



Comparação entre os processos de eletrocoagulação e cloração alcalina para o tratamento de efluente galvânico cianídrico

Taís Sabedot Pertile¹, Catiane Scariot², Eliena Jonko Birriel³

¹ Universidade de Caxias do Sul (tspertil@ucs.br)

² Universidade de Caxias do Sul (cscariot1@ucs.br)

³ Universidade de Caxias do Sul (ejbirrie@ucs.br)

Resumo

Existem vários métodos convencionais de tratamento de efluentes galvânicos cianídricos consolidados, como a cloração alcalina. A eletrocoagulação (EC) difere destes métodos convencionais, já que o agente coagulante é obtido através da oxidação de eletrodos metálicos sem a necessidade da adição de produtos químicos. Este trabalho tem por objetivo comparar a eficiência de remoção de contaminantes de um efluente galvânico cianídrico utilizando-se a EC e a cloração alcalina. Foram avaliadas as remoções de cianeto total, cobre total, níquel total e zinco total. Os parâmetros de turbidez e SST, bem como o tempo de eletrólise e densidade de corrente foram avaliados para os experimentos de EC. A eficiência da EC e da cloração alcalina foram semelhantes para a remoção de cianeto total e zinco total, obtendo-se remoções superiores para níquel total e cobre total através da cloração alcalina. Porém, o experimento ECO apresentou redução de 76,13% quanto à geração de lodo galvânico. Observou-se que a condição ótima de operação foi obtida com o maior tempo de eletrólise e com a maior densidade de corrente testada. Da mesma forma, os parâmetros de turbidez e SST apresentaram comportamentos semelhantes após os experimentos de EC, já que quanto maior o tempo de eletrólise e a densidade de corrente, maiores os valores obtidos destes dois parâmetros.

Palavras-chave: Eletrocoagulação. Efluente Galvânico Cianídrico. Eletrólise.

Área Temática: Tecnologias Limpas.

Comparison between the electrocoagulation process and alkaline chlorination for the treatment of cyanide electroplating effluent

Abstract

There are several conventional methods consolidated of treating cyanide electroplating effluent, such as alkaline chlorination. The electrocoagulation (EC) differs from these conventional methods, since the coagulant is obtained by oxidation of the metal electrodes without the need of adding chemicals. This study aims to compare the contaminant removal efficiency of a cyanide electroplating effluent using the EC and the alkaline chlorination. The removal of total cyanide, total copper, total nickel and total zinc were evaluated. For EC experiments, the parameters of turbidity and SST, and the electrolysis time and the current density were evaluated. The efficiency of EC and alkaline chlorination were similar for removal of total cyanide and total zinc, yielding removals higher for total nickel and total copper by alkaline chlorination. However, the experiment ECO reduced by 76.13% for the generation of galvanic sludge. It was observed that the optimum operation condition was obtained with the longer time of electrolysis and the greater current density tested. Similarly, the parameters of turbidity and SST presented similar behavior after EC experiments, since the higher electrolysis time and current density, greater the values of these two parameters.

Key words: Electrocoagulation. Galvanic cyanide effluent. Electrolysis.

Theme Area: Clean Technologies



1 Introdução

Apesar dos problemas ambientais e toxicidade, a utilização de banhos alcalinos cianídricos ainda é muito comum na indústria galvânica, a utilização é motivada principalmente pelo baixo custo operacional quando comparados aos processos isentos de cianetos. Adicionalmente, os processos cianídricos apresentam elevadas taxas de deposição metálica, pré-tratamento simples do metal base, facilidade de controle do processo, utilização de equipamentos pouco sofisticados, depósitos aderentes, uniformes e dúcteis. Os métodos convencionais para tratar efluentes cianídricos possuem como objetivo a sua degradação e/ou conversão para uma forma menos tóxica, geralmente cianato, sendo que estes tratamentos devem ser realizados junto com a precipitação química para a remoção metálica (KUYUCAK E AKCIL, 2013).

