

REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÍONS COBRE UTILIZANDO ELETRODOS POROSOS DE CONFIGURAÇÃO PERPENDICULAR

Nice Mika Sakamoto Kaminari

Universidade Federal do Paraná – Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Centro Politécnico, Cx. P. 19011, CEP 81531-990, Curitiba - PR

Email: nice.kaminari@gmail.com

Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Universidade Federal do Paraná – Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Politécnico, Cx. P. 19011, CEP 81531-990, Curitiba - PR

Email: mponte@demec.ufpr.br

Haroldo de Araújo Ponte

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

Email: hponte@ufpr.br

Cláudia Eliana Bruno Marino

Universidade Federal do Paraná – Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Centro Politécnico, Cx. P. 19011, CEP 81531-990, Curitiba - PR

Email: marino@quimica.ufpr.br

Resumo. *Um dos grandes problemas das indústrias de processamento de minérios, galvanoplastia e metalurgia extrativa é a alta toxicidade de alguns de seus efluentes, que contêm metais pesados (cobre, chumbo, zinco, níquel e cromo). Neste trabalho realizou-se um estudo a respeito da recuperação do íon Cu (II) em soluções aquosas com concentração de cerca de 1000 ppm. Foi utilizado um reator eletroquímico de leito particulado com configuração perpendicular (método que tem sido considerado promissor, devido à grande área superficial específica e à alta taxa de transferência de massa). A performance do reator eletroquímico foi pesquisada utilizando várias porosidades, e para caracterizar as propriedades de transporte de massa do reator chegou-se a seguinte correlação entre os grupos adimensionais $Sh = 0,07.Re^{0,82}.Sc^{1/3}$.*

Palavras chave: reator eletroquímico, recuperação de metais pesados, tratamento de efluentes.

1. Introdução

O Cobre é um metal de grande importância industrial, muito utilizada nas indústrias eletrônicas (Fornari e Abbruzzese, 1999), de galvanoplastia e mineração.

Os efluentes contendo íons metálicos, mesmo em baixas concentrações (0,009 mg/L para o cobre, Resolução 357/2005), constituem efluentes muito tóxicos. O seu descarte sem tratamento prévio pode ocasionar vários tipos de poluição, tais como: extermínio da vida aquática e problemas relacionados com a saúde humana.

Os métodos mais comumente usados para a remoção de íons metálicos incluem: precipitação com hidróxidos, sulfitos ou oxalatos; troca iônica por via química ou eletroquímica; osmose reversa; adsorção química ou física; estabilização ou solidificação; redução química; remediação bioquímica e mais recentemente, deposição eletroquímica (Rajeshwar e Ibañez, 1997). Mesmo efluentes com baixas concentrações de metal formam efluentes tóxicos. Uma solução ideal para este problema seria um processo que recuperasse e reciclasse tanto o metal quanto a água. Os métodos clássicos estão se tornando cada vez mais inviáveis devido à grande quantidade de subprodutos a serem recuperados, por apresentarem um alto custo para as indústrias pelo uso de muitos reagentes químicos e a necessidade de estocagem da grande quantidade de lama (passivos ambientais) formada (Bertazzoli *et al.*, 1998).

Uma opção que vem se tornando cada vez mais viável é o método de recuperação desses metais de soluções diluídas utilizando o processo de eletrodeposição em leitos tridimensionais com fluxo de eletrólito [Sioda e Piotrowska, (1980), Simonsson (1984), Langlois e Coeuret (1989), Widner *et al.* (1998), Ruotolo e Gubulin (2002) e Kaminari *et al.* (2005)]. Os eletrodos de leito particulados ou tridimensionais têm sido considerados promissores devido à sua grande área superficial específica e à alta taxa de transferência de massa obtida, o que torna o sistema atrativo para diversos processos eletroquímicos (Wilkinson, 1971 e Sarfarazi e Ghoroghchian, 1994). Entretanto, o processo eletroquímico esbarra em vários desafios tecnológicos incluindo: 1) A diminuição da concentração em função do tempo que leva o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente; 2) A necessidade de um eletrólito suporte que deve ser adicionado quando a concentração do íon é muito baixa; 3) A interferência da reação de evolução de hidrogênio e/ou oxigênio tem

que ser prevenida ou minimizada; 4) A taxa de deposição e a composição da solução que, em alguns casos, podem favorecer a produção de dentritas ou depósitos esponjosos e 5) A necessidade de altas vazões que favorecem o aumento da corrente limite, mas também reduzem o tempo de residência, proporcionando pequenas taxas de remoção (Rajeshwar e Ibañez, 1997 e Ponte, 1998).

