

Caracterização do resíduo obtido no processo de eletrocoagulação de metais pesados por DRX e FRX

Hortência A. N. Silva^(1,3), Marc Marshiello⁽²⁾, Pierre Thivel⁽²⁾, Paulo R. P. Paiva⁽¹⁾, Ângela M. Ferreira^(1,3)

(1) Departamento de Química, CEFET-MG, Brasil.

(2) Université Joseph Fourier, UJF, Grenoble, France.

(3) Instituto Nacional Recursos Minerais, Água e Biodiversidade INCT- Acqua

Email: hortencialves@gmail.com; angelamello@des.cefetmg.br

RESUMO

A atividade industrial além de ser grande consumidora de água é a principal atividade geradora de efluentes líquidos contendo íons de metais pesados como Cádmio, Níquel, Cromo, Zinco e Cobre. O presente trabalho tem como objetivo mostrar que a eletrocoagulação é uma técnica eficaz, econômica e promissora para ser utilizada na remoção de íons de metais pesados 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 química da solução contendo os cátions dos metais e pela caracterização dos resíduos gerados durante o processo. Obteve-se, em torno de, 98 % de eliminação dos metais presentes em solução sintética com água de torneira, eletrodos de ferro e pH entre 6 e 7. Os resíduos, formados durante a reação foram filtrados e secos, em seguida, caracterizados por Difractometria de Raios-X (DRX) e por Fluorescência de Raios-X (FRX). Os difratogramas evidenciaram as fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , sendo a primeira fase a predominante. A FRX contribuiu para confirmar os resultados obtidos. A eletrocoagulação se mostrou uma técnica versátil e eficiente de efluentes de diversas indústrias.

Palavras-chave: eletrocoagulação, metais pesados, água, caracterização.

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 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 oxida 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) e Fluorescência de Raios-X (FRX) dos resíduos sólidos gerados durante o processo.

OBJETIVO

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

MATERIAIS E MÉTODOS

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. O NaCl foi adicionado, na concentração de 3 g/L, com a finalidade de aumentar a condutividade da solução.

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

Metais	Concentração (mgL ⁻¹)	Substâncias utilizadas
Cu	12	CuSO ₄ .5H ₂ O
Ni	20	NiSO ₄ .7H ₂ O

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 100 minutos, sendo que na primeira hora de reação, a cada 15 minutos, alíquotas de 20 mL de amostra foram coletadas. Após a primeira hora, as alíquotas foram coletadas a cada 20 minutos. Todas as amostras foram identificadas para posterior análise no espectrômetro de absorção atômica. O precipitado (resíduo sólido) gerado foi caracterizado por FRX e DRX.

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 FRX e DRX o precipitado foi seco em estufa a uma temperatura próxima de 60°C, por 3 horas e pulverizado e analisado 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 (ICDD, 2003).

A determinação semi-quantitativa das amostras por FRX, executadas no equipamento Shimadzu EDX-720, foi realizada em termos elementares.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de Eletrocoagulação

O resultado do processo de eletrocoagulação está apresentado na Figura 1. A partir da análise desta Figura é possível notar que com apenas 20 minutos de reação as concentrações de cobre e níquel caíram acentuadamente. Foi observada uma remoção de 98% para os íons cobre enquanto que para os íons de níquel obteve-se, aproximadamente, 100% de remoção. Esses resultados mostram que a eletrocoagulação foi muito eficiente na remoção desses metais nas condições utilizadas no experimento.

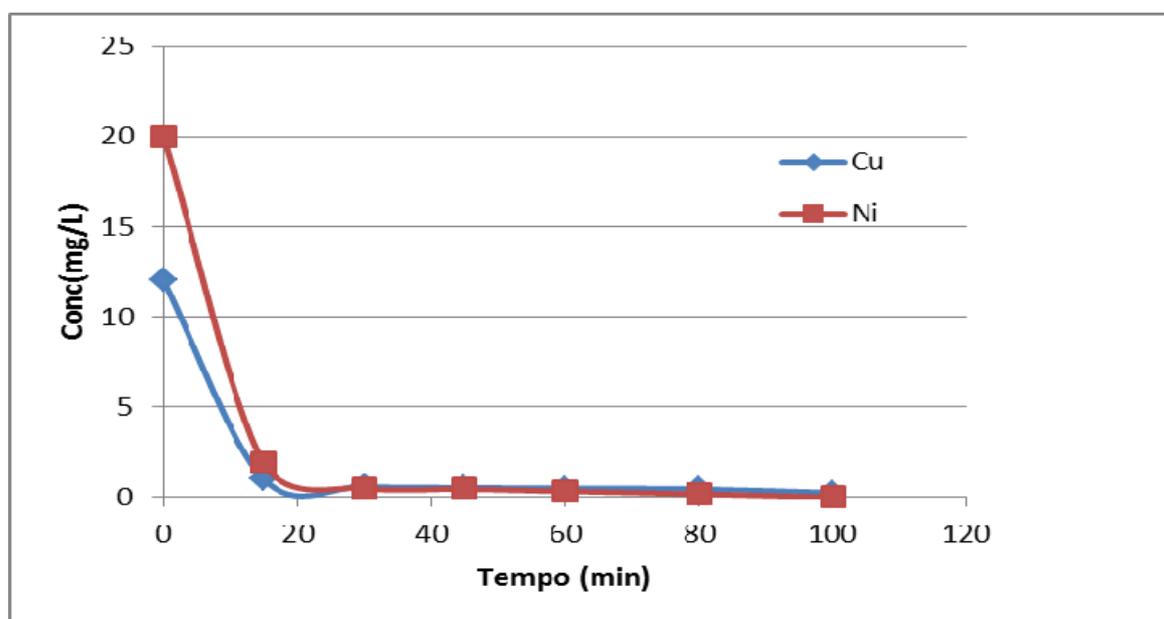


Figura 1 – Variação da concentração dos íons metálicos durante a eletrocoagulação.

