

Titulo do Trabalho

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO DIBUTIL FTALATO POR OXIDAÇÃO ANÓDICA UTILIZANDO ADE[®]

Nome da Autora Principal

Fernanda de Lourdes Souza

Nomes dos Co-autores

Herbert Duchatsch Johansen; Douglas Waychi Miwa

Nome do Orientador

Artur de Jesus Motheo

Instituição

Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos

Instituição de Fomento

Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq

E-mail de contato

fersouza@iqsc.usp.br

Palavras-chave

Dibutil ftalato. Degradação eletroquímica. Oxidação anódica.

1 INTRODUÇÃO

Ftalatos são substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico. São consistidas estruturalmente de um anel benzênico ligado a dois grupos ésteres. São produtos químicos líquidos, incolores e inodoros mais amplamente utilizados nas indústrias desde meados do século XX. Estes compostos são utilizados principalmente como plastificantes para conferir flexibilidade, funcionalidade e durabilidade aos

polímeros, mas também podem ser encontrados em produtos como colas, cosméticos, pisos vinílicos, corantes, biocidas, tintas industriais, lubrificantes, retardantes de chama, estabilizantes etc. (LOUREIRO, 2002).

Os ftalatos devido a sua natureza fluídica podem se difundir pelos materiais nos quais são adicionados, sendo conseqüentemente lixiviados para o meio levando a sua ubíqua presença em diversas amostras ambientais. A saber, no ambiente aquático: como resíduos de unidades de transformação, durante a eliminação de lixiviados de produtos finais, esgotos e resíduos de lavagem de veículos ou no ambiente terrestre: incluindo a contaminação de solos, lamas, aterros sanitários e de plantas (GIAM, 1984).

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) classificaram três ftalatos: DEHP; BBP e DBP como poluentes prioritários por serem agentes de desregulação endócrina e outros seis: DMP, DEP, DPrP, DPP, DHP e DNOP, indicados como suspeitos de ação nociva.

Pesquisas recentes levaram a comunidade europeia a classificar ftalatos como substâncias ou misturas exógenas que alteram funções do sistema endócrino e que causam efeitos adversos à saúde de um organismo intacto e sua descendência ou população. Estes produtos químicos xenobióticos e contaminantes ambientais interferem com a produção, liberação, transporte, metabolismo, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais responsáveis pela homeostase e essenciais para o desenvolvimento (WARING & HARRIS, 2005; STAPLES *et al.*, 1997). A toxicidade aguda dos ftalatos é baixa, porém há indícios de toxicidade crônica, resultante de exposição contínua (STAPLES *et al.*, 1997).

Sabendo da problemática acerca dos ftalatos e sua toxicidade, torna-se necessária a busca por tecnologias que sejam eficientes, versáteis, de fácil automação, de baixo custo e que sejam ambientalmente seguras e sustentáveis para descontaminação dos sistemas afetados. Surge assim, a opção pela tecnologia eletroquímica, que oferece um meio eficiente de controle da poluição e tratamento de efluentes por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou através do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes geradas *in situ*. Essa tecnologia dispensa o transporte e o armazenamento dos efluentes para áreas extensas (métodos convencionais), promove a degradação dos

compostos orgânicos em um intervalo de tempo relativamente pequeno, além de usar o elétron como reagente (MALPASS & MOTHEO, 2008; TRASATTI, 1999).

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo investigar a degradação eletroquímica do dibutil ftalato (DBP) por eletrólise galvanostática em uma célula de fluxo utilizando um ânodo dimensionalmente estável (ADE[®]) de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho trata do estudo da eletroxidação do dibutil ftalato utilizando ADE[®] e investiga a taxa de decaimento de DBP por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

4 METODOLOGIA

Os experimentos foram conduzidos com volumes de amostra de 350 mL em um reservatório de 500 mL de capacidade, sob agitação, fluxo, temperatura (25 °C) e densidade de corrente (60 mA cm⁻²) constantes.

As eletrólises foram realizadas a partir de uma concentração de 5 mg L⁻¹ de DBP (Aldrich) em água ultrapura e pH 6,0. A força iônica foi mantida em 0,1 mol L⁻¹ com quantidades suficientes de Na₂SO₄ (Merck) com adição de 250 mg L⁻¹ de Cl⁻ (Synth). As alíquotas foram recolhidas no início e em intervalos periódicos até 60 minutos para análise de HPLC.

O decaimento da concentração do DBP e as análises dos produtos de degradação foram feitas em um HPLC Shimadzu com detector UV e coluna de fase reversa C18. A fase móvel utilizada nas análises cromatográficas do DBP foi acetonitrila-metanol-água na razão 2:1:1 e o fluxo usado foi de 1 mL min⁻¹. O comprimento de onda do detector era de 277 nm.

