

Saneamento Ambiental por Métodos Eletroquímicos. I - Tratamento de Soluções Aquosas

Jorge G. Ibanez

Este artigo, após apresentar uma breve revisão das contribuições das técnicas eletroquímicas diretas e indiretas para a melhoria do ambiente, descreve experimentos em microescala para demonstrar algumas delas, especificamente nas áreas de remoção de corantes e de destruição de compostos orgânicos tóxicos.

► tratamento de efluentes, Eletroquímica Ambiental, experimentos em microescala ◀

Recebido em 12/9/00, aceito em 18/4/02

A contaminação do meio ambiente é um problema para todos (Azevedo, 1999). Porém, refletindo um pouco, podemos nos dar conta de que a maioria das substâncias poluentes do ambiente são susceptíveis a participar de reações de redução ou de oxidação. Em muitos casos, a mudança de seu estado de oxidação implica em uma mudança drástica de propriedade, incluindo a toxicidade. Por exemplo, muitos compostos orgânicos tóxicos, ao serem oxidados (inclusive a CO_2), perdem sua toxicidade. Por outro lado, é bem sabido que o cromo (VI) (na forma de cromato) é extremamente tóxico, enquanto que o cromo (III) é muito menos tóxico; em outras palavras, com uma simples transferência de elétrons, muda seu estado de oxidação, o que ocasiona também uma mudança de geometria. Essa mudança foi relacionada diretamente à mudança de toxicidade, pois o cromato tem a mesma geometria tetraédrica dos íons sulfato, os quais podem entrar e sair livremente através das membranas celulares sem causar efeitos danosos; os cromatos, entretanto, podem afetar o DNA e produzir alterações genéticas. Ao receber três elétrons, um íon cromato converte-se em cromo (III), cuja estrutura é octaédrica; conseqüentemente, suas interações são radicalmente diferentes das de

seu predecessor, diminuindo grandemente a sua toxicidade. Em muitos casos, essa transferência de elétrons pode ser feita sobre uma superfície eletrificada, um eletrodo, o que abre uma enorme perspectiva para o uso das reações eletroquímicas para o tratamento e destruição de substâncias poluentes (Sequeira, 1994; Ibanez, 1997; Rajeshwar e Ibanez, 1997; De Angelis *et al.*, 1998).

A Eletroquímica oferece uma série de benefícios que podem ser capitalizados para obter “processos verdes”. Nestes, a quantidade de rejeitos emitidos ao meio ambiente diminui grandemente, por meio do projeto de processos nos quais a quantidade de subprodutos seja mínima, assim como o consumo de matérias-primas e de energia.

Nesse contexto, as principais vantagens que a Eletroquímica oferece são: versatilidade, eficiência energética, facilidade de automação, compatibilidade com o ambiente e eficiência de custos. Naturalmente, existem também muitos desafios a serem enfrentados. Por exemplo, a fim de conseguir eficiências de conversão altas, apesar das baixas concentrações de poluen-

tes que geralmente se tem, é necessário analisar várias estratégias possíveis para as aplicações particulares. Entre elas estão: o uso de eletrodos tridimensionais, a promoção de regimes turbulentos, operações de preconcentração, uso de sistemas de multi-

tapas, projetos de eletrodos móveis etc. (para maiores detalhes, vide Rajeshwar e Ibanez, 1997).

É importante enfatizar que certos poluentes, uma vez produzidos, não desaparecem. O máximo a que se pode aspirar é a diminuir ou eliminar

sua toxicidade. A única solução real é a de evitar o quanto possível a produção de poluentes na sua própria fonte de geração. Em continuação, são apresentados dois tipos de processos eletroquímicos: diretos e indiretos.