Neste contexto, o processo de eletrocoagulação (EC) apresenta-se como um método alternativo de tratamento de efluentes industriais, devido à versatilidade e à compatibilidade ambiental. A EC é baseada no método eletroquímico da eletrólise, onde a oxidação dos eletrodos metálicos, geralmente de alumínio ou ferro, é responsável pela formação do agente coagulante, sem a necessidade da adição de compostos químicos para promover a coagulação e a formação de poluentes secundários (GATSIOS, HAHLADAKIS AND GIDARAKOS, 2015).

No processo de EC a densidade de corrente, razão entre a corrente elétrica aplicada e a área do eletrodo, é o parâmetro de operação mais importante (MOUEDHEN et al., 2008). Ela é fortemente dependente da tensão aplicada, da condutividade do efluente, da distância entre eletrodos e do estado da superfície dos eletrodos. A geração de coagulante é uma função da densidade de corrente e do tempo, onde os gradientes de concentração do coagulante variam continuamente com a oxidação dos eletrodos metálicos. A densidade de corrente não só determina a dosagem de coagulante, mas também a taxa de produção de bolhas geradas no cátodo e, assim, determina-se o regime de mistura no interior do reator.

Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo relacionar a eficiência do processo de EC com os parâmetros tempo de eletrólise e densidade de corrente para o tratamento de um efluente galvânico cianídrico, bem como acompanhar os resultados de turbidez e sólidos suspensos totais (SST) dos experimentos realizados. Por fim, comparar os resultados de remoção do tratamento de EC em estudo com os resultados obtidos com o processo convencional da cloração alcalina.

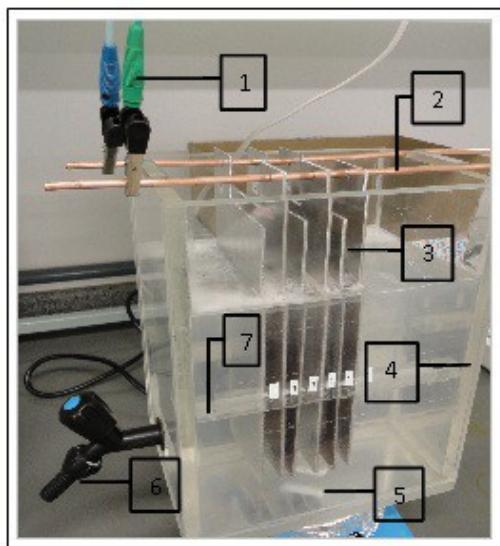
2 Metodologia

Para a execução dos experimentos de EC utilizou-se uma solução sintética simulando um efluente galvânico, baseada em uma amostra de água de lavagem de processo de revestimento de cobre alcalino, contendo cianeto, originária de uma indústria galvânica da região da Serra do Estado do Rio Grande do Sul.

O reator de eletrocoagulação foi construído em acrílico transparente com volume total de 7 litros e volume útil de 4 litros. Foi inserida uma abertura (torneira de passagem) em uma das superfícies laterais para que fosse possível a retirada do efluente tratado, com o qual foram realizados os ensaios de caracterização físico-químicos. A agitação de 200 rpm foi mantida constante. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente e utilizou-se o cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte do sistema. A Figura 1 apresenta o reator de eletrocoagulação confeccionado para a realização dos ensaios.



Figura 1 – Reator de Eletrocoagulação



1. Conexões com a fonte de corrente contínua
2. Barramentos de cobre
3. Eletrodos de alumínio
4. Reator de Eletrocoagulação
5. Agitador Magnético
6. Abertura lateral para retirada de amostras
7. Dispositivo para assegurar o espaçamento entre eletrodos

Os experimentos foram conduzidos em batelada e a configuração dos eletrodos de alumínio em modo monopolar e em paralelo com um inversor de pólos acoplado. Foram utilizadas como eletrodos chapas retangulares de 140x100 mm e 100x100 mm de alumínio comercial com 99% de pureza e 2 mm de espessura. Estes foram ligados a fontes de corrente contínua, marca Minipa, modelo MPL-3303 ou marca Tecnovolt, modelo RTMN 125082/5 que permitem o ajuste de tensão e corrente aplicadas ao sistema. Barramentos de cobre comercial de 4,75 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento foram utilizados para suportar os eletrodos e promover a passagem da tensão. O espaçamento entre os eletrodos foi obtido através do encaixe dos eletrodos de alumínio em um dispositivo de acrílico transparente que foi desenvolvido e acoplado no interior do reator, indicado pelo número 7 na Figura 1.

Inicialmente realizou-se uma pesquisa bibliográfica avaliando-se diversos estudos que aplicaram a eletrocoagulação, com o intuito de verificar quais as variáveis que mais influenciam o processo. Ao mesmo tempo, avaliou-se as variáveis apontadas como não significativas e as indicações de valores para algumas variáveis, de acordo com os resultados obtidos nestes estudos (DE MENESES et al., 2012). Desta forma, os experimentos de eletrocoagulação com a solução sintética que simula o efluente galvânico foram realizados segundo planejamento de experimentos. Avaliou-se a existência de 5 variáveis de entrada, optando-se por realizar um Fatorial 2^k, sendo K = 5, resultando em 32 experimentos. A Tabela 1 apresenta os níveis baixo e alto das 5 variáveis de entrada.

Tabela 1 – Variáveis de entrada e seus níveis de estudo

Variáveis de entrada	Nível Baixo (-1)	Nível Alto (+1)
Densidade de corrente	1,0 mA/cm ²	8,0 mA/cm ²
Quantidade de NaCl (eletrólito suporte)	0,1 g/L	5,0 g/L
Tempo de eletrólise	10,0 minutos	30,0 minutos
Distância entre os eletrodos	3,0 cm	1,0 cm
Área dos eletrodos	104,0 cm ² /L	217,2 cm ² /L

Os parâmetros físico-químicos avaliados no processo de eletrocoagulação estão apresentados no Quadro 1, tanto para os efluentes brutos quanto para os efluentes tratados, com as respectivas metodologias.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Quadro 1 – Parâmetros e metodologias para avaliação dos efluentes

Parâmetro (unidade)	Metodologia	Local/Equipamento e/ou Norma
Turbidez (NTU)	Método nefelométrico	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 2130 B
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	Método Gravimétrico	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 2540
Metais (mg/L)	Espectrometria de absorção atômica com chama ar acetileno	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Métodos 3030 E e 3111 B
Cianeto Total (mg/L)	Destilação prévia e colorimetria	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Métodos 4500 CN C e E

Legenda: LAPAM – Laboratório de Pesquisas e Análises Ambientais da Universidade de Caxias do Sul

Para avaliar a eficiência da eletrocoagulação aplicada à remoção de contaminantes em relação ao processo de cloração alcalina convencional, utilizou-se o método 4500 CN – G, que avalia a quantidade de cianetos passíveis de cloração (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012).

O método da cloração alcalina foi aplicado à solução sintética e comparado com os resultados obtidos no experimento sob as melhores condições de operação do processo de EC, denominado experimento ECO. Os resultados das porcentagens de remoção para ambos os métodos de tratamento foram comparados. O ensaio de Sólidos Totais (ST) foi realizado para quantificar o lodo gerado em ambos os processos de tratamento, conforme método 2540 D (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012).

3 Resultados

A composição da solução sintética utilizada para a realização dos experimentos, bem como os parâmetros de caracterização são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de caracterização da solução sintética

Parâmetro	Solução Sintética
Turbidez	0,30 (NTU)
Sólidos Suspensos Totais (SST)	<10,00 (mg/L)
Cianeto Total	66,18 (mg/L)
Níquel	1,71 (mg/L)
Cobre	45,62 (mg/L)
Zinco	8,11 (mg/L)

A Tabela 3 apresenta as condições experimentais das 32 experimentos, geradas no software *Statistica*. Nesta mesma tabela são apresentadas as concentrações finais dos quatro parâmetros avaliados neste trabalho.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Tabela 3 – Concentrações finais do cianeto total e dos íons metálicos cobre, zinco e níquel após a execução dos 32 experimentos de eletrocoagulação.

