



ELETROEXTRAÇÃO DE METAIS POR REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO PARTICULADO. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON METÁLICO

Maria José J. S. Ponte

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Politécnico
Cx. P. 19011 - 81531-990 – Curitiba, PR, Brasil. mponte@demec.ufpr.br

Haroldo de Araújo Ponte

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de
Eletroquímica Aplicada. Centro Politécnico Cx. P. 19011 - 81531-990 – Curitiba, PR, Brasil.

José Carlos Gubulin

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Rod. Washington
Luiz, Km 235 - Cx. P. 676 – 13565-950 - São Carlos, SP, Brasil

Resumo. *Os reatores eletroquímicos de leito particulado – RELP vêm sendo desenvolvidos para a aplicação na remoção de íons metálicos de efluentes galvânicos. No entanto, a aplicação destes reatores, considerados tecnologia limpa, apresentam algumas limitações que reduzem sua eficiência de operação.*

Dentre as limitações observadas pode ser citada a existência de zonas de baixa taxa de deposição e de reação de redissolução do metal já reduzido. Para a otimização da zona de reação de redução do íon do metal no interior do leito é necessário, portanto, uma melhor compreensão do comportamento eletroquímico do reator.

O trabalho apresentado discute a influência da variação da concentração do íon metálico Cu^{2+} nas zonas de redissolução e de inatividade do leito. Para tanto, foi obtida a distribuição de sobrepotencial no leito e identificada a condição de operação ótima, para o RELP utilizado, com a variação da concentração do íon Cu^{2+} .

Observou-se que com a diminuição da concentração do íon Cu^{2+} , para que o RELP trabalhe numa condição de maior eficiência, há a necessidade de se proceder alguns ajustes em variáveis de operação (densidade de corrente e expansão do leito) bem como em variáveis geométricas (distância entre eletrodos). Estes resultados podem ser utilizados na otimização do projeto dos RELP e da condição de operação favorecendo a uma maior eficiência.

Palavras Chave: *Reator Eletroquímica, Eletroextração de metais, Eletrodo Particulado*

1. INTRODUÇÃO

A recuperação de metais pesados (Cu, Pb, Ni, Zn e Cr) de soluções aquosas diluídas presentes em resíduos industriais no setor de galvanoplastia e metalurgia extrativa, é necessária por estar associada a problemas de impacto ambiental e econômicos.

Do ponto de vista de impacto ambiental, estes efluentes contendo íons metálicos, mesmo em baixas concentrações, constituem efluentes muito tóxicos podendo ocasionar vários tipos de poluição, tais como, formação de bancos de lodo, extermínio da vida aquática e problemas relacionados com a saúde humana.

Atualmente existem algumas técnicas convencionais de tratamento de efluentes contendo os íons cobre: a) Com o aumento de pH do efluente acima de 7 pela adição de uma base, fazendo com se precipite o hidróxido de cobre hidratado. O floco deve ser sedimentado, concentrado e removido. b) O íon cobre pode ser depositado através da passagem da água residuária contendo o metal por um leito fixo de partículas de ferro. Neste método, o efluente será enriquecido com ferro, pois ocorre a transferência de íons ferro da partícula para o efluente e simultaneamente a transferência de íons cobre para a partícula de ferro, que após certo tempo será impedida devido a formação de uma camada de cobre sobre o ferro, e o leito (mistura de ferro e cobre) pode então ser mecanicamente removido e substituído por um novo leito de ferro periodicamente repostos. c) e a última técnica é passar o efluente por um leito fixo de troca iônica. Este método tem sido usado com sucesso para recuperar urânio, ouro, platina, mercúrio, platina e cromatos. Atualmente algumas resinas estão tornando-se adequadas para a remoção de cobre, contudo, as resinas contribuem com a maioria do custo do capital, e em alguns casos a resina utilizada não pode ser regenerada.

Como alternativa aos processos citados anteriormente, surgiu no início da década de 70 a concepção do Reator Eletroquímico de Leito Particulado (RELP), utilizando um processo que, ao contrário dos convencionais, não produz resíduos permanentes, sendo, portanto, uma tecnologia limpa. Do ponto de vista econômico este método se mostra promissor pois, além do baixo custo de investimento inicial, este possui vantagens como: redução da mão-de-obra, eliminação parcial ou total das áreas de estocagem, redução do custo final do produto, reaproveitamento quase total dos subprodutos e reintegração dos metais ao processo principal devido ao seu alto grau de pureza.

