



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

# INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO ELETRODO E ÍON FERRO (II) NA REMOÇÃO DE Cu (II) E Ni (II) EM EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA POR ELETROCOAGULAÇÃO/ELETRO-OXIDAÇÃO

SOUSA MC<sup>1</sup>, OLIVEIRA JT<sup>1</sup>, MARTINS IA<sup>1</sup>, NETO, EFA<sup>2</sup>, SENA LMG<sup>1</sup>, ROMERO FB<sup>1</sup>, NASCIMENTO RF<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química

<sup>2</sup> Centro Universitário Unichristus

E-mail para contato: mikaellycabral@hotmail.com

**RESUMO** – *A eletrocoagulação vem sendo utilizada como método alternativo para o tratamento de efluentes de galvanoplastia. A influência do uso de eletrodos de alumínio e titânio revestido de platina foi investigada no presente trabalho, bem como a presença e ausência de ferro no meio reacional. Observou-se que a presença de ferro prejudicou a remoção de Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> tanto para os eletrodos de Al quanto para os de Ti/Pt. A melhor remoção ocorreu após 20 min utilizando eletrodos de Al com a ausência de Fe no meio, obtendo-se 99,99 % (±0,01) de remoção para Cu e 98,49 % (±1,05) para Ni.*

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, diversas indústrias empregam em seus processos metais tóxicos que, posteriormente, precisam ser descartados dentro dos limites permitidos pelas resoluções CONAMA n° 357 e 430 (Fernandes, 2008). Os efluentes provenientes das indústrias de galvanoplastia estão inclusos nesses exemplos sendo a eletrocoagulação um tratamento alternativo destes (Koby et al, 2003).

O princípio da eletrocoagulação está pautado na eletro-oxidação de um anodo metálico (Al ou Fe, por exemplo), ocorrendo a liberação de íons para o meio que, juntamente com a hidroxila produzida no catodo através da redução da água, formam hidróxidos que são capazes de remover os poluentes por co-precipitação e/ou adsorção. Quando se usam eletrodos de Al, a geração de íons Al<sup>3+</sup> e HO<sup>-</sup> faz com que ocorra a formação de várias espécies tais como Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub><sup>3+</sup>, que através de uma cinética de precipitação complexa, são convertidas a Al(OH)<sub>3</sub>. Quando se usa um anodo de Fe, as espécies formadas são: FeOH<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH<sup>2+</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, as quais finalmente são transformadas na espécie Fe(OH)<sub>3</sub> (Koby et al, 2003).

O uso de eletrodos inertes, faz com que ocorra, principalmente, o processo de eletro-oxidação. É comum a aplicação destes na degradação de matéria orgânica uma vez que são produzidos radicais hidroxila que são capazes de



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo - SP

mineralizar os poluentes (Teixeira; Jardim, 2004). O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da natureza dos eletrodos e da presença de ferro na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  num efluente sintético de galvanoplastia.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente sintético foi preparado de acordo à composição do efluente real, usando os sais  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Dinâmica). As concentrações foram:  $(\text{Cu})=55 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $(\text{Ni})=7 \text{ mg L}^{-1}$ ; e  $(\text{Fe})=85 \text{ mg L}^{-1}$ . O efluente real foi coletado numa empresa localizada em Juazeiro do Norte – Ce. Usou-se um reator retangular, os experimentos foram realizados em batelada e duplicata, com volume de efluente igual a 1,5 L, agitação de 600 rpm, tempo de tratamento de 60 min e  $666,7 \text{ mg L}^{-1}$  de NaCl como eletrólito suporte. Foram utilizadas duas de placas de dimensão  $50 \times 140 \times 0,2 \text{ mm}$  e  $6 \text{ mm}$  de espaçamento. As placas eram de Al e Ti/Pt (revestimento de 0,5 mm de Pt). Não utilizou-se arranjo misto de placas. A fonte de alimentação foi operada em modo galvanostático (Minipa, MPL-3305M) usando corrente pulsada, com densidade de corrente fixa em  $14,28 \text{ mA/cm}^2$  e  $\text{pH}_0=4,0$  (ajustado com NaOH e  $\text{HNO}_3$  - Dinâmica). Foram determinados os parâmetros pH (Tecnal), condutividade (Hanna) e concentração de Cu, Ni e Fe (por espectrometria de absorção atômica com chama – SpectrAA Varian) e alumínio (por espectrofotometria UV-Vis, 535 nm – Shimadzu). Todos os parâmetros foram quantificados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Baird et al, 2017).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eletrodos de Al ou Fe têm sido utilizados para a remoção de íons metálicos por eletrocoagulação. Akbal (2011) estudou a influência de anodos de Al e Fe na remoção de cobre e níquel e observou maior remoção destes metais quando foram usados anodos de ferro. Ele atribuiu isso à maior capacidade de adsorção dos óxidos de ferro frente aos óxidos de alumínio. Dessa forma, é possível relacionar a presença de ferro no meio reacional, além da presença de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  devido a eletro-oxidação do anodo, ao favorecimento da remoção de Cu e Ni. Os dados de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  após 20 min de tratamento usando eletrodos de Al, na presença e ausência de ferro, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Percentual de remoção de Cu e Ni após 20 min de tratamento, usando  $j=14,28 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}_0=4,0$ ,  $1 \text{ g}$  de NaCl, sob presença e ausência de ferro (II).  $\text{pH}_f(\text{com ferro})=5,04 (\pm 0,03)$ ;  $\text{pH}_f(\text{sem ferro})=7,82 (\pm 0,04)$ .

Remoção (%) – Com Ferro		Remoção (%) – Sem Ferro	
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
53,57 ( $\pm 3,04$ )	74,61 ( $\pm 0,99$ )	99,99 ( $\pm 0,01$ )	98,49 ( $\pm 1,05$ )

A presença de ferro no meio diminuiu a porcentagem de remoção dos íons metálicos. Observou-se que o aumento do pH durante o processo foi mais



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo - SP

acentuado quando o meio não continha ferro, onde em apenas 20 min o pH subiu 4 unidades na ausência de ferro, já sob presença deste, subiu apenas 1 unidade. A maior remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  na ausência de ferro pode ser devido aos equilíbrios de precipitação presentes no meio, bem como o efeito de competição no meio. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  podem ser oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$  no anodo para produzir  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou precipitar diretamente como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . As constantes de solubilidade dos hidróxidos de todos os íons metálicos envolvidos nas reações encontram-se na Tabela 2. Na presença de ferro, provavelmente o  $\text{Fe}^{2+}$  foi oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  e desta espécie formou-se  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que é mais insolúvel do que o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e o  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Dessa forma, o pH aumentou menos e a remoção de Cu e Ni decresceu, em resumo, a presença de ferro diminuiu a eficiência do processo de remoção dos íons metálicos estudados.

Tabela 2: Constantes de produto de solubilidade (a 25°C) para os hidróxidos dos metais estudados (HARRIS, 2010).

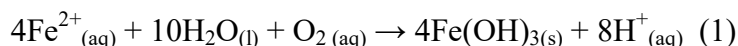
Hidróxido	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$K_s$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-39}$	$4,8 \cdot 10^{-20}$	$6,0 \cdot 10^{-16}$	$3,0 \cdot 10^{-34}$

O uso dos eletrodos inertes também favorece a formação de hidróxidos de ferro e propiciam o aumento da eficiência de remoção dos íons metálicos uma vez que estes podem ser removidos por adsorção aos flocos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Os dados obtidos após 60 min encontram-se na Tabela 3.