Número do Experimento	Tempo (minutos)	NaCl (g/L)	Distância entre eletrodos (cm)	Área dos eletrodos de corrente (cm ² /L)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Cianeto			
						Total (mg/L)	Cobre (mg/L)	Zinco (mg/L)	Níquel (mg/L)
1	10,0	0,1	3,0	104,0	1,0	37,77	37,72	3,06	1,74
2	30,0	0,1	3,0	104,0	1,0	54,33	34,35	0,52	1,72
3	10,0	5,0	3,0	104,0	1,0	32,05	42,75	3,12	1,59
4	30,0	5,0	3,0	104,0	1,0	3,76	36,30	0,61	1,60
5	10,0	0,1	1,0	104,0	1,0	51,73	42,20	3,49	1,71
6	30,0	0,1	1,0	104,0	1,0	21,59	35,80	0,74	1,56
7	10,0	5,0	1,0	104,0	1,0	34,06	41,02	2,35	1,63
8	30,0	5,0	1,0	104,0	1,0	39,05	34,65	0,66	1,63
9	10,0	0,1	3,0	217,2	1,0	26,68	36,50	1,07	1,60
10	30,0	0,1	3,0	217,2	1,0	58,16	30,52	0,97	1,58
11	10,0	5,0	3,0	217,2	1,0	7,59	44,78	1,73	1,61
12	30,0	5,0	3,0	217,2	1,0	5,66	33,04	0,81	1,55
13	10,0	0,1	1,0	217,2	1,0	46,43	36,82	1,45	1,60
14	30,0	0,1	1,0	217,2	1,0	49,84	31,50	2,32	1,55
15	10,0	5,0	1,0	217,2	1,0	47,89	39,10	1,15	1,67
16	30,0	5,0	1,0	217,2	1,0	27,06	29,50	0,54	1,67
17	10,0	0,1	3,0	104,0	8,0	30,11	38,72	1,13	1,62
18	30,0	0,1	3,0	104,0	8,0	40,78	17,53	0,25	1,56
19	10,0	5,0	3,0	104,0	8,0	63,97	42,52	0,24	1,45
20	30,0	5,0	3,0	104,0	8,0	1,52	29,42	0,13	1,60
21	10,0	0,1	1,0	104,0	8,0	61,27	35,26	1,50	1,62
22	30,0	0,1	1,0	104,0	8,0	23,99	14,70	0,42	1,56
23	10,0	5,0	1,0	104,0	8,0	47,33	45,15	0,51	1,51
24	30,0	5,0	1,0	104,0	8,0	0,30	21,60	0,01	1,33
25	10,0	0,1	3,0	217,2	8,0	56,51	25,62	0,48	1,70
26	30,0	0,1	3,0	217,2	8,0	6,77	11,26	0,52	1,55
27	10,0	5,0	3,0	217,2	8,0	42,60	32,42	0,08	1,64
28	30,0	5,0	3,0	217,2	8,0	28,99	37,07	1,90	1,47
29	10,0	0,1	1,0	217,2	8,0	27,72	19,95	0,21	1,59
30	30,0	0,1	1,0	217,2	8,0	20,76	5,01	0,23	1,34
31	10,0	5,0	1,0	217,2	8,0	6,58	34,05	0,13	1,55
32	30,0	5,0	1,0	217,2	8,0	28,62	20,14	0,26	1,17

Conforme resultados apresentados na Tabela 3, o experimento número 24 foi escolhido como a condição ótima de operação do processo de EC em estudo, sendo denominado experimento ECO.

