

Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha

Gisela Régis¹
Ederio D. Bidoia¹

Recebido em: 15/03/2001
Aceito em: 11/12/2001

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

RESUMO

*O processo eletrolítico foi aplicado no tratamento do efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha de forma a melhorar as condições quanto à biodegradabilidade de resíduos persistentes. A influência de diversos fatores foi estudada utilizando-se eletrodos de aço e $TiRuO_2$. Os resultados obtidos mostraram transformações moleculares, levando à diminuição de toxicidade e cor. Espectros de UV-visível do efluente bruto eletrolisado, com eletrodo de $TiRuO_2$, mostraram transformações mais intensas que o efluente eletrolisado com eletrodo de aço. A eletrólise produziu também transformação nas moléculas de *n*-fenil-*n*-isopropil-*p*-fenilenodiamina (nome comercial, FLEXZONE 3P), *n*-fenil-*n*'-1,3-dimetilbutil-*p*-fenilenodiamina (nome comercial, FLEXZONE 7P). Pode-se concluir que o tratamento eletrolítico se mostrou viável para transformar as moléculas persistentes e recalcitrantes presentes no efluente de uma indústria química produtora de antiozonante para borracha.*

Unitermos: eletrólise, biodegradação, resíduo persistente, eletrodos.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação pela conservação do meio ambiente tem despertado grandes progressos no campo das ciências ambientais.

Tecnologias e processos têm sido desenvolvidos para que ocorra um planejamento do uso racional dos recursos hídricos e energéticos, visando o reaproveitamento de materiais; a redução do consumo da água e a diminuição nos custos dos tratamentos convencionais.

¹ Departamento de Bioquímica e Microbiologia do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Campus de Rio Claro.

Rua 8 (oito), nº 1017
casa 12 –
Cidade Jardim
Cep: 13501-050
Rio Claro – SP
Fax: (019) 526-4137
e-mail:
giselaregis@yahoo.com
e-mail:
giselarh@rc.unesp.br

A caracterização de efluentes líquidos industriais traz o conhecimento dos riscos à saúde da população, dos danos aos ecossistemas, da toxicidade das substâncias, bem como a efetividade das medidas de controle de abatimento da poluição, necessários à avaliação da qualidade ambiental.

O sistema eletrolítico tem se mostrado eficiente como uma forma alternativa para o tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais, assim como os tratamentos de águas de abastecimento, provando sua versatilidade (Angelis *et al.*, 1998; Israilides *et al.*, 1997).

Sua utilização tem larga importância, pois reduz a toxicidade através da transformação de substâncias recalcitrantes (anéis aromáticos, etc.) em substâncias facilmente biodegradáveis. Dessa forma, o tratamento eletrolítico permite o aumento da eficiência do tratamento biológico convencional (lagoas de aerobiose, anaerobiose, etc.) podendo até substituir esse tratamento.

O custo de um sistema de tratamento de águas é diretamente proporcional aos contaminantes que devem ser removidos. Grande parte dos efluentes contém compostos orgânicos que usarão os íons dissolvidos para formar partículas insolúveis.

O tratamento eletrolítico produz eletroxidação da matéria orgânica, seja pelo eletrodo ou pelo potencial de óxido-redução. Também dispensa o uso de produtos químicos para neutralização, auxilia nos processos de decantação, coagulação e floculação, bem como permite que a água tratada possa ser reutilizada no processo, mostrando ser um tratamento compatível com a conservação do meio ambiente (Aoki, *et al.*, 1993).

Além de otimizar o processo convencional, suprimindo fases, requer o uso de menor área, espaço tão necessário principalmente para indústrias localizadas em grandes centros urbanos, uma vez que diminui o tempo de detenção do efluente frente aos eletrodos e facilita a aeração por não exigir um sistema tão extenso, isto é, cerca de 1/10 do espaço ocupado por um sistema de tratamento secundário (Smith, E. C., 1972).

Portanto, o conhecimento das reações ocorridas no efluente estudado indicará o material ideal a ser utilizado na composição do eletrodo que é o principal custo da operação uma vez que o custo da eletricidade é muito baixo.

Este trabalho tem por objetivo observar transformações moleculares devido ao processo eletrolítico aplicado ao efluente de uma indústria química. As amostras analisadas foram do efluente bruto industrial bem como das substâncias presentes no efluente de forma isolada por espectrofotometria UV-visível.