Os RELP's têm sido considerados promissores pois apresentam baixa polarização por concentração (Wilkinson, 1972) devido à sua grande área superficial específica, vantagem sobre o eletrodo convencional plano, (Flett, 1971, Kreysa et al., 1975 e Walker et al., 1980) e às altas taxas de transferência de massa obtidas. Estas características tornam este sistema atrativo para um grande número de processos eletroquímicos que utilizam soluções diluídas (Wilkinson, 1971 e Sarfarazi et al., 1994).

Por outro lado, o processo eletroquímico esbarra em alguns desafios tecnológicos a serem superados, incluindo os seguintes (Ibañez et al., 1997): a) a diminuição da concentração com a remoção dos íons metálicos reduz a eficiências de corrente, b) há a necessidade da adição de eletrólito suporte quando a concentração do íon torna-se muito baixa, c) ocorrência de interferência da reação de redução de hidrogênio, d) ocorrência de formação de depósitos com estrutura dendríticas ou esponjosas.

Alguns aspectos fundamentais devem ser considerados a princípio para um bom projeto e operação de um RELP. Entre os mais importantes estão os conceitos de potencial e sobrepotencial de eletrodo, uma vez que estes determinam a seletividade da reação que irá acontecer (Germain et al., 1976 e Gaunand et al., 1977). Diante disso, este trabalho se propõe a estudar a distribuição de sobrepotencial no interior do RELP e identificar uma condição de operação ótima com relação a variação da concentração do íon Cu^{2+} .

2. EXPERIMENTAL

A unidade experimental utilizada para a condução deste trabalho foi constituída por um conjunto de sistemas: escoamento do fluido, fornecimento de energia elétrica e o reator eletroquímico que encontra-se esquematizado na Figura 1.

A Figura 2 apresenta uma visão mais detalhada do reator eletroquímico utilizado.

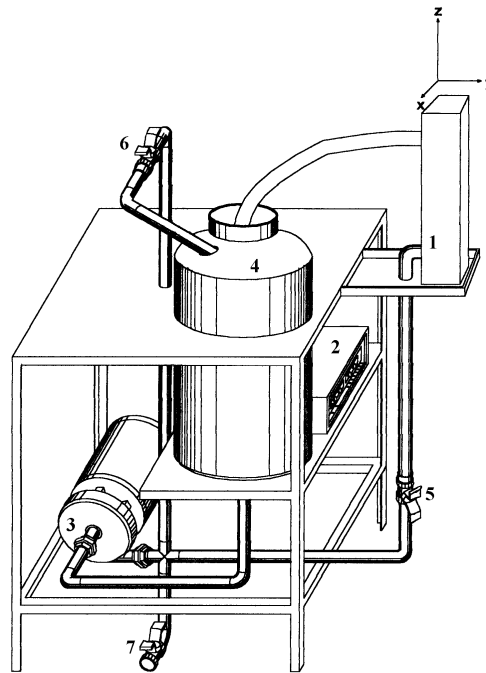


Figura 1 - Esquema da unidade experimental utilizada. (1) reator eletroquímico; (2) fonte de corrente; (3) bomba centrífuga; (4) reservatório de eletrólito; (5) válvula da linha principal; (6) válvula do by-pass; (7) válvula da linha de esgotamento.

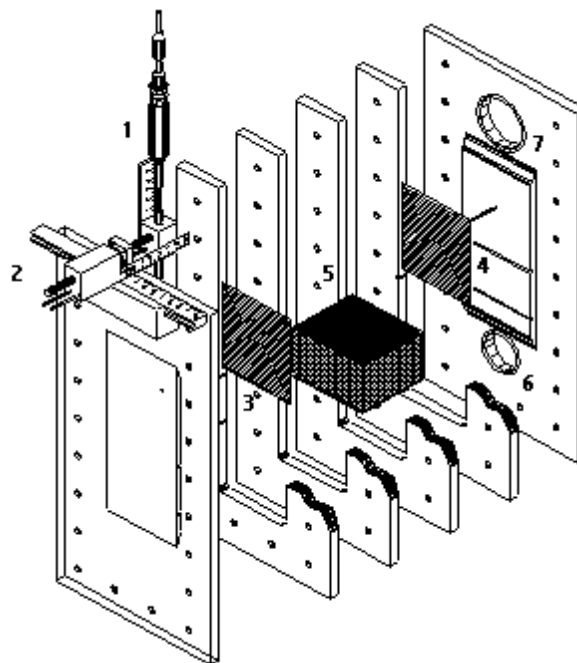


Figura 2 – Reator utilizado representação esquemática da vista explodida, destacando: (1) eletrodo de referência, (2) suporte para a sonda, (3) placa do cátodo, (4) placa do ânodo, (5) distribuidor, (6) bocal de entrada do eletrólito, (7) bocal de saída do eletrólito

