



Estudo da Degradação do Complexo EDTA-Cu(II) por Métodos Eletroquímicos

V. S. Antonin ^a, J. C. M. Silva ^b, R. F. B. Souza ^c, M. C. Santos ^d, G. R. P. Malpass^e

a. Universidade Federal do ABC, São Paulo, vanessa.antonin@ufabc.edu.br

b. Universidade Federal do ABC, São Paulo, julio.silva@ufabc.edu.br

c. Universidade Federal do ABC, São Paulo, rodrigo.souza@ufabc.edu.br

d. Universidade Federal do ABC, São Paulo, mauro.santos@ufabc.edu.br

e. Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Minas Gerais, geoffroy.malpassuoftm@gmail.com

Resumo

Em águas residuais, a presença de íons metálicos pode retardar a degradação de contaminantes orgânicos. Por outro lado, a eficiência da recuperação do metal também é reduzida pela presença de espécies orgânicas. Estudos da degradação do ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA), detectam sua resistência à biodegradação, demonstrando que o EDTA se comporta como uma substância persistente no meio ambiente e que a sua contribuição para a biodisponibilidade de metais pesados e processos de remobilização é uma preocupação importante. No presente estudo, a degradação eletroquímica do complexo EDTA-Cu(II) foi realizada com densidades de corrente variáveis (10-120 mA cm⁻²), variando-se também a concentração do complexo a ser degradado (0,10, 0,15 e 0,20 mmol dm⁻³), utilizando-se um eletrodo de trabalho do tipo Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂. Os resultados demonstraram que a degradação eletroquímica foi eficiente no processo de oxidação das soluções, alcançando um desempenho significativo de cerca de 85% de remoção do complexo.

Palavras-chave: *Ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA); degradação eletroquímica; cobre.*

1 Introdução

O comportamento dos agentes quelantes no meio ambiente tem recebido atenção considerável em diferentes áreas da química nos últimos 50 anos. Os agentes quelantes apresentam o potencial de perturbar a especiação de metais no meio ambiente (Nowack, 2002) e influenciar a biodisponibilidade dos mesmos (Sunda e Guillard, 1976). Aliada a isso, uma das principais preocupações é que muitos agentes quelantes, principalmente o EDTA, são lentamente biodegradados, portanto, são persistentes no meio ambiente (Bucheli-Witschel e Egli, 2001).

O EDTA, apresentado na **Fig. 1**, é um ácido poliamino carboxílico de fórmula [CH₂N(CH₂CO₂H)₂]₂. É incolor, altamente solúvel em água e produzido em grande escala para um amplo espectro de aplicações: detergentes (33%), tratamento de água (18%) e indústria de papel (13%) (Oviedo e Rodríguez, 2003). Seu uso como

uma agente quelante se deve a sua habilidade de seqüestrar metais di e trivalentes (p.ex. Ca^{2+} e Fe^{3+}). Após o seqüestro dos íons metálicos pelo EDTA, eles apresentam uma atividade biológica alterada.

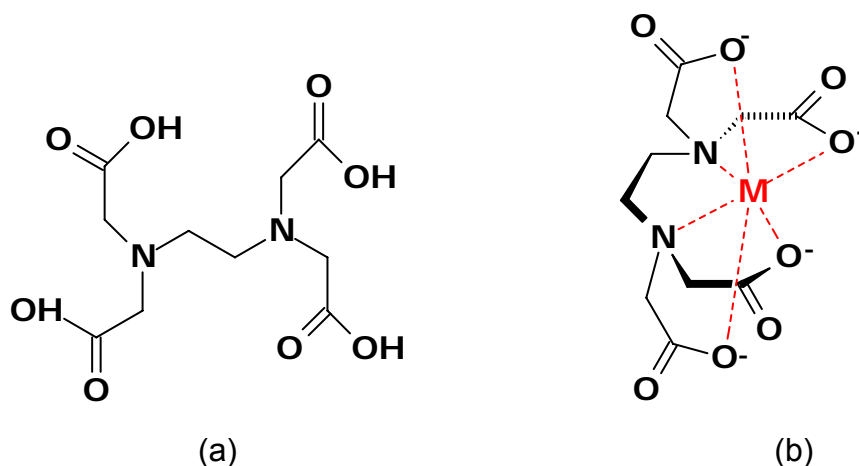


Fig. 1. Ácido etildiaminotetracarboxílico (EDTA): (a) Estrutura química; (b) complexo EDTA-Metal

