

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA REMOÇÃO DE ÍONS DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA METALÚRGICA¹

Hortência Alves Nunes da Silva²

Paulo Renato Paiva³

Alisson Luiz Diniz⁴

Ângela de Mello Ferreira⁵

Resumo

A indústria de base mineral e metalúrgica é um dos segmentos industriais que além de consumir grande volume de água, geram efluentes líquidos contaminados com íons metálicos de cádmio, níquel, cromo, zinco e cobre dentre outros. O presente trabalho tem como objetivo mostrar que a eletrocoagulação é uma técnica eficaz, econômica e promissora para ser utilizada na remoção de íons metálicos de efluentes industriais. Neste trabalho, o processo de eletrocoagulação foi estudado para remoção dos cátions dos metais de cobre e níquel. A eficiência do processo foi determinada pela análise por absorção atômica e espectrofotometria de absorção molecular da solução contendo os cátions dos metais e pela caracterização dos resíduos sólidos gerados durante o processo. Obteve-se eficiência superior a 95% de eliminação dos metais presentes em solução sintética com eletrodos de ferro e pH na faixa 6 e 7. Os resíduos formados durante a reação foram filtrados e secos, em seguida, caracterizados por Difratometria de Raios-X (DRX) para avaliação da sua composição e estabilidade. A eletrocoagulação se mostrou uma técnica promissora e eficiente para remoção de íons cobre e níquel presentes em efluentes industriais.

Palavras-chave: Eletrocoagulação; Íons metálicos; Efluente líquido; Indústria metalúrgica.

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF THE ELECTROCOAGULATION PROCESS FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS FROM METALLURGICAL INDUSTRY EFFLUENTS

Abstract

The Industrial activity is one of the main water consumers and generates wastewater containing heavy metal ions such as cadmium, nickel, chromium, zinc and copper. This paper aims to show that electrocoagulation is an effective technique, economically promising for using in the heavy metal ions removal from industrial effluents. In this work, the process of electrocoagulation has been studied for removal of cations of copper and nickel. The process efficiency was determined by chemical analysis using molecular absorption spectroscopy of the remaining metals cations in the solution and the characterization of solid waste generated during the process. It was obtained around 95% of metals removal. In the experiments, it was used Tap water synthetic solution, iron sacrifice electrodes, and pH6 and pH7. The solid waste obtained during the reaction were filtered and dried, then characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF) and the presence of the phase's γ -Fe₂O₃, NiFe₂O₄ and CuFe₂O₄ have been identified. The results have shown that electrocoagulation is a promising technique and effective technique for the removal of copper and nickel ions from industrial effluents.

Keywords: Electrocoagulation; Heavy metals; Wastewater; Metallurgical industry.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Graduanda em Bacharelado em Química Tecnológica, bolsista CNPq, Cefet-MG, Belo Horizonte, Brasil

³ Doutorado em Geologia, pesquisador visitante, Cefet-MG, Belo Horizonte, Brasil

⁴ Graduado em Bacharelado em Química Tecnológica, pesquisador, Cefet-MG, Belo Horizonte, Brasil

⁵ Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, professor adjunto, Cefet-MG, Belo Horizonte, Brasil

1 INTRODUÇÃO

A política ambiental está cada vez mais rígida, onde se tem buscado padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, principalmente, quando se refere aos metais pesados. Por definição, metais pesados são elementos que têm peso específico entre 5 g cm^{-3} e 6 g cm^{-3} . A expressão metal pesado é usada para designar os metais classificados como poluentes do meio ambiente.⁽¹⁾ Por isso, as indústrias brasileiras, principalmente a indústria metalúrgica, têm sido levadas a ajustar seus processos através da adoção de procedimentos buscando processos de tratamento de efluentes eficientes e de baixo custo.⁽²⁾

O processo de tratamento está diretamente associado ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada no processo.⁽³⁾ Entre os métodos destaca-se a eletrocoagulação por ser uma técnica versátil, de fácil operação e de baixo custo com reagentes químicos.⁽⁴⁾ Basicamente, a eletrocoagulação é um tratamento de mecanismos complexos operando sinergisticamente para remover poluentes da água.⁽⁵⁾

A eletrocoagulação é o processo onde se utiliza um ânodo de sacrifício que ao oxidar libera íons metálicos e no cátodo ocorre a redução da água com a formação de íons hidroxilas.⁽⁶⁾ Ou seja, a eletrocoagulação é produzida pela dissolução anódica do ferro ou alumínio e pela produção de hidróxido através da hidrólise da água no catodo, promovendo a adsorção dos contaminantes dissolvidos e também sua precipitação.⁽⁷⁾ Para que ocorra a reação de oxidação e redução através dos eletrodos metálicos é necessário utilizar uma corrente elétrica contínua, propiciando a formação de hidróxidos metálicos que promovem a remoção dos poluentes.⁽⁸⁾

Neste trabalho será dada ênfase à técnica de difração de Raios-X para a identificação das fases presentes no sólido resultante do processo de coagulação. A identificação destas nos permite avaliar e ou inferir sobre a estabilidade física e química desses resíduos e, por conseguinte, auxiliará na tomada de decisão quanto aos cuidados necessários para a disposição final ou reaproveitamento do mesmo.

Este trabalho apresenta um estudo de remoção de cobre e níquel por eletrocoagulação, bem como a caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX) dos resíduos sólidos gerados durante o processo.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do eletrólito na eficiência do método de eletrocoagulação na remoção dos íons de cobre e níquel de uma solução sintética (efluente) e na composição os resíduos sólidos gerados durante o processo, em termos de sua composição química e das fases presentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação do Efluente

Na preparação do efluente sintético contendo íons Cu^{2+} e Ni^{3+} foram utilizados os reagentes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e NaCl grau PA. A Tabela 1 apresenta a concentração de todos os metais. No primeiro experimento o NaCl foi adicionado, na concentração de 3 g/L, com a finalidade de aumentar a condutividade da solução.

No segundo experimento o Na₂SO₄ foi adicionado até atingir 5,0 mS/cm de condutividade, valor alcançado na adição do NaCl do experimento 1.

Tabela 1 – Relação das concentrações dos metais e massas das substâncias utilizadas na eletrocoagulação

Experimento 1		Experimento 2
Metais	Concentração (mgL ⁻¹)	Concentração (mgL ⁻¹)
Cu	12	12
Ni	20	20
NaCl	3000	0
Na ₂ SO ₄	0	4440

3.2 Procedimento da Eletrocoagulação

A célula de eletrocoagulação foi construída em um sistema composto por uma cuba com capacidade de 5 litros, um agitador magnético e uma fonte de corrente contínua. Foram utilizados dois eletrodos de ferro (um ânodo e um cátodo) com distância fixa de 15 mm entre eles de dimensões 14 cm de comprimento x 11 cm de largura x 4 mm de espessura. O processo foi conduzido com volume total do efluente de 4 litros e densidade de corrente de 5 mA/cm². Os eletrodos, antes dos experimentos, foram lixados e depois lavados com água para retirar a camada de óxido de ferro. O tempo total de reação do experimento foi de 90 minutos, sendo que na primeira hora de reação, a cada 10 minutos, alíquotas de 20 mL de amostra foram coletadas. Após a primeira hora, as alíquotas foram coletadas a cada 15 minutos. Todas as amostras foram identificadas para posterior análise no espectrômetro de absorção atômica. O precipitado (resíduo sólido) gerado foi caracterizado por DRX.

3.3 Análise Química e Caracterização

A análise por Espectrometria de Absorção Atômica foi realizada no equipamento VARIAN SpectrAA 55B para determinar a concentração remanescente dos íons metálicos e a eficiência do experimento de eletrocoagulação. A Tabela 2 mostra os detalhes da análise de absorção atômica.

Tabela 2 – Detalhes da análise por Espectrometria de absorção atômica

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Corrente (mA)	Energia	Concentração das soluções padrão para a curva de calibração (mg/L)				
				0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Ni	232	25	50	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Cu	324	10	50	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

Para realizar a análise por DRX, o precipitado foi seco em estufa a uma temperatura próxima de 60°C, por 3 horas e pulverizadas e analisadas no equipamento.

As análises de difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó foram executadas nas seguintes no equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: Radiação Cu K α (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundo por passo e coletados de 10° a 80° 2 θ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02.⁽⁹⁾

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio de Eletrocoagulação

Os resultados dos processos de eletrocoagulação estão apresentados na Figura 1 e na Figura 2. Pode-se observar que no experimento 2, quando foi utilizado sulfato de sódio como eletrólito, a remoção dos íons metálicos se deu de forma mais rápida. No experimento 2, 30 minutos foram suficientes para reduzir a concentração do íon cobre de 9 mg/L para 0,19 mg/L atendendo ao padrão de lançamento de efluentes da resolução Conama nº 430⁽¹⁰⁾ de 13 de maio de 2011 que fixa o limite de 1 mg/L para este metal. Enquanto que no experimento 1, após 90 minutos, a concentração remanescente do íon cobre foi de 2mg/L, o dobro do permitido. Com relação ao íon níquel, o limite estabelecido pela resolução Conama (2mg/L) foi atingido no experimento 2 em 40 minutos, sendo que no experimento 1 o mínimo foi 5 mg/L em 90 minutos, bem acima do limite permitido. Ao final dos 90 minutos de experimento, obteve-se para a íon níquel 75 e 99 % de remoção para os experimento 1 e 2 respectivamente. Com relação ao íon cobre obteve-se 77 e 99% de remoção no experimento 1 e 2 respectivamente. Com base nestes resultados pode-se afirmar que o eletrólito exerce influência na eficiência do processo de eletrocoagulação e que o eletrólito de sulfato de sódio favorece uma remoção mais rápida e mais eficiente que o cloreto de sódio para os dois cátions metálicos estudados. Esses resultados mostram também que a eletrocoagulação foi eficiente na remoção desses metais nas condições utilizadas no experimento 2.

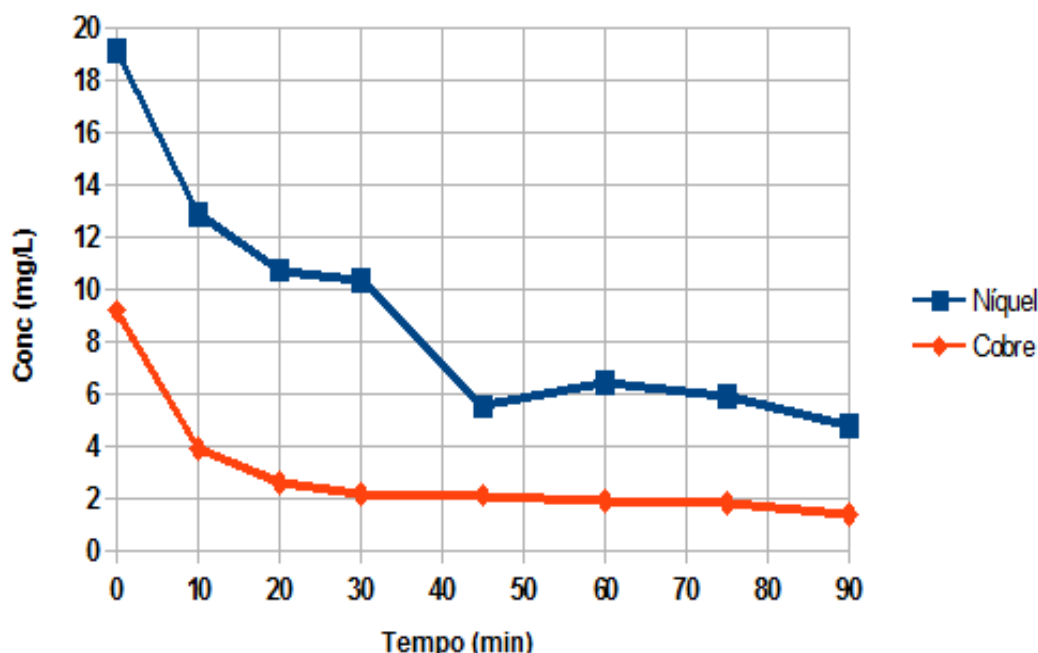


Figura 1 – Variação da concentração dos íons metálicos durante a eletrocoagulação durante o experimento 1.

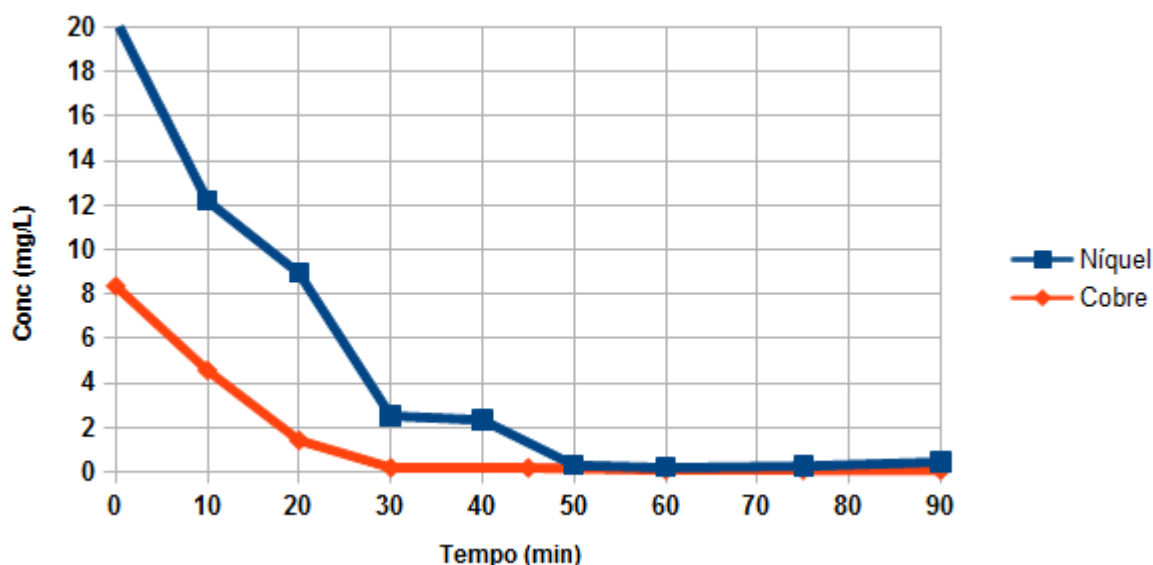


Figura 2 – Variação da concentração dos íons metálicos durante a eletrocoagulação durante o experimento 2.

4.2 Análise por Difração de Raios-X

O resultado de DRX está apresentado na Figura 3. Pode-se observar que o precipitado obtido no experimento de eletrocoagulação apresentou boa cristalinidade apresentando como fases principais os seguintes compostos γ -Fe₂O₃, CuFe₂O₄ e NiFe₂O₄. Esses compostos apresentam estrutura espinel,^(11,12) razão pela qual os principais picos de difração desses óxidos são próximos entre si, o que dificulta a distinção entre eles pela técnica de DRX. No entanto, o pico em 2 θ igual a 18,3 com espaçamento basal de 4,8Å (Figura 3) sugere a presença das seguintes fases cuproespinélio (CuFe₂O₄) e trevorita (NiFe₂O₄), uma vez que esse é o único pico que não característico da fase magnetita (γ -Fe₂O₃). A identificação dessas fases é uma indicação de que o mecanismo de eliminação desses íons do efluente neste processo se dá pela sua co-precipitação com os íons ferro gerados na área anódica formando um composto cristalino.

Vale ressaltar que as fases encontradas cuproespinélio, trevorita e magnetita no resíduo da eletrocoagulação possuem propriedades magnéticas. Essa característica é positiva, pois permite que o processo de eletrocoagulação possa ser aplicado em larga escala industrial, uma vez que ao final do tratamento o precipitado, contendo os íons metálicos, pode ser facilmente removido por separação magnética.

Este estudo será muito importante para avaliação da estabilidade física e química desse material. São raros os trabalhos da literatura que enfatizam a caracterização desses resíduos. Nos trabalhos futuros será correlacionada a estabilidade desse material com a sua composição mineralógica. Esta avaliação permitirá a avaliação do risco da ressobilização via lixiviação natural desse material nos aterros ou valas onde o mesmo, normalmente é disposto.

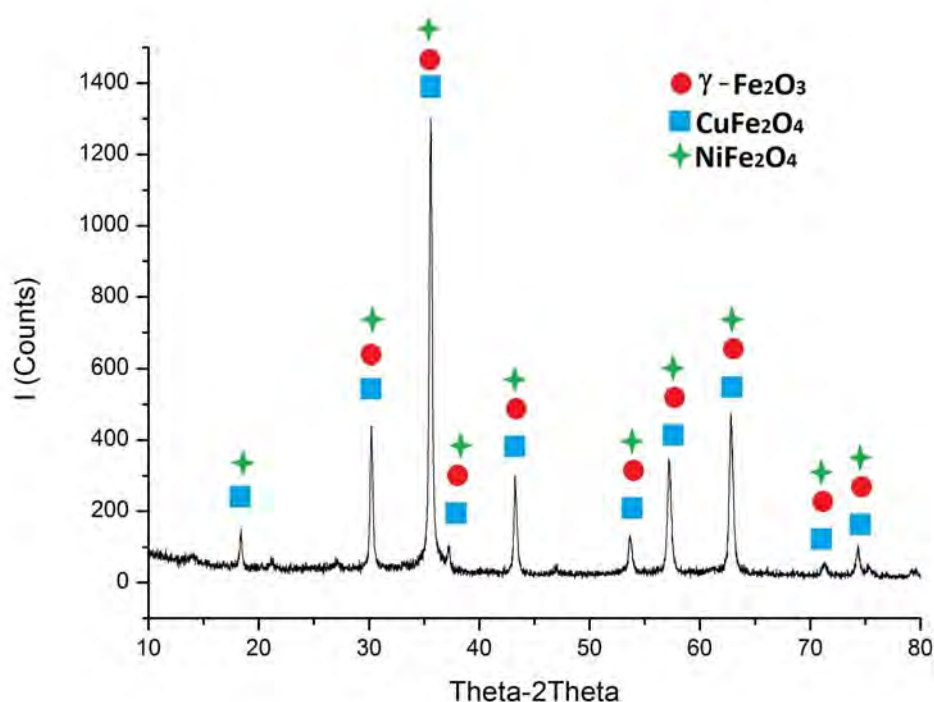


Figura 3 – Difratoograma de Raios-X do precipitado da eletrocoagulação.

5 CONCLUSÃO

A eletrocoagulação se mostrou uma técnica promissora no tratamento de efluentes de indústria metalúrgica contendo cobre e níquel, uma vez que nos processos houve a remoção de mais de 99% de cobre e de níquel em 90 minutos de processo utilizando o sulfato de sódio como eletrólito. Observou-se o uso do sulfato de sódio como eletrólito possibilitou uma remoção mais rápida e eficiente dos íons metálicos do quando comparado com os resultados obtidos para o cloreto de sódio na eletrocoagulação.

A caracterização por DRX do resíduo evidencia que níquel e o cobre precipitaram na forma de CuFe₂O₄ e NiFe₂O₄ e que os íons ferro provenientes do eletrodo precipitam na forma de γ -Fe₂O₃ (magnetita). Todas estas fases possuem propriedades magnéticas, fato que mostra o potencial promissor da aplicação da eletrocoagulação na indústria metalúrgica, uma vez que ao final do tratamento, o precipitado contendo os íons metálicos, pode ser facilmente removido por separação magnética, evitando assim, os difíceis processos de filtração de finos.

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Nacional Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-Acqua) e ao Cefet-MG pela infraestrutura concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 Akbal F.; Camcı S. (2011) Copper chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. In: Desalination, Vol. 269, Issues 1–3, P. 214–222.

- 2 Theodoro S. P.; Utilização da Eletrocoagulação no Tratamento de Efluentes da Indústria Galvânica. Toledo – PR, 2010. Tese de Mestrado, Universidade do Oeste do Paraná.
- 3 Holt P.; Barton G.; Cynthia M. Eletrocoagulation as a Wastewater treatment. New South Wales, 2006, Department of Chemical Engineering, The University of Sydney.
- 4 Schimidt F.; Bueno M. I. M.S.; Einzweiler J. (1999) Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva com modelagem por Redes Neurais. IV Congresso Brasileiro de Redes Neurais, p. 396-399.
- 5 MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R. e COCKE, D. L. (2001) Electrocoagulation (EC) – Science and Applications. Journal of Hazardous Materials. Vol. 84, n°. 1, p. 29-41.
- 6 NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E. Removal of Heavy Metals from Metallurgical Effluents by the Simultaneous Precipitation and Flotation of Metal Sulfides Using Column Cells. In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, The Minerals, Metals and Materials Society, p.331-342, 1994.
- 7 Mello R. R.; Desenvolvimento de Sensores de Gases à base de Ferritas do Tipo MFe_2O_4 (M = Mn, Zn e Ni). Maringá – PR, 2008. Tese de mestrado, Universidade Estadual de Maringá.
- 8 Hanay Ö.; Hasar H. Effect of anions on removing Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} in electrocoagulation process using aluminum electrodes. Turkey, 2010. Faculty of Engineering, Firat University, Department of Environmental Engineering.
- 9 BRUKER Diffrac^{Plus}. *International Center Diffraction Data*, 2003. Disponível em: <:www.bruker.com> Acesso em: 15 março de 2013.
- 10 BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução, nº430 13 maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf> Acesso em: 16 março de 2013.
- 11 CRESPIELHO, F. N; REZENDE, M. O. O. Eletroflotação - Princípios e Aplicações. Editora Rima, 85 p., 2004.
- 12 Bueno, N. M. I. N.; Zamora G. P. P. (2001) Métodos Matemáticos para correção de interferência espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por Fluorescência de Raios-X. *Revista Química Nova*, Vol.24, N° 4, p.531-539.