MATERIAL E MÉTODO

O efluente eletrolisado foi o de uma indústria química de antiozonante para borracha retirado do efluente bruto, isto é, antes do tratamen-

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

to biológico convencional. As eletrólises foram realizadas no mesmo dia da coleta das amostras, totalizando 30,0L de efluente bruto.

Neste efluente, são encontrados traços das seguintes substâncias antiozonantes: Aminas Aromáticas como n-fenil-n-isopropil-p-fenilenodiamina (nome comercial, FLEXZONE 3P), n-fenil-n'-1,3-dimetilbutil-p-fenilenodiamina (nome comercial, FLEXZONE 7P). Essas substâncias foram também eletrolisadas separadamente para verificar o efeito da eletrólise em relação às transformações moleculares nos espectros de UV-visível.

Processo Eletrolítico

O sistema experimental consistiu de uma fonte de corrente contínua (Dawer), modelo FCC-3005D conectada a um conjunto de eletrodos de aço (C + Fe). O eletrodo de aço, utilizado para volumes acima de 2L, era formado por placas de aço, de baixo nível de metais pesados, conectadas de forma intercalada. Para volumes de 40 mL, foram utilizadas duas placas com separação de 15,00 mm, separadas por um parafuso de Nylon ®. Durante a eletrólise o eletrodo foi mergulhado numa cuba eletrolítica sob agitação constante de um agitador de pás (Marconi). Após cada tempo de eletrólise, houve substituição do efluente. A corrente contínua aplicada foi de 2,0 A e a tensão elétrica variou de 3,5 a 4,0 V. A tensão elétrica foi registrada durante as eletrólises diretamente na fonte de corrente.

Eletrodo de óxido de rutênio

O eletrodo de Ti/TiRuO₂ (denominados de “Dimensionally Stable Anodes”), utilizado em volumes de 40mL, era composto de 2 placas de titânio recobertas por uma mistura de óxidos de TiO₂ e RuO₂. As duas placas utilizadas tiveram uma separação de 5.0 mm. A preparação deste eletrodo foi realizada baseando-se na patente De Nora (1970) – que atualmente é de domínio público – e no trabalho de De Battisti *et al.* (1997).

Efluente Simulado

Para a preparação do efluente simulado, foram utilizadas as substâncias de maior concentração no efluente industrial, que eram os produtos (aminas aromáticas) das sínteses efetuadas pela indústria produtora de antiozonante para borracha. Foram preparados dois efluentes simulados, cada um com volume de 1000mL de solução de sulfato de sódio 0,10 M, contendo: 14,200 g (P. A. - MERCK) de Na₂SO₄ e 5mL de acetona (P. A. - BAKER) e uma das substâncias, como o Flexzone 3P e o Flexzone 7P.

Análises

A análise espectrofotométrica do efluente bruto, bem como das soluções simuladas, foi realizada utilizando-se eletrodos de aço e TiRuO_2 com agitação constante em sistema estacionário (tipo batelada), isto é, após cada tempo de eletrólise o efluente era substituído. Aliquotas de 40mL foram eletrolisadas em cada tempo, a corrente contínua aplicada foi de 0,5 A e a tensão elétrica variou de 7,0 a 8,0 V, tanto para o eletrodo de aço como o de TiRuO_2 . Os efluentes foram eletrolisados nos tempos: zero, 10, 20, 30 e 40 minutos.

RESULTADOS

Espectros UV-visível do efluente bruto

A determinação da absorbância na região do UV-visível foi realizada com o efluente bruto eletrolisado e filtrado, nos tempos de 10, 20, 30 e 40 minutos.

Eletrodo de aço

Pode-se observar na FIGURA 1 que, em tempos maiores de eletrólise, as substâncias presentes sofrem maiores transformações químicas.