Sendo assim, o EDTA pode solubilizar metais radioativos e aumentar sua mobilidade no ambiente. Outro aspecto a ser considerado é a possível contribuição do EDTA em processos de eutrofização da água, uma vez que a molécula contém cerca de 10% de nitrogênio, que pode estar disponível para o ecossistema aquático (Oviedo e Rodríguez, 2003).

A técnica de degradação eletroquímica tem obtido grande eficiência para o tratamento de efluentes líquidos, além de ser considerado um método limpo. Algumas das vantagens do tratamento eletroquímico são: sua facilidade de operação e automação, utilização do elétron como reagente, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais (De Angelis, 1998).

Muitos estudos de processos eletroquímicos têm sido publicados, alguns exemplos são: o estudo sobre a descolorização de efluentes têxtil real (Malpass, 2008), Simultânea Recuperação de metais e Destruição de Espécies Orgânicas: Ácido Ftálico e cobalto (Grimes et al, 2000), Recuperação simultânea de metais e degradação de espécies orgânicas: Cobre e Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) (Chaudhary et al, 2009), a oxidação de algumas formas de aldeídos (Malpass, 2006 b; and Motheo, 2003), degradação do pesticida atrazina (Malpass et al., 2006 a; Malpass, 2007), entre outros.

O objetivo desse estudo foi desenvolver um processo de tratamento de substâncias que apresentam risco ao meio ambiente e à saúde humana, encontrando condições ótimas para a degradação eletroquímica do complexo EDTA-Cu(II).

2 Materiais e métodos

2.1 – Célula e equipamentos

Neste trabalho foram realizadas degradações do complexo EDTA-Cu(II) em célula eletroquímica, com eletrodo de trabalho de composição Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ (área=1,66cm²), obtido comercialmente, onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica, variando-se a densidade de corrente de 10 a 120 mA cm⁻² e a concentração do complexo a ser degradado em 0,10, 0,15 e 0,20 mmol dm⁻³.

Utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro jaquetada, dois contra-eletrodos (CE) de titânio, de forma a possibilitar a irradiação da superfície do ânodo. O eletrodo de referência (ER) foi um eletrodo de prata (Ag/AgCl) confeccionado no laboratório (Fig. 2).

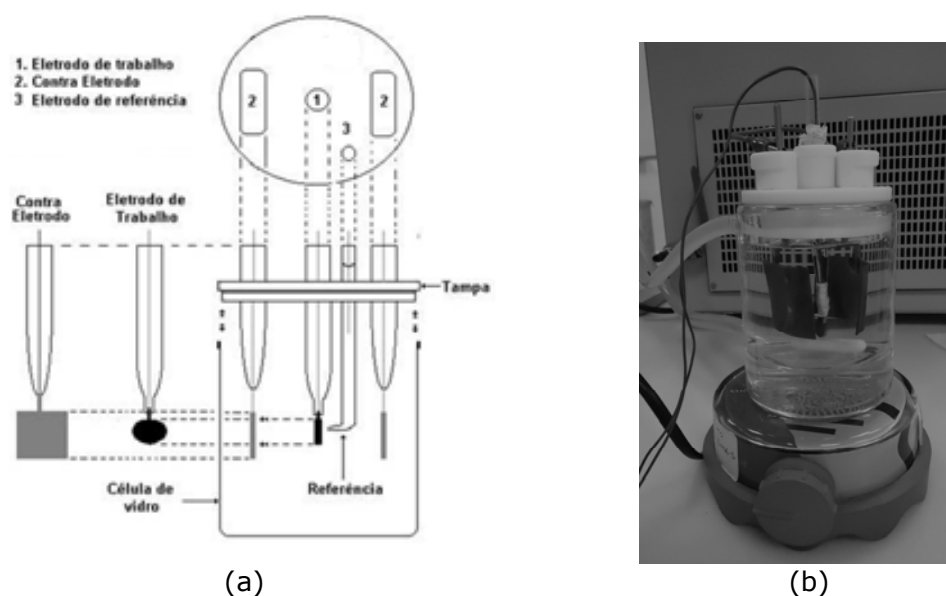


Fig. 2. (a) Representação esquemática e (b) foto do arranjo experimental utilizado nos estudos de degradação eletroquímica das soluções de EDTA-Cu(II).

