

AVALIAÇÃO DE ANODOS PARA A DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CIANETO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA

F. A. Lemos¹, A. J. B. Dutra², L. G. S. Sobral³

1 – COPPE/UFRJ-PEMM, Caixa Postal 68505, Rio de Janeiro – RJ CEP 21.941-972.

E-mail: lemos@metalmat.ufrj.br

2 – COPPE/UFRJ-PEMM

E-mail: adutra@metalmat.ufrj.br

3 – CETEM/MCT, Rio de Janeiro – RJ.

E-mail: lsobral@cetem.gov.br

RESUMO

No presente trabalho foram realizados testes de degradação eletroquímica em soluções aquosas, simulando efluentes gerados no processo de eletrodeposição de cobre sobre aço carbono. Foram empregados anodos bidimensionais de aço inoxidável, grafita e tela de titânio revestida de óxido de irídio, e como catodo esponja de aço inoxidável.

O anodo de titânio revestido de óxido de irídio apresentou o melhor resultado para a degradação de cianeto, com eficiência de 99,61% e consumo energético específico de 306,94 kWh/kg de cianeto.

Utilizando-se eletrodo de grafita obtém-se uma recuperação de cobre de 99,89%, com consumo energético específico de 30,31 kWh/kg CN e menor degradação de cianeto 99,46%.

A tela de aço inoxidável mostrou-se inadequada para o processo de degradação eletroquímica de cianeto, pois o efluente ao final do teste apresentava uma concentração de 10 mg dm⁻³ de cianeto total, sendo que 94% se apresentava na forma de ciano-complexos de ferro.

Desta forma, dentre os três materiais empregados como anodo, a placa de grafita e a tela de titânio são, em princípio, materiais adequados para o processo de remoção de cobre e degradação de cianeto em efluentes aquosos diluídos.

Palavras chaves: cobre, anodos, cianeto, oxidação eletroquímica.

1. INTRODUÇÃO

Os diversos processos de tratamento de efluentes contendo concentrações relativamente baixas de cianetos, gerados em operações de processos de mineração e de galvanoplastia, são capazes de reduzir a concentração desses efluentes para valores abaixo de 0,1 mg dm⁻³, para descarte no meio-ambiente. A oxidação eletroquímica oferece uma alternativa de tratamento, com a vantagem de não requerer a adição de reagentes químicos que podem comprometer a qualidade do efluente final além de não gerar compostos intermediários tóxicos, como por exemplo no tratamento clássico empregando hipoclorito de sódio, onde há elevação da salinidade do efluente, além da possibilidade de geração de cloreto de cianogênio (CNCl), e de lamas contendo metais pesados.

A expansão da tecnologia eletroquímica requer o desenvolvimento de anodos dimensionalmente estáveis com alto rendimento para destruição de cianeto. Uma grande variedade de anodos tem sido estudada, incluindo a platina, ligas de titânio, níquel, grafita, carbono vítreo revestido com óxido de chumbo e titânio revestido com óxido de cobalto.

A Tabela I, apresenta os principais dados obtidos em estudos de tratamento de efluentes contendo cianeto empregando o processo de oxidação eletroquímica. Como pode ser observado há uma variedade de materiais empregados como anodo, contudo, na maioria desses trabalhos não houve enfoque na obtenção de um efluente dentro dos padrões exigidos pelos Órgãos Ambientais.

Para um processo eletroquímico, a taxa máxima de reação é alcançada quando a corrente é controlada pelo transporte de massa. A corrente limite $i_{l,c}$ é proporcional à concentração das espécies eletroativas presentes em solução, como mostra a equação (1), onde n indica o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, k_m a constante de transferência de massa e C a concentração da espécie eletroativa de interesse. Desta forma, em testes galvanostáticos, como apresentado nesse estudo, o consumo energético específico, aumenta ao longo do teste.

$$i_l = n F A k_m C \quad (1)$$

O objetivo desse trabalho foi o de testar a viabilidade da utilização de distintos anodos, em célula onde o fluxo de corrente é perpendicular ao fluxo de eletrólito (flow-by cell), para a remoção de cobre e oxidação de cianeto de soluções aquosas sintéticas simulando efluentes de uma galvanoplastia.

