L da solução de trabalho foi colocado no reservatório que alimenta o reator a uma vazão média de 1 L/min com auxílio de uma bomba peristáltica (fig. 1). Todos os experimentos foram realizados em triplicata, variando a densidade de corrente (i), sendo as configurações OE 1 ($i = 5 \text{ mA/cm}^2$) e OE 2 ($i = 10 \text{ mA/cm}^2$). As amostras foram coletadas a cada 60 minutos (min) e o tempo final de tratamento foi de 240 min .

As análises por espectroscopia de UV/visível foram realizadas em um espectrofotômetro *T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd*. Com base nos resultados por espectroscopia de UV/visível as eficiências de degradação (E_d) podem ser calculadas:

$$E_d = (\text{Abs}_i - \text{Abs}_f) / (\text{Abs}_i \times 100) \quad \text{equação (1)}^1$$

onde: E_d é a eficiência de degradação; Abs_i é a absorbância inicial e Abs_f é a absorbância final.

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro *DM-22 Digimed*.

As análises de COT foram determinados pelo método do Carbono Orgânico Não Purgável (NPOC) em aparelho *TOC-L CPH Shimadzu*.

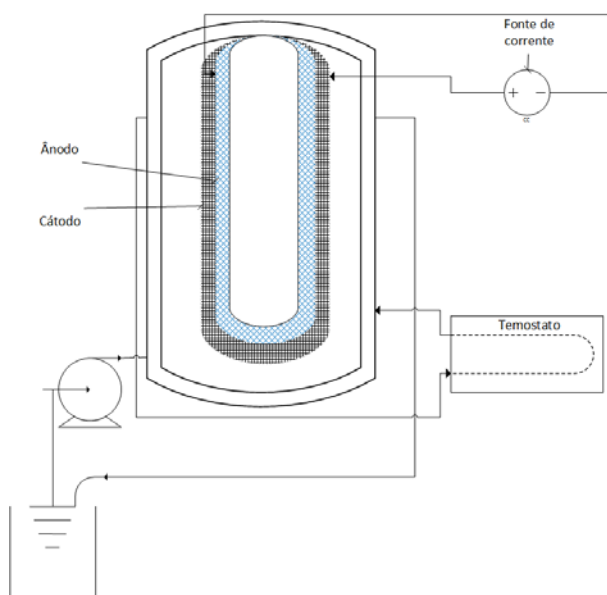


Figura 1. Reator em batelada com recirculação para o processo de oxidação eletroquímica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

VOLTAMETRIA CÍCLICA

Na figura 2 não se observou picos anódicos ou catódicos característicos do surfactante NP4EO, com ou sem a presença do eletrólito suporte Na_2SO_4 . O não surgimento de picos de oxidação ou redução indica que o NP4EO não é eletroativo na janela de potencial utilizada para este eletrodo. Este efeito pode causar dificuldades relativas à competição com a reação de desprendimento de oxigênio, pois vários compostos orgânicos possuem potencial de oxidação nesta região, o que leva à diminuição de eficiência da degradação eletroquímica. Ou seja, a eletroatividade do NP4EO pode estar relacionada com o material utilizado como ânodo. No trabalho de Aquino Neto e De Andrade ², o herbicida glifosato também não apresentou eletroatividade na superfície do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{O}_2$.

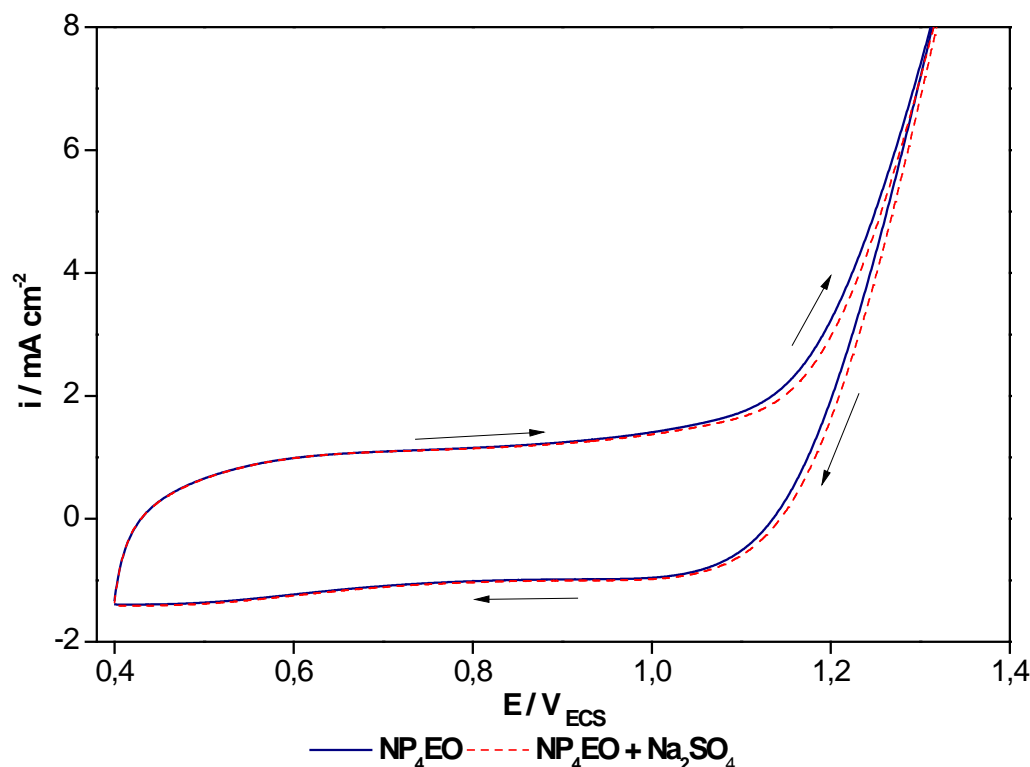


Figura 2. Perfil voltamétrico do ADE® Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em efluente contendo NP4EO 51 mg/L e NP4EO 51 mg/L + Na₂SO₄ 0,2 mg/L. $v = 50$ mV/s.

MEDIDAS DE PH

Nota-se uma pequena redução nos valores de pH do efluente inicial para os efluentes tratados no tempo final de 240 min (tabela 1). Tal redução pode estar relacionada ao fato de que alguns produtos de degradação do NP4EO são ácidos orgânicos³. Yavuz e Koparal⁴ atribuem a diminuição do pH à formação de hidrocarbonetos alifáticos intermediários de oxidação em reações colaterais que ocorrem na superfície do ânodo e do cátodo.

Tabela 1. pH dos efluentes antes e após 240 minutos de tratamento.

EXPERIMENTOS	pH _{inicial}	pH _{final}
OE 1	5,63	4,96
OE 2	5,63	3,33

UV/VISÍVEL

A análise de UV/Visível deu-se por varreduras entre os comprimentos de onda de 190-300 nm. Kim, Korshin *et al.*⁵ identificaram bandas referentes ao surfactante NP4EO entre 260-290 nm. O mesmo pode ser verificado no espectro do efluente inicial na figura 3, as quais remetem ao surfactante NP4EO. Essas bandas também podem ser encontradas no trabalho de Márquez, Bravo *et al.*⁶.

Verifica-se que após 240 min de tratamento, não há significativa diferença entre o processo OE 1 ($i = 5$ mA/cm²) e OE 2 ($i = 10$ mA/cm²), e que ambos processos reduzem substancialmente a banda referente ao NP4EO, sendo que a eficiência de degradação para os processos de OE 1 foi de 47,83 % e para OE 2 foi de 51,22 %.

Como o voltamograma com o eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ não apresentou picos anódicos e catódicos para a solução testada e sabendo-se que o anodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ possui baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, pode-se supor que a degradação do NP4EO ocorre próximo ao potencial de descarga de oxigênio. Com a competição entre a reação de degradação do NP4EO e a descarga de oxigênio, o processo não foi capaz de degradar completamente o surfactante. Sendo assim, torna-se necessário aumentar o tempo de residência do efluente no processo de OE.