Com relação ao aspecto construtivo, existem, em particular, duas configurações em relação às direções de fluxo de eletrólito e fluxo de corrente, como pode ser observado na Figura 1. Os arranjos de fluxos de corrente e eletrólito paralelos [flow-through electrode – Figura 1(a)] é frequentemente conveniente em estudos de laboratório; a espessura do leito é limitada pela queda de potencial, o que resulta em uma baixa fração de conversão por passo e uma distribuição de concentração dos íons relativamente uniforme dentro do reator. Por outro lado a ampliação de escala é severamente limitada.

Na configuração com o fluxo de eletrólito perpendicular às linhas de corrente [flow-by electrode – Figura 1(b)], obtém-se uma maior conversão da redução dos íons metálicos presentes no eletrólito e, conseqüentemente, uma maior taxa de eletrodeposição por passagem do eletrólito no leito.

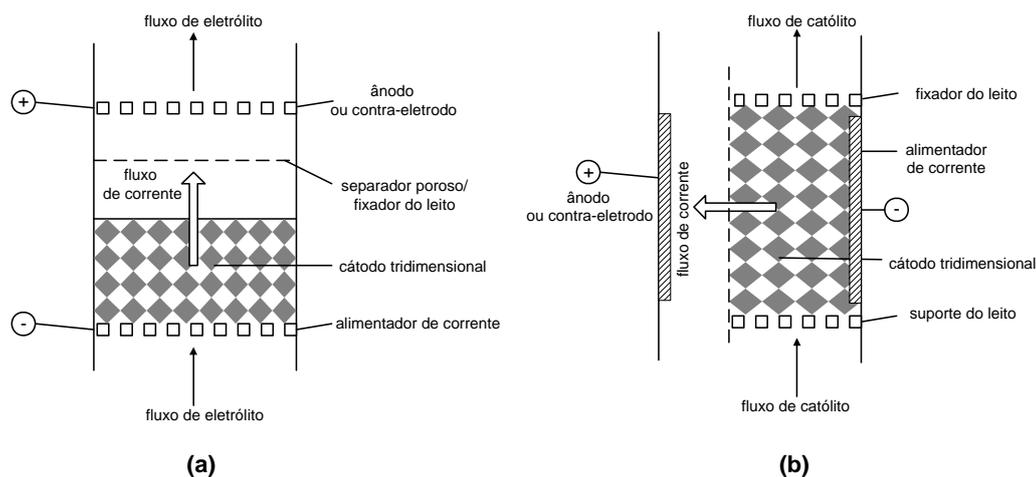


Figura 1 - Diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares (Pletcher, 1990).

Este trabalho teve como objetivo estudar a deposição do íon cobre sobre as partículas do reator particulado, para distintas porosidades (\mathcal{E}). Este parâmetro é um dos mais importantes deste sistema por estar diretamente relacionado com a transferência de carga, e é a quantidade de carga disponível no reator a responsável pela reação de redução do íon cobre. Caracterizar as propriedades de transporte de massa do reator através de uma correlação adimensional.

2. Materiais e Métodos

2.1. Equipamentos

O reator eletroquímico de leito particulado (RELP) foi projetado em acrílico transparente possibilitando uma melhor visualização do processo, com geometria retangular de 8 cm de comprimento, 10 cm de altura e 2,4 cm de espessura. A corrente elétrica foi aplicada ao reator por meio de uma placa de cobre (alimentadora de corrente ou cátodo). Fechando contato elétrico no reator tem-se uma placa de liga de Pb/Sb (ânodo). O reator particulado foi composto por partículas de cobre com 1 mm de diâmetro, que atuavam como leito eletricamente condutor estando em contato direto com a placa alimentadora de corrente (cátodo). É na superfície destas partículas que ocorrem as reações eletroquímicas de redução do íon cobre presente na solução, através da diferença de potencial aplicada na célula.

