

TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CÁDMIO, CHUMBO E COBRE, A PARTIR DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO

Isaque Coutinho de Abreu Santos¹

Luciane Pimentel Costa Monteiro²

Fernando Benedicto Mainier³

RESUMO

No presente artigo foi aplicada a eletrodeposição para o tratamento de efluentes líquidos contendo íons de cádmio, chumbo e cobre. O cádmio, o chumbo e o cobre são metais amplamente utilizados pelo ser humano. Esses metais são classificados como metais pesados, sendo bioacumuláveis na natureza e podendo causar malefícios ao meio ambiente e à saúde humana. Nos ensaios de remoção, foi utilizada uma tela de aço carbono galvanizada como catodo e uma placa de platina como anodo. As eficiências de remoção foram obtidas pela análise das soluções antes e após o tratamento, utilizando-se um analisador voltamétrico. Os resultados obtidos demonstraram que a eletrodeposição é uma técnica eficiente para a remoção desses metais de efluentes aquosos.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes. Eletrodeposição. Cádmio. Chumbo. Cobre.

AQUEOUS WASTEWATER CONTAINING CADMIUM, LEAD AND COPPER TREATMENT, BY ELECTRODEPOSITION TECHNIQUE

ABSTRACT

In the present paper, the electrodeposition was applied for the treatment of wastewater containing cadmium, lead and copper ions. Cadmium, lead and copper are metals widely used by the human beings. These metals are classified as heavy metals. They are bioaccumulative in nature and cause damage to the environment and to the human health. In this work, it was used galvanized carbon steel screens as cathode and platinum plate as the anode. The removal efficiencies were obtained by analysis of solutions before and after treatment, using a voltammetric analyzer. The results showed that the electrodeposition is an efficient technique for the removal of these metals from aqueous wastewater.

Keywords: Wastewater treatment. Electrodeposition. Cadmium. Lead. Copper.

¹ Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói, RJ, Brasil
isaque.equff@gmail.com

² Pós-Doutora em Engenharia Civil pela Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói, RJ, Brasil
lucianemonteiro@predialnet.com.br

³ Pós-Doutor em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil
fmainier@uol.com.br

1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados foram descobertos há milhares de anos pelos seres humanos, sendo amplamente utilizados ao longo da história. Os metais pesados podem ser encontrados em todos os lugares e diferem das demais substâncias tóxicas por sua perenidade. Podem produzir efeitos na saúde em consequência de sua presença no ar, na água, no solo e nos alimentos (PASCALICCHIO, 2002).

O cádmio foi descoberto pelo químico Friedrich Strohmeyer em 1817, quando fazia uma experiência com carbonato de zinco ($ZnCO_3$), e percebendo que o aquecimento produzia uma coloração diferente da esperada para o composto. Depois de estudos mais detalhados, ele concluiu que o responsável pela mudança de cor fora a presença de um óxido de outro elemento, ainda desconhecido naquela época, o cádmio (OLIVEIRA, 2011). O nome cádmio vem do grego Kadmeia, nome da calamina (carbonato de zinco), de onde o cádmio foi descoberto. Kadmeia era o nome de uma fortaleza grega, assim chamada em honra de Cadmo, filho de Agenor (COBB, 2012), um rei da mitologia Fenícia e Grega.

O elemento cádmio é um metal de transição do grupo IIB da tabela periódica, possuindo peso atômico igual a 102,41 u e número atômico igual a 48. O cádmio metálico é macio e possui coloração prata-esbranquiçada. É um elemento raro, sendo sua concentração na crosta terrestre da ordem de 0,1-0,5 ppm. Raramente é encontrado na forma pura na natureza, sendo encontrado normalmente associado em minérios de zinco, chumbo e cobre (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2012).

A produção de cádmio refinado em 2014 foi igual a 22.200t. A produção de baterias Ni-Cd representou mais de 80% do consumo global de cádmio em 2014, e o restante foi usado, em ordem decrescente de consumo, em pigmentos, revestimentos e galvanização, estabilizadores de plásticos, ligas de metais não ferrosos e outros usos especializados (incluindo dispositivos fotovoltaicos) (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2015).