Tabela I - Estudos de oxidação eletroquímica de cianeto, empregando diferentes tipos de anodos.

Pesquisadores	Tipo de Anodo	Consumo de Energia (kWh kg ⁻¹)	CN ⁻ _{final} (mg dm ⁻³)	Eficiência de Corrente (%)
Cheng., S. C. <i>et. al.</i> (2002)	Disco de titânio platinizado	-	390	63
Stavart e Lierde (2001)	Ti revestido com Co ₃ O ₄ dopado com Sb	18	0,2	28,5
Fockedey (2001)	Feltro de carbono	9,7	5,0	7,2
Zhou e Chin (1993)		340	10	
Tissot e Fragniere (1994)	CVR* (30 ppi) revestido com PbO ₂	-	5,0	-
Hofseth e Chapman (1999)	CVR* (100 ppi)		0,78	5,0
Szpyrkowicz <i>et. al.</i> (2000)	Placa de Ti/Pt	5,46	7,9	
Sanford e Martins (2001)	Feltro de carbono	-	0,002	56,2
Hine <i>et. al.</i> (1986)	Ti revestido com PbO ₂			
	<i>Pt</i>	-	6500	100
		-	20540	44
	<i>Aço inoxidável 304</i>	-	21840	33
		-	11960	90
	<i>Chumbo</i>	-	5980	80
	<i>Grafita</i>			
Dhamo N. (1966)	Grafita	-	692	78,4
El-Ghaoui, E.A. (1982)	Grafita	-	10	-

*CVR = carbono vítreo reticulado, ppi = *pores per inch*

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema reacional utilizado nos experimentos de oxidação eletroquímica de cianeto livre e ciano-complexos de cobre contidos em efluentes líquidos, foi do tipo "flow by", construído de placas de acrílico, sendo alimentado por bomba peristáltica Cole-Palmer. O potencial catódico foi controlado por um potenciostato/galvanostato MCE 257, utilizando-se um capilar de Luggin com um eletrodo de referência de calomelano saturado, e o consumo de energia monitorado por um totalizador Yacogawa modelo MCP-5000. O alimentador de corrente se constituiu por uma placa de cobre, revestida, eletroliticamente, com ouro. O sistema permitiu realizar os experimento tanto em batelada, com a recirculação do efluente, como em regime contínuo.

O sistema reacional empregado, é mostrado esquematicamente na Figura 1. Todos os ensaios foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio, visando evitar a oxidação de cianeto pelo oxigênio dissolvido na solução.

Foram retiradas amostras a cada 15 minutos sendo as determinações das concentrações dos íons cuprosos, realizadas por absorção atômica, utilizando espectrofotômetro Varian modelo Spectra A-2200.

As determinações da concentração de cianeto livre foram realizadas com eletrodo de íon seletivo Orion, modelo 90-02, de dupla junção, contendo eletrodo de referência acoplado. As análises de cianeto total seguiram os procedimentos contidos na norma técnica da ABNT, NBR 12642 de 1999.

