

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DA VINHAÇA USANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Eveline C. Batista¹, Rafael Q. Ferreira², Douglas Miwa², Mauro C. dos Santos³,

Robson T. Soares de Oliveira^{1*}

1- Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM

Caixa Postal 38 - CEP 39100-000 - Diamantina, MG – Brasil

2-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo- USP

Caixa Postal 780, CEP. 13566-590, São Carlos, SP, Brasil

3- Universidade Federal do ABC - UFABC -Laboratório de Eletroquímica

e Materiais Nanoestruturados -CEP 09.210-170, Santo André, SP, Brasil.

*Autor correspondente. Tel. +55-38-3532-1200.

e-mail: rtsoj2003@yahoo.com.br

ABSTRACT

Electrochemical Oxidation of Vinasses Using a Boron Doped Diamond Electrode -

The degradation of vinasses in aqueous solution from ethanol industry has been investigated by electrochemical oxidation using a boron doped diamond electrode (BDD). Samples of vinasses were electrolyzed in medium of (0.1 mol L⁻¹) Na₂SO₄ solutions at controlled potentials of +2.4, +3.0 and +4.0 V (*vs.* Ag/AgCl) and exhibited considerable reduction of total organic carbon. The cyclic voltammetry studies indicate that the vinasses are oxidized irreversibly over the BDD at 2.0 V (*vs.* Ag/AgCl) in diffusion controlled process. The boron doped diamond electrode proved is a valuable tool to the electrochemical degradation of the vinasses which is considered an organic pollutant when discarded in natural waters.

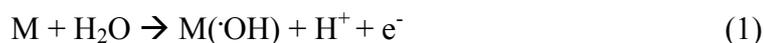
Keywords: Vinasses, Electrochemical degradation, Boron doped diamond electrode.

INTRODUÇÃO

Diante da necessidade de minimizar os impactos causados por diversos poluentes orgânicos, há um grande interesse no desenvolvimento de métodos eficientes para degradação de diferentes classes de substâncias. Desta forma, estes métodos visam reduzir ao máximo a complexidade química das moléculas, assim como os níveis de resíduos gerados [1-3]. Dentre os poluentes que causam danos ao meio ambiente podemos destacar a vinhaça. Esta é produzida em grande escala no Brasil devido à produção de etanol, setor este que está em plena expansão em virtude da necessidade da substituição de combustíveis fósseis pelos biocombustíveis. A vinhaça é caracterizada como um efluente de destilarias com alto poder poluente e alto valor fertilizante. É composta principalmente por ácido acético e láctico, glicerol, açúcares, alta concentração de sais minerais e matéria orgânica. Geralmente é convertida em adubo, entretanto, quando descartada no meio ambiente causa graves problemas ambientais [4,5]. Sua força poluente, cerca de cem vezes a do esgoto doméstico, decorre da sua riqueza em matéria orgânica, além de possuir três importantes componentes: o nitrogênio, o fósforo e o potássio. A poluição dos cursos d'água é caracterizada pela introdução em sua massa líquida de qualquer elemento que lhe seja estranho. Mesmo que esse elemento se constitua de alguma riqueza, a água que o transporta estará poluída. Por muito tempo, a vinhaça foi simplesmente descartada nos rios, poluindo-os consideravelmente [6]. Geralmente, efluentes provenientes de destilarias são tratados por meio de métodos biológicos (aeróbicos e anaeróbicos), ou por meio de tratamentos físico-químicos, como: adsorção, coagulação e floculação, oxidação, tratamento utilizando membranas e por meio de evaporação/combustão [7].

Os métodos eletroquímicos surgem como uma alternativa promissora para esses fins, pois permite a transformação prévia de certos compostos orgânicos em substâncias biodegradáveis ou levam, eventualmente, à formação de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (“incineração eletroquímica”). A grande vantagem destes métodos é que o reagente principal é o elétron e os resíduos adicionais gerados são mínimos. Estudos realizados mostraram que compostos orgânicos de interesse ambiental podem ser eletrooxidados eficientemente em soluções aquosas, utilizando-se eletrodos de óxidos mistos de Ti, Ru e Sn [8,9]. Uma opção que vem sendo testada há alguns anos é a utilização de eletrodos de óxidos metálicos tais como PbO_2 e SnO_2 [10] e, mais recentemente, RuO_2 e IrO_2 [11,12], entre outros. A estabilidade química e eletroquímica desses materiais anódicos pode ser satisfatória dependendo das condições experimentais empregadas. Entretanto, para meios mais agressivos, e potenciais muito elevados, a eficiência destes materiais pode ser comprometida.