Ao longo prazo, a exposição ocupacional ao cádmio causa efeitos crônicos graves, principalmente nos pulmões e nos rins. Efeitos renais crônicos também foram observados entre a população em geral. Após alta exposição ocupacional, alterações pulmonares são caracterizadas principalmente por doença pulmonar obstrutiva crônica (INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, 1992).

A mineração de chumbo provavelmente antecedeu a Idade de Bronze ou de Ferro, sendo a mina mais antiga registrada localizada na Turquia, em aproximadamente 6500 a.C. O artefato de chumbo mais antigo é um colar encontrado na cidade turca de Anatólia, cuja idade estimada é de 6000-8000 anos. Os egípcios e os hebreus usavam o chumbo e os fenícios extraíam minério de chumbo na Espanha por volta do ano 2.000 a.C. (HERNBERG, 2000; NEEDLEMAN, 1999). Na Roma antiga, o envenenamento por chumbo era uma doença dos ricos que usavam extensivamente o metal nos utensílios de cozinha e em panelas, urnas de vinho, encanamento, entre outros usos. O termo Plumbing (encanamento) é derivado de plumbum, que é o nome do chumbo em Latim (NEEDLEMAN, 1999).

O elemento chumbo é um metal do grupo IVB da tabela periódica, possuindo peso atômico igual a 207,2 u e número atômico 82. O chumbo é um metal macio e de cor cinza claro (LIDE, 2005). Raramente é encontrado na natureza em seu estado elementar, estando,

em geral, associado a outros elementos. A concentração de chumbo na crosta terrestre é de aproximadamente 15-20mg/kg (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2007).

O chumbo é largamente utilizado na fabricação de acumuladores/baterias de chumbo e também é usado para revestimento de cabo, de tubulação e de munição. O metal é muito eficaz como um absorvedor de som, é usado para blindagem de radiação em equipamento de raios-X e reatores nucleares, e é utilizado para absorver vibração (LIDE, 2005). Em 2014, a produção global de minério de chumbo foi de 5,46 Mt (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2015).

A exposição ao chumbo pode causar efeitos adversos sobre várias partes do corpo. As partes mais afetadas são o cérebro e todo o sistema nervoso, rins, sangue e o sistema reprodutor de ambos os sexos. Níveis de chumbos relativamente baixos podem afetar o desenvolvimento do feto e de crianças jovens, prejudicando o seu desenvolvimento mental e causando uma diminuição pequena, mas mensurável, no QI (THORNTON; RAUTIU; BRUSH, 2001).

O elemento químico cobre é um metal de transição do grupo IIB, possuindo peso atômico 63,54u e número atômico 29. O cobre é de cor avermelhada, dúctil e maleável (RIBEIRO, 2001). O cobre é encontrado naturalmente em rochas, no solo, na água, em sedimentos e, em níveis mais baixos, no ar. Sua concentração média na crosta da Terra é de cerca de 50 partes por milhão (ppm) (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2004).

O cobre é utilizado como condutores para circuitos elétricos e eletrônicos, em bobinas e comutadores de motores elétricos, em interruptores elétricos, tubulações, aquecedores, na construção civil, plantas de processamento químico e farmacêutico, em catalisadores, trocadores de calor industriais e automotivos e produtos domésticos, incluindo utensílios de cozinha. (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 1995). Em 2014, a produção mundial de minério de cobre foi de 18,7 milhões de toneladas (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2015).

A ingestão de cobre pode causar dor de cabeça, náuseas, tonturas, vômitos e diarreia, taquicardia, dificuldade respiratória, anemia hemolítica, hematúria, hemorragia aguda digestiva, insuficiência hepática e renal, e morte. A exposição cutânea pode induzir respostas alérgicas em pessoas sensíveis (INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, 1998).

