

**XI SILUBESA*****Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental***

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

II-132 – DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO COMPOSTO AMINOX® MEDIANTE UTILIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti/TiRuO₂

Thelma Helena Inazaki⁽¹⁾

Bióloga pelo Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto. Mestre em Microbiologia Aplicada pelo Instituto de Biociências de Rio Claro (IB/UNESP). Doutoranda em Microbiologia Aplicada no IB/UNESP de Rio Claro.

Antônio Carlos Simões Pião

Estatístico pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Mestre em Agronomia–Estatística e Experimentação Agronômica pela ESALQ/USP de Piracicaba. Doutor em Engenharia–Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos/USP.

Ederio D. Bidoia

Químico pela UFSCar. Mestre em Físico-Química pela UFSCar. Doutor em Ciências pela UFSCar. Pós-doutorado pela Universidade da Califórnia em Berkeley, EUA. Livre Docente pela UNESP.

Endereço(1): Avenida 24 A, 1515 - Bairro Bela Vista – Rio Claro - SP - CEP: 13506-900 - Brasil - Tel: (19) 3526-4192

thelmahi@rc.unesp.br

RESUMO

Este estudo investigou os efeitos do tratamento eletroquímico em efluente simulado com o composto Aminox®, utilizando eletrodos de Ti/TiRuO₂ sob 0,025 A/cm² em reator em batelada, escala de laboratório, durante diferentes tempos de eletrólise (5; 15; 30; 45 e 60 min). Após a realização do tratamento eletroquímico, as amostras de efluente simulado foram analisadas por espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível e cromatografia gasosa. Desta forma, foi possível inferir que ocorreram alterações na estrutura molecular do composto Aminox®, além da diminuição da concentração do composto em 53% após 60 min de eletrólise. As amostras de efluente simulado que foram tratadas eletroquimicamente também foram submetidas a ensaios de biodegradação, utilizando-se o Método Respirométrico de Bartha. Neste caso, verificou-se que as amostras de efluente simulado que foram tratadas por eletrólise, incubadas juntamente com microrganismos previamente adaptados ao composto Aminox®, e dispostas em solo limo arenoso apresentaram um pequeno aumento na biodegradação do efluente, com relação ao efluente não tratado.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento eletroquímico, Aminox®, Substância persistente, Efluente simulado, Eletrodos de Ti/TiRuO₂

INTRODUÇÃO

Os estudos com relação ao tratamento de aminas aromáticas são de grande importância, visto que muitas apresentam alto potencial toxicológico, carcinogênico e mutagênico (Chung et al., 1997; Benigni e Passerini, 2002). Estes compostos podem poluir os corpos d'água superficiais via despejos de efluentes, além do transporte por lixiviação, de produtos derivados do metabolismo de alguns pesticidas e explosivos (Börnack et al., 2000).

Neste trabalho foi realizada a degradação eletroquímica de efluente simulado com o composto Aminox®. Este composto consiste em uma amina aromática, sendo um importante intermediário na produção de antioxidantes e antiozonantes de borracha, de uma indústria química localizada no município de Rio Claro, Estado de São Paulo, Brasil. Por apresentar difícil biodegradação em tratamentos biológicos, métodos alternativos poderiam ser utilizados para realizar o seu tratamento.

Os métodos eletroquímicos têm sido propostos como uma alternativa atraente para o tratamento de águas poluídas (Torres et al., 2003). Neste contexto, a eletroquímica pode realizar o tratamento de líquidos, apresentando fácil automação e compatibilidade ambiental, pois o principal reagente deste processo é o elétron, ou seja, é uma técnica "limpa" (Rajeshwar et al., 1994).

Muitos estudos sobre oxidação anódica de poluentes orgânicos têm sido realizados (Marconato et al., 1998; Moraes et al., 2000; Xiong et al., 2001). Após a realização do tratamento eletroquímico, os poluentes orgânicos podem ser transformados em produtos altamente oxidados, e em princípio, mais facilmente biodegradáveis (Torres et al., 2003). Assim, a associação do tratamento eletroquímico com o tratamento biológico poderia ser uma alternativa para a remediação de efluentes industriais que contenham compostos persistentes.