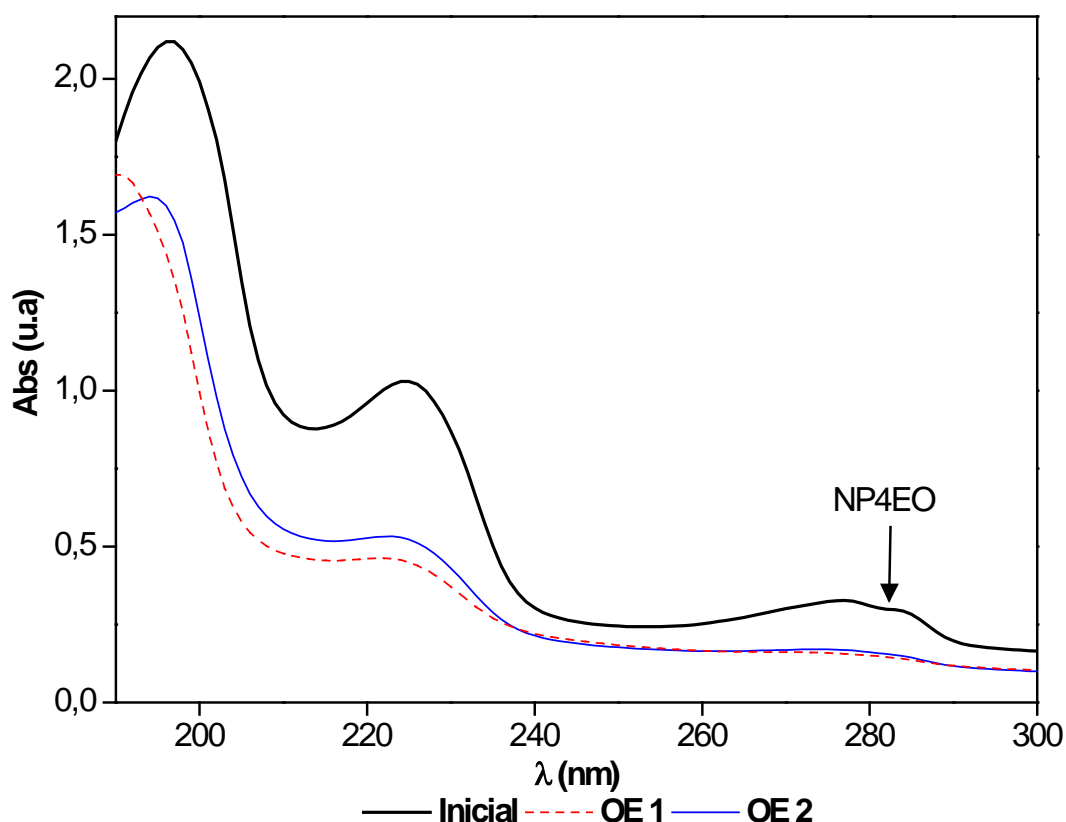


Figura 3. Análise de espectroscopia UV/Visível do efluente inicial e dos efluentes tratados por OE 1 e OE 2 no tempo final de 240 minutos de tratamento.

CARBONO ORGÂNICO TOTAL

O carbono orgânico total (COT) é um parâmetro relevante para a determinação global da poluição orgânica de efluentes. O COT está relacionado ao conteúdo de matéria orgânica na solução, antes e após os tratamentos, e através deste parâmetro é possível monitorar o processo de mineralização da substância orgânica em função do tempo de tratamento.

Verifica-se na figura 4 que o processo que obteve maior redução de COT ao final de 240 min de tratamento foi o de configuração OE 2, com maior densidade de corrente, obtendo-se uma redução de 78,8 %, enquanto que o processo OE 1 obteve uma redução de COT de 48 %. Com isso, pode-se confirmar que as duas configurações degradam o surfactante, o que pode ser observado na figura 3, e nos resultados de eficiência de degradação. Porém a configuração com maior densidade de corrente (OE 2) obteve uma mineralização do surfactante 1,6 vezes maior que a configuração OE 1.

Nota-se que não houve redução total por nenhum dos processos de OE. Isso pode ser explicado porque as vias de degradação dos alquilfenóis etoxilados iniciam por uma degradação da cadeia etoxilada e depois no anel de benzeno. A oxidação origina produtos de menor peso molecular tais como compostos ácidos, polietileno

glicol, etileno glicol e, finalmente a conversão completa em CO_x ⁷. Por tanto, o tempo de tratamento de 240 min pode não ter sido suficiente para a mineralização completa dos compostos intermediários de reação formados.