O eletrólito era preparado utilizando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) suficiente para se obter uma concentração de 0,1 M e sulfato de cobre (CuSO_4) suficiente para se obter as concentrações desejadas de 0,008 M (Sol I), 0,016 M (Sol II) e 0,024 M (Sol III).

O fluxo do eletrólito era ascendente e a configuração do reator era perpendicular quanto às direções de fluxo de corrente e eletrólito. Utilizou-se como cátodo um leito de partículas que se constituem de cilindros equiláteros de cobre, de 1 mm.

A distribuição de potencial na célula foi obtida através da utilização de uma sonda conectada a um registrador X, Y1, Y2 e T. A sonda utilizada foi a mesma desenvolvida e construída por Rodrigues et al. (1997). O eletrodo de referência utilizado foi de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat., por apresentar o mesmo tipo de ânion presente no eletrólito.

O procedimento experimental utilizado consiste na seguinte seqüência de etapas: preparação do eletrólito; montagem do reator na configuração desejada e posterior acoplamento deste à unidade experimental; preenchimento do leito com as partículas até uma altura pré-determinada; encaixe da sonda em um suporte mecânico colocado no topo do reator; ligação do multímetro ou registrador à haste exposta da sonda e a um eletrodo de referência; ajuste da fonte de corrente elétrica de modo que uma densidade de corrente fixa fosse fornecida com relação à placa alimentadora de corrente; acoplamento dos contatos elétricos. Em seguida era feita a admissão de eletrólito na célula, com uma vazão pré-estabelecida, e feita a leitura do potencial de equilíbrio no interior do reator. Após esta etapa, iniciava-se a aplicação de corrente elétrica ao sistema e iniciavam-se as medidas de distribuição dos potenciais em relação aos eixos x , y e z dentro do leito, em intervalos periódicos de tempos. As análises de concentração de cobre no eletrólito eram realizadas através da retirada de amostras de solução e utilização de um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo Spectr AA100. Em todos os experimentos, a vazão foi mantida constante e a temperatura mantida em torno de 22 °C.

Esse procedimento foi repetido para as diversas densidades de corrente utilizadas e para duas concentrações iniciais estudadas.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Figura 3 mostra o voltamograma para as soluções I, II e III utilizadas apresentando o efeito da variação da concentração do íon cobre sobre o potencial de equilíbrio, na densidade de corrente de redução do íon cobre e no início da intensificação da reação de redução do hidrogênio.

Observa-se um pequeno deslocamento no potencial de equilíbrio da reação de redução do íon cobre, para valores mais positivos com o aumento de concentração de íons cobre, conforme previsto pela equação de Nernst. Observa-se também um sensível aumento da taxa de reação acompanhado pelo aumento da densidade de corrente limite de reação, respectivamente, 0,426 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 0,816 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 1,162 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para as Sol. I, II e III. A densidade de corrente limite está indicada pela região de patamar observada no voltamograma na Figura 3. Entretanto, não se observa influência significativa no potencial de início da reação de redução de hidrogênio, que se mantém em cerca de -1,1V.

Para as condições analisadas nas voltametrias, obteve-se o coeficiente de transferência de massa de $2,5 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a partir do coeficiente angular da curva da variação da densidade de corrente limite com a concentração.