O objetivo do presente estudo foi investigar a degradação de um efluente simulado contendo o composto Aminox®, utilizando o tratamento eletroquímico com eletrodos de Ti/TiRuO₂, em escala de laboratório. As técnicas de cromatografia gasosa e espectrofotometria no UV – vis foram utilizadas para monitorar a degradação e as alterações na estrutura molecular do composto químico em estudo. Um outro objetivo foi avaliar a biodegradação deste efluente após a aplicação do tratamento eletroquímico, utilizando-se o método respirométrico de Bartha.

MATERIAL E MÉTODOS

Efluente simulado: Para o preparo do efluente simulado foi utilizado um dos compostos presentes no efluente industrial de uma indústria química localizada no município de Rio Claro, SP. O composto escolhido foi uma amina aromática Aminox®, sem nomenclatura oficial conhecida. A pureza analítica deste composto não foi fornecida pela indústria química. O composto é vendido sob a forma de pastilha, e por esta razão foi necessário pulverizá-lo em almofariz de porcelana para realizar sua dissolução. Pesou-se 1,000 g do composto, dissolveu-se em 5 mL de álcool etílico (Merck PA) e completou-se o volume para 1000 mL em balão volumétrico com solução de sulfato de sódio 0,15 M, obtendo-se assim uma solução saturada. Esta foi filtrada e armazenada em frasco de vidro âmbar em câmara fria, para evitar fotodegradação. A concentração do efluente simulado foi obtida mediante análise no espectrofotômetro UV-visível da Shimadzu, modelo 2401 PC, utilizando-se reta padrão para o composto Aminox®.

Tratamento eletroquímico: O sistema eletroquímico foi composto de uma célula eletrolítica, constituída de um béquer de 250 mL, e uma fonte de corrente contínua Dawer, modelo FCC-3005D conectada a um conjunto de eletrodos de Ti/TiRuO₂. A densidade de corrente foi de 0,025 A/cm². A distância entre os eletrodos foi de 3,0 cm.

Espectrofotometria no Ultravioleta – Visível: O efluente simulado contendo o composto persistente Aminox® foi analisado no espectrofotômetro UV-vis, marca Shimadzu, Modelo 2401PC.

Cromatografia gasosa: O efluente simulado contendo o composto persistente Aminox® foi analisado utilizando-se cromatógrafo de fase gasosa, Marca HPI, Modelo 5890 série 2, fase estacionária 100% dimetilpolitolizano, volume da amostra injetado: 0,5 a 1 microlitro, comprimento da coluna: 30 metros, diâmetro interno da coluna: 0,53 mm, espessura do filme: 0,88 micron, temperatura do injetor: 250°C, temperatura do detector: 350°C, coluna não polar, detector de ionização de chama e gás de arraste hélio.

Ensaio de respirometria de Bartha (CETESB, 1990): O solo foi classificado como limo arenoso, sub-classe fino arenoso, pelo Instituto Campineiro de Análise de Solo e Adubo. Após a coleta, o solo foi seco à temperatura ambiente, passado em peneira de malha 0,2 mm e guardado em sacos de polietileno. Para acompanhar a biodegradação do efluente eletrolisado, foram utilizados os respirômetros padrão de Bartha. O solo teve seu teor de umidade corrigido a 60% de sua capacidade de campo. Cada respirômetro continha 50,0 g de solo, 1,5 mL de inóculo (suspensão com absorbância ao redor de 0,4, em $\lambda = 540$ nm) com microrganismos adaptados ao composto Aminox® e 5 mL do efluente simulado contendo o composto, eletrolisado durante 5; 30 e 60 min. Foram mantidos dois controles, um utilizando somente o solo, e outro utilizando solo e inóculo de bactérias. Cada respirômetro continha um braço lateral, ao qual foram adicionados 10 mL de solução de KOH 0,2 N, para captar o CO₂ liberado durante a biodegradação. Todos os respirômetros foram hermeticamente fechados, e incubados em duplicata a 28°C.