Para o estudo da recuperação do íon cobre uma unidade experimental foi projetada e montada conforme representação esquemática apresentada na Figura 2.

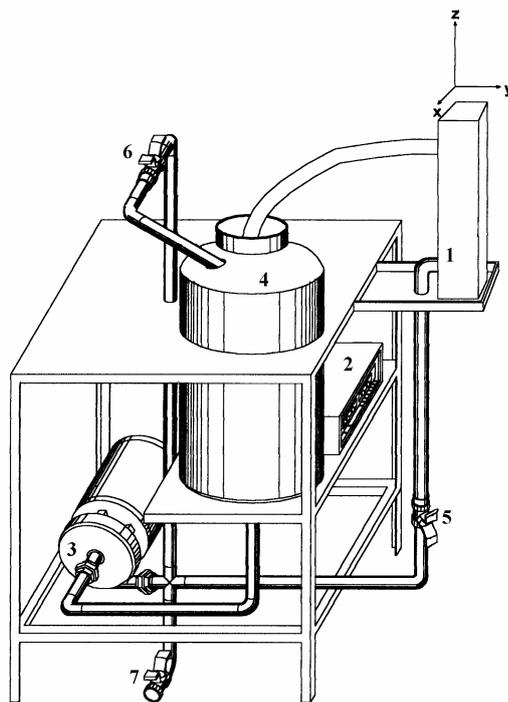


Figura 2 - Unidade Experimental (1) reator eletroquímico; (2) fonte de corrente; (3) bomba centrífuga; (4) reservatório de eletrólito; (5) válvula da linha principal; (6) válvula do by-pass; (7) válvula da linha de esgotamento.

A solução eletrolítica utilizada nos experimentos foi preparada através da mistura de água deionizada, 0,4 Mol/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , grau de pureza P.A.) e 0,016 Mol/L (equivalente a 1000 ppm de íons Cu) de sulfato de cobre ($CuSO_4$, grau de pureza P.A.).

O fluxo do eletrólito foi obtido por meio de uma bomba centrífuga, permitindo assim a obtenção de um fluxo contínuo, e o controle da vazão foi feito através de válvulas reguladoras.

Dentre as medidas a serem realizadas está a retirada de alíquotas da solução no início e final de cada corrida experimental em intervalos pré-estabelecidos para a realização das leituras de concentrações através do espectrofotômetro da marca FEMTO modelo 600 PLUS.

2.2. Metodologia

A fim de que os objetivos desse trabalho fossem alcançados fez-se necessário o cumprimento de uma série de etapas, a saber:

Planejamento Experimental: uma vez especificadas as variáveis a serem estudadas, definiu-se os valores que tais variáveis iriam assumir nas corridas experimentais;

Foram utilizadas como variáveis as seguintes porosidades (ϵ) 0,40, 0,43 e 0,47 e as seguintes correntes (I): 4,9A, 6,5A e 8,0A. Em todos os experimentos a temperatura foi mantida em torno de 25 °C.

Preparação e realização dos experimentos:

O procedimento experimental utilizado consiste na seguinte seqüência de etapas: preparação e armazenamento do eletrólito; preenchimento do leito com as partículas até uma altura de leito pré-determinada de acordo com a porosidade escolhida; ajuste da fonte de corrente elétrica de modo que a corrente determinada fosse conhecida; admissão do eletrólito no reator com uma vazão pré-estabelecida; ajuste da fonte de corrente elétrica; acoplamento dos contatos elétricos. As corridas experimentais foram planejadas de forma que o reator ficasse em operação durante aproximadamente 3 horas, período durante o qual eram recolhidas alíquotas, a intervalos de tempo regulares, com o objetivo de monitorar a variação da concentração de cobre no eletrólito. Ao mesmo tempo em que as alíquotas eram retiradas, verificava-se a diferença de potencial instantânea (fornecida pela fonte).