Para o experimento ECO, tanto o tempo de eletrólise quanto a densidade de corrente aplicada ao processo de EC encontram-se no nível mais alto testado, conforme pode-se observar na Tabela 1 que trata dos níveis utilizados no planejamento de experimentos. Para Aoudj et al. (2010) e Drouiche et al. (2009), a densidade de corrente aplicada ao sistema e o tempo de eletrólise irão determinar a taxa de produção de agente coagulante, influenciando na eficiência deste tratamento. À medida que uma maior quantidade de cátions de alumínio (Al^{3+}) são gerados em solução, a taxa de formação do hidróxido de alumínio, $Al(OH)_{3(s)}$,

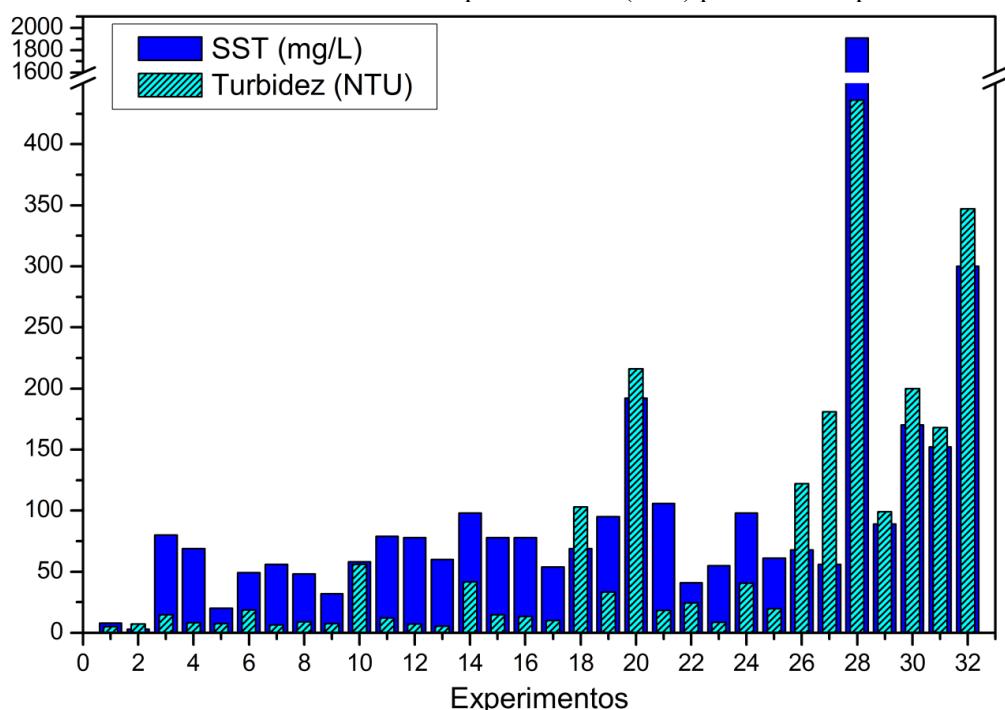


também irá aumentar. Além disso, o aumento do tempo é um dos parâmetros do processo de EC que proporciona mais oportunidade para que os íons em solução (contaminantes) sejam adsorvidos pelos hidróxidos formados (HASSANI, NASSERI E GHARIBI, 2011; MOUSSAVI, MAJIDI E FARZADKIA, 2011).

Outro ponto a considerar é que a maioria dos complexos cianídricos metálicos atinge o equilíbrio de dissociação de forma lenta (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012). Assim, um maior tempo de eletrólise pode aumentar a eficiência do processo de EC, favorecendo a dissociação dos complexos e permitindo que o cianeto livre em solução seja eliminado e/ou convertido, dependendo do mecanismo de remoção que esteja ocorrendo.

A Figura 2 apresenta os resultados dos sólidos suspensos totais (SST) e da turbidez dos 32 experimentos de eletrocoagulação. Verificou-se aumento dos valores de SST e turbidez para todos os experimentos em relação à solução sintética, em consequência da oxidação dos eletrodos de alumínio e da geração do agente coagulante em solução. Este comportamento também foi observado por Zodi et al. (2009) que aplicou a EC com eletrodos de alumínio e de ferro para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. Nesta Figura 2 também observa-se o comportamento semelhante desses dois parâmetros nos 32 experimentos realizados.