Processos diretos e indiretos

Em muitos casos, é possível transferir elétrons diretamente desde um eletrodo até uma espécie eletroativa ou vice-versa. A isto se denomina um processo direto. Em outros casos, isto não é possível pelo fato das espécies envolvidas não serem eletroativas, ou de

A maioria das substâncias poluentes do ambiente são susceptíveis a participar de reações de redução ou de oxidação. Em muitos casos, a mudança de seu estado de oxidação implica em uma mudança drástica de propriedade, incluindo a toxicidade

se ter dificuldades cinéticas para a transferência direta de elétrons; nesses casos, pode-se utilizar espécies geradas nos eletrodos que funcionam como mediadoras (portadoras) de elétrons desde/até as espécies de interesse no meio reacional. Os processos que utilizam essa metodologia são denominados *processos indiretos*. Dependendo de o mediador poder ou não ser regenerado, esses processos podem ser reversíveis ou irreversíveis. A seguir, são apresentados alguns exemplos de substâncias tratadas mediante esses processos.

a) Oxidações diretas

Compostos orgânicos - Fenóis, aminas aromáticas, compostos halogenados, derivados nitrogenados, esgotos fecais (convertendo-os em gases inócuos), corantes, aldeídos, ânions de ácidos carboxílicos etc.

Compostos inorgânicos - A substância orgânica que mais tem sido oxidada pela rota eletroquímica é o cianeto. O produto principal é o íon cianato, que é muito menos perigoso.

b) Reduções diretas

Compostos orgânicos - Desalogenação catódica de hidrocarbonetos clorados. Do mesmo modo, tem-se tratado ácidos orgânicos, reduzindo-os até seus correspondentes alcoóis e fenóis.

Compostos inorgânicos - Cromatos, íons oxiclорados (por exemplo, íons clorito e clорato), íons oxinitrados (nitratos e nitritos) e íons metálicos.

c) Oxidações indiretas

São realizadas produzindo-se o agente oxidante em um eletrodo. Alguns dos principais são: H_2O_2 (Ragnini *et al.*, 2001) e íons metálicos em estados de oxidação mais altos que os normais, tais como: $Ag(II)$, $Fe(III)$, $Ce(IV)$, $Mn(III)$. Vários óxidos metálicos pouco solúveis (por exemplo, Bi_2O_3 , CuO) também têm sido propostos para efetuar a oxidação de compostos orgânicos indesejáveis (Franklin *et al.*, 1996). Outro processo indireto consiste na produção anódica de íons polivalentes ($Fe(III)$, $Al(III)$), que reagem com os íons hidróxido produzidos simultaneamente no catodo para formar massas gelatinosas dos hidróxidos correspondentes. Esse efeito serve para englobar ou adsorver espécies poluen-

tes, as quais podem, então, ser facilmente removidas mecanicamente ou por gravidade. A remoção é facilitada devido à produção de gás hidrogênio no catodo, o que favorece um efeito de flotação-coagulação-floculação. Se emulsões (por exemplo, óleo em água) são tratadas, ocorre outro efeito adicional, que consiste na neutralização das cargas superficiais das partículas emulsificadas, que, conseqüentemente, podem coalescer e ser removidas com relativa facilidade (Ibanez *et al.*, 1995). Isto também foi aproveitado para decorar efluentes contendo diversos corantes, cujo aspecto chama imediatamente a atenção do público em geral e, além disso, obstrui a passagem de luz para o interior dos corpos d'água, o que impede os processos naturais (Ibanez *et al.*, 1998b).

d) Reduções indiretas

Um exemplo é a redução dos íons NO_3^- e NO_2^- em eletrodos recobertos com metaloftalocianinas, as quais atuam como eletrocatalisadores. Dependendo das condições, pode-se produzir NH_3 e N_2 .

Parte experimental

a) Soluções contendo corantes (Ibanez *et al.*, 1995; Ibanez *et al.*, 1998b)

Neste experimento para a remoção de corantes, um eletrodo de ferro (clip para papel) é usado para fornecer íons metálicos para a formação de um hidróxido de ferro (II ou III) pouco solúvel que absorverá um corante presente na solução. Adicionalmente, bolhas de gás são produzidas no catodo, que arrastam alguns dos flocos formados pelo hidróxido e ajudam no estágio de separação. Os corantes usados neste experimento são indicadores de pH, de modo que mudanças dramáticas de cor serão notadas.