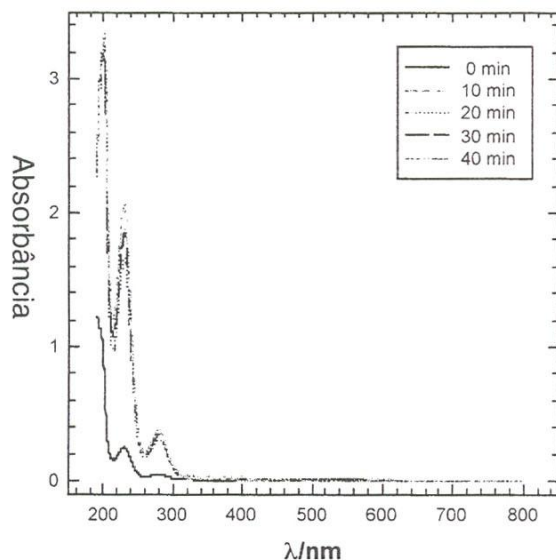


FIGURE 1 – Espectros de UV-visível para efluente bruto após diferentes tempos de eletrólise. Eletrodo de aço, $I = 0,5$ A e $T = 26^\circ\text{C}$.

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

Eletrodo de TiRuO_2

Espectros de UV-visível do efluente bruto eletrolisado com eletrodo TiRuO_2 mostram transformações mais intensas. Após 20 minutos de eletrólise, pode-se observar, na FIGURA 2, que as substâncias presentes no efluente são transformadas, pois os picos nos espectros são completamente modificados na intensidade da absorbância e região do comprimento de onda.

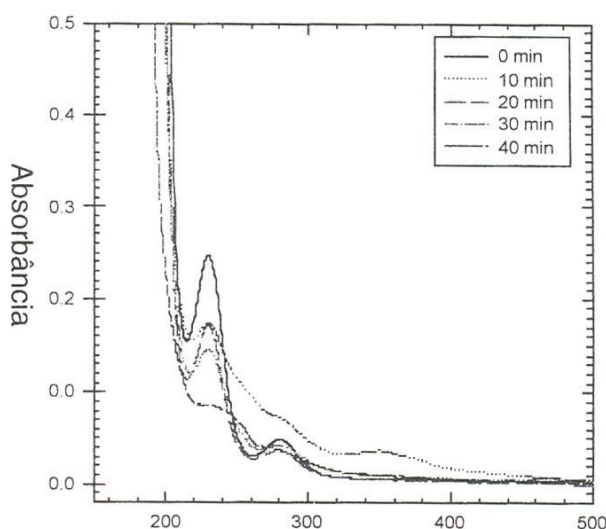


FIGURA 2 – Espectros de UV-visível para efluente bruto após diferentes tempos de eletrólise. Eletrodo TiRuO_2 , $I = 0,5 \text{ A}$ e $T = 26^\circ\text{C}$.

Espectros UV-visível para a substância Flexzone 3P

Os ciclos aromáticos, em geral, são mais difíceis de ser biodegradáveis pelos microrganismos (Comninellis & Nerini, 1995). O processo eletrolítico permite, através da eletroxidação, uma transformação na molécula, possivelmente a abertura do anel aromático.

Eletrodo de aço

A FIGURA 3 mostra espectros de UV-visível para o Flexzone 3P sem eletrólise e para os vários tempos de eletrólise realizadas com eletrodo de aço.

O pico a 290 nm é característico da molécula de Flexzone 3P. Após a eletrólise, observa-se a formação de um pico a 470 nm, possivelmente decorrente de um subproduto formado. Este pode ser atribuído a uma molécula tipo do fenol, ou seja, a molécula do Flexzone 3P deve ter sido quebrada na junção dos anéis aromáticos, formando duas moléculas, uma observada a 290 nm e a outra em torno de 470 nm.

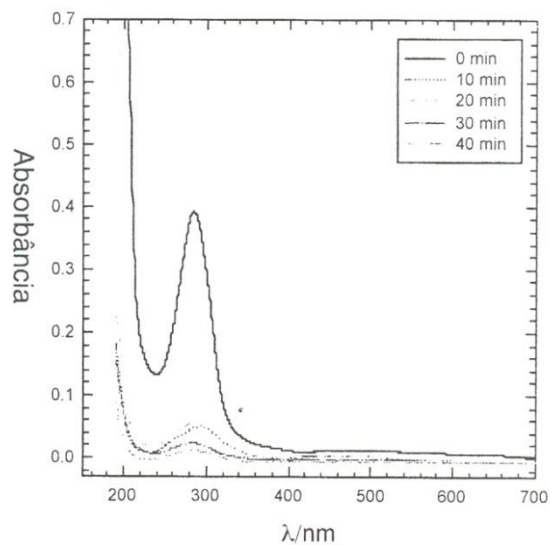


FIGURA 3 – Espectros de UV-visível para o efluente simulado com Flexzone 3P (100 ppm de 3P + Na_2SO_4 0,1 M) em diferentes tempos de eletrólise. Eletrodo de aço, $I = 0,5$ A e $T = 26^\circ\text{C}$.