Um terceira eletrólise foi realizada com adição de 250 mg L⁻¹ de Cl⁻ em 5 horas para acompanhamento do decaimento da concentração de DBP e formação de

subprodutos, entretanto a fase móvel utilizada foi acetonitrila:água (70:30). As taxas de decaimento da concentração do analito foram calculadas através da relação entre área e concentração obtida pela curva analítica na faixa de 0,75 a 4,0 mg L⁻¹ utilizando os mesmas condições de análise.

Através das medidas de linearidade, obtidas da área (HPLC) foi calculado o limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) utilizando as Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\text{LD: } 3,33 \text{ DP} / \text{B} \qquad \text{Equação 1}$$

$$\text{LQ: } 10 \text{ DP} / \text{B} \qquad \text{Equação 2}$$

Em que: DP é o desvio padrão da reta de calibração;

B é o coeficiente angular da reta de calibração.

6 RESULTADO (S)

Para que uma reação eletroquímica ocorra com eficiência é necessário adicionar ao meio um componente condutivo (eletrólito suporte) que em processos de tratamento com eletrodos do tipo ADE[®] geralmente é uma solução de NaCl em concentrações maiores que 3 g L⁻¹ (CHEN, 2004). Quando a concentração de NaCl aumenta, a condutividade também aumenta, e como resultado, o potencial de operação da célula diminui e o consumo energético torna-se menor. Porém, quando quantidades elevadas de NaCl são adicionadas, há formação de subprodutos clorados recalcitrantes e de elevada toxicidade. Sendo assim, neste trabalho foi utilizada concentração de 250 mg L⁻¹ de NaCl, que corresponde à quantidade máxima permitida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para águas doces de Classe I e que garante suficiente condutividade ao meio eletrolítico. Além disso, NaCl tem a vantagem de sofrer reações redox, formando gás Cl₂ e subsequente formação de hipoclorito (OCl⁻) em solução, que são espécies fortemente oxidantes.

Dados de UV mostraram que os dois comprimentos de onda de máxima absorção são 227 e 277 nm, o que atesta que os resultados são compatíveis com os da literatura, sendo a banda de maior absorção observada em 227 nm. Mas para análises dos subprodutos, o comprimento de onda de 277 nm é melhor, pois há menor interferência nos picos de absorção. O tempo de retenção verificado nestas condições foi 4,4 min.

A curva de calibração obtida para DBP foi na faixa linear de 0,75 a 4,0 mg L⁻¹. Cujo coeficiente de correlação obtido foi 0,993. O limite de detecção encontrado foi de 0,51 mg L⁻¹ e o limite de quantificação de 1,7 mg L⁻¹.

Remoção de 94% em 20 minutos de eletrólise foi obtida, mostrando que a degradação do DBP nestas condições é rápida e eficiente, podendo se obter após 50 minutos completa degradação, chegando ao limite de detecção do método.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Remoções consideráveis de DBP são conseguidas no intervalo de 60 minutos quando quantidades mínimas de NaCl são adicionadas ao processo. Foi verificado que a adição de Cl⁻ torna o método mais eficiente, uma vez que gerou espécies como Cl₂ e OCl⁻ que reagem degradando a substância orgânica em solução por mecanismo de oxidação indireta. Este trabalho comprovou que o processo eletroquímico é possível e que pode vir a ser o sistema de tratamento eficaz e vantajoso.

REFERÊNCIAS

LOUREIRO, I. R. **A importância e ocorrência de ftalatos em água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara**. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 143p. Rio de Janeiro, 2002.

GIAM, C. S.; ATLAS, E.; POWERS, M. A.; LEONARD-JR, J. E. **Phthalic acid esters**. Handbook of Environmental Chemistry. Springer, Berlin-Heidelberg, p. 67–142, 1984.

WARING, R. H.; HARRIS, R. M. **Endocrine disruptors: a human risk?** Molecular Cell Endocrinology. v. 244, p. 2-9, 2005.

STAPLES, C. A.; PETERSON, D. R.; PARKERTON, T. F.; ADAMS, W. J. **The environmental fate of phthalate esters: A literature review**. Chemosphere. v. 35, p. 667-749, 1997.

TRASATTI, S. **Physical electrochemistry of ceramic oxides**. Electrochimica Acta, v. 36, p. 225-241, 1991.

CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment**, Sep. Purif. Technol. v. 38, p. 11-41. 2004.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. **Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of electrode composition**. Journal of Hazardous Materials, v. 156, p. 170-177, 2008.