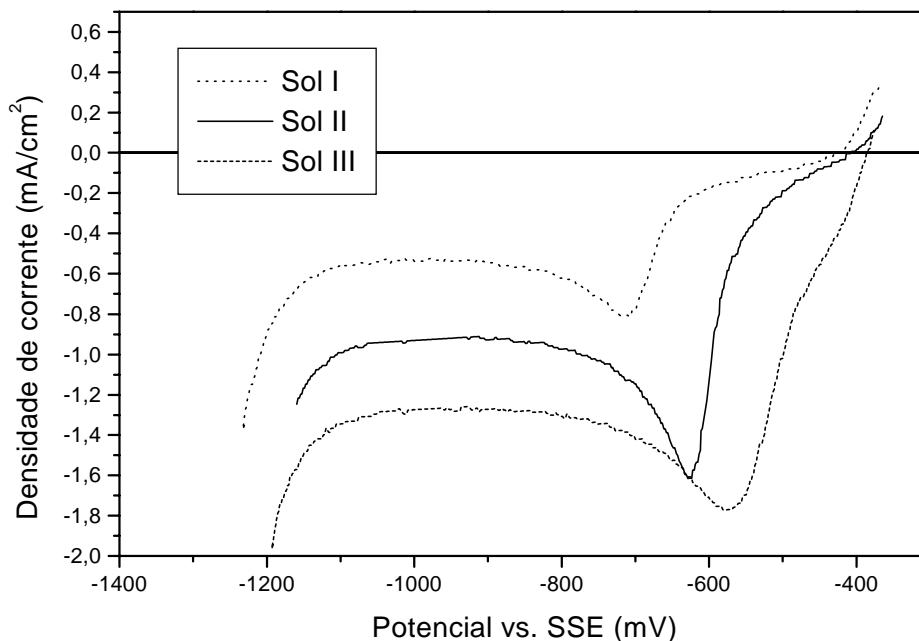


Figura 3 - Voltamogramas do cobre nas soluções I, II e III para velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

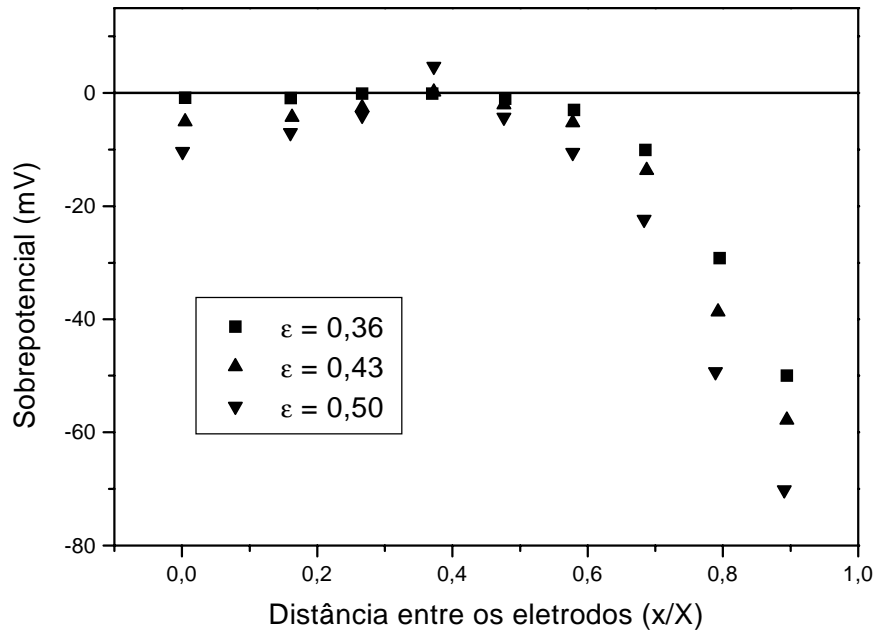
Nas Figura 4 e Figura 5 estão apresentados os resultados obtidos para a distribuição de sobrepotencial no leito particulado nos RELP para as soluções I e II em diversas condições estabelecidas.

O perfil das curvas de distribuição de sobrepotencial obtidos indicam três distintas regiões. Uma primeira, próxima ao ânodo ($x/X=1$), onde é observado um sobrepotencial negativo, indicando uma reação de redução dos íons cobre, isto é, remoção dos íons cobre da solução. Numa segunda região, próxima ao cátodo ($x/X=0$), para algumas condições também é observado um sobrepotencial negativo e, portanto, redução dos íons cobre. Numa terceira região, situada na parte central do leito do reator ($x/X=0,4$), observam-se valores positivos de sobrepotencial indicando a ocorrência de reação de dissolução do cobre.