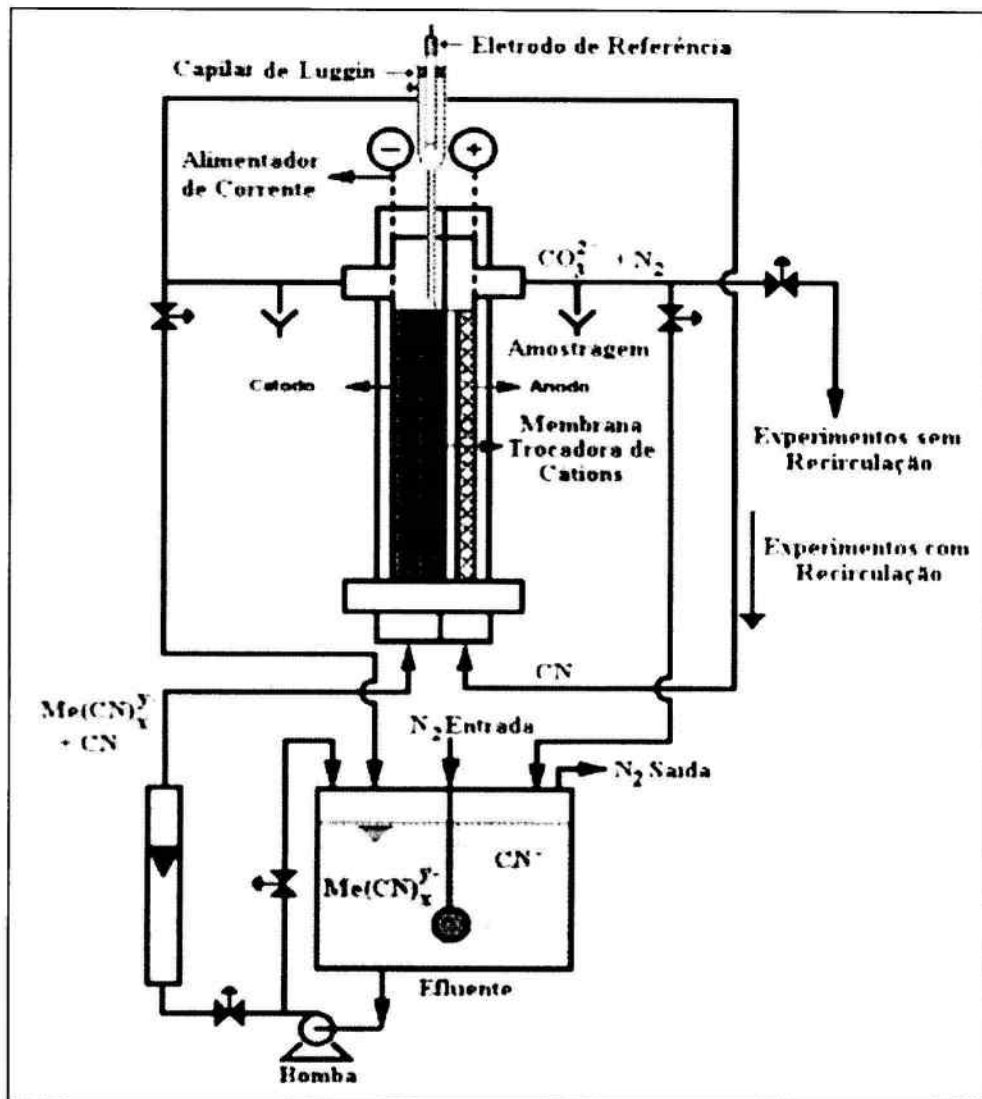


Figura 1 - Sistema reacional empregado na oxidação eletroquímica de cianeto livre e ciano-complexos de cobre.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados testes preliminares com anodos tridimensionais de carbono vítreo reticulado, que mostrou um desgaste excessivo em meio alcalino e oxidante. Desta forma foram empregados, nos experimentos realizados nesse estudo, anodos bidimensionais de aço inoxidável, grafita e tela de titânio revestida com óxido de irídio. Dentre os materiais empregados, o anodo de aço inoxidável se mostrou apropriado na remoção de 99,17% do cianeto livre presente, contudo a solução final continha 10 ppm de ferro o que demonstra que tal anodo sofre corrosão com conseqüente formação de ciano-complexos de ferro. Tal fato não foi observado nos outros dois materiais testados.

A Figura 2 apresenta a variação da concentração de cianeto livre em função do tempo de experimento. Pode ser observado que ao final de 240 minutos a concentração de CN⁻, encontra-se próxima à estabelecida para descarte pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que é de 0,2 mg dm⁻³.