Os estudos envolveram basicamente técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de eletrólise galvanostática. As medidas eletroquímicas foram feitas utilizando-se um potenciostato modelo PGSTAR 100 da AUTOLAB e uma fonte estabilizada, modelo MPL-1303M da Minipa.

2.2 - Análise

Cada experimento de eletrólise teve duração de 60 minutos e o grau de remoção do complexo foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis, modelo Cary 50 Bio – Varian, em uma cubeta de caminho óptico de 1 cm e varredura no comprimento de onda de 500 a 200 nm, sendo que a degradação foi monitorada pelo acompanhamento do pico em $\lambda=265\text{nm}$.

2.3 - Reagentes

O eletrólito de suporte foi uma solução de K₂SO₄, concentração 0,033 mol L⁻¹ proveniente da Sigma-Aldrich.

O complexo foi preparado na proporção 1:1 de EDTA-Cu(II), na concentração 0,32

mmol L⁻¹, o ácido etilenodiamino tetraacético proveniente da Fluka e o CuSO₄.5H₂O da Synth.

Todas as soluções foram preparadas com produtos químicos de grau analítico e com água deionizada (resistividade > 18.2 MΩcm) obtidos em um sistema Milli-Q da Millipore.

3 Resultados e discussões

3.1 – Voltametria cíclica

Antes de cada ensaio de oxidação galvanostática, foram realizadas voltametrias cíclicas a fim de caracterizar o eletrodo Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂. A voltametria cíclica é uma técnica útil para investigar os processos que ocorrem na interface do eletrodo / solução.

A **Fig. 3** apresenta os perfis de voltametria cíclica do eletrodo Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ em uma solução de EDTA, em solução do complexo EDTA-Cu(II) e em solução do eletrólito.

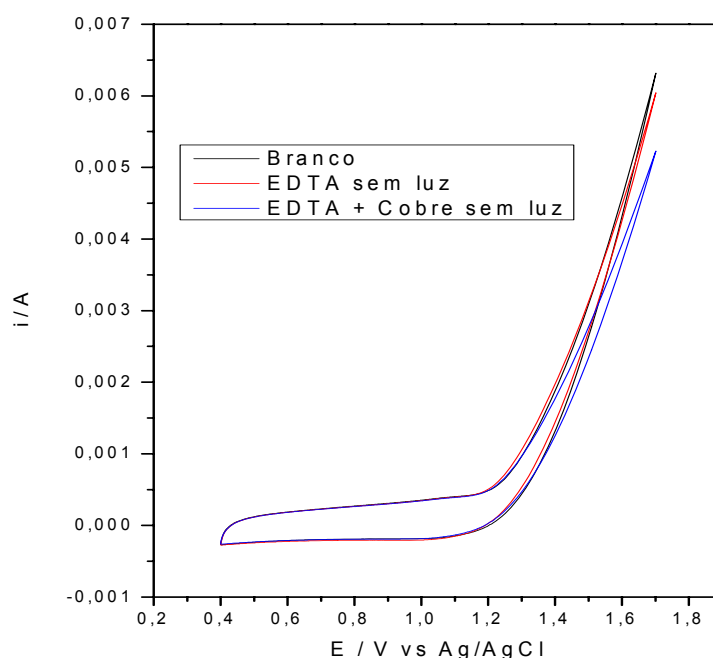


Fig. 3. Voltametria cíclica do eletrodo Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ em solução de K₂SO₄ (branco), em solução de EDTA, 0,05 mmol L⁻¹ e em solução de EDTA-Cu(II), 0,05 mmol L⁻¹, com velocidade de varredura igual a 50mVs⁻¹

Tanto a voltametria do eletrólito, quanto do EDTA não ligado com o eletrólito de suporte e do complexo EDTA-Cu(II), há pouca ou nenhuma diferença aparente no perfil voltamétrico, a irradiação de luz UV também não alterou o perfil. Nota-se um aumento da carga voltamétrica na região de desprendimento de O₂, indicando que há uma interação direta entre o eletrodo e a molécula em solução.