O CO₂ evoluído durante a respiração microbiana foi mensurado por titulação do KOH (0,2 N) com solução padrão de HCl (0,1 N), após BaCl₂ (0,1 N) ser adicionado. Solução indicadora fenolftaleína foi utilizada para observar o ponto de viragem. Os cálculos de geração de CO₂, carbono biodegradado e eficiência de biodegradação foram realizados de acordo com a Norma Técnica L 6.350 (CETESB, 1990).

RESULTADOS

O espectro do efluente simulado com o composto Aminox® que não foi eletrolisado apresentou o comprimento de onda de absorção máxima (λ máx) em 280,0 nm, conforme a Figura 1. Após 5 min de eletrólise, o λ máx foi deslocado para 279,5 nm e após 60 min de eletrólise o λ máx foi deslocado para 279,0 nm. Nos espectros dos efluentes eletrolisados durante 45 e 60 min, observou-se formação de um novo pico de absorção na região de 254,5 nm indicando formação de subprodutos. Tais deslocamentos dos comprimentos de onda de absorção máxima dos espectros de UV-vis e a formação de novos picos de absorção indicam transformações de funções orgânicas do composto Aminox®.

Também foi observado decaimento da concentração deste composto no efluente, à medida que se aumentaram os tempos de eletrólise, conforme a Figura 2. Após 60 min de eletrólise houve diminuição da concentração do composto Aminox® em 53%.

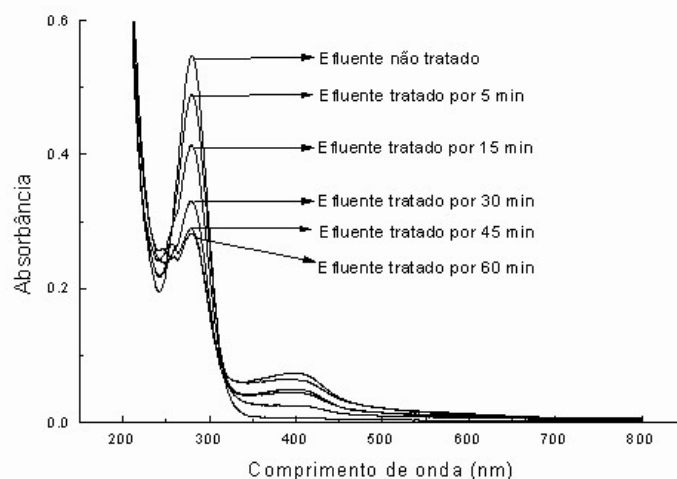


Figura 1: Espectros de UV-visível do efluente simulado com o composto Aminox®, eletrolisado em diferentes tempos, com eletrodos de Ti/TiRuO₂ sob 0,025 A/cm².

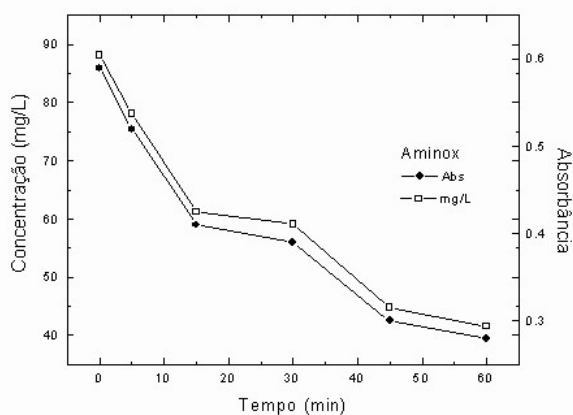


Figura 2: Concentração (mg/L) e Absorbância (Leitura em 287,9 nm) do composto Aminox® no efluente em função dos tempos de eletrólise, com eletrodos de Ti/TiRuO₂ sob 0,025 A/cm². Tempo zero é o efluente não

eletrolisado.