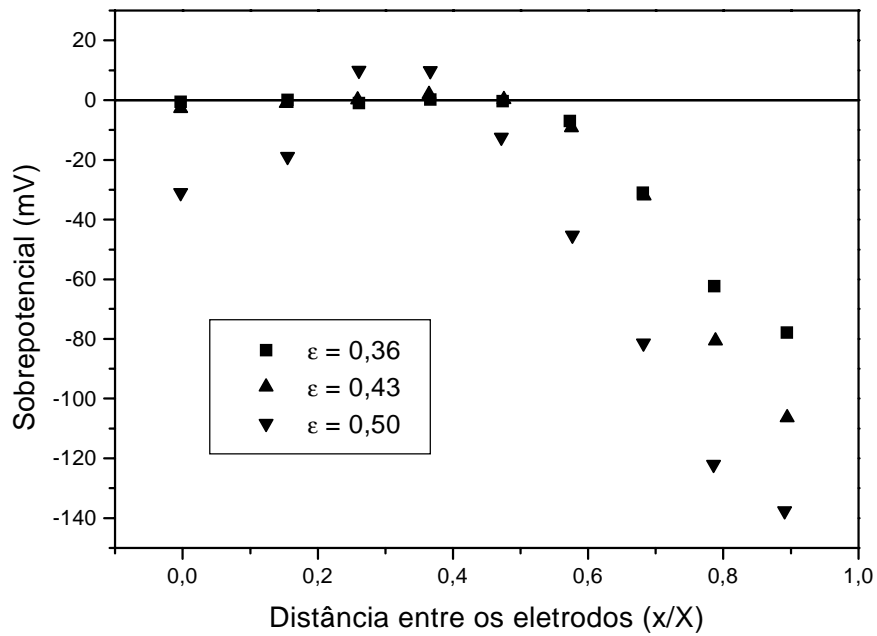
Para a condição de menor concentração de íons cobre (Sol. I) a zona de maior atividade de redução do íon está localizada próxima ao ânodo. Na região do cátodo, observa-se uma pequena atividade de redução seguida por uma pequena atividade de dissolução do cobre na parte central do gráfico ($x/X = 0,4$). A atividade em todas as regiões é intensificada com o aumento da porosidade do leito. Pode ser observado nas Figura 4 e Figura 5 que há um deslocamento do sobrepotencial para valores mais negativos, nas regiões próximas ao ânodo e cátodo, e para valores mais positivos, na região central.

Para a solução de maior concentração de íons cobre (Sol. III), observa-se, entretanto, menores sobrepotenciais na região próxima ao ânodo. Com o aumento da porosidade do leito, entretanto, há um aumento acentuado do sobrepotencial tanto na região próxima ao cátodo quanto na região de reação de dissolução.

O aumento da densidade de corrente aplicada, em relação à área do cátodo, causa um aumento dos sobrepotenciais e está em conformidade com o voltamograma apresentado na Figura 3.

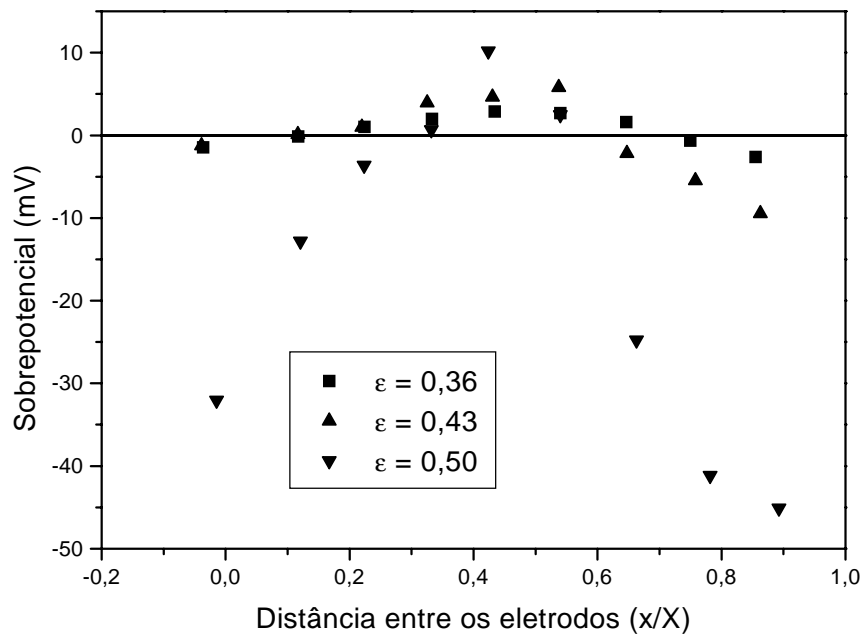


(a)