No caso do eletrodo utilizado no presente estudo, para que não ocorra nenhuma modificação permanente na superfície, as voltametrias devem ser realizadas em uma janela de 0.4 – 1.4V vs RHE. No entanto, para a oxidação de espécies orgânicas que ocorrem em eletrodos de óxidos, os potenciais que entram a região da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), potenciais maiores que 1.4V devem ser aplicados (Fóti e Gandini, 1997). Autores têm demonstrado que o simultâneo desprendimento de O₂ é a chave no processo de oxidação biológica em

tais eletrodos (Fóti e Gandini, 1997).

Verifica-se que o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ apresenta características que são típicas deste eletrodo no eletrólito suporte empregado. Entre o limite potencial de 0.4-1.4V o voltamograma expressa o carregamento e o descarregamento de filmes de óxidos em um comportamento capacitivo conhecido. Em potenciais maiores ocorre o desprendimento de oxigênio, que é caracterizado por um rápido aumento da corrente. Neste estudo a voltametria foi realizada entre 0.4 e 1.7V, a fim de simular as condições de eletrólise (oxidação com liberação de O_2).

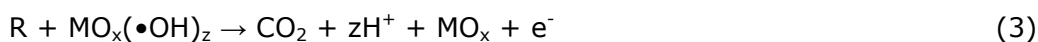
O mecanismo aceito pela comunidade científica para a degradação de orgânicos, proporcionada por eletrodos do tipo do presente estudo, acontece com desprendimento simultâneo de oxigênio sobre um ânodo de óxido metálico (MO_x) (Comninellis, 1991). Nesta proposta, a água ou a hidroxila em meio básico é descarregada sobre o ânodo para produzir radicais hidroxilas adsorvidos de acordo com a equação 1.



Os radicais hidroxilas adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio, presentes no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido superior (MO_{x+1}).



Na presença de orgânicos oxidáveis, acredita-se que os radicais hidroxila poderiam causar uma oxidação completa de orgânicos (equação 3) e os oxigênios adsorvidos quimicamente podem participar na formação de produtos de oxidação seletiva (equação 4).



O mecanismo ilustra a importância da região de desprendimento de oxigênio, conforme demonstrado nas voltametrias, proporcionando eficiência do processo de oxidação eletroquímica nesse sistema.

3.2 – Eletrólises Galvanostáticas

As eletrólises galvanostáticas foram realizadas com corrente constante por 60 minutos, sendo que foi determinado o desempenho em sete densidades de corrente diferentes. O grau de degradação de Cu(II) complexado com EDTA foi avaliado em períodos de 10 minutos por espectroscopia UV-Vis acompanhada à diminuição da banda próxima a 265 nm. Na **fig. 4**, são apresentados os espectros de UV/vis e a porcentagem de degradação em função de tempo para a concentração inicial de $0,15 \text{ mmol dm}^{-3}$ com corrente aplicada de 40 mA cm^{-2} .