Eletrodo TiRuO_2

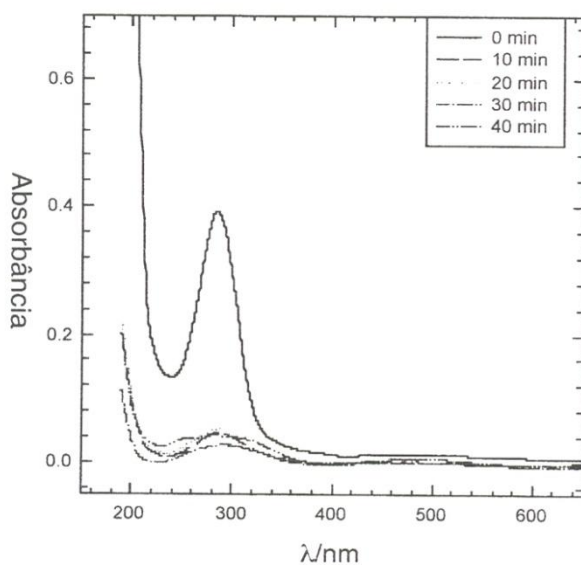


FIGURA 4 – Espectros de UV-visível para o efluente simulado com Flexzone 3P (100 ppm de 3P + Na_2SO_4 0,1 M) em diferentes tempos de eletrólise. Eletrodo TiRuO_2 , $I = 0,5$ A e $T = 26^\circ\text{C}$.

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

A eletrólise produz uma transformação na molécula de Flexzone 3P. Após 10 minutos, observamos um pico próximo a 480nm indicativo de mudanças intramoleculares ou da formação de outras substâncias. O indicio mais forte, de abertura do anel aromático, é a diminuição da intensidade da absorbância após eletrólise. Os ciclos aromáticos benzênicos, tipo fenol, absorvem na região de 270 nm a 290 nm, como podemos observar na solução de Flexzone 3P sem eletrólise; após eletrólise, a intensidade de absorção e a região dos picos são modificadas.

Espectros uv-visível para a substância Flexzone 7P

- Eletrodo de aço

Pode-se observar que para o Flexzone 7P, FIGURA 5, houve redução do pico no espectro após a substância ser eletrolisada. Isto é indicativo da formação de vários subprodutos. Também, os anéis aromáticos que absorvem próximo de 300 nm foram modificados ou abertos, pois a intensidade da absorbância diminuiu produzindo um deslocamento de comprimento de onda para os picos de absorção.

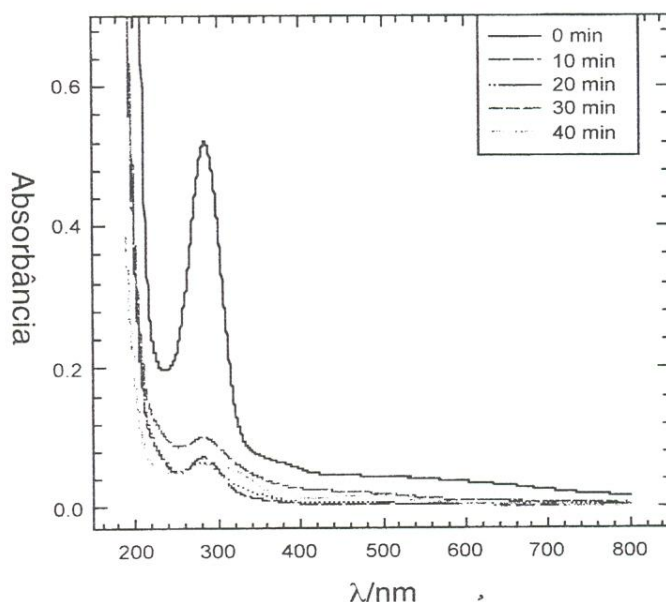


FIGURA 5 – Espectros de UV-visível para o efluente simulado com Flexzone 7P (100 ppm + Na₂SO₄ 0,1 M) em diferentes tempos de eletrólise. Eletrodo de aço, I = 0,5 A e T = 26°C.