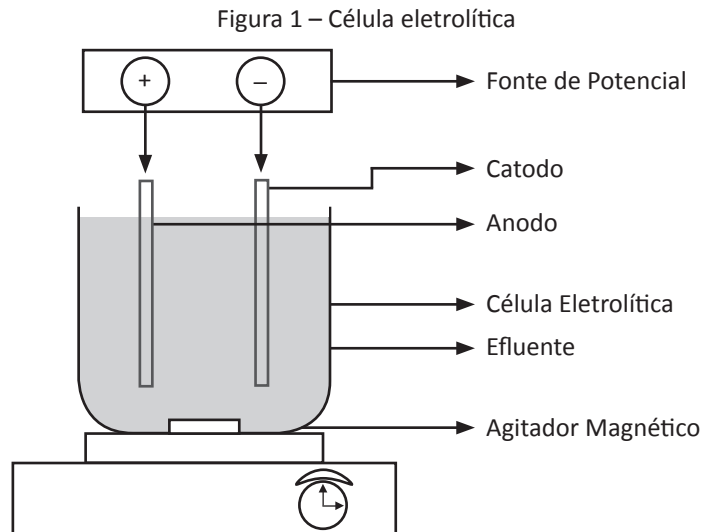
Apesar das emissões naturais, as emissões oriundas das atividades humanas são as principais fontes de contaminação por metais pesados. Em diversos processos produtivos são gerados efluentes líquidos contendo metais pesados. A eletrodeposição tem se mostrado um processo eficaz, tendo como atrativo a possibilidade de recuperação dos metais em uma única etapa (SCOTT; PATON, 1993). Este processo se mostra uma alternativa por não envolver o uso de reagentes químicos e a geração de grandes quantidades de resíduos sólidos contendo substâncias tóxicas (LEMONS, 2008).

O objetivo deste trabalho foi estudar a utilização da eletrodeposição para tratamento de efluente líquido contendo íons de cádmio, chumbo e cobre, utilizando-se telas de aço-carbono galvanizado. Foram realizados ensaios de remoção em solução contendo 50ppm e 150ppm de cada metal.

2 A ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição ocorre com a passagem de corrente elétrica numa célula eletroquímica. Uma célula eletrolítica simples consiste num dispositivo composto por dois eletrodos condutores

ou semicondutores imersos num eletrólito. O eletrodo onde ocorre a deposição é chamado de catodo e o eletrodo que completa o circuito elétrico é chamado de anodo. Os eletrólitos utilizados são geralmente soluções aquosas contendo íons positivos e negativos, preparados por dissolução de sais de metais. Devido à corrente elétrica, ocorrem reações de oxirredução na superfície dos eletrodos (PASA, 2006). A figura 1 representa uma célula eletrolítica simples.



Fonte: (SANTOS, 2015).

Na eletrodeposição, o metal a ser removido do efluente é depositado no catodo, após redução dos seus íons antes presentes na solução. As reações esperadas na célula eletrolítica são descritas nas equações (1) e (2) a seguir:

a) Anodo:



b) Catodo:



Onde M é o metal presente no meio reacional a ser removido.

Outras reações secundárias podem ocorrer tanto na superfície do catodo quanto na superfície do anodo, seja pela eletrólise da água, seja pela existência de outros compostos no meio reacional. O cloro normalmente está presente em efluentes industriais, sendo bem comum a ocorrência da reação de oxidação dos cloretos, resultando na formação de gás cloro. As equações (3) e (4) descrevem algumas reações secundárias:

a) Anodo:

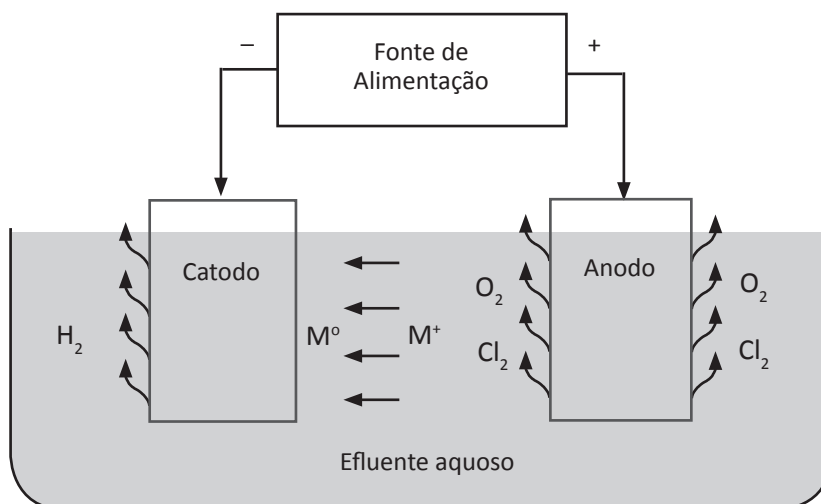


b) Catodo:



Os sistemas de bateladas são os mais simples e mais aplicados para o processo de eletrodeposição (SANTOS, 2015). A figura 2 apresenta um arranjo da eletrodeposição em batelada.