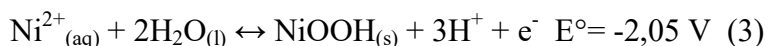
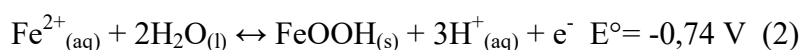
Tabela 3: Percentuais de remoção dos íons metálicos (Cu e Ni) obtidos ao usar eletrodos inertes de Ti/Pt sob presença e ausência de Fe. Tempo= 60 min,  $j=14,28 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}_0=4,0$ , 1g de NaCl.

Experimento/ % Remoção	Com Ferro			Sem Ferro		
	pH	% Cu	% Ni	pH	% Cu	% Ni
01	3,07	0,91	11,09	5,91	32,67	3,72
02	3,22	7,57	11,58	5,95	35,72	3,22

A presença de ferro diminuiu o pH do meio, diminuindo assim a remoção de cobre. O uso do eletrodo inerte pode favorecer a oxidação e redução simultânea da água no meio, além da geração de radical hidroxila (Teixeira; Jardim, 2004). A oxidação da água produz  $\text{O}_2$ , dessa forma a seguinte reação pode ocorrer (Akbal 2011):



É sabido que esta não é a única reação que pode causar a acidificação no meio. A formação do radical hidroxila, que tem potencial de oxidação igual a 2,80 V (Teixeira; Jardim, 2004), pode favorecer as duas reações abaixo (2 e 3), mesmo que em pequena extensão (Harris, 2010):





XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

O decréscimo do pH pode ser explicado através das reações 1-3. Para corroborar com tal informação, obteve-se remoção de 93,79% ( $\pm 1,77$ ) de ferro ao final do processo. Houve maior remoção de níquel na presença de ferro. Tal resultado pode ser atribuído possivelmente aos equilíbrios de oxirredução e/ou adsorção os quais são mais favoráveis a remoção de níquel na presença de ferro do que na ausência deste. Já para o cobre, verificou-se que a presença de ferro no meio afetou a sua remoção. Entretanto, à medida que o pH diminuiu, o equilíbrio de precipitação do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  foi afetada, diminuindo a eficiência de remoção deste. Em adição, foi possível notar também que de um experimento para o outro, a remoção de cobre cresceu cerca de 6%. Isso pode ser atribuído ao aumento de pH e a diminuição da concentração de ferro (cerca de 2% menor quando comparado ao experimento 1), diminuindo assim a competição por hidroxila no meio.

#### 4. CONCLUSÃO

A presença de Fe no meio não favorece a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por adsorção aos flocos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , usando eletrodos de Al, em curtos períodos de tempo, 20 min. Percentuais de remoção de 99,99 ( $\pm 0,01$ ) para Cu e 98,49 ( $\pm 1,05$ ) para Ni na ausência de ferro no meio foram alcançados. Quando eletrodos de Ti/Pt foram utilizados a eficiência de remoção de ambos os metais foi menor, por exemplo, Cu, 34,19% ( $\pm 2,16$ ) na ausência de Fe. Tal fato podendo estar atribuído aos equilíbrios de precipitação que envolvem o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , que são mais favoráveis na ausência de Fe no meio. Logo, a melhor remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  no efluente sintético foi alcançada utilizando os eletrodos de Al e sem a presença de Fe no meio.

#### 5. REFERÊNCIAS

AKBAL, F.; CAMCI, S. Treatment of metal plating wastewater by electrocoagulation. *Environ. Prog. Sustain.*, vol.00, p. 1-11, 2011.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. *Standard Methods for the Examination of Wates and Wastewater*. Washington: LMC – Pharmabooks, ed. 23, 2017.

FERNANDES, L.S.C. Arranjo Produtivo de Joias e Folheados de Juazeiro do Norte: Uma Aposta que Vale Ouro. Monografia. Departamento de Economia da Universidade Federal do Ceará, curso de Ciências Econômicas, 2008.

HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J Hazard Mater*, p. 163-178, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados*. UNICAMP, 2004.