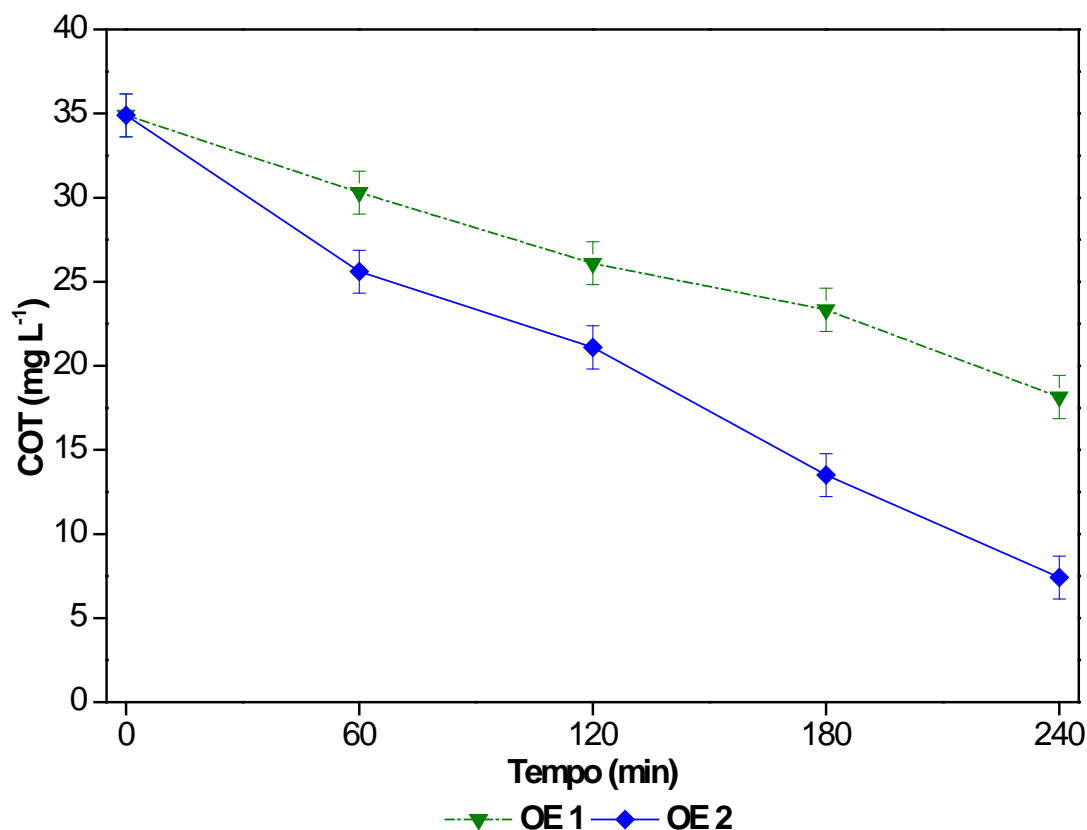


Figura 4. COT do efluente inicial (0 min) e tratado pelos processos de configuração OE 1 e OE 2 em todos os tempos de coleta.

CONCLUSÕES

O eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ não é o melhor eletrodo para o processo de oxidação eletroquímica aqui testado por não ter apresentado picos de oxidação ou redução nos ensaios de voltametria cíclica. Entretanto, nas condições deste trabalho os dois processos de oxidação eletroquímica avaliados (OE 1 e OE 2) reduziram substancialmente a banda referente ao tensoativo NP4EO.

O processo de configuração OE 2 apresentou maior redução de COT que o processo de configuração OE 1, havendo maior mineralização do surfactante, provavelmente pela maior geração de agentes oxidantes.

O processo OE 2 surge como alternativa no tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia contendo o Nonilfenol etoxilado, desde que aumentado a densidade de corrente ou o tempo de tratamento do efluente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SILVA, C. P. et al. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, n. 1, p. 73-77, 2008.
2. AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. Electrochimica Acta, v. 54, n. 7, p. 2039-2045, 2009. ISSN 00134686.



3. KIM, B. S. et al. Spectroscopic Analysis Of Heterogeneous Photocatalysis Products Of Nonylphenol- And Primary Alcohol Ethoxylate Nonionic Surfactants. *Chemosphere*, v. 33, p. 1921-1940, 1996.
4. YAVUZ, Y.; KOPARAL, S. A. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, p. 296-302, 2006.
5. KIM, J.; KORSHIN, G. V.; VELICHENKO, A. B. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. *Water Research*, v. 39, p. 2527–2534, 2005.
6. MÁRQUEZ, N. et al. Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion–oil–water systems Part II. *Analytica Chimica Acta*, v. 452, p. 129–141, 2002.
7. PELIZZETTI, E. Photocatalytic Degradation of Nonylphenol Ethoxylated Surfactants. *Environmental Science & Technology*, v. 23, p. 1380-1385, 1989.