Tratamento dos dados obtidos:

De acordo com Pletcher (1990), o sistema pode ser modelado satisfatoriamente como um reator de batelada simples. Com base nos dados de variação das concentrações com o tempo e da obtenção das figuras de mérito é possível determinar as condições de corrente limite para cada caso, e assim desenvolver uma correlação entre grupos adimensionais do tipo:

$$Sh = a.Re^b.Sc^{1/3} \quad (1)$$

Onde a e b são constantes, Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) são definidos como:

$$Sh = \frac{k_m.L}{D} \quad (2)$$

$$Re = \frac{\rho.v.L}{\mu} \quad (3)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho.D} \quad (4)$$

onde:

k_m = coeficiente de transporte de massa ($m.s^{-1}$)

L = comprimento característico (m)

D = coeficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$)

ρ = massa específica do eletrólito ($kg.m^{-3}$)

μ = viscosidade absoluta ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)

v = velocidade do eletrólito ($m.s^{-1}$)

3. Resultado e Discussão

Seguindo os procedimentos experimentais anteriormente mencionados, as condições limite foram obtidas mediante análise das figuras de mérito principalmente dos gráficos de concentração versus tempo. A curva representa uma reação de ordem variável, isto é, os dados se ajustam a uma determinada ordem de reação a altas concentrações e por uma outra ordem a baixas concentrações. Com base neste estudo pode-se obter a condição limite que é o ponto quando a reação de ordem zero passa para uma reação de primeira ordem, Levenspiel (2000). A reação de ordem zero representa o sistema controlado pela corrente e a reação de primeira ordem representa o sistema controlado pelo transporte de massa.

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para a condição limite do sistema.

Tabela 1 – Concentrações equivalente a corrente limite

Porosidade (ϵ)	I (A)	I_{limite} (A)	C_{limite} (ppm)
0,40	6,5	6,0	400
0,43	8,0	4,0	78
0,47	8,0	5,6	44

O balanço de massa no reator pode ser escrito relacionando-se a taxa de decréscimo da concentração com a corrente da célula, de acordo com a Lei de Faraday.

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{z.F.V_R} \quad (5)$$

onde:

I (t) = corrente instantânea no tempo t;

V_R = volume do reator.

z = número de elétrons.

F = constante de Faraday ($96487 C.mol^{-1}$)

C(t) = concentração no tempo t

Considerando a reação completamente controlada pelo transporte de massa, teremos:

$$I(t) = I_{limite} = z.F.k_m.A_e.V_e.C(t) \quad (6)$$

Onde:

I_{limite} = corrente limite (A);

A_e = área específica por unidade de volume do eletrodo (m^{-1});

V_e = volume do catodo (m^3).

Substituindo-se a equação (6) em (5) e integrando tem-se a equação (7) que mostra a variação da concentração em função do tempo:

$$C(t) = C(0) \cdot \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{V_R} \cdot t\right) \quad (7)$$

Tomando-se o logaritmo natural tem-se:

$$\ln[C(t)] = \ln[C(0)] - \left(\frac{k_m \cdot A}{V_R} \cdot t\right) \quad (8)$$

Com base nestes dados o coeficiente de transporte de massa pode ser calculado através da Figura 3, neste trabalho será apresentado somente a representação gráfica para a porosidade de 0,40, sendo o procedimento idêntico para as demais porosidades.