Análise por Fluorescência de Raios-X (FRX)

O resultado de FRX (96,358% de Fe; 1,194% de Ni; 1,032% de Zn; 0,318% de Cu e 1,098% de outros elementos) mostram que o precipitado contém os metais pesados utilizados no preparo do efluente. Isso corrobora o resultado encontrado no processo de eletrocoagulação.

É importante salientar que a análise realizada é semi-quantitativa, pois nem sempre as intensidades medidas em FRX são proporcionais às concentrações das espécies presentes em uma amostra ⁽⁹⁾.

Análise por Difração de Raios-X

O resultado de DRX está apresentado na Figura 2. Pode-se observar que o precipitado obtido no experimento de eletrocoagulação apresentou boa cristalinidade, dos seguintes compostos γ -Fe₂O₃, CuFe₂O₄ e NiFe₂O₄. Esses compostos apresentam estrutura espinel ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾, 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 2) sugere a presença das seguintes fases franklinita (CuFe₂O₄) e trevorita (NiFe₂O₄), uma vez que esse é o único pico que não é característico da fase maghemita (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 franklinita, trevorita e maghemita 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 metais pesados, 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 ressolubilização via lixiviação natural desse material nos aterros ou valas onde o mesmo, normalmente é disposto.

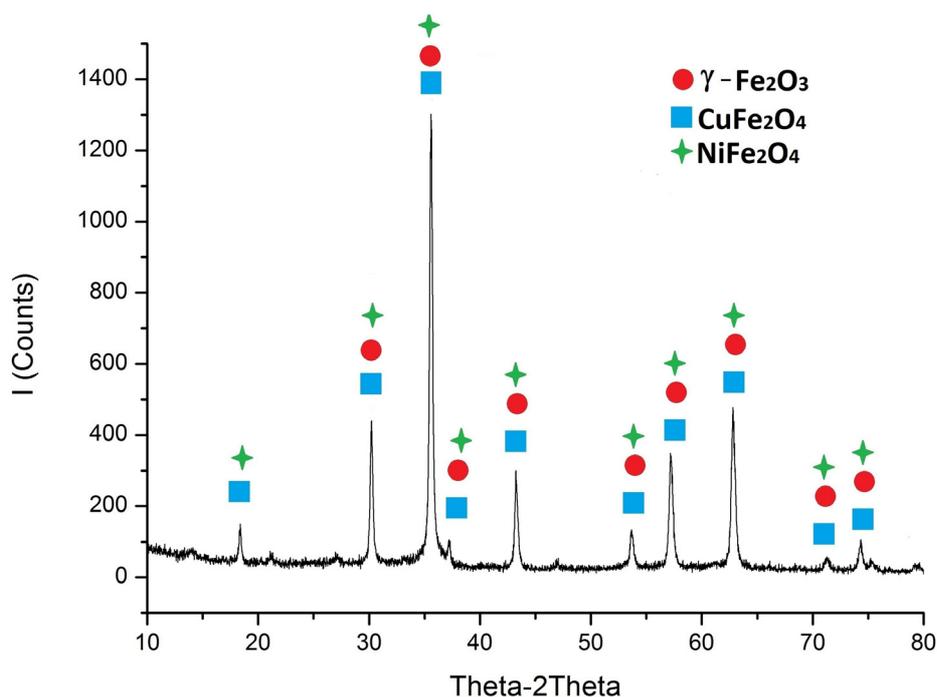


Figura 2 – Difratoograma de Raios-X do precipitado da eletrocoagulação.

CONCLUSÕES

A eletrocoagulação se mostrou uma técnica promissora no tratamento de efluentes contendo cobre e níquel, uma vez que este processo removeu 98% de cobre e 100 de níquel em apenas 20 minutos.

A caracterização por FRX e DRX do resíduo evidencia que níquel e o cobre precipitaram na forma de CuFe_2O_4 e NiFe_2O_4 e que os íons ferro provenientes do eletrodo precipitam na forma de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita). Todas estas fases possuem propriedades magnéticas, fato que mostra o potencial promissor da aplicação da eletrocoagulação em larga escala industrial, uma vez que ao final do tratamento, o precipitado contendo os metais pesados, pode ser facilmente removido por separação magnética, evitando assim, os difíceis processos de filtração de finos.

AGRADECIMENTO

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. Malavolta, E.; Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos; Produ. Química; São Paulo, 1994.
10. CRESPILO, F. N.; REZENDE, M. O. O. Eletroflotação - Princípios e Aplicações. Editora Rima, 85 p., 2004.
11. 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.

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 of the solution containing the metals cations and the characterization of waste generated during the process. It was obtained around 98% 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 versatile technique and effective for industrial effluents treatment.

Keywords: electrocoagulation, heavy metals, water, characterization.