Na oxidação anódica, os poluentes orgânicos são destruídos pelos radicais hidroxilas gerados como intermediários da oxidação da água na superfície dos ânodos, como apresentado pela equação (1):



onde $\text{M}(\cdot\text{OH})$ denota o radical hidroxila na superfície do ânodo M [13,14].

A oxidação eletroquímica indireta (em meio ácido) também é baseada na geração de H_2O_2 no cátodo (Eletrofenton e o Foto-Eletrofenton). Neste caso, os radicais hidroxilas também são os responsáveis pela destruição das moléculas [15,16]. No método Eletrofenton, pequenas quantidades de Fe^{2+} são adicionadas à solução contendo

H₂O₂ eletrogerada, e conseqüentemente, há a formação de Fe³⁺, dando origem ao radical hidroxila ·OH (equação 2):

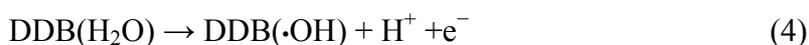


O Foto-Eletrofenton envolve a adição de radiação UVA para favorecer: (i) fotodegradação de complexos de Fe³⁺ com os ácidos carboxílicos gerados e (ii) a regeneração de Fe²⁺ com a produção de uma maior quantidade de radicais hidroxila, a partir da fotoredução do Fe(OH)²⁺ como apresentado na equação (3):



A grande vantagem de se utilizar estes métodos para a degradação de poluentes orgânicos está na não seletividade dos radicais hidroxilas. Neste caso, moléculas orgânicas são desidrogenadas ou hidroxiladas até a completa mineralização (conversão em CO₂, água e íons inorgânicos).

O eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) apresenta características muito interessantes, ou seja, o fato deste material possuir uma grande janela eletroquímica e principalmente estabilidade, resistência em meios agressivos e a eletrogeração de radicais hidroxilas [17] (forte agente oxidante), faz deste material um forte candidato para o estudo da oxidação destrutiva de compostos orgânicos aromáticos [18 - 22], como mostrado na equação 4:



Diante das potencialidades do DDB, frente à combustão eletroquímica de poluentes orgânicos, *Oliveira et.al* [14], investigaram a oxidação eletroquímica do

benzeno (10^{-2} mol L⁻¹) em meio de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹). Experimentos voltamétricos e de eletrólises a potenciais controlados foram realizados. O benzeno mostrou um pico de oxidação em aproximadamente 2,0 V (vs. Ag/AgCl). Após 5 horas de eletrólise os autores constataram a total mineralização do benzeno, que foi confirmada por meio medidas do teor de carbono orgânico total. Outros trabalhos também mostraram a eficiência da utilização do DDB para combustão eletroquímica. A oxidação eletroquímica do 4-clorofenol em meio ácido sobre o eletrodo de diamante dopado com boro foi estudada, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e eletrólises exaustivas a altos potenciais anódicos [23, 24]. Os autores observaram a incineração completa do 4-clorofenol sobre o DDB por meio dos radicais hidroxilas eletrogerados na superfície. Em outro artigo, Inesta *et al.*[22] reportaram a oxidação destrutiva de fenol sobre um eletrodo de DDB realizada em diferentes regiões de potenciais, onde observaram que para a região de potencial antes do desprendimento de oxigênio ocorre a transferência direta de elétrons, formando um filme polimérico na superfície do eletrodo.

Considerando as propriedades eletroquímicas dos eletrodos de DDB, já mencionadas, com relação à degradação de poluentes orgânicos, foi proposta a degradação da vinhaça. Deste modo, foram realizados experimentos usando voltametria cíclica, eletrólises a potenciais controlados, e posteriormente, análise do teor de carbono orgânico total.