Os principais parâmetros operacionais empregados nos testes galvanostáticos de degradação de cianeto e recuperação de cobre estão listados na Tabela II

A concentração de íons de cobre foi reduzida para próximo do valor estabelecido pela CONAMA que é de 1,0 mg dm⁻³, com uma redução mais acentuada nos testes onde foram utilizados os anodos de grafita e titânio revestido com óxido de irídio, como pode ser verificado na Figura 3.

A Figura 4 apresenta as variações da eficiência de corrente e do consumo energético específico para a deposição de cobre em função do tempo de eletrólise, empregando-se placa de aço inoxidável como anodo. Esses valores podem ser otimizados pelo ajuste dos parâmetros operacionais, assim como pelo emprego de anodos tridimensionais, que por

possuírem maior área superficial devem ser menos polarizados anodicamente, o que deve levar a uma menor dissolução do ferro.

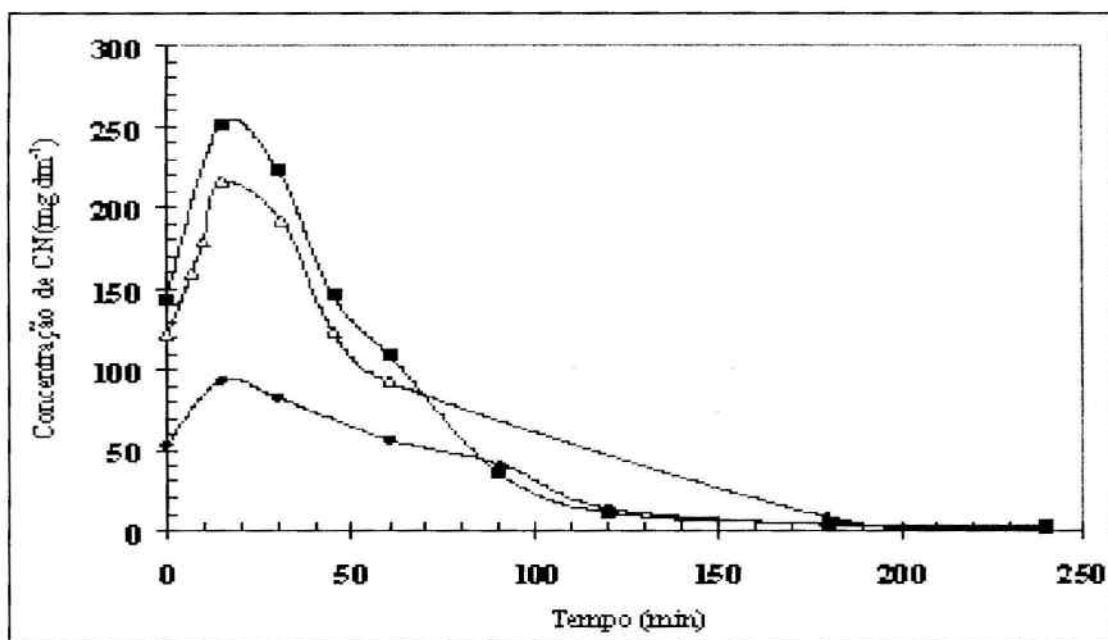


Figura 2 - Variação da concentração de CN^- em função do tempo do experimento, para diferentes tipos de anodos (• placa de Ti/Ir, ■ anodo de grafita, Δ placa de aço inox).

Tabela II - Parâmetros operacionais dos testes galvanostáticos (6,0 A) de degradação de cianeto em soluções de complexos de cobre contendo KOH (0,5 M) como eletrólito suporte.

Tipo de Catodo	Esponja de aço	Esponja de aço	Esponja de aço
Tipo de Anodo	Chapa de aço inoxidável	Placa de grafita	Tela de titânio
Vazão do eletrólito ($dm^3 min^{-1}$)	0,43	0,43	0,43
Consumo de energia (kWh)	0,599	0,450	0,500
Cons. específico (kWh/kg Cu)	544,36	458,96	565,93
Cons. específico (kWh/kg CN^-)	375,75	301,31	306,94
Remoção de cobre (%)	99,60	99,89	99,94
Degradação de cianeto (%)	98,47	99,46	99,51
Concentração de CN^-_{total} ($mg dm^{-3}$)	10,08	3,60	2,65

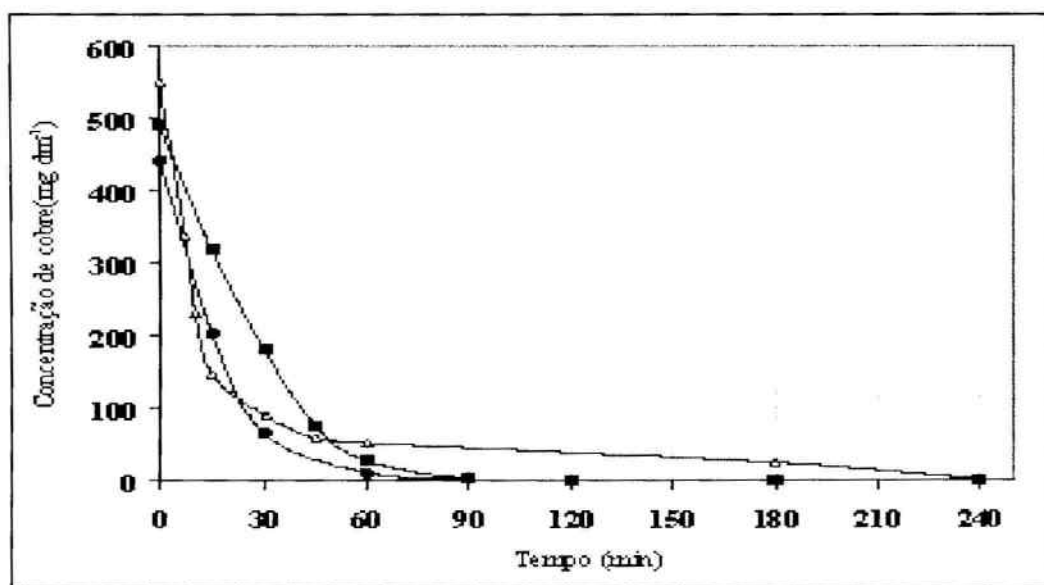


Figura 3 - Variação da concentração de cobre em função do tempo do experimento, para diferentes tipos de anodos (• placa de Ti/Ir, ■ anodo de grafita, Δ placa de aço inox).