Figura 2 – Arranjo da eletrodeposição em bateladas



Fonte: (SANTOS, 2015).

A eletrodeposição está fundamentada nas Leis de Faraday. A quantidade de substância depositada é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passou através da solução. As quantidades das diferentes substâncias que se depositam são proporcionais aos seus equivalentes eletroquímicos (FERNANDES; MAINIER; MONTEIRO, 2012). A massa depositada no catodo é descrita pela equação (5):

$$m_d = \frac{(E.i.t)}{F} \quad (5)$$

Onde:

- a) m_d = Massa depositada no catodo (g);
- b) i = Corrente aplicada na eletrólise (A);
- c) t = Tempo de aplicação da corrente (s);
- d) E = Equivalente eletroquímico (massa atômica/carga); e
- e) F = Constante de Faraday (96.485 C.mol⁻¹).

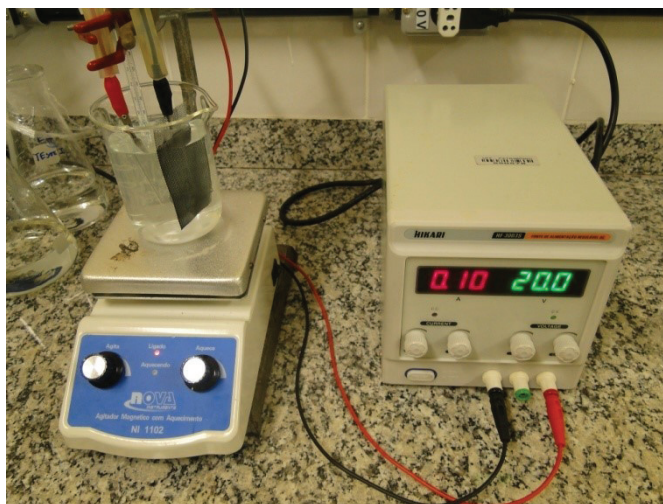
3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo de remoção de íons de cádmio, chumbo e cobre iniciou-se com o preparo das soluções simulando os efluentes, sendo utilizado o acetato de cádmio dihidratado

($\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), acetato de chumbo trihidratado ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de cobre anidro (CuSO_4), respectivamente. Foram preparadas soluções contendo 50 ppm e 150 ppm de cada metal. No preparo das soluções, foi utilizada água deionizada.

A célula eletrolítica foi montada utilizando-se um béquer de vidro de 0,250L, sendo o volume reacional igual a 0,250L. Para a aplicação da tensão nas células, foi utilizada uma fonte de alimentação regulável de corrente contínua, da marca HIKARI, modelo HF3003S. A incerteza básica do display é de $\pm 1\%$ do valor da leitura, conforme dados do fabricante. Para a agitação, foi utilizada uma placa de agitação magnética, da marca Nova Instruments, modelo NI1102. Para marcação do tempo foi utilizado um cronômetro, da marca Cronobio, modelo SW-2018, que apresenta incerteza de 1/100s. Foi utilizado um suporte para prender os fios, o termômetro e para dar a sustentação necessária aos eletrodos. A figura 3 mostra o arranjo utilizado para o ensaio de eletrodeposição.

Figura 3 – Arranjo utilizado para o ensaio de eletrodeposição



Fonte: Os autores.

O catodo foi elaborado utilizando-se tela de aço-carbono galvanizado (malha 30, diâmetro do arame de 0,00030m, abertura da malha de 0,00055m) com medida de 0,08mx 0,04 m, ficando imersos na solução 0,065mx0,04 m. Para o anodo, foi utilizada uma placa fina de platina com área de 0,00042m². Os eletrodos eram previamente limpos antes de cada experimento. A limpeza foi feita por imersão, primeiramente, em uma solução de NaOH e, posteriormente, em uma solução de HCl. No final de cada imersão os eletrodos eram lavados com água deionizada.