Eletrodo de TiRuO₂

A FIGURA 6 mostra espectros de UV-visível para o Flexzone 7P, sem eletrólise e, para os vários tempos de eletrólise. Também para o Flexzone

7P houve, diminuição da intensidade da absorbância e deslocamento de picos, o que mostrou transformações na molécula após eletrólise.

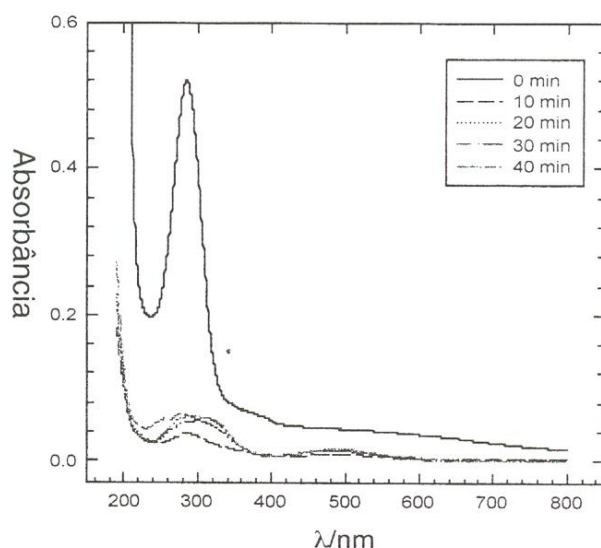


FIGURA 6 – Espectros de UV-visível para o efluente simulado com Flexzone 7P (100 ppm + Na₂SO₄ 0,1 M) em diferentes tempos de eletrólise. Eletrodo TiRuO₂, I = 0,5 A e T = 26° C.

DISCUSSÃO

Espectros de UV-visível do efluente bruto eletrolisado com eletrodo de TiRuO₂ mostraram transformações mais intensas que os do efluente eletrolisado com eletrodo de aço. Pode-se concluir que, com o aumento do tempo de eletrólise, as substâncias presentes sofreram maiores transformações químicas, mostrando um sensível decréscimo nas absorbâncias dos picos do espectro e na região de comprimento de onda iguais às do efluente bruto não eletrolisado.

A eletrólise produz transformações na molécula de Flexzone 3P e Flexzone 7P. O indício mais forte de abertura dos anéis aromáticos e de transformação molecular é a diminuição da intensidade da absorbância e o deslocamento da região dos picos.

Tanto o eletrodo de aço como o de TiRuO₂ causaram modificações nas duas moléculas estudadas; no entanto, as transformações mais acentuadas se deram com a utilização do eletrodo de TiRuO₂.

Neste trabalho, pudemos concluir, de forma geral, que o processo eletrolítico é um método eficiente na modificação de moléculas persistentes, presentes em águas residuais de indústria produtora de antiozonante para borracha e, portanto, estas podem ser mais biocompatíveis ao meio ambiente.

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

RÉGIS, Gisela et al. Aplicação do processo eletrolítico como forma de tratamento de efluente de uma indústria produtora de antiozonante para borracha. *Salusvita*, Bauru, v. 20, n. 3, p. 61-69, 2001.

AGRADECIMENTOS

Trabalho desenvolvido com o auxílio da CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ANGELIS, D. F.; CORSO, C. R.; MORAES, P. B.; DOMINGOS, R. N.; ROCHA FILHO, R. C.; BIDOIA, E. D. Eletrólise de Resíduos Poluidores – I Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos”. *Química Nova*, 21 (1): 20-24, 1998.
- 2 AOKI, H.; NAKAMORI, M.; AOTO, N.; IKAWA, E. Water treatment Using Electrolysis-Ionized Water. *Jpn. J. Appl. Phys.* v. 33, p. 5686-5689, 1994.
- 3 COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25 (1), p. 23-8, 1995.
- 4 DE BATTISTI, A.; LODI, G.; NANNI, L.; BATTAGLIN, G.; BENEDETTI, A. Preparation and characterization of oxide film electrodes. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 75 (11), p. 1759-65, 1997.
- 5 ISRAILIDES, C. J.; VLYSSIDES, A. G.; MOURAFETI, V. N.; KARVOUNI, G. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, v. 61 (2), p. 163-70, 1997.
- 6 SMITH, E. C. Waste Water Treatment Through Electrochemistry. *Research and Development Pollution Engineering International, Inc.* Sept. p. 18-22, 1972.