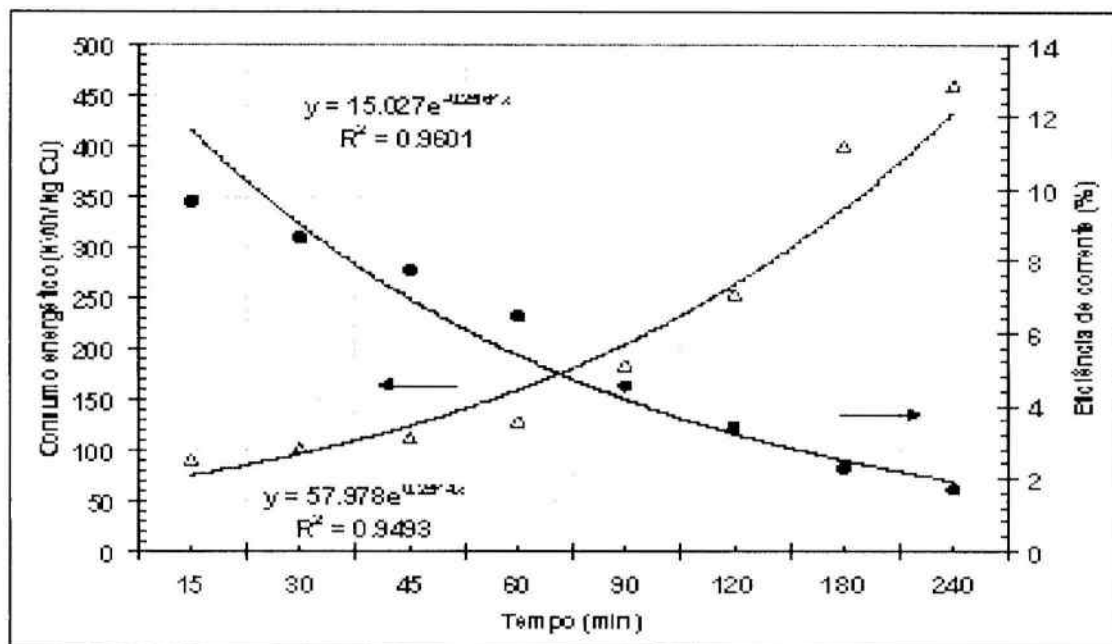


Figura 4 - Variação do consumo específico de energia e eficiência de corrente em função do tempo de experimento empregando-se anodo de aço inoxidável.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesse estudo demonstram que a oxidação eletroquímica é uma opção viável no tratamento de soluções contendo ciano-complexos metálicos e cianeto livre.

Novos estudos devem ser realizados visando à otimização dos resultados de eficiência de corrente assim como a adequação das concentrações dos contaminantes contidos na solução aos padrões estabelecidos pelo CONAMA. Deve ser também verificada a viabilidade de se utilizar a oxidação eletroquímica para o tratamento de efluentes primários, para se tentar obter melhores rendimentos de corrente.

A comparação dos resultados obtidos com aqueles de outros trabalhos citados se torna difícil, uma vez que as condições operacionais utilizadas nesses estudos (os eletrodos, as características das soluções e os tipos de reatores empregados) são as mais diversas.

5. BIBLIOGRAFIA

- Cheng, S. C., Gattrell, M., Guena, T. and MacDougall, B. The Electrochemical Oxidation of Alkaline Copper Cyanide. *Electrochimica Acta*, in press, 2002.
- Dhamo, N. Electrochemical Oxidation of Cyanide in the Hydrocyclone Cell. *Waste Management*, vol. 16 nº 4, p. 57-261, 1966.
- El-Ghaoui, A.E. and Jansson, R.E.W. Application of Trickle Tower to Problems of Pollution Control. III. Heavy-metal Cyanide Solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* vol 12 p. 75-80, 1982.
- Fockedey, E. et al. Electrochemical Destruction of Free Cyanide on a Cobalt Oxide Doped Electrode. In: *Cyanide Social Industrial and Economic Aspects*. Edited by Courtney Young, The Minerals, Metals & Materials Society, p. 401-411, 2001.
- Hine, F., Yasuda, M., Iida, T. and Ogata, Y. On the Oxidation of Cyanide Solutions with Lead Dioxide Coated Anode. *Electrochimica Acta*, vol 31 nº 11 p. 1389-1395, 1986.
- Hofseth, C. S. and Chapman W. Electrochemical Destruction of Dilute Cyanide by Copper-Catalyzed Oxidation in a Flow-Through Porous Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 146 vol. 1 p. 199-207, 1999.
- Sandorf, P. R. and Martins, G. P. Oxidation of Cyanide in an Electrochemical Porous-Electrode Flow-Reactor. In: *Cyanide Social Industrial and Economic Aspects*. Edited by Courtney Young, The Minerals, Metals & Materials Society, p. 385-401, 2001.
- Stavart A. and Lierde A.V. Electrooxidation of cyanide on cobalt oxide anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 vol.4 p. 469-474, 2001.
- Szyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F., Santosh, N. K. and Polcaro, A. M. Copper Electrodeposition and Oxidation of Complex

- Cyanide from Wastewater in an Electrochemical Reactor with Ti/Pt Anode Ind. Eng. Chem. Res., vol 39 n° 7, 2000.
- Tissot, P. and Fragnière M. Anodic Oxidation of Cyanide on a Reticulated Three Dimensional Electrode. Journal of Applied Electrochemistry vol 24 p. 509-512, 1994.
- Zhou, C. D. and Chin, D.T. Copper Recovery and Cyanide Destruction with a Plating Barrel Cathode and a Packed-Bed Anode. Plating and Surface Finishing p. 69-78, 1993.