A Figura 3 mostra o cromatograma obtido a partir da amostra de efluente contendo o composto Aminox®, que não foi eletrolisado. É possível observar a presença de 4 picos, com os seguintes tempos de retenção: 14,130; 15,931; 16,549 e 17,471 min. O pico com a maior área em porcentagem, cujo tempo de retenção é de 16,549 min, provavelmente corresponde ao pico do composto Aminox®. Os demais picos estão relacionados a impurezas presentes nas pastilhas do composto, já que o produto comercial é vendido sob esta forma. Além disso, não foi realizado nenhum procedimento de purificação do composto Aminox® em laboratório, com a finalidade de garantir o preparo de um efluente simulado semelhante ao efluente industrial.

A Figura 4 mostra o cromatograma da amostra que foi eletrolisada durante 45 min. Observa-se a presença de apenas um pico com tempo de retenção de 14,173 min. Este pico apresenta tempo de retenção diferente do pico com tempo de retenção de 16,549 min, referente ao pico do composto Aminox®. Isto indica que ocorreram transformações de funções orgânicas dos compostos durante as eletrólises, as quais estão relacionadas ao aumento da biodegradabilidade do composto.

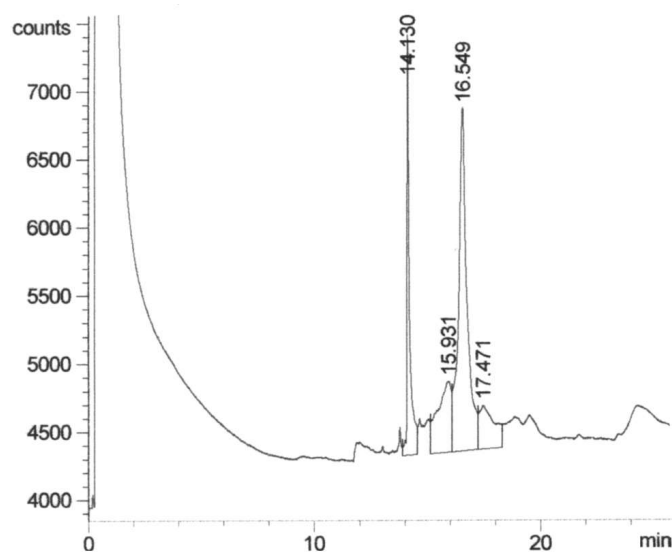


Figura 3: Cromatografia gasosa de efluente simulado com o composto Aminox® (amostra não tratada).

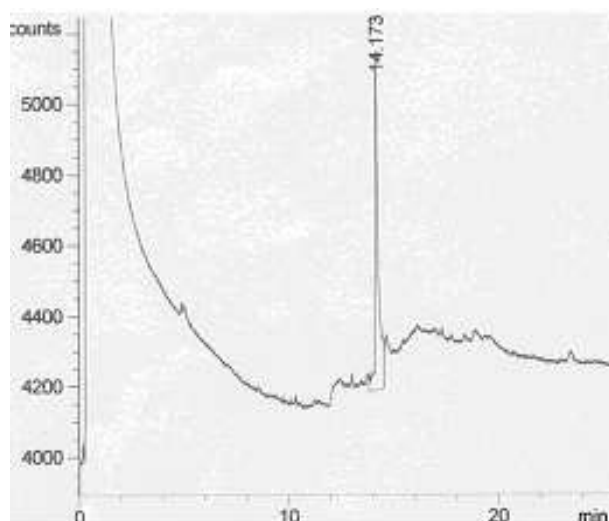


Figura 4: Cromatografia gasosa do efluente simulado com o composto Aminox®, após 45 min de tratamento eletroquímico com Ti/TiRuO₂ sob 0,025 A.cm⁻².