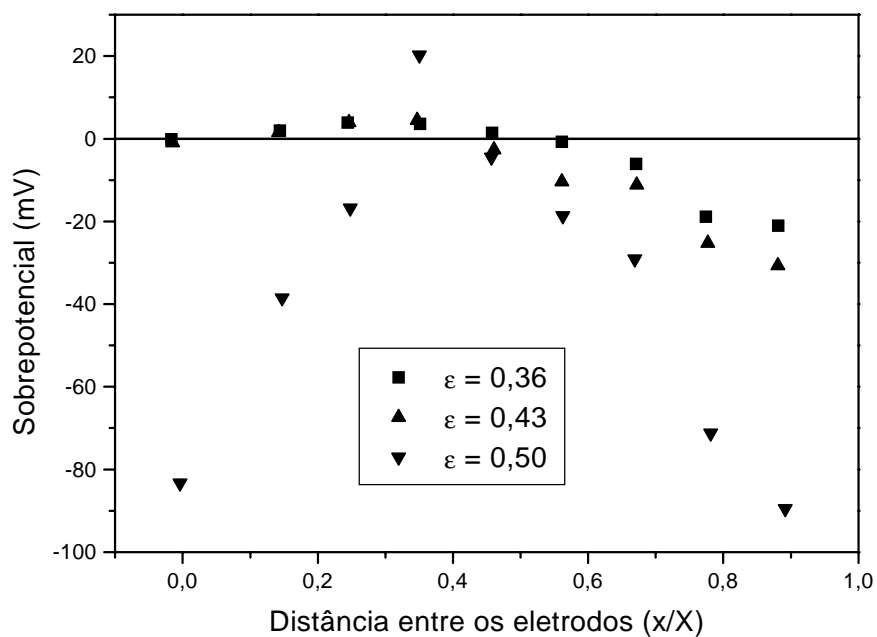


(b)

Figura 4 - Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; Sol. I, X=0,019 m, T=22°C (a) $i=694,4 \text{ A.m}^{-2}$ e (b) $i=1289,7 \text{ A.m}^{-2}$.

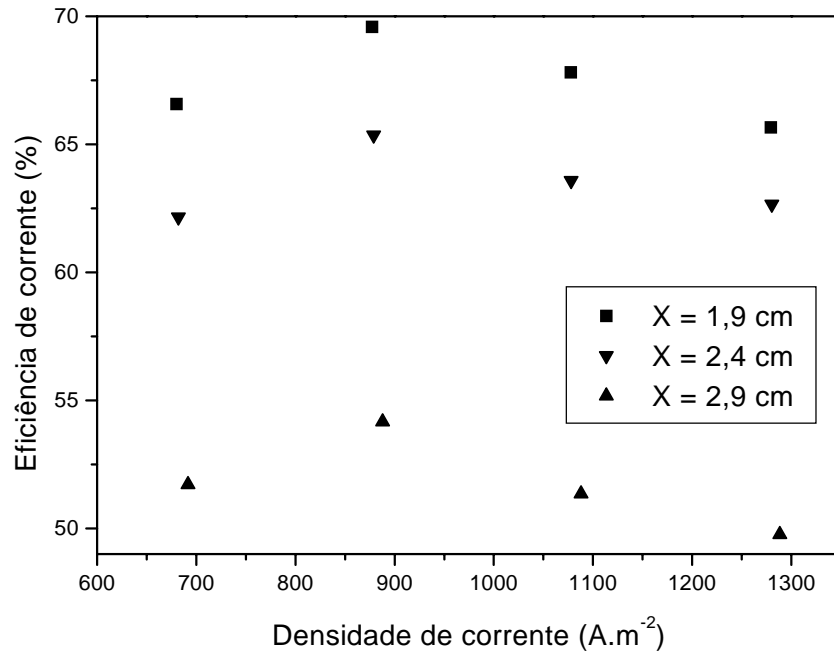


(a)