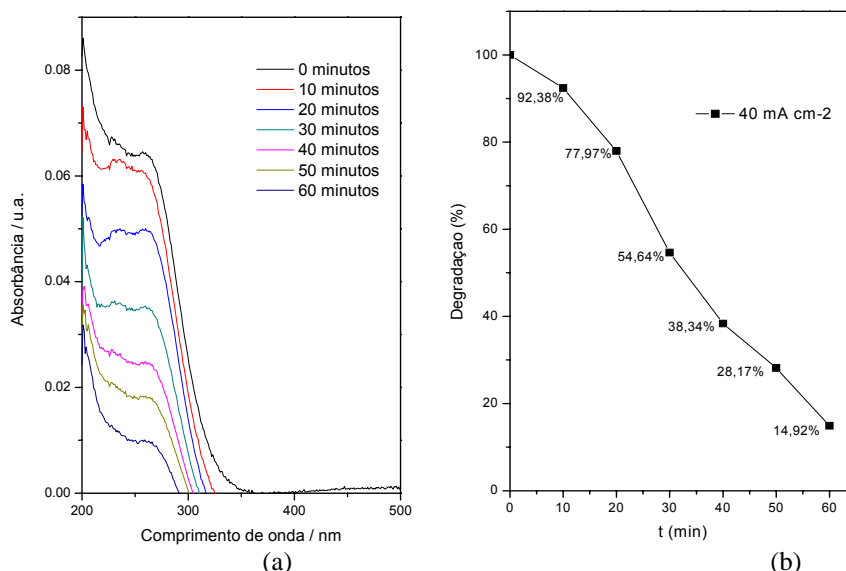


Fig. 4. (a) Espectro UV-Vis da degradação de EDTA-Cu(II) com $c_i = 0,15\text{mM L}^{-1}$ e $i = 40\text{mA cm}^{-2}$ em função do tempo de degradação. **(b)** Curva da porcentagem de degradação nas mesmas condições.

O comportamento verificado para as condições do experimento na figura 4 é similar ao visto para as outras condições, onde são apresentados os espectros de UV-vis para as soluções de complexo com diferentes concentrações ao longo de 1 hora de degradação, nos quais pode ser observada a banda de absorção características, sendo a degradação indicada pelo decréscimo desta banda.

A degradação pode ser acompanhada por UV-Vis, visto que o complexo EDTA-Cu tem coloração azul e à medida que o mesmo é degradado a absorbância da solução é diminuída.

3.3 – Efeito das densidades de corrente

Observa-se na tabela 1 e **fig. 5** que o aumento da densidade de corrente aplicada nem sempre proporcionou resultados com melhores taxas de degradação. Conclui-se que o sistema atinge um limite de degradação, e mesmo que se aumente ainda mais a densidade de corrente no sistema, as taxas de degradação acabam se mantendo ou até mesmo sendo reduzidas.

Em correntes maiores que 40 mA cm^{-2} ocorre uma maior reação de desprendimento de oxigênio (RDO), não tendo uma aumento considerável do consumo do complexo.

Tab. 1. Percentual de degradação de EDTA-Cu(II) com a variação da densidade de corrente

Concentração da solução (mmol dm^{-3})	Densidade de corrente (mA cm^{-2})						
	10	20	40	60	80	100	120
0,10	45,57%	59,73%	54,60%	65,80%	12,67%	79,60%	60,41%
0,15	46,41%	75,97%	85,08%	66,64%	45,23%	24,08%	46,06%
0,20	50,68%	64,90%	60,12%	68,06%	52,87%	46,50%	46,80%

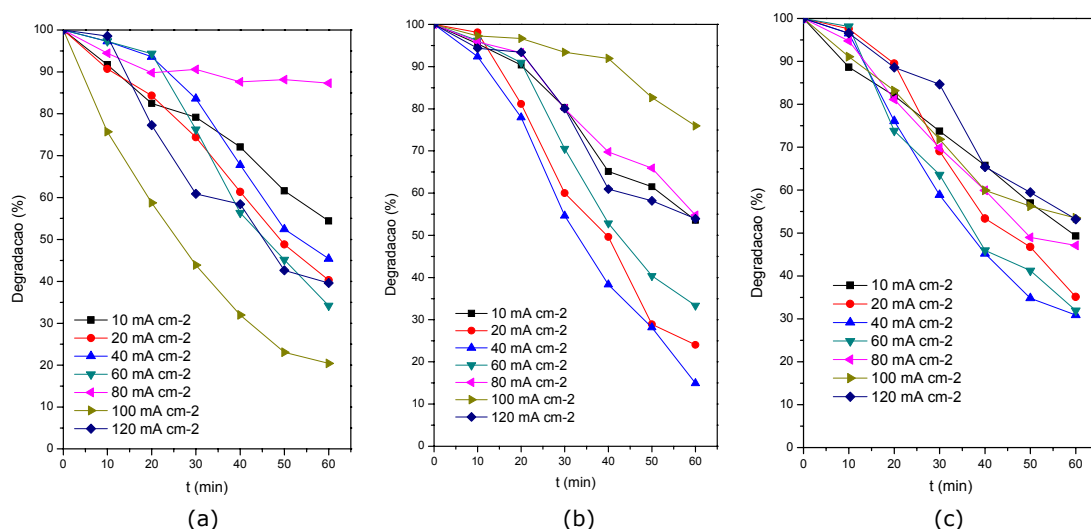


Fig. 5. Percentual de complexo removido em função da densidade de corrente, em soluções de concentração (a) 0,10 mmol dm⁻³ (b) 0,15 mmol dm⁻³ (c) 0,20 mmol dm⁻³

É interessante notar que quantidades significativas de EDTA-Cu(II) são removidas em uma hora de eletrólise, como ocorreu com a solução de concentração 0,15 mmol L⁻¹ em densidade de corrente igual a 40 mA cm⁻² (até ~85%).

4 Conclusões

Os resultados mostram que é possível efetuar a degradação do complexo EDTA-Cu(II). A extensão da degradação é dependente da densidade de corrente e da concentração inicial do complexo.

Ainda serão realizados ensaios com outros eletrólitos como: KCl, HCl, NaOH e NaClO₄, nas mesmas concentrações e densidades de corrente, bem como, outras técnicas de análise como Cromatografia Líquida, Infravermelho e a determinação da Demanda Química de Oxigênio das amostras.

Também serão realizadas degradações eletroquímicas de EDTA-Cu(II) com irradiação simultânea de luz UV, tendo em vista que qualquer processo de oxidação apresentará melhor eficiência quando esse método é usado em conjunto com um método eletroquímico (Malpass et al, 2007).

5 Agradecimentos

A célula de vidro jaquetada e a tampa de Teflon foram cedidas por Prof. Dr. Artur J. Motheo (IQSC/USP). O eletrodo de Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ foi doado por De Nora Brasil. UFABC, CNPq e FAPESP (09/09145-6, 10/07831-7), pelo suporte financeiro.

6 Referências

Bucheli-Witschel M., Egli, T., 2001. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. FEMS Microbiology Reviews. 25, 69-106.

Chaudhary A., Hassan M., Grimes S., Simultaneous recovery of metals and degradation of organic species: Copper and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid

(2,4,5-T), *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 165, 825–831.

Comninellis Ch., Pulgarin, C., 1991. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*. 21, 703-708.

De Angelis D. F., Bidoia, C.R., Moraes, P.B., Domingos, R., Rocha-Filho, R.C., 1998. Eletrólise de resíduos poluidores. I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*. 21, 20-24.

Fóti G, Gandini D., Ch. Comninellis, 1997. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes, *Curr. Top. Electrochem*. 5, 71–91.

Grimes S., Donaldson J., Chaudhary A., Hassan M., Simultaneous Recovery of Metals and Destruction of Organic Species: Cobalt and Phthalic Acid, *Environ. Sci. Technol*. 2000, 34, 4128-4132.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Olivi P., Motheo A.J., 2006 a. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA (R) electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 565-572.

Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., 2003. The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 14, 65-70.

Malpass, G.R.P., Neves, R.S., Motheo, A.J., 2006 b. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA® electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity. *Electrochimica Acta*. 52, 936-944.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Miwa, A.C.P., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2007. Photo-Assisted Electrochemical Oxidation of Atrazine on a Commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA Electrode, *Env. Sci. Tech*. 41, 7120-7125.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2008. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. *Journal of Hazardous Materials*. 156, 170-177.

Nowack, B., 2002. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents. *Environ. Sci. Tech*. 36, 4009-4016.

Oviedo C., Rodríguez J., 2003. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. *Química Nova*. 26, 901-905.

Sunda, W.G., and Guillard, R.R.L, 1976. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *J. Mar. Res* 34, 511-529