Na Figura 5 pode-se observar a evolução de CO₂ acumulada e também a produção de CO₂ a cada dia de leitura, referente à biodegradação do efluente no ensaio de respirometria de Bartha. Durante os primeiros 7 dias de incubação a taxa de evolução de CO₂ foi de 1,37 mgCO₂dia⁻¹ (solo), 2,51 mgCO₂dia⁻¹ (solo + inóculo), 4,12 mgCO₂dia⁻¹ (solo + inóculo + amostra 0 min), 4,95 mgCO₂dia⁻¹ (solo + inóculo + amostra 5 min), 5,31 mgCO₂dia⁻¹ (solo + inóculo +

amostra 30 min) e $4,49 \text{ mgCO}_2\text{dia}^{-1}$ (solo + inóculo + amostra 60 min). Nos 37 dias restantes a taxa de evolução de CO_2 foi de $0,55 \text{ mgCO}_2\text{dia}^{-1}$ (solo), $0,56 \text{ mgCO}_2\text{dia}^{-1}$ (solo + inóculo), $0,84 \text{ mgCO}_2\text{dia}^{-1}$ (solo + inóculo + amostra 0 min), $1,01 \text{ mgCO}_2\text{dia}^{-1}$ (solo + inóculo + amostra 5 min), $1,04 \text{ mgCO}_2\text{dia}^{-1}$ (solo + inóculo + amostra 30 min), $0,91 \text{ mgCO}_2\text{dia}^{-1}$ (solo + inóculo + amostra 60 min).

Na Figura 6 pode-se verificar que a introdução de um inóculo com população mista de microrganismos previamente adaptados ao composto Aminox® propiciou aumento na evolução de CO_2 .

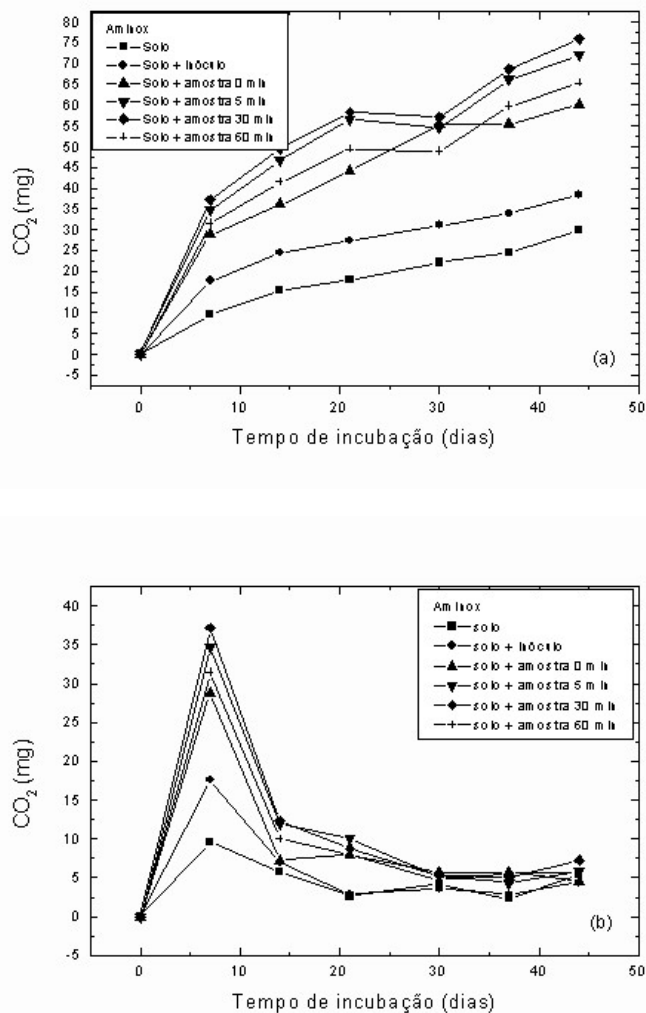


Figura 5: (a) Evolução de CO_2 acumulado e (b) Evolução de CO_2 a cada leitura, quantificado em respirômetro de Bartha obtido a partir da degradação do efluente simulado com o composto Aminox® durante 44 dias. Observação: amostra 0 min é o efluente simulado com o composto Aminox® que não foi tratado por eletrólise.