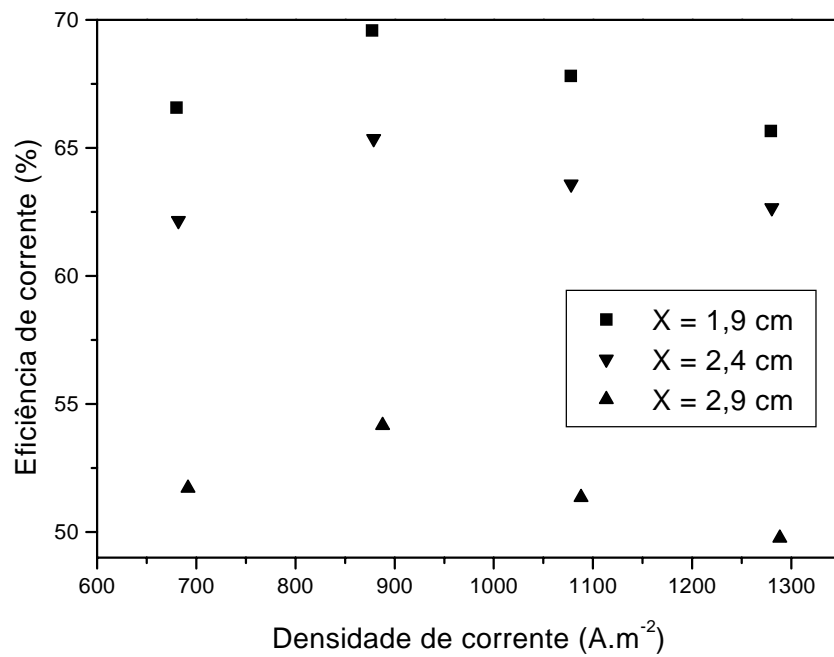


(b)

Figura 5 - Distribuição dos sobrepotenciais (η) em função de (x/X) tendo como parâmetro a porosidade (ϵ). Condições operacionais; Sol. III, $X=0,019$ m, $T=22^\circ\text{C}$ (a) $i=694,4$ A.m^{-2} e (b) $i=1289,7$ A.m^{-2} .



(a)



(b)

Figura 6 - Eficiência de corrente em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a distância entre as placas (X) condição de operação, $v=0,023\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\epsilon=0,36$ (a) Sol.I e (b)Sol.III.

O menor sobrepotencial na região próxima ao ânodo, para a Sol III, deve estar relacionada à maior densidade de corrente limite, conforme pode ser observado na Figura 3, que possibilita o consumo de um maior número de elétrons na reação de redução de íon cobre. Com a diminuição do acúmulo de cargas elétricas, diminui-se o aumento do sobrepotencial e, portanto, a reação paralela de redução do íon hidrogênio. Como consequência, a eficiência do processo tende a ser maior. Uma outra forma de se analisar este comportamento é a comparação entre as eficiências para processos em reatores com distinta distância entre eletrodos, X, e mesma densidade de corrente aplicada. Este comportamento pode ser observado na Figura 6 podendo estar relacionado ao fato do aumento da distância entre eletrodos causar uma maior polarização ôhmica. Para se manter a mesma densidade de corrente tem-se, portanto, que aumentar o potencial facilitando a condição para a reação paralela de redução de hidrogênio, reduzindo a eficiência do processo de recuperação de cobre.

O aumento do sobrepotencial na região próxima ao cátodo, com o aumento da expansão, pode estar relacionado com o aumento da dificuldade na condução dos elétrons, entre as partículas devido ao consequente aumento da porosidade. As partículas permanecem menos tempo em contato dificultando o transporte dos elétrons do cátodo para a região próxima ao ânodo. Desta forma há uma maior penetração do campo elétrico causando reação de deposição na região próxima ao cátodo.

Já o aumento dos sobrepotenciais de dissolução, na região central, e de deposição, na região próxima ao ânodo, com o aumento da porosidade, estão relacionados com o aumento da densidade de corrente, também causado pelo aumento da porosidade do leito que diminui a área efetiva das partículas em contato num determinado instante.

4 CONCLUSÕES

Com a utilização de reatores eletroquímicos de leito particulado na remoção de íon cobre obteve-se um máximo de eficiências, da ordem de 75%, para densidades de corrente na faixa de 900 mA.cm^{-2} , para a condição de porosidade de 0,36 e distância entre eletrodos de 1,9 cm.

Entretanto, a condição ótima depende da concentração dos íons metálicos e esta, por sua vez, diminui com o processo de eletroextração. Desta forma, há a necessidade de uma melhor compreensão da relação entre as variáveis do processo para que se mantenha uma condição de máxima eficiência durante a operação do RELP.