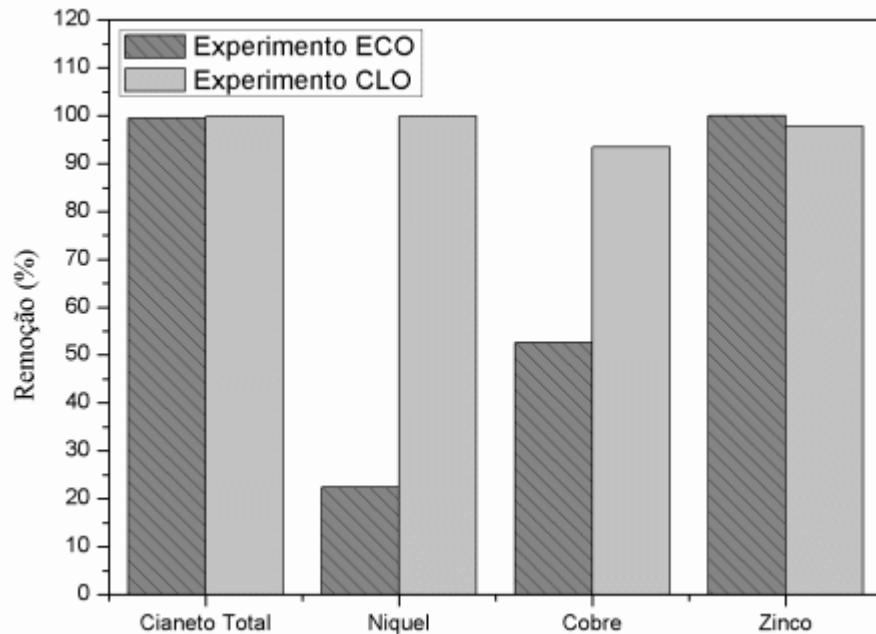
Figura 2 – Resultados de turbidez e sólidos suspensos totais (SST) para os 32 experimentos realizados



A Figura 3 apresenta os resultados de remoção para o experimento ECO e para o experimento realizado com o tratamento da cloração alcalina, abreviado para CLO. Observa-se que as porcentagens de remoção para o cianeto total e para os íons zinco foram praticamente iguais em ambos os tratamentos. Verifica-se maiores porcentagens de remoção para os íons níquel e cobre utilizando-se o método da cloração alcalina, em torno de 70% e 40%, respectivamente.