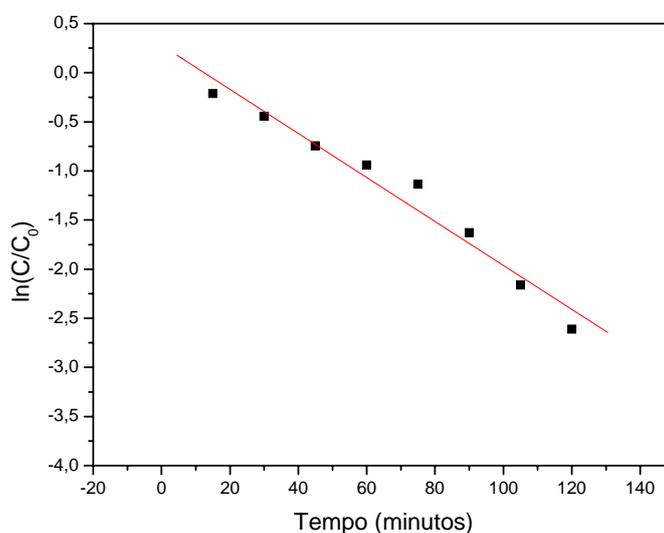


Figura 3 – Gráfico de $\ln[C(t)]$ em função do tempo – porosidade 0,40.

O coeficiente de transporte de massa foi determinado através da regressão linear da Figura 3. A tabela 2 apresenta os valores de k_m que foi calculado através da equação (8).

Tabela 2 – Valores do coeficiente de transporte de massa (k_m)

Porosidade (ϵ)	0,40	0,43	0,47
k_m (m/s)	2,43e-5	3,03e-5	3,52e-5

Com os valores obtidos acima, pode-se calcular a correlação conforme a equação (1). As constantes a e b foram obtidas a partir da curva $\ln(Sh/Sc^{1/3})$ vs $\ln(Re)$ via regressão linear.

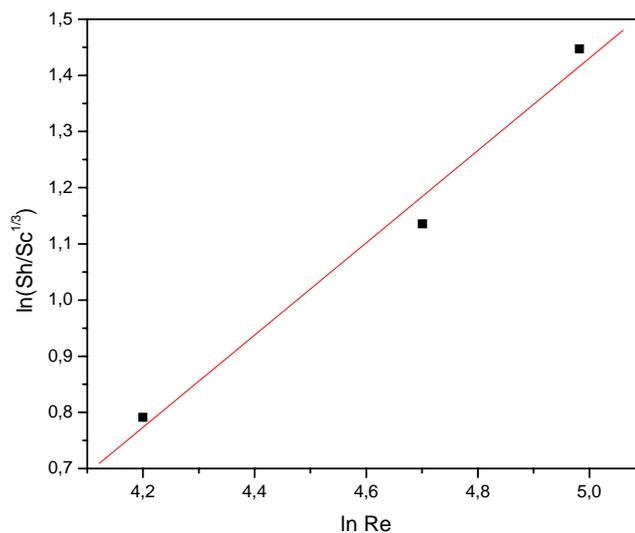


Figura 4 – Correlação entre os adimensionais

Desta forma pode-se escrever a equação (1) como:

$$Sh = 0,07.Re^{0,82}.Sc^{1/3} \quad (9)$$

4. Resultado e Discussão

- Em todas as situações o sistema se mostrou capaz de reduzir a concentração de íons cobre até níveis muito baixos, confirmando que o reator eletroquímico de leito particulado pode ser utilizado como um sistema único de tratamento para soluções aquosas diluídas de metais pesados.
- A reação de redução dos íons cobre no reator eletroquímico, diferentemente do que a literatura supõe, está ocorrendo controlado por um processo misto sujeito, provavelmente, a reações paralelas.
- A correlação obtida foi satisfatória, comparada com os obtidos pela literatura [Simonsson (1984), Hunsom *et al.*(2002)], pois conseguiu representar as propriedades de transporte de massa.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA).