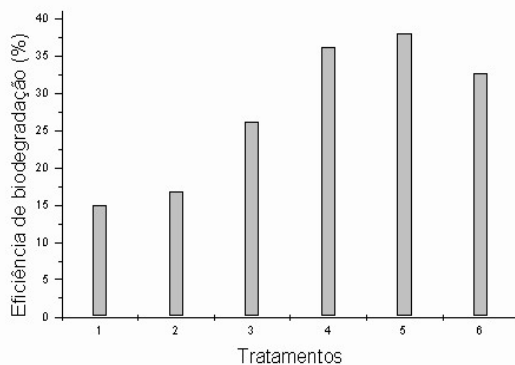


Figura 6: Eficiência de biodegradação do efluente simulado com o composto Aminox®, ao final do período de incubação de 44 dias. Os tratamentos referem-se aos respirômetros contendo as seguintes amostras: (1) apenas solo; (2) solo e inóculo; (3) solo, inóculo e efluente não tratado; (4) solo, inóculo e efluente tratado por 5 min de eletrólise; (5) solo, inóculo e efluente tratado por 30 min; (6) solo, inóculo e efluente tratado por 60 min. Os cálculos de Eficiência de Biodegradação (EB) foram feitos utilizando-se a fórmula $EB (\%) = (\text{Carbano biodegradado} / \text{carbano inicial}) \times 100$, segundo Norma Técnica L 6.350 (CETESB, 1990).

CONCLUSÕES

Após a realização de 60 min de tratamento eletroquímico com eletrodos de Ti/TiRuO₂ sob 0,025 A.cm⁻², em reator em batelada, foi obtida diminuição da concentração do composto Aminox® do efluente simulado em aproximadamente 53 %.

Os espectros de UV-vis do efluente simulado com o composto apresentam deslocamentos dos comprimentos de onda de maior absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$) e diminuição da intensidade de absorbância, após a passagem pelo tratamento eletroquímico. Isto indica que ocorreram transformações de funções orgânicas durante as eletrólises. Além disso, comparando-se os cromatogramas do efluente simulado, antes e após as eletrólises, também foi possível inferir que após o tratamento houve transformação da estrutura molecular do composto. Estas transformações moleculares podem estar relacionadas ao aumento da biodegradabilidade do composto Aminox®, provavelmente pela abertura de anéis aromáticos.

O tratamento eletroquímico apresentou-se adequado para transformar o composto Aminox® presente no efluente simulado em um composto mais biodegradável, visto que as amostras tratadas por eletrólise apresentaram um pequeno aumento na biodegradabilidade com relação ao efluente não tratado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BENIGNI, R.; PASSERINI, L. Carcinogenicity of the aromatic amines: from structure-activity relationships to mechanisms of action and risk assessment. *Mutation Research*, v.511, p.191-206, 2002.
2. BÖRNICK, H.; EPPINGER, P.; GRISCHEK T.; WORCH, E. Simulation of biological degradation of aromatic amines in river bed sediments. *Water Research*, v.35, n.3, p.619-624, 2001.
3. CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Solos: determinação da biodegradação de resíduos – método respirométrico de Bartha. Norma Técnica L 6350. São Paulo, p.15, 1990.
4. CHUNG, K.; KIRCOVSKY, L.; KIRCOVSKY, A.; PURCELL, W.P. Review of mutagenicity of monocyclic aromatic amines: quantitative structure-activity relationships. *Mutation Research*, v.387, p.1-16, 1997.
5. MARCONATO, J.C.; BIDOIA, E.D.; ROCHA-FILHO, R.C. Electrolytic treatment of wastewater from a fowl slaughterhouse using cast-iron electrodes. *Bulletin of Electrochemistry*, v.14, p.228-230, 1998.
6. MORAES, P.B.; CORSO, C.R.; BIDOIA, E.D. Electrochemical treatment of oil refinery wastewater using TiRuO₂ eletrodes. In: International Water Conference, Pittsburgh, p.3-16, 2000.
7. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.G.; SWAIN, G.M. Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.24, p.1077-1091, 1994.
8. TORRES, R.A.; SARRIA, V.; TORRES, W.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical-biological couplin. *Water Research*, v. 37, p.3118-3124, 2001.
9. XIONG, Y.; STRUNK, P.J.; XIA, H.; ZHU, X.; KARLSSON, H.T. Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode. *Water Research*, v.35, n.17, p.4226-4230, 2001.