São vários os fenômenos, envolvidos durante o processo de eletroextração de íons metálicos, que devem ser melhor analisados. O estudo do mecanismo de transferência de cargas entre partículas e da penetração do campo elétrico são fundamentais para que se possa aumentar a região de atividade de redução, melhorando a eficiência dos RELP. Uma comparação entre os resultados apresentados nas Figura 4 e Figura 5 indicam um aumento da região de redução no leito com o aumento da porosidade acompanhado, porém, de uma diminuição da eficiência.

Uma melhor compreensão da relação entre o transporte de massa (íons metálicos), até a superfície das partículas, consequente das condições fluidodinâmicas e do choque entre partículas, causado pela expansão do leito particulado, possibilita uma melhor definição da condição ótima de densidade de corrente a ser aplicada no RELP. Uma observação dos resultados apresentados na Figura 6 indicam que para uma determinada expansão, a eficiência do processo, com relação à densidade de corrente, apresenta um máximo e varia sensivelmente com a distância entre os eletrodos.

REFERÊNCIAS

- BENNION, D.N. E NEWMAN, J.. Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions. *J. Applied Electrochem.*, 2, 113- 122, 1972.
- COEURET, F.; STORK, A. E HUTIN, D.. Le Concept de L'electrode Volumique Dispersie pour la Récupération Électrolytique. *Entropie*, 104, 57-1982.
- FLETT, D.S.. Methods apparatus: new product research process development and design. *Chem and Ind.*, 51, 300- 302, 1971.
- FLETT, D.S.. The electrowinning of copper from solute copper sulphate solutions with a fluidized bed electrode. *Chem. and Ind.*, 51, 300 1971.
- GAUNAND, A.; HUTIN, D. E COEURET, F.. Potential distribution in flow- through porous electrodes under limiting current condicions. *J. Electrochim. Acta*, 22, 93- 97, 1977.
- GERMAIN, S. E GOODRIDGE, F.. Copper deposition in a fluidized bed cell. *J. Electrochem. Acta*, 21, 545- 550, 1976.
- KREYSA, G.; PIONTECK, S. E HEITZ, E.. Comparative investigations of packed and fluidized bed electrodes with non- conducting particles. *J. Appl. Electrochem.*, 5, 305- 312, 1975.
- PONTE, M. J. J. S.; GUBULIN, J. C. Eletrodeposição de metais pesados em sistemas particulados: uma revisão bibliográfica. In: *XX ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS*, São Carlos, 1992. *Anais...São Carlos, UFSCar*, 1992, p. 669-678.
- PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.; GUBULIN, J. C. Distribuição de sobrepotenciais em um eletrodo de leito fluidizado. In: *XXI ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS*, Ouro Preto, 1993. *Anais...Ouro Preto*, 1993, p. 103-113.
- PONTE, M. J. J. S. Estudo da Remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado. Tese. UFSCar, São Carlos – SP (1998)
- RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. G. "Environmental Electrochemistry", 1^a ed., Academic Press, Londres, 1997.
- RODRIGUES, C. A., PONTE, M. J. DE S. E GUBULIN, J. C. Obtenção de um sistema para a realização de medidas de potenciais em eletrodos tridimensionais, In: *XXV ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS*, São Carlos, 1997.
- SAFARAZI, F E GHOROGHCHIAN J.. Electrochemical copper removal from dilute solutions by packed bed electrodes. *Microchemical Journal*, 50, 33- 43, 1994.
- SCHÖLLER, M. E VAN DIJK, J.C.. Fluidized bed pellet reactor to recover metals or anions. *Metal Finishing*, 11, 46- 51, 1991.
- SILVA, A. P.. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado. São Carlos, UFSCar, 1996. 110 p. (Dissertação).
- SURFLEET, B. E CROWLE, V.A.. Quantitative recovery of metals from dilute solutions. *Trans. Inst. Metal Finishing*, 50, 227-232, 1972.
- WALKER, A.T.S. E WRAGG, A.A.. Mass transfer in fluidized bed electrochemical reactors. *Electrochim. Acta*, 25, 323- 330, 1980.
- WILKINSON, J.A.E.. Electrolytic recovery of metal values using the fluidized electrodes. *Trans. Inst. Metal Finishing*, 49, 16, 1971.
- WILKINSON, J.A.E. E HAINES, K.P.. Feasibility study on the electrowinning of copper with fluidized-bed electrodes. *Trans. Inst. Minning and Metallurgy*, 81, c157-c162, 1972.