6. Referências

- Bertazzoli, R., Rodrigues, C. A., Dallan, E. J., Fukunaga, M. T., Lanza, M.R.V., Leme, R.R. and Widner, R.C., 1998, "Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb (II) removal", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol.15, No. 4, pp.396-405.
- Fornari, P. and Abbruzzese, C., 1999, "Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions", *Hidrometallurgy*, Vol. 52, pp. 209-222.
- Hunsom M., Vergnes, H., Duverneuil, P., Pruksathorn., K., Damronglerd, S., 2002, "Recovering of copper from synthetic solution in 3PE reactor", *Science Asia*, Vol 28, pp.153-159.
- Kaminari, N.M.S.; Ponte, M.J.J.S., Ponte, H.A. and Neto, A.C., 2005, "Study of the parameters involved in designing a particle bed reactor for the removal of lead from industrial wastewater – central composite design methodology", *Chemical Engineering Journal* 105, pp. 111-115.
- Langlois, S. and Coeuret, F., 1989, "Flow-through and Flow-by Electrodes of Nickel Foam II. Diffusion convective mass transfer between the electrolyte and the foam", *J. Appl. Electrochemistry* 19, pp. 51-60.
- Levenspiel, O., 2000, "Engenharia das reações químicas", Editora Edgard Blucher, 563 p.
- Pletcher, D. and Walsh, F. C., 1990, "Industrial Electrochemistry", Second edition, Chapman and Hall, Londres, 653 p.
- Ponte M J J S., 1998, "Estudo da Remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado", Tese de Doutorado, Instituto de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 216p.
- Rajeshwar, K and Ibanez, J. G., 1997, "Environmental Electrochemistry", 1ª ed., Academic Press, Londres.
- Resolução N° 357 – 2005, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

- Ruotolo, L.A.M. and Gubulin, J.C. 2002, "Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes kinetic and hydrodynamic study". Braz. J. Chem. Eng., vol.19, no.1, pp.105-118.
- Safarazi, F. and Ghoroghchian J., 1994, "Electrochemical copper removal from dilute solutions by packed bed electrodes", Microchemical Journal, Vol.50, pp. 33-43.
- Simonsson, D., 1984, "A Flow-by Packed-bed Electrode for Removal of Metal Ions from Waste Waters", J. Appl. Electrochemistry 14, pp.595-604.
- Sioda, R. E. and Piotrowska, H., 1980, "Flow-through Electrode for the Retention of Copper", Electrochimica Acta 25, pp. 331-334.
- Widner, R. C., Sousa, M. F. B. and Bertazzoli, R., 1998, "Electrolytic Removal of Lead Using a Flow-through Cell with a Reticulated Vitreous Carbon Cathode", J. Appl. Electrochemistry 28, pp. 201-207 .
- Wilkinson, J.A., 1971, "Electrolytic recovery of metal values using the fluidized electrodes", Trans. Inst. Mining Metallurgy, Vol.49, p.16.

ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF COPPER USING A FLOW-BY CELL

Nice Mika Sakamoto Kaminari

University Federal at Paraná, Laboratory of Environmental Technology (LTA), PO BOX 19011, ZIP-CODE 81531-990, Curitiba – Paraná.

Email: nice.kaminari@gmail.com

Maria José Jerônimo de Santana Ponte

University Federal at Paraná, Department of Mechanical Engineering, PO BOX 19011, ZIP-CODE 81531-990, Curitiba – Paraná.

Email: mponte@demec.ufpr.br

Haroldo de Araújo Ponte

University Federal at Paraná, Department of Chemical Engineering, PO BOX 19011, ZIP-CODE 81531-990, Curitiba – Paraná.

Email: hponte@ufpr.br

Cláudia Eliana Bruno Marino

University Federal at Paraná, Laboratory of Environmental Technology (LTA), PO BOX 19011, ZIP-CODE 81531-990, Curitiba – Paraná.

Email: claudiamarino@yahoo.com

Abstract

One of the biggest problems with ore processing in extractive metallurgical industries is the high toxicity of the heavy metals waste content (as copper, lead, nickel and chrome). This work aims a study related to the copper (II) ions removal from aqueous solutions in concentrations up to 1000ppm. So, it was used a particulate bed electrolytic reactor with flow-by configuration considered as a hopeful method due to the large specific surface area and the high mass transfer rate. The performance of the electrochemical reactor was investigated by using different porosities. Dimensionless Sherwood and Reynolds numbers were correlated to characterize the mass transport properties of the reactor, and they were fitted to the equation $Sh=0,07.Re^{0,82}.Sc^{1/3}$.

Keywords: electrochemical reactor, heavy metal recovery, treatment of effluent