As análises das concentrações dos metais presentes nos efluentes brutos e tratados foram feitas em analisador voltamétrico, da marca Metrohm, modelo 797 VA Computrace. A técnica voltamétrica utilizada foi a de redissolução anódica. O eletrodo de trabalho selecionado no software foi o de gota pendente (HMDE). O software do analisador voltamétrico calcula os valores de concentração considerando os valores de corrente obtidos, sendo a incerteza na medição de $\pm 0,2\%$, conforme manual do fabricante. Em relação ao padrão utilizado nas análises, foi aceito um desvio de até $\pm 10\%$ do valor esperado, conforme recomendação do fabricante. As soluções padrões utilizadas nas análises foram as fornecidas pelo fabricante do equipamento.

Para as diluições, foram utilizadas somente água ultrapura. Para a purga realizada no analito dentro da célula eletrolítica, o gás inerte utilizado foi o nitrogênio (N₂).

Todos os ensaios foram realizados em triplicatas, sendo os resultados expostos neste trabalho médias aritméticas desses ensaios. As eficiências de remoção foram calculadas por meio do parâmetro Er, conforme equação (6):

$$E_r = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde:

- a) Er = Eficiência de remoção do contaminante (%);
- b) Ci = Concentração inicial do contaminante (ppm); e
- c) Cf = Concentração final do contaminante (ppm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios foram realizados utilizando efluentes mixes de Cd, Pb e Cu, sendo um contendo 50ppm e outro contendo 150ppm de cada metal. Estes ensaios foram realizados em uma tensão de operação igual a 20V. O tempo reacional utilizado foi igual à soma do tempo teórico para remoção de cada metal em suas respectivas concentrações.

Os resultados obtidos constam na tabela 1:

Tabela 1 – Dados dos ensaios com efluente mix de Cd, Pb e Cu à 50ppm e à 150ppm, 20 V e no tempo teórico

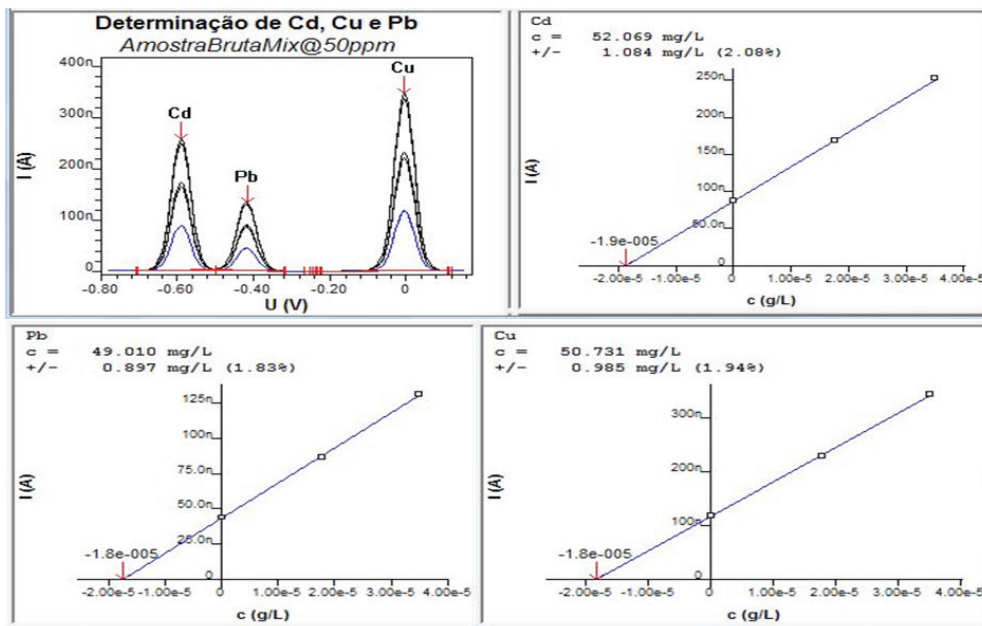
Ensaio	Tempo (s)	i(A)	Metal	Concentração Inicial (ppm)	Concentração Final (ppm)	Er (%)
50ppm	2369	0,03	Cd	52,069	1,023	98,04
			Pb	50,731	1,302	97,43
			Cu	49,010	0,800	98,37
150ppm	2132	0,10	Cd	160,140	2,652	98,34
			Pb	133,821	2,866	97,86
			Cu	145,709	1,030	99