Coloque 4 mL de H_2O em um béquer de 10 mL contendo cerca de 100 mg de Na_2SO_4 como um eletrólito inerte e adicione umas poucas gotas do indicador azul de timol (pH 1,2 - vermelho; 2,8 - amarelo; 9,2 - azul); esta solução imitará um rejeito contendo corante¹. Gota a gota, adicione H_2SO_4 0,01 mol/L agitando a solução até que o ponto de viragem rosa seja atingido. Pare neste ponto, pois a adição de mui-

to ácido à solução atrasará o desejado efeito de eletrocoagulação. Separe 1 mL desta solução rosa e o coloque de lado como referência de cor². Esta solução apresentará diversas mudanças de cor na faixa de pH 1 a 10.

Monte uma microcélula eletroquímica inserindo dois clips para papel em lados opostos de uma pipeta de Beral, como mostrado na Figura 1. Esses serão posteriormente conectados a uma fonte de corrente dc (por exemplo, uma bateria de 9 V). Cada um dos fios conectores pode ser levemente enrolado ao redor do cabo da pipeta, o que impedirá que os clips se toquem e ocorra um curto-circuito. Um pedaço de cerca de 1 cm do cabo da pipeta também pode ser cortado e pré-inserido sobre um dos fios para esse propósito, como mostrado. Uma célula mais simples pode ser montada inserindo-se clips de papel em uma seringa plástica de 10 mL e conectando-os com jacarés à fonte de corrente dc (fixe

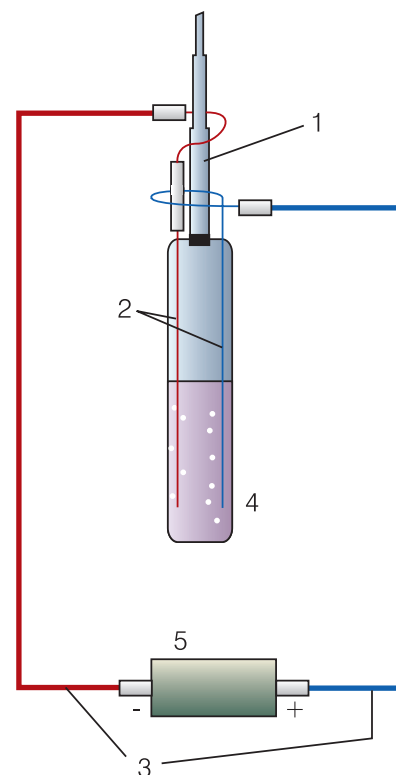
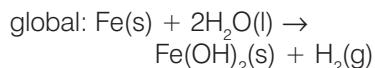
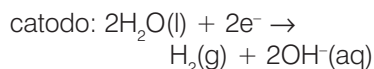
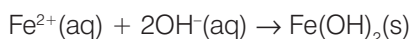
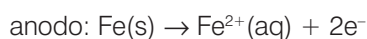


Figura 1: Microcélula eletroquímica para a remoção de corantes em águas residuais simuladas: 1 - tubo de plástico; 2 - eletrodos de clip para papel; 3 - jacarés; 4 - pipeta de Beral; 5 - fonte de potência dc (usada com permissão de *Journal of Chemical Education*, v. 75, p. 1041, 1998; copyright © 1998, Division of Chemical Education).

a seringa de ponta-cabeça, mantendo o êmbolo em posição tal que resulte no volume de solução desejado e não haja solução próxima ao bico da seringa). Agitação pode ser conseguida com uma microbarra magnética feita no próprio laboratório (sele um pedaço do fio de um clip de papel em um capilar de vidro) e uma placa agitadora magnética.

Introduza na microcélula eletroquímica a solução imitadora do rejeito contendo corante. Usando jacarés, conecte os fios à fonte de corrente dc. A partir deste momento, o anodo da célula começa a ser lentamente dissolvido por oxidação, enquanto que sobre o catodo bolhas de hidrogênio serão produzidas e o pH aumentará ao seu redor:



Conseqüentemente, o corante indicador imediatamente começará a mudar de cor ao redor do catodo e um lodo (contendo hidróxido de ferro, como descrito acima) começará a se formar. Dentro de uns poucos minutos haverá lodo suficiente para absorver a maior parte do corante e o experimento poderá ser encerrado. Agite bem a célula e seu conteúdo; então derrame a solução em um microfunil contendo filtro de papel de poro fino (do tipo para análise quantitativa ou para coar café) e colete o filtrado. Meça o seu pH. Para comparação, tome a solução inicial de referência de cor, ajuste o seu pH até o valor do pH do filtrado e observe se há alguma diferença³.

b) Soluções contendo substâncias orgânicas (Ibanez et al., 1997)

No experimento a seguir, em uma versão em microescala desta técnica, usa-se um mediador redox com um alto potencial padrão (isto é, a dupla Co(III/II), $E^{\circ} = 1,82\text{ V}$) para destruir uma imitação de rejeito orgânico (por exemplo, glicerina ou ácido acético) conver-

tendo-o em CO_2 e água. Neste experimento, os alunos podem observar o desprendimento de CO_2 , o qual leva à precipitação de CaCO_3 ao ser borbulhado em uma solução de Ca(OH)_2 , bem como o final da reação assinalado por uma mudança de cor do meio eletrolítico (de rosa a cinza-roxo claro). Diversos pesquisadores demonstraram que este processo destrói com sucesso alguns compostos orgânicos clorados e não-clorados. Sistemas similares têm sido usados com outros mediadores redox, principalmente Ag(II/I), Fe(III/II) e Ce(IV/III) (Rajeshwar e Ibanez, 1997).

Obtenha uma pipeta plástica de transferência descartável (pipeta de Beral) de aproximadamente 5-6 mL de capacidade para uso como uma microcélula eletroquímica. Corte 6-7 cm de um fio de Pb (alternativamente, um pedaço pequeno de uma folha de Pb pode ser "enrolado" de modo a substituir o fio) para ser usado como anodo e um pedaço similar de fio de níquel-cromo ou de um clip para papel (usualmente feito de aço) para ser usado como catodo. Um fio de platina também pode ser usado como anodo. Insira os eletrodos nos lados opostos da parte superior da pipeta de Beral, tomando cuidado para que não se toquem, como mostrado na Figura 2.

Prepare uma solução clara de Ca(OH)_2 misturando aproximadamente 0,2 g deste hidróxido em 10 mL de água desionizada e, após, filtre a mistura resultante. O mediador é preparado como uma solução estoque de CoSO_4 0,05-0,1 mol/L em H_2SO_4 2 mol/L. Em um recipiente pequeno, coloque 2-3 mL desta solução. Em um outro frasco, prepare uma solução imitadora de um rejeito orgânico não-volátil adicionando, por exemplo, uma gota de glicerina a 40 gotas de água. A seguir, adicione uma gota desta solução à solução de cobalto-ácido sulfúrico. Se ácido acético (ou vinagre) for usado, adicione 4 gotas de uma solução 6 mol/L de ácido acético (ou 16 gotas de vinagre) diretamente à solução de cobalto-ácido sulfúrico. Agite a solução resultante, de modo a homogeneizá-la. Então, ou aspire esta solução rosa na pipeta de Beral por sua ponta ou introduza-a com uma pipeta

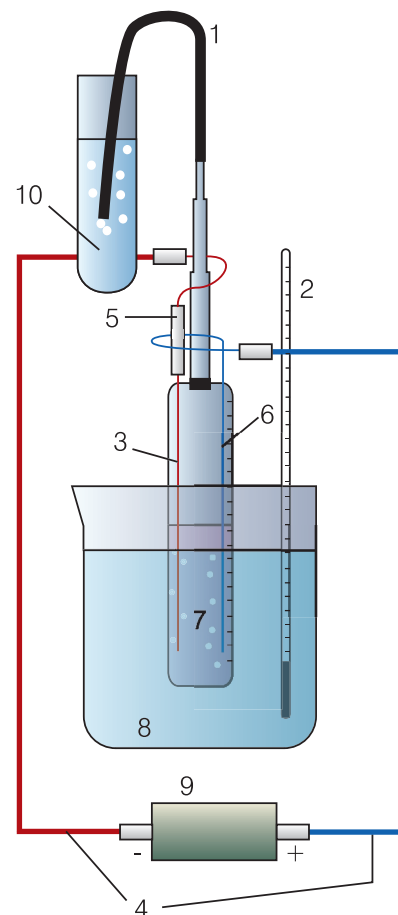


Figura 2: Destruição indireta de uma substância orgânica: 1 - arame de cobre; 2 - termômetro; 3 - arame de níquel-cromo; 4 - jacarés; 5 - tubo de plástico; 6 - arame de chumbo; 7 - solução de $\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{subst. orgânico}$; 8 - banho de água, 40-50 °C; 9 - fonte de tensão elétrica dc; 10 - solução de Ca(OH)_2 saturada (água de cal) (usada com permissão de *Journal of Chemical Education*, v. 74, p. 1449, 1997; copyright © 1997, Division of Chemical Education).

de Pasteur descartável ou com uma seringa pequena por meio de um dos furos feitos pelos fios (não esqueça de reinserir o fio removido). Para evitar vazamentos de gás (vide abaixo), um selante tipo silicone ou mesmo cera derretida pode ser aplicado nos pontos de inserção dos eletrodos. A seguir, coloque a solução saturada de Ca(OH)_2 em um pequeno tubo coletor. Introduza a ponta da pipeta nesta solução de modo a aí borbulhar os gases que saem da pipeta. Um pedaço de fio de Cu pode ser inserido na ponta da pipeta para facilitar sua dobra (vide Figura 2). Coloque o bulbo da pipeta em um banho de água morna (40-

50 °C). Usando jacarés, conecte os fios aos pólos positivo (fio de Pb) e negativo (fio de níquel-cromo ou clip para papel) a uma fonte de corrente dc que apresente uma tensão elétrica de pelo menos 3 V (por exemplo, uma bateria de 9 V, um adaptador ac/dc ou uma fonte ajustável de corrente dc). Tensão elétrica inferior a essa não é suficiente para fazer que a reação desejada aconteça.

Tão logo a fonte for conectada, bolhas serão observadas em ambos os eletrodos. Água está sendo reduzida a hidrogênio no catodo, enquanto que no anodo água está sendo oxidada a oxigênio e Co^{2+} está sendo oxidado a Co^{3+} , que por sua vez oxida o composto orgânico a CO_2 que, ao entrar em contato com a solução recém-preparada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, forma CaCO_3 insolúvel. Quando todo o composto orgânico tiver sido destruído (isto é, após cerca de 15-30 min, dependendo da quantidade adicionada, do número de átomos de carbono na sua molécula e da voltagem aplicada), a solução tornar-se-á cinza-roxo claro, pois os íons Co^{3+} continuarão a ser formados, mas não serão mais consumidos para oxidar o composto imitador de rejeito orgânico. Esta mudança de cor indica o fim da reação (o íon Co^{3+} também pode oxidar a água, mas esta reação é consideravelmente mais lenta). Neste

momento, a solução pode ser espremeida para fora da pipeta em um bquer pequeno e mais um pouco da imitação de rejeito orgânico pode ser adicionado a ela (enquanto ainda estiver quente) para ser oxidado (adicione, por exemplo, uma gota de glicerina ou etanol). Uma imediata mudança de cor (para a coloração rosa inicial) poderá ser então observada. Para testar a presença de CaCO_3 no tubo coletor, adicione a ela umas poucas gotas de H_2SO_4 diluído ou ácido acético diluído, o que ocasionará a dissolução do precipitado, produzindo CO_2 .

A solução de $\text{Co}(\text{II})$ e os eletrodos de Pb podem ser reusados. Como uma pequena quantidade de Pb pode estar presente neste eletrólito devido ao processo anódico, uma reutilização desta solução será mais adequada do ponto de vista ambiental.

Considerações finais

Foi descrita uma série de aplicações da eletroquímica para o melhoramento do ambiente. Estas são somente exemplos das muitas que têm sido estudadas, propostas e aplicadas. Recomendamos ao leitor interessado que revise as referências aqui anotadas a fim de ter uma visão de todas as possibilidades existentes. Finalmente, alguns experimentos foram descritos,

demonstrando no laboratório, em microescala, alguns desses princípios.

Agradecimentos

Agradeço o apoio financeiro da Universidade Iberoamericana e do CONACYT (México), e ao Prof. Romeu C. Rocha-Filho pelo convite para escrever este artigo e por sua tradução.

Notas

1. 10 mg de azul de timol dissolvidos em 10 mL de álcool isopropílico diluídos com água até 50 mL resultam em solução indicadora suficiente para uma classe grande.

2. Um indicador universal (por exemplo, o da Fisher) também pode ser usado no lugar do azul de timol com resultados similarmente espetaculares. Para usá-lo, coloque 4 mL de H_2SO_4 0,01 mol/L em um bquer de 10 mL e adicione 40 gotas desse indicador. Separe 1 mL da solução resultante e o coloque de lado como uma referência de cor.

3. Este experimento qualitativo pode ser tornado quantitativo medindo-se as correspondentes absorvâncias em um espectrofotômetro com o auxílio de um curva padrão de calibração.

Jorge G. Ibañez (jorge.ibanez@uia.mx), engenheiro químico pelo I.T.E.S.O. de Guadalajara e doutor em Química pela Universidade de Houston (EUA), é docente do Departamento de Ciências da Universidade Iberoamericana, na Cidade do México.

Referências bibliográficas

AZEVEDO, E.B. Poluição vs. tratamento de água: duas faces da mesma moeda. *Química Nova na Escola*, n. 10, p. 21-25, 1999. [<http://www.foco.lcc.ufmg.br/ensino/qnesc/pdf/n10/quimsoc.pdf>]

DE ANGELIS, D.F.; CORSO, C.R.; BIDOIA, E.D.; MORAES, P.B.; DOMINGOS, R.N. e ROCHA-FILHO, R.C. Eletrólise de resíduos poluidores. I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 20-24, 1998.

FRANKLIN, T.C.; LEE, K.H.; MANLANGIT, E. e NNODIMELE, R. Bismuth(III) and copper(II) oxides as catalysts for the electro-oxidation of organic compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 11, p. 3435-3440, 1996.

IBANEZ, J.G. Aplicaciones electroquímicas para el saneamiento ambiental. *Educación Química*, v. 8, n. 1, p. 43-45, 1997.

IBANEZ, J.G. Laboratory experiments

on electrochemical remediation of the environment. Part 5. Indirect H_2S remediation. *Journal of Chemical Education*, v. 78, n. 6, p. 778-779, 2001.

IBANEZ, J.G.; SINGH, M.M. e SZAFFRAN, Z. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4. Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation. *Journal of Chemical Education*, v. 75, n. 8, p. 1040-1041, 1998b.

IBANEZ, J.G.; SINGH, M.M.; SZAFFRAN, Z. e PIKE, R.M. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 2: Microscale indirect electrolytic destruction of organic wastes. *Journal of Chemical Education*, v. 74, n. 12, p. 1449-1450, 1997.

IBANEZ, J.G.; SINGH, M.M.; PIKE, R.M. e SZAFFRAN, Z. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 3: Microscale electrokinetic processing of soils. *Journal of Chemical Educa-*

tion, v. 75, n. 5, 634-635, 1998a.

IBANEZ, J.G.; TAKIMOTO, M.; VASQUEZ, R.; RAJESHWAR, K. e BASAK, S. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment: electrocoagulation of oily wastewater. *Journal of Chemical Education*, v. 72, n. 11, p. 1050-1052, 1995.

RAGNINI, C.A.R.; DI IGLIA, R.A. e BERTAZZOLI, R. Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. *Quim. Nova*, v. 24, n. 2, p. 252-256, 2001. [<http://www.sbq.org.br/publicacoes/quimicanova/qnol/2001/vol24n2/16.pdf>]

RAJESHWAR, K. e IBANEZ, J.G. *Environmental electrochemistry*. S. Diego: Academic Press, 1997.

SEQUEIRA, C.A.C. (Ed.). *Environmental oriented electrochemistry*. Amsterdã: Elsevier, 1994.

TAVARES, M.F.M. Eletroforese capilar: conceitos básicos. *Química Nova*, v. 19, n. 2, p. 173-181, 1996.

Abstract: *Environmental Remediation by Electrochemical Methods. I – Treatment of Aqueous Solutions* – This paper, after presenting a brief review on the contributions of direct and indirect electrochemical techniques for the improvement of the environment, describes microscale experiments to demonstrate some of them, specifically in the areas of dye removal and destruction of toxic organic compounds.

Keywords: wastewater remediation, environmental electrochemistry, microscale experiments