

REMOÇÃO DE ZINCO E CÁDMIO POR ELETROFLOTAÇÃO/ELETROCOAGULAÇÃO

R. G. CASQUEIRA¹; M. L. TOREM¹; H. M. KOHLER¹

1- Grupo de Tecnologia Mineral – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Rua Marquês de São Vicente, 225 – Gávea.

CEP: 22453-900 – Rio de Janeiro – RJ

rui@dcm.puc-rio.br; torem@dcm.puc-rio.br

O tratamento dos efluentes líquidos provenientes dos diversos ramos da atividade industrial que contém metais pesados, presentes em baixas concentrações (entre 10^{-7} moles.dm⁻³ e 10^{-4} moles.dm⁻³), tem sido objeto de freqüentes estudos que buscam viabilizar tecnicamente algumas operações unitárias já conhecidas. Uma dessas técnicas é a flotação. Esta técnica pode ser aplicada no tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados como sendo uma etapa terciária ou de polimento, que vem se apresentando como uma alternativa tecnicamente viável e que apresenta uma série de variações técnicas adaptáveis às mais diversas situações físico-químicas. A geração de diminutas bolhas de ar por via eletrolítica tem sido objeto de diversas pesquisas fundamentais e os resultados apresentados confirmam a eficiência da técnica e sua potencial aplicação industrial. Este trabalho apresenta os resultados preliminares do desenvolvimento de uma unidade experimental para a aplicação combinada das técnicas de eletrocoagulação e eletroflotação aplicadas em um reator contínuo de volume nominal de 6 litros, onde um efluente sintético contendo zinco e/ou cádmio estão presentes em concentrações onde o tratamento convencional não se mostra satisfatório. Nestes ensaios exploratórios, foi testada a eficiência da eletroflotação, deixando a eletrocoagulação para um estudo posterior. Na câmara de eletroflotação, utilizou-se eletrodos de platina e aço inoxidável, etanol como espumante e dodecilsulfato de sódio como coletor. Os resultados experimentais mostraram a eficiência da técnica onde foram alcançadas remoções máximas de cádmio e zinco iguais a 91,35% e 92,70%, respectivamente.

Palavras-chave: eletroflotação, eletrocoagulação, metais pesados, meio ambiente.

Área Temática: Tratamento de Efluentes

INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos d'água por metais pesados (Zn, Cd, As, Hg, etc...) vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito a sua toxicidade no meio aquático e à vida humana. A poluição por metais pesados resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuem para a liberação de metais pesados no ambiente (Silva, 1991).

Esses elementos são liberados ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres, principalmente sob a forma dissolvida ou como particulados, e podem alcançar altas concentrações, particularmente próximo ao ponto de lançamento dos efluentes. Os metais sob a forma dissolvida podem apresentar-se como íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados. As partículas em suspensão podem ser constituídas de compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos, etc. e raramente, como metais individuais.

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa onde se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes através da adoção de procedimentos visando a menor geração ou maior remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais. Como a recuperação de íons metálicos a partir de soluções diluídas utilizando métodos clássicos é ineficiente e levando em consideração a política ambiental atual, métodos alternativos vêm sendo investigados, como por exemplo, a flotação iônica, visando assim a melhoria da qualidade ambiental e a recuperação de alguns compostos que possuam algum valor econômico (Casqueira, 2003).

O processo de flotação, que pode ser classificado em flotação iônica, de precipitados e de colóides sorventes, pode ser empregado em soluções diluídas (lixívia, reciclagem, efluentes, etc.) contendo íons metálicos na ordem de 10^{-7} a 10^{-4} moles.dm⁻³ de indústrias minero-metalúrgicas, alimentícias, químicas, etc., desde que haja a possibilidade dos íons serem flotados e concentrados. Nesta técnica, espécies metálicas, chamadas de coligantes, interagem com um coletor adicionado no sistema. Com a passagem de ar (na forma de bolhas ascendentes), o produto da interação coletor-coligante, chamado de "sublate", adsorve-se na superfície da bolha e é arrastado e retido na espuma, sendo removido fisicamente. A maior vantagem desta técnica, especialmente quando existem grandes volumes de efluentes a serem tratados, deve-se ao fato da quantidade de coletor requerida ser proporcional à quantidade de íons metálicos presentes e não ao volume de rejeito. Por outro lado, a maior desvantagem é a diminuição da eficiência do processo com o aumento da força iônica do sistema devido à presença de diversos compostos inorgânicos e orgânicos (Lin, 1994). Esta desvantagem restringe a aplicabilidade das técnicas de separação por espumas ao tratamento de efluentes líquidos, uma vez que estes efluentes, geralmente, apresentam alta força iônica.