PARTE EXPERIMENTAL

Os eletrodos de diamante dopados com boro foram adquiridos do Centro Suíço de Eletrônica e Micro- técnica SA (CSEM), Neuchatêl, Suíça. O teor de boro final dos eletrodos empregados no trabalho foi da ordem de 8000 ppm. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando uma EG&G Princeton PAR potenciostato / galvanostato modelo 273A.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando uma célula eletroquímica de três compartimentos (vidro Pyrex[®]) com entrada para deaeração. O eletrodo de trabalho empregado foi o DDB com área de 0,2 cm². O eletrodo de referência empregado foi Ag/AgCl, e todos os potenciais são referentes a este eletrodo. O eletrodo auxiliar foi uma placa de Pt de 2 cm². Antes do uso, a superfície do eletrodo DDB foi limpa com álcool e lavada com água ultra pura. O eletrólito utilizado nos experimentos foi adquirido da Merck (Na₂SO₄, P.A). A água para preparação de soluções foi purificada pelo sistema de purificação Milli-Q da Millipore[®]. As medidas eletroquímicas foram realizadas empregando-se soluções eletrolíticas de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (20,0 mL), contendo vinhaça (2,0 mL). A Vinhaça foi coletada na usina Santa Cruz S/A Açúcar e Álcool, em Araraquara – SP, usando-se um frasco previamente limpo. A oxidação eletroquímica da vinhaça foi investigada em diferentes potenciais e a cinética de degradação foi avaliada por meio de um espectrofotômetro *UV-Vis*, modelo SPECTRUM SP - 2000 U.V. e um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram realizados estudos eletroquímicos visando determinar a eletroatividade da vinhaça frente ao eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). Deste modo, o DDB empregado recebeu um pré-tratamento anódico de +3,0 V (*vs.* Ag/AgCl) durante 300 segundos, em meio de H₂SO₄ (0,1 mol.L⁻¹), com objetivo de oxidar possíveis espécies adsorvidas sobre superfície eletródica. Neste trabalho, a anodização do DDB também teve como objetivo aumentar a janela de potenciais no sentido anódico. Esse comportamento eletroquímico do DDB foi previamente reportado na literatura [25 - 27]. Após o tratamento anódico, voltamogramas cíclicos do branco (0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄) e da amostra de vinhaça foram registrados e apresentados na Figura 1.

[Figura 1]

Durante a varredura anódica, entre 0 e 2,6 V (*vs.* Ag/AgCl), um pico relacionado a oxidação eletroquímica dos componentes presentes na vinhaça foi observado em aproximadamente 2,4 V. Neste caso, o pico observado está associado a um processo irreversível. Experimentos variando-se a velocidade de varredura foram realizados, onde foi observada uma relação linear entre I_p *vs.* $v^{1/2}$, indicando que a oxidação eletroquímica da vinhaça é representada por um processo controlado por difusão [28].

A degradação da vinhaça foi em seguida investigada por meio de eletrólises a potenciais controlados. Foram eletrolisadas soluções 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ (20,0 mL) contendo vinhaça (2,0 mL). Os potenciais escolhidos preliminarmente para a realização das eletrólises foram +2,4 e +3,0 V (*vs.* Ag/AgCl), respectivamente. O potencial de +2,4

V foi escolhido devido ser exatamente o potencial onde foi observada a oxidação da vinhaça, ou seja, no potencial de pico. A investigação do processo de combustão eletroquímica da vinhaça, em +3,0 V, foi realizada devido este valor de potencial se localizar após o pico de oxidação. Neste caso, observou-se que em +3,0 V começou também a ocorrer desprendimento de oxigênio na interface eletrodica. Deste modo, foram analisadas as oxidações da vinhaça no pico e após o pico de oxidação. Alíquotas de 1,0 mL das soluções eletrolisadas foram coletadas a cada 15 minutos, durante sessenta minutos, e analisadas por meio de medidas de *UV-Vis*, em 254 nm (absorção máxima observada). O valor de absorbância máxima observada está de acordo com medidas previamente realizadas por Beltrán *et.al.* [29], que investigaram a degradação de águas residuárias de destilarias juntamente com esgoto doméstico, usando a ozonização. As absorbâncias *versus* o tempo de eletrólise estão apresentadas na Figura 2.

[Figura 2]

Os espectros de *UV-Vis* registrados mostraram que há um decréscimo nos valores de absorbância em função do tempo de eletrólise. Esse decréscimo se mostrou mais acentuado na eletrólise realizada em +3,0 V (*vs.* Ag/AgCl). Nesse caso, a reação de desprendimento de oxigênio pareceu contribuir positivamente no processo de oxidação da vinhaça.

Nota-se que as absorbâncias registradas em +2,4 V apresentaram comportamentos praticamente lineares, em função do tempo de eletrólise (60 minutos). Para o potencial de +3,0 V, observou-se um comportamento semelhante.

O tratamento eletroquímico de águas residuárias, contendo espécies orgânicas, têm sido encontrados na literatura relatando a utilização do eletrodo de DDB no estudo de algumas destas espécies, levando à combustão eletroquímica, gerando compostos menos tóxicos, podendo chegar a CO₂ e H₂O [30 - 31]. Troster *et al.* [32] reportaram o tratamento e desinfecção de águas residuárias utilizando eletrodos de DDB em processos oxidativos em altos potenciais via formação dos radicais hidroxilas. As vantagens obtidas de se usar o eletrodo de DDB em altos potenciais para essa finalidade foram descritas como: alta estabilidade, inércia química e longo tempo de vida útil do eletrodo. Os resultados demonstraram uma eficiência de corrente da ordem de 90%. Diante da possibilidade de se usar potenciais elevados, levando a uma maior eficiência do processo, a degradação da vinhaça também foi realizada em +4,0 V (*vs.* Ag/AgCl). O potencial de +4,0 V foi escolhido visando avaliar a influência do aumento de potencial (na região de desprendimento de oxigênio) na degradação do poluente investigado. Deste modo, foram realizadas eletrólises nos potenciais de +2,4, +3,0 e +4,0 V, respectivamente. A degradação da vinhaça foi, posteriormente, seguida por meio da análise do teor de carbono orgânico total (TOC).

Nesses experimentos, utilizou-se a mesma metodologia adotada nas eletrólises anteriores. Entretanto, as alíquotas coletadas foram diluídas em 9,0 mL de água destilada, para posterior determinação do teor de carbono orgânico total. Cada alíquota foi coletada a cada 15 minutos. Esses experimentos foram conduzidos durante 60 minutos. Os teores de carbono orgânico total (TOC) *versus* o tempo de eletrólise estão apresentados na Figura 3.

[Figura 3]

Por meio da análise dos dados apresentados na Figura 3, pode-se observar que houve em redução significativa do TOC em função do aumento do potencial. A reação de desprendimento de O_2 parece ter contribuído para a minealização dos componentes da vinhaça. Em ambos os experimentos de eletrólises, ao longo de 60 minutos, observou-se um comportamento praticamente linear entre [TOC] vs. Tempo. Esse comportamento linear também foi observado pelas medidas de *UV-Vis* (Absorbância vs. Tempo).

Visando determinar o tempo para a total mineralização do poluente orgânico investigado, outros experimentos foram conduzidos durante 5 horas (Figura 4). Neste caso, as alíquotas de 1,0 mL foram coletadas a cada hora e diluídas também em 9,0 mL de água deionizada, para posterior análise do teor de carbono orgânico total (TOC). As eletrólises foram realizadas em +3,0 e +4,0 V (vs. Ag/AgCl). Esses valores de potenciais foram escolhidos mediante o decréscimo do teor de carbono orgânico total observado, em função do aumento do potencial, como mostrado na Figura 4.

[Figura 4]

Nota-se ao longo de 5 horas de eletrólise que o TOC sofreu um decréscimo bastante acentuado, em ambos os potenciais investigados. Especificamente em +4,0 V, observa-se um decaimento exponencial, onde a partir de 4 horas de eletrólise a vinhaça foi consideravelmente mineralizada, restando somente 4 ppm.

Estudos realizados por Beltrán *et. al.* [29] visando à degradação da vinhaça, usando a ozonização, não se mostraram viáveis, uma vez que há a necessidade de utilizar grande quantidade de ozônio seguido de um controle rígido de pH. Neste sentido, os autores observaram baixos valores de remoção do teor de matéria orgânica.

Diante da dificuldade de remoção da matéria orgânica presente na vinhaça, usando a ozonização, o eletrodo de diamante dopado com boro se mostrou eficiente para a oxidação eletroquímica da vinhaça, uma vez que a remoção do teor de carbono orgânico total ao longo de 5 horas de eletrólise foi de aproximadamente 85%. É importante salientar que essa amostra apresenta grande complexidade em função da sua composição química. Deste modo, o DDB apresentou a vantagem sobre outros materiais anódicos, que podem sofrer corrosão em elevados potenciais ao longo do tempo de eletrólise, o que possibilitou a investigação da degradação do poluente orgânico em +4,0 V.

CONCLUSÃO

A oxidação eletroquímica operando em potenciais de +3,0 V e +4,0 V utilizando o DDB como ânodo, se mostrou um método bastante eficiente para promover a degradação da vinhaça dissolvida em solução aquosa de Na₂SO₄. O tratamento da solução contendo aproximadamente 24 ppm de carbono orgânico total, levou a uma redução de 57 % deste teor, quando a eletrólise foi realizada em +3,0 V (durante 5 horas). Utilizando-se o potencial de +4,0 V a redução do TOC foi de aproximadamente 85 %. O método foi aplicado com sucesso no tratamento do efluente coletado na usina Santa Cruz S/A Açúcar e Álcool, em Araraquara - SP.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Proc. 119200/20082), CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Flox C., Cabot P. L., Centellas F.; Garrigo J. A.; Rodrigues R. M.; Arias C.; Brillas E.; *Chemosphere*, **6** (2006) 892.
- [2] - Brillas E.; Baños M. A.; Skoumal M.; Cabot P. L.; Garrido J. A.; Rodríguez R. M.; *Chemosphere* **68** (2007) 199.
- [3] - <http://www.epa.gov/oppfead1/international/pops.htm>
- [4] - Shojasadati S. A.; Khalilzadeb R.; Jalilzadeh A.; Sanaei H. R.; *Resour. Conserv. Recy.* **27** (1999) 125.
- [5] - Jimenez A. M.; Borja R., Martin A.; *Process. Biochem.* **38** (2003) 1275.
- [6] - Cabello P. E.; Scognamiglio P. F.; Terán F. J. C., *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, **6** (2009) 321.
- [7] - Sowmeyan R., Swaminathan G., *J. Hazardous Materials* **152** (2008) 453.
- [8] - Pelegrino, R. L.; Iglia, R. A.; Sanches, C. G.; Avaca, L. A.; Bertazzoli, R.; *Journal Brazilian Chemical Society*, **13** (2002) 60.
- [9] - Panizza, M.; Ouattara, L.; Baranova, E.; Comninellis, C.; *Electrochemistry Communications*, **5** (4) (2003) 365.
- [10] - Johnson, D. C.; Feng, J.; Houk, L. L.; *Electrochimica Acta*, **46** (2-3) (2000) 323.
- [11] - Kim, K. W.; Lee, E. H.; Kim, J. S.; Shin, K. H.; Jung, B. I.; *Journal Of The Electrochemical Society*, **149** (12), (2002) D187.
- [12] - Rajkumar, D.; Palanivelu K.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42** (9) (2003) 1833.
- [13] - Panizza M.; Cerisola G.; *Electrochimica Acta*. **51** (2005)191.
- [14] - Oliveira R. T. S.; Salazar-Banda G. R.; Santos M. C.; Calegaro M. L.; Miwa D. W.; Machado S. A. S.; Avaca L. A.; *Chemosphere* **66** (2007) 2152.
- [15] - Sirés I.; Arias C.; Cabot P. L.; Centellas F.; Garrido J. A.; Rodríguez R. M.; Brillas E.; *Chemosphere* **66** (2007) 1669.
- [16] - Xie Y. B.; Lie X. Z.. *Mater. Chem. Phys.* **95** (2006) 39.
- [17] - Marselli, B.; Garcia-Gomes J.; Michaud, P. A.; Rodrigo, M. A.; Comninellis, C.; *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (3) (2003) D79.
- [18] - Flox C., Antonio G. J., Maria R. R, Centella F. S., Cabo P. T, Conchita A., Brillas E., *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 3685.

-
- [19] - Cañizares P., Sáez C., Lobato J., Rodrigo M.A., *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 4641.
- [20] - Morão A., Lopes A., Pessoa de Amorim M.T., Gonçalves I.C., *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 1587.
- [21] - Codognoto L., Machado S.A.S. and Avaca L.A., *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (2003) 951.
- [22]- Iniesta J., Michaud P.A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis Ch., *Electrochimica Acta* **46** (2001) 3573.
- [23] - Rodrigo, M. A.; Michaud, P. A.; Duo, I.; Panizza, M.; Cerisola, G.; Comninellis, C.; *Journal Of Electrochemical Society*, **148** (5) (2001) D60.
- [24]- Gherardini, L.; Michaud, P. A.; Panizza, M.; Comninellis, C.; Vatistas, N.; *Journal of Electrochemical Society*, **148**, (6) (2001) D78.
- [25] - Salazar-Banda G. R., Suffredini H. B., Calegaro M. L., Tanimoto S. T., Avaca L. A., *J. Power Sources* **162** (2006) 9.
- [26] - Oliveira, R. T. S., Salazar-Banda, G. R., Oliveira S. C., Ferreira, V. S., Avaca, L. A. *Electroanalysis* **19** (2007) 1189.
- [27] - Oliveira, R. T. S., Salazar-Banda, G. R., Machado, S. A. S., Avaca, L. A. *Electroanalysis* **20** (2008) 396.
- [28] - Bard A., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2ed. Danvers. John Wiley & Sons (2000)
- [29] - Breilrán F., Garcia-Araya J. F., Alvarez P. M., *J. Agric. Food Chem.* **47** (1999) 3911.
- [30] - Foord J. S.; Holt K. B.; Compton R. G.; Marken F.; *Diamond And Related Materials*, **10** (2001) 662.
- [31] - Chen, X.; Chen, G.; Yue, P. L.; *Chemical Engineering Science*, **58** (2003) 995.
- [32] - Troster, I., Schafer, L., Fryda, M., Matthee, T.; *Water Science And Technology*, **49** (4) (2004) 207.

Legendas das Figuras

Figura 1. Voltamograma cíclico obtido para Vinhaça (2,0 mL) dissolvida em (20,0 mL) meio de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sobre o DDB. Velocidade de varredura $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Figura 2. Espectros de *UV-Vis* registrados em 254 nm para vinhaça eletrolisada em +2,4 e +3,0 V (vs. Ag/AgCl) em função do tempo.

Figura 3. Teor de carbono orgânico total determinado em +2,4, +3,0 e +4,0 V (vs. Ag/AgCl) durante 60 minutos.

Figura 4. Teor de carbono orgânico total determinado em +3,0 e +4,0 V (vs. Ag/AgCl) durante 5 horas.

Capítulo de Figuras

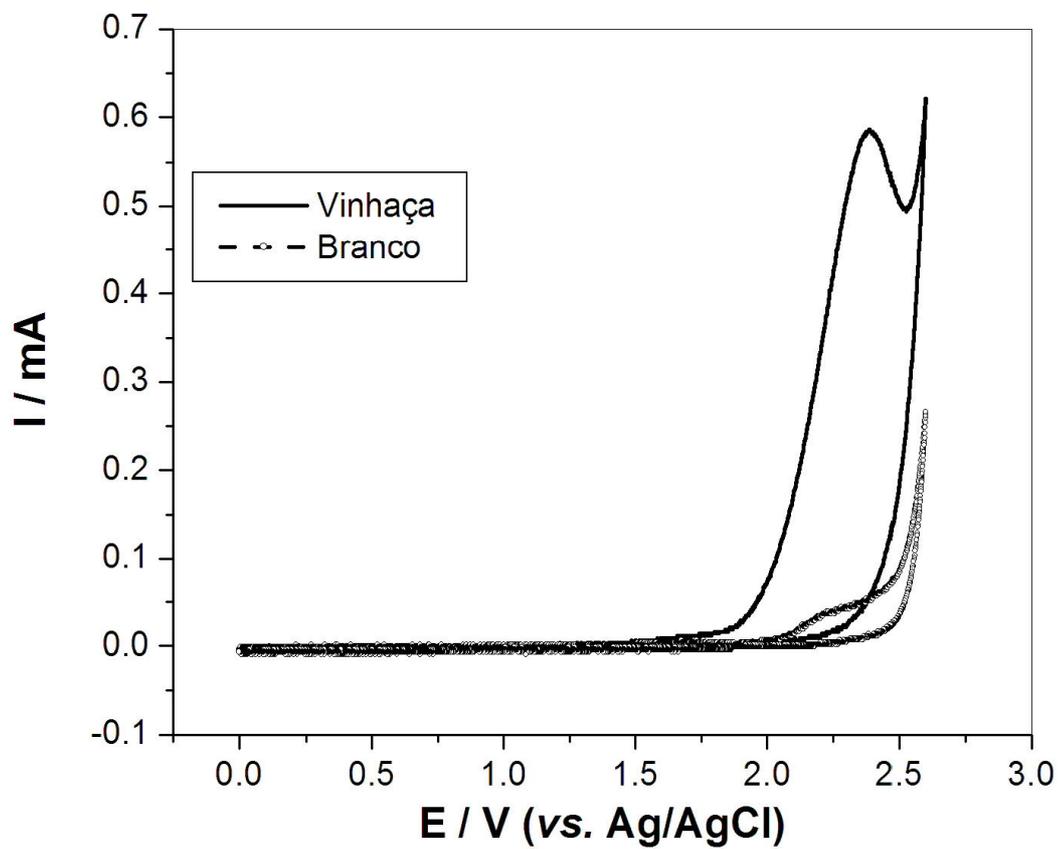


Figura 1. *Batista et. al.*

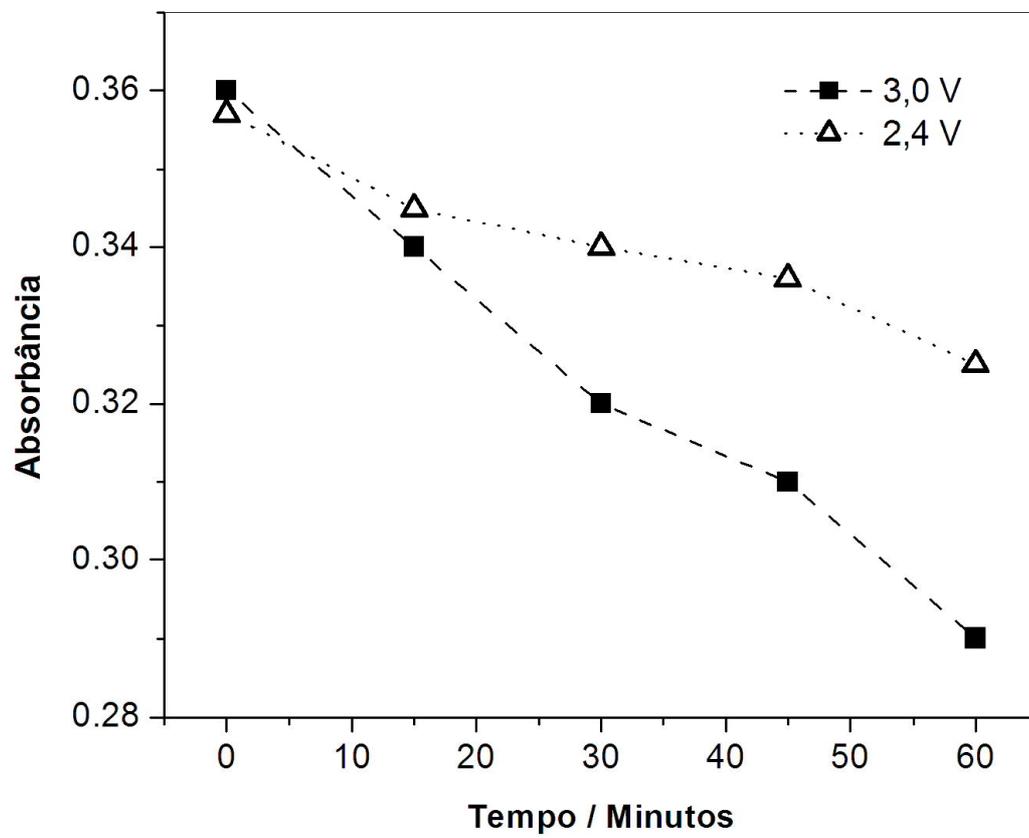


Figura 2. Batista et. al.

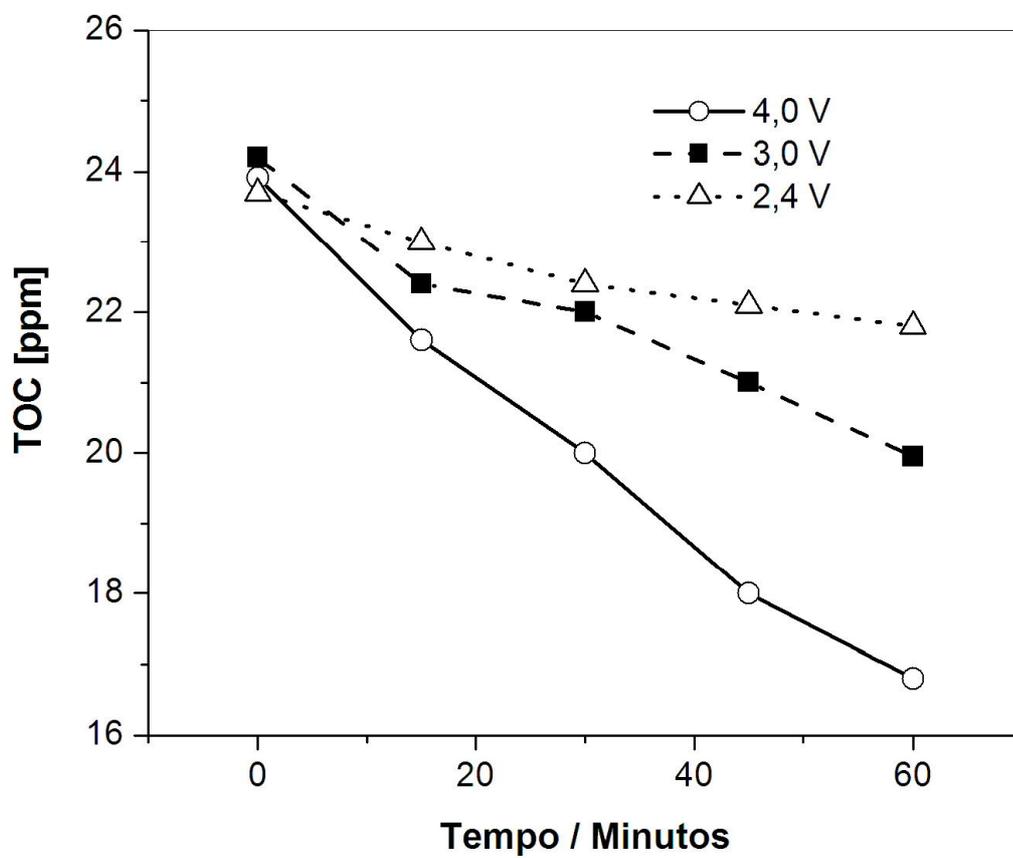


Figura 3. Batista et. al.

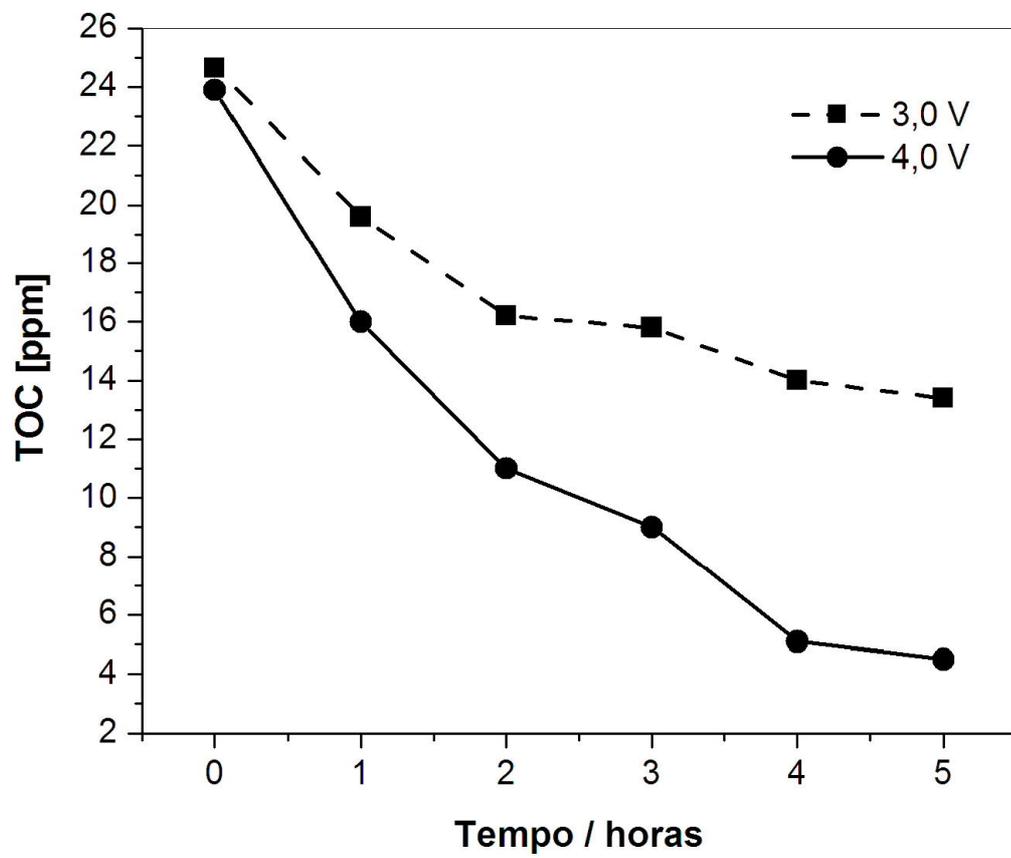


Figura 4. Batista et. al.