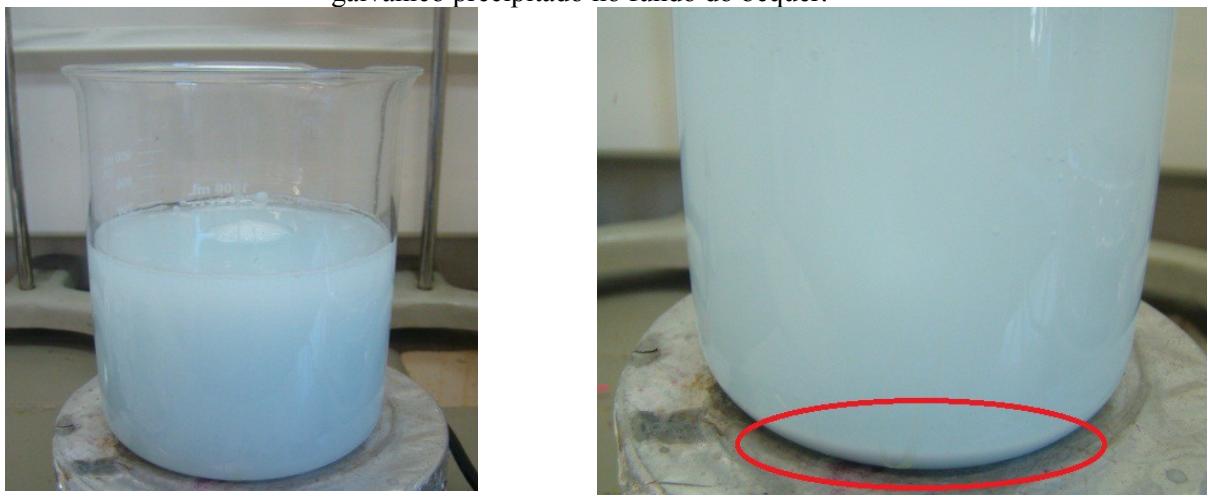


Figura 3 – Resultados de remoção para os experimentos ECO e CLO



Após a realização do tratamento através da cloração alcalina, o efluente tratado apresentou um aspecto leitoso, conforme Figura 4(a), com a presença de lodo depositado no fundo do béquer, conforme Figura 4(b).

Figura 4 – Aspecto da solução sintética (a) após tratamento de cloração alcalina e (b) detalhe do lodo galvânico precipitado no fundo do béquer.



(a)

(b)

Desta forma, para os experimentos ECO e CLO, procedeu-se repouso de 24 horas sob refrigeração e filtração. O efluente tratado através do experimento CLO apresentou 20.68 mg/L de ST, enquanto que o tratado através do experimento ECO apresentou apenas 4.73 mg/L de ST, equivalendo a uma redução de aproximadamente 77,12%. Quanto ao lodo galvânico gerado pelos dois tratamentos, o experimento CLO apresentou 44.14 mg/L de ST e o experimento ECO, 10.54 mg/L, representando uma redução de aproximadamente 76,13%.

Outro ponto a considerar é o tempo de tratamento. Enquanto que no experimento CLO foram necessárias 02 horas de tratamento, no experimento ECO, utilizando-se o processo de



EC, foram necessários apenas 30,0 minutos. Embora o experimento ECO não tenha apresentado a mesma eficiência de remoção obtida no experimento CLO, grande parte dos contaminantes também foram removidos no experimento ECO.

4 Conclusão

Com base no planejamento de experimentos, obteve-se os seguintes resultados de remoção utilizando-se o processo de EC: 99,55% de cianeto total, 22,49% de íons níquel, 52,66% de íons cobre e 100% de íons zinco. Estes resultados foram obtidos no experimento nº 24 com as seguintes condições experimentais: tempo de eletrólise de 30 minutos, quantidade de NaCl de 5,0 g/L, distância entre eletrodos de 1,0 cm, área dos eletrodos de 104,0 cm²/L e densidade de corrente aplicada de 8,0 mA/cm². Desta forma, observou-se que com o maior tempo de eletrólise e a maior densidade de corrente avaliados, obteve-se os melhores resultados de remoção de contaminantes. Quanto aos parâmetros de SST e turbidez, verificou-se comportamento semelhante destes dois parâmetros nos 32 experimentos executados.

As porcentagens de remoção dos parâmetros de cianeto total e íons zinco foram semelhantes no experimento ECO, utilizando-se o método da EC, e no experimento CLO, utilizando-se o método de cloração alcalina. Porém, o método de EC gerou aproximadamente 76,13% menos de lodo galvânico em relação ao processo de cloração alcalina.

Referências

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22.ed. Denver: A. D. Eaton, E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Clesceri, 2012.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUICHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCH, H. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. **Chemical Engineering and Processing**, n. 49, p. 1176-1182, 2010.

DE MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 235-240, 2012.

DROUICHE, N.; AUODJ, S.; HECINI, M.; GHAFFOUR, N.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products. **Journal of Hazardous Materials**, n. 169, p. 65-69, 2009.

GATSIOS, E., HAHLADAKIS, J. N. and GIDARAKOS, E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. **Journal of Environmental Management**, 154, p. 117-127, 2015.

HASSANI, G.; NASSERI, S.; GHARIBI, H. Removal of cyanide by electrocoagulation process. **Analytical & Bioanalytical Electrochemistry**, n. 6, p. 625-634, 2011.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; WERY, M. P.; AYEDI, H. F. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, n. 150, p. 124-135, 2008.

MOUSSAVI, G.; MAJIDI, F.; FARZADKIA, M. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. **Desalination**, n. 280, p. 127-133, 2011.