ELETROFLOTAÇÃO

A necessidade de se obter e otimizar um método versátil e eficiente para separação motiva os pesquisadores a desenvolver caminhos alternativos aos processos convencionais. A técnica da eletroflotação mostra-se bastante competitiva com os tanques de sedimentação usados nos tratamentos convencionais que requerem bastante espaço físico para serem implementados. Também se mostra competitiva perante outras técnicas de flotação, como a por ar dissolvido e por ar disperso. As unidades de eletroflotação são menores e

mais compactas e demandam menor custo operacional e manutenção que outras unidades de flotação (Hosny, 1996).

A técnica da eletroflotação caracteriza-se sobretudo na geração dos gases hidrogênio e oxigênio que ocorre durante a eletrólise da água. As bolhas de gás formadas na superfície dos eletrodos entram em contato com as partículas hidrofóbicas formadas pela combinação coligante-coletor (sublate), então a combinação entre a bolha de gás e o sublate aderido a ela ascende na solução para a superfície onde pode ser removida fisicamente da solução utilizando-se qualquer método conveniente de escumagem.

A técnica da eletroflotação apresenta três grandes vantagens (Hosny, 1996). A primeira: as bolhas de gás formadas na eletrólise são extremamente pequenas e uniformes (com diâmetro médio por volta de 20 μm). Segundo: a variação na densidade de corrente permite a variação da concentração das bolhas de gás no interior do leito de flotação, conseqüentemente variando a probabilidade de colisão entre as bolhas de gás ascendentes e as partículas hidrofóbicas presentes na solução. Terceiro: a seleção do eletrodo adequado permite se perseguir a otimização dos resultados para um processo específico de separação.

A pesquisa na literatura revela estudos que demonstram experiências de sucesso tanto na separação óleo-água quanto na remoção (recuperação) de metais presentes em solução aquosa (Hosny, 1996). A maior parte dos estudos utiliza anodos de Fe ou Al combinados com catodos de Pt e a adição de agentes floculantes para melhorar o processo de flotação.

PARÂMETROS QUE AFETAM A ELETROFLOTAÇÃO

A eficiência dos processos de flotação é fortemente afetada pelo tamanho das partículas (Hosny, 1996). Fukui e Yuu (1993) estudaram a remoção de micro partículas por eletroflotação. Seus resultados mostraram que a eficiência da flotação depende tanto da carga da partícula quanto da carga da bolha de gás. Contudo, medir a carga de uma bolha de gás não é uma tarefa simples e somente alguns pesquisadores mediram o Potencial Zeta das bolhas (apud in Hosny, 1996). Os melhores resultados foram alcançados quando o potencial Zeta das bolhas e das partículas possuíam o sinal adequado. A flotação também é afetada pelo tamanho das bolhas de hidrogênio e oxigênio formadas na superfície dos eletrodos. Existem alguns outros fatores que influenciam o tamanho das bolhas, como densidade de corrente, temperatura e curvatura da superfície dos eletrodos, porém o maior efeito é percebido na variação do material que compõe o eletrodo e o pH do meio. Além disso, a dinâmica das bolhas no interior da célula também é um aspecto relevante, pois a trajetória das bolhas é afetada pela hidrodinâmica do sistema e a posição dos eletrodos no interior da célula.

ELETROCOAGULAÇÃO

A coagulação é um fenômeno onde as partículas coloidais eletricamente carregadas são neutralizadas pela mútua colisão com os contra íons e são então aglomeradas, em alguns casos precedendo a etapa de sedimentação. O agente coagulante é adicionado na solução na forma de uma substância química adequada. O mecanismo de coagulação, que é um assunto de intensa pesquisa (Mollah, 2001), se dá primeiramente com a redução da carga superficial até o ponto onde as partículas coloidais, previamente estabilizadas pela repulsão eletrostática, possam se aproximar o suficiente para que as forças de van der Waals as unam e as mantenham

unidas, permitindo a agregação. A redução da carga superficial é consequência da diminuição do potencial repulsivo da dupla camada elétrica pela presença de um eletrólito de carga elétrica oposta. No processo de eletrocoagulação, o agente coagulante é gerado *in situ* através da oxidação eletrolítica de um ânodo de material apropriado (Hosny, 1996 e Shen, 2003).

De modo mais conciso, a eletrocoagulação pode ser dividida nas seguintes etapas:

1. Formação do agente coagulante através da oxidação eletrolítica de um “eletrodo de sacrifício”.
2. Desestabilização das partículas coloidais ou quebra das emulsões.
3. Agregação da fase desestabilizada para formar os flocos.

O mecanismo de eletrocoagulação é altamente dependente da composição química do meio aquoso, especialmente da condutividade. Além disso, outros parâmetros como pH, composição química e tamanho e concentração das partículas também influenciam o processo (Mollah, 2001).

MATERIAIS E MÉTODOS

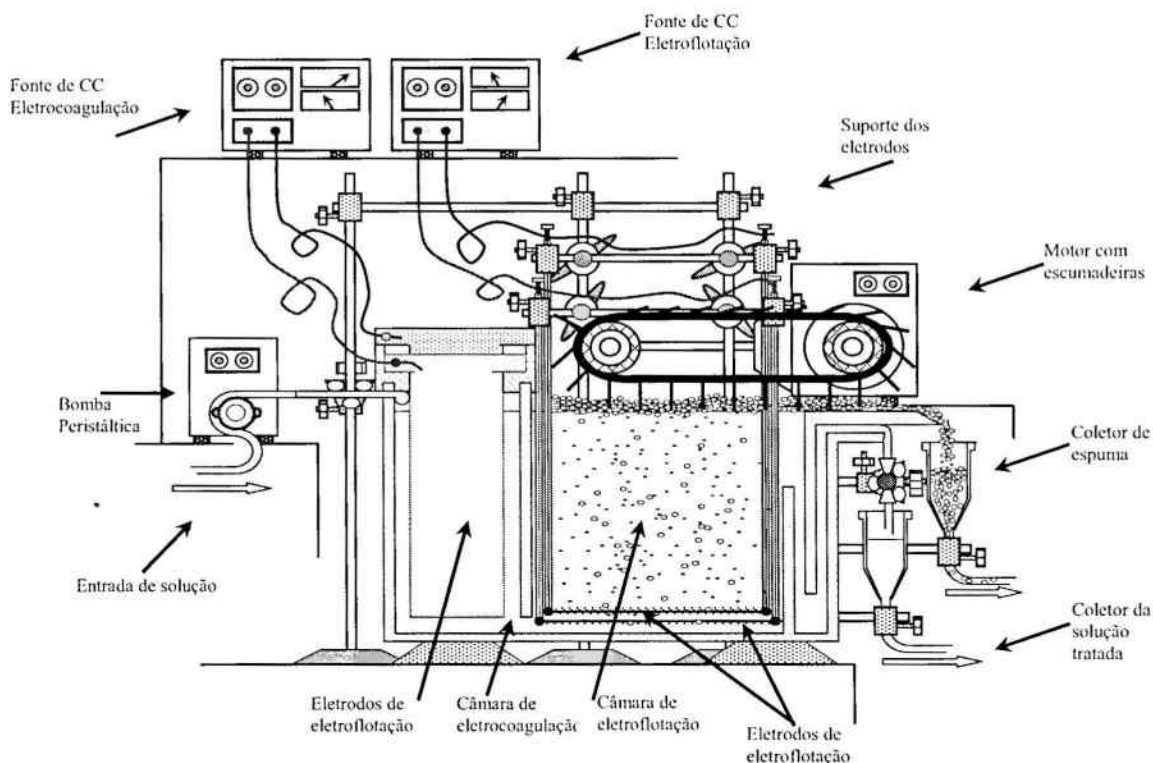


Figura 01 – Unidade experimental utilizada.

A unidade experimental utilizada (Fig. 01) foi desenvolvida nas dependências do DCM/UPUC-Rio e consistia em uma célula bipartida em duas câmaras (eletrocoagulação e eletroflotação) independentes juntamente com os equipamentos periféricos descritos na Figura 01. Como este trabalho é parte integrante de uma pesquisa que envolve diversos segmentos, este trata somente do estudo da eficiência de remoção de zinco e cádmio utilizando somente a célula de eletroflotação. Em uma solução aquosa (12 litros) contendo zinco e cádmio em concentrações iguais a 20 ppm ($1,78 \cdot 10^{-4}$ moles. dm^{-3} de Cd e $3,08 \cdot 10^{-4}$ moles. dm^{-3} de Zn), que simulam soluções sintéticas de efluentes industriais que contêm estes metais, eram adicionados os reagentes nas concentrações adequadas às condições de cada ensaio. Esta solução era mantida em agitação

constante por 15 minutos e então era bombeada para o interior do equipamento. O início dos ensaios se dava quando os ajustes de pH e vazão volumétrica eram impostos ao sistema e ligavam-se as fontes de tensão. A partir desse instante disparava-se o cronômetro e faziam as coletas, ajustes e anotações pertinentes. Os reagentes utilizados foram: sulfatos de zinco, de cádmio e de sódio (para ajuste da força iônica), álcool etílico (0,1% - espumante), dodecil sulfato de sódio (SDS - coletor) e 3,5ml de ácido sulfúrico concentrado para ajustar o pH para a faixa desejada. O pH da solução foi ajustado na faixa entre 3,5 e 4,5 para garantir a presença dos metais na forma Zn^{2+} e Cd^{2+} (Scorzelli, 1999). As demais condições experimentais são mostradas na Tabela 01.

Tabela 01 – Condições experimentais dos ensaios

Condição	[Na ₂ SO ₄] (ppm)	Tempo (min)	pH	Condutividade (mS)	Tensão (V)	Corrente (A)
B	150	40	3,67	0,489	20	0,9
	150	80	3,95	0,422	20	0,9
	150	120	4,27	0,396	20	0,9
C	150	40	3,68	0,599	25	1,2
	150	80	3,68	0,601	25	1,2
	150	120	3,62	0,627	25	1,2
D	225	40	3,48	0,661	15	0,7
	225	80	3,51	0,636	15	0,7
	225	120	3,54	0,611	15	0,7
E	300	40	4,47	0,775	15	0,7
	300	80	4,38	0,783	15	0,7
	300	120	4,22	0,797	15	0,7
F	150	40	3,98	0,598	15	0,7
	150	80	3,82	0,614	15	0,7
	150	120	3,62	0,622	15	0,7
G	300	40	3,98	0,826	20	0,9
	300	80	3,82	0,830	20	0,9
	300	120	3,72	0,834	20	0,9

Os eletrodos de eletroflotação consistiam de malhas de fios de aço inox (0,5mm Ø) e de platina (0,25mm Ø) trançadas em molduras de acrílico de 5mm de espessura; a distância entre os eletrodos era fixa e igual a 1cm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios realizados visaram observar a influência da tensão aplicada e da força iônica aplicada ao sistema. Percebe-se pelos resultados de eficiência de remoção que o equipamento proposto apresentou resultados bastante satisfatórios e que não houve diferença considerável quando a eletroflotação era realizada com um ou dois metais (Zn e Cd). As Figuras 02 e 03 mostram os resultados obtidos nos ensaios de eletroflotação para a remoção de Cd – Figura 02.A e remoção de Zn – Figura 02.B.

Todos os resultados de eficiência de remoção encontram-se em uma estreita faixa numérica (entre 89 e 93%). Quando submetidos às mesmas condições experimentais, a remoção de zinco foi sempre superior à remoção de cádmio, fato que também foi observado quando os dois metais foram submetidos à remoção simultânea, como mostrado na Figura 03. as condições experimentais descritas na Tabela 01 estão representadas

nas faixas de diferentes cores das Figuras 02 e 03. Cada faixa de cada Figura mostra um ensaio em que foram coletadas amostras nos tempo de 40, 80 e 120 minutos. Em todos os casos foi observada a elevada eficiência de remoção logo no primeiro tempo de coleta (40 minutos), fato que está de acordo com diversos trabalhos da área (Hosny, 1996, Chen et al, 2000, Park et al, 2002, Srinivasan, 1989 e Scorzelli, 1999). A escala da Figura 03 foi modificada em relação às demais para realçar a proximidades dos valores de remoção obtidos (mínimo de 89,1% e máximo de 92,7%).

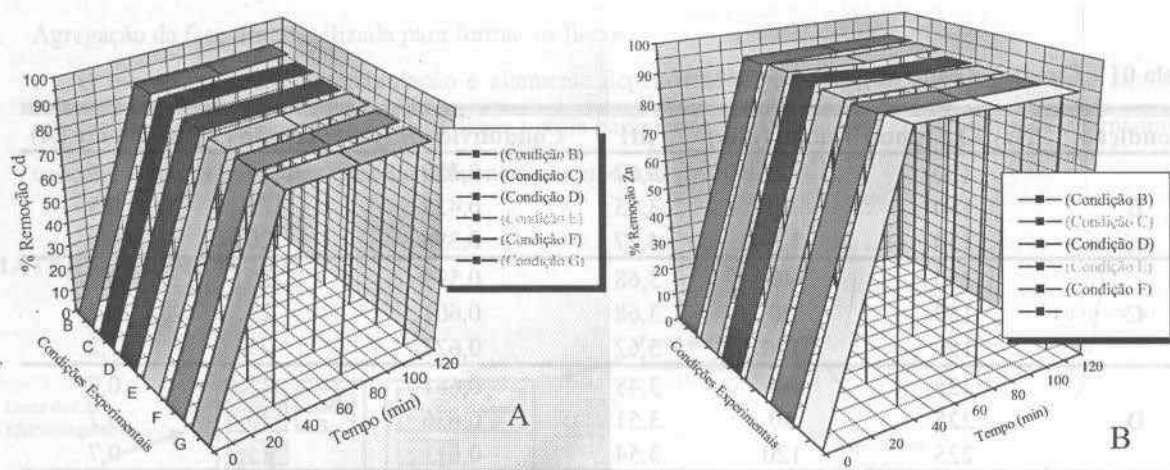


Figura 02- Remoção de Cd (A) e Zn (B) em solução aquosa em função do tempo de flotação para diferentes concentrações de Na_2SO_4 .

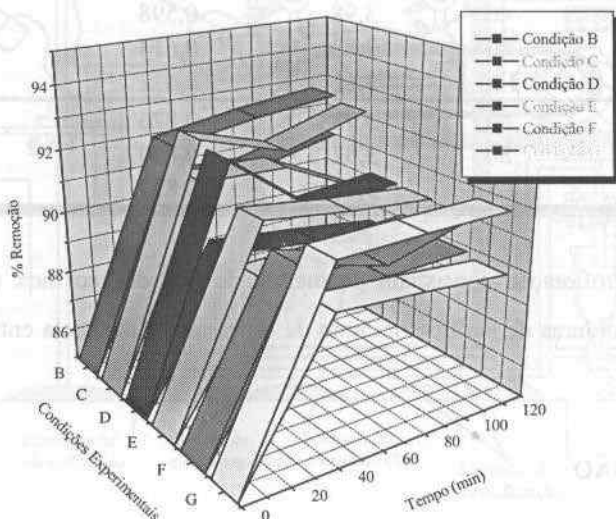


Figura 03- Remoção simultânea de Zn e Cd em solução aquosa em função do tempo de flotação para diferentes concentrações de Na_2SO_4 .

CONCLUSÕES

O uso da eletroflotação na remoção de metais pesados em solução aquosa presentes em diminutas concentrações apresenta-se como uma técnica de vanguarda e em seu estudo ainda há uma lacuna de conhecimentos que motiva diversos trabalhos. Este trabalho, que é parte preliminar de uma Tese de Doutorado, apresentou um equipamento singular que mostrou-se operacional na remoção de metais nas condições impostas, alcançando eficiências máximas de remoção de 91,35% para o cádmio e de 92,70% para o zinco, o equivalente à

concentrações finais desses metais iguais a 1,73 ppm ($1,54 \cdot 10^{-5}$ moles.dm⁻³) e 1,46 ppm ($2,24 \cdot 10^{-5}$ moles.dm⁻³), respectivamente.

AGARDECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro dado pelas instituições CAPES, FAPERJ e CNPq, que viabilizaram a pesquisa e o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- CASQUEIRA, R.G. e TOREM, M. L. – Flotação Aplicada à Remoção de metais pesados. **Série Tecnologia Ambiental**, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 78p., 2003.
- CHEN, G., CHEN, X. e YUE, P.L. – **Journal of Environmental Engineering**, p. 858-893, Setembro, 2000.
- FUKUI, Y. e YUU, S. – **Chemical Engineering Science**, v.35, p.1097-1102, 1993.
- HOSNY, A.Y. – **Separation Technology**, v. 6, p. 9-17, 1996.
- LIN, C-S AND SHANG-DA HANG – **Environment Science Technology**, v.28, p. 474-478, 1994.
- MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. – **Journal of Hazardous Materials**. v.84, n.1, p.29-41, junho 2001.
- PARK, J., JUNG, Y., HAN, M. e LEE, S. – **Water Science and Technology**, v. 46, n. 11-12, p. 225-230, 2002.
- SCORZELLI, I.B. – **Remoção de Cádmio e Zinco de Soluções Muito Diluídas por Flotação Iônica**, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, PUC-Rio, 169p. 1999.
- SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P. e CHEN, G. – **Chemical Engineering Science**, v.58, n.3-6, p.987-993, Fevereiro/Março 2003.
- SILVA, M.E.M.C. – **Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de Flotação de Precipitados**. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, UFMG, 302p., 1991.
- SRINIVASAN, V. e SUBBAIYAN, M. – **Separation Science and Technology**, v.24 (1&2), p.145-150, 1989.