

Oxidação Electroquímica de Compostos Lipídicos como Precursora do Tratamento Anaeróbio

Joana Tudella ¹⁾, Marta Gonçalves ^{1,2)}, Isabel Marques ¹⁾, António Joyce ¹⁾, Madalena Alves ²⁾, Jorge Correia ^{1)*}



1) Departamento de Energias Renováveis, INETI, 1649-038 Lisboa

2) Instituto de Biotecnologia e Química Fina, Universidade do Minho, 4710-057 Braga



Resumo

A digestão anaeróbia é um processo de tratamento de efluentes e simultaneamente uma fonte de energia, através da produção de biogás. A presença de compostos lipídicos nos efluentes não só causa problemas de inibição dos microorganismos como pode levar à lavagem do sistema, sendo frequente a aplicação de pré-tratamentos. Os tratamentos físico-químicos mostram-se, por vezes, insuficientes e originam lamas indesejáveis. Em alternativa, a oxidação electroquímica deste tipo de compostos orgânicos apresenta-se como um processo promissor na medida em que proporciona a alteração dos lípidos e promove a respectiva conversão em biogás.

No presente trabalho, as transformações electroquímicas do ácido oleico, em solução aquosa com eléctrodos de platina (Pt), chumbo (Pb) e grafite, são analisadas numa vasta gama de potenciais. Os dados obtidos permitem estabelecer as condições operativas para proceder à electrooxidação do lípido sob controlo potenciostático.

Os rendimentos da oxidação electroquímica do composto lipídico sobre os diferentes substratos e de acordo com os parâmetros electroquímicos empregues são discutidos.

Materiais e Métodos

No estudo do comportamento electroquímico do oleato utilizaram-se diferentes electrólitos de suporte, NaOH e KNO₃ 0,01M, na preparação de soluções aquosas de 0,265M de oleato de sódio. As experiências electroquímicas foram realizadas numa célula contendo dois compartimentos e capacidade para 3 eléctrodos. Os eléctrodos de trabalho de Pt, grafite e Pb foram testados comparativamente, sendo o eléctrodo secundário de Pt e o de referência, o eléctrodo saturado de calomelanos - ESC. A técnica utilizada para o estudo foi a voltametria cíclica na gama de potenciais que é limitada pelas reacções de formação de H₂ e O₂ (-0,8 < E < 1,1 V). Os ensaios realizaram-se para as velocidades de varrimento 10 e 100 mV/s, sendo modificado sucessivamente o limite de potencial anódico e o catódico para a identificação das reacções electroquímicas envolvidas nas espécies electroactivas.

Os ensaios de electrólise realizaram-se durante 1 h a potencial constante utilizando como eléctrodo de trabalho o eléctrodo de Pb. Para tal, usaram-se soluções com concentrações iniciais de 0,033M de oleato de sódio e 0,1M de NaOH.

O estudo voltamétrico foi realizado em soluções com diferentes concentrações de oleato e nas soluções resultantes da electrólise, para várias velocidades de varrimento (100 < u < 300 mVs⁻¹) e nos limites de potencial de 0 < E < 1,4 V.

Objectivos

- Caracterização electroquímica de soluções de oleato para selecção das melhores condições operacionais
- Electrooxidação do oleato sob controlo potenciostático
- Eficiência da conversão do oleato

Resultados

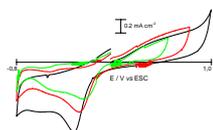


Fig. 1. Voltamograma cíclico do eléctrodo de platina em oleato de sódio 0,265M + NaOH 0,1M, com variação do limite de potencial anódico; u=100mVs⁻¹

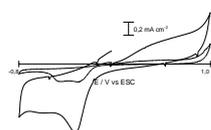


Fig. 2. Voltamograma cíclico do eléctrodo de platina em oleato 0,265M + NaOH 0,1M; u=10mVs⁻¹ (---), u=100mVs⁻¹ (---)

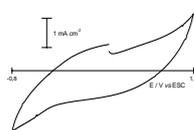


Fig. 3. Voltamograma cíclico (u=100mVs⁻¹) do eléctrodo de grafite em oleato de sódio 0,265M + NaOH 0,1M (-0,8<E<1,0 vs ESC)

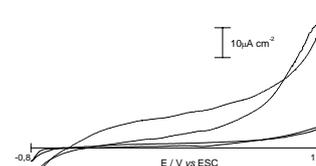


Fig. 4. Voltamograma cíclico do eléctrodo de chumbo em NaOH 0,1M (-), oleato de sódio 0,265M + NaOH 0,1M (- - -); u=100mVs⁻¹

Os ensaios com o eléctrodo de platina permitiram efectuar uma caracterização electroquímica da solução (Fig. 1 e 2). A utilização do eléctrodo de grafite originou um sistema com características capacitivas (Fig. 3). O chumbo promoveu estabilidade química e foi electrocatalítico através da formação do óxido de chumbo, catalisador de reacções que envolvem a transferência de oxigénio [1, 2]. A aplicação do eléctrodo de chumbo (Fig. 4) proporcionou um aumento significativo da densidade de corrente para a solução com o oleato.

O eléctrodo de chumbo foi o escolhido para os ensaios de electrólise a potencial constante.

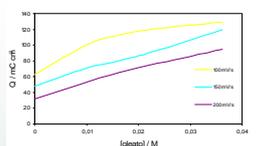


Fig. 6- Densidade de carga de oxidação vs. concentração de oleato de sódio em NaOH 0,1M, para diferentes varrimentos (0<E<1,4 V vs ESC).

Tabela 1. Concentração de oleato de sódio em solução após 1 hora de electrólise para os diferentes potenciais de oxidação aplicados (referência: u=150 mVs⁻¹; Fig. 6).

Potencial / V	[oleato] / M	Q / mC cm ²	Conversão %
1,0	0,021	6,52	35,0
1,2	0,022	6,82	32,0
1,4	0,023	7,09	29,3
1,6	0,025	7,51	25,1

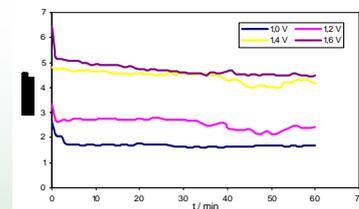


Fig. 5- Densidade de corrente registada durante 1 hora de electrólise do oleato de sódio 0,033M + NaOH 0,1M em chumbo sob controlo potenciostático (E=1,0; 1,2; 1,4; 1,6V).

Nos ensaios de electrólise obteve-se uma densidade de corrente constante, ao longo da experiência, para os vários potenciais aplicados (Fig. 5) e verificou-se a formação de O₂ no ânodo (Pb) e H₂ no cátodo (aço). Através da aplicação da técnica de voltametria cíclica em soluções de oleato de diferentes concentrações conhecidas foi possível estabelecer uma relação entre a carga de oxidação e a sua concentração (Fig. 6). Para u ≤ 100 mVs⁻¹, verificou-se que a variação de carga não foi sensível à variação de concentração (saturação da superfície do eléctrodo). Contudo, para u > 100 mVs⁻¹, observou-se haver uma proporcionalidade entre a carga e a concentração e, nestas condições, a curva correspondente à velocidade de varrimento de 150mVs⁻¹ apresentou uma linearização com um erro associado inferior.

A realização da voltametria cíclica nas soluções resultantes da electrólise permitiu determinar a carga de oxidação e posteriormente a sua concentração (Tabela 1), verificando-se uma maior conversão de oleato para o ensaio efectuado a um potencial constante de 1,0V.

Conclusões

- O eléctrodo de Pb demonstrou ser o eléctrodo mais promissor na electrooxidação do oleato
- A utilização do processo electroquímico na oxidação do lípido (oleato) permitiu obter conversões entre 25,1 e 35,0%
- A conversão do oleato foi superior para o potencial constante de 1,0V, verificando-se uma diminuição da conversão do oleato com o aumento de potencial

Referências

[1] J. Feng and Johnson, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2708.
[2] K. L. Pamplin, J. Feng, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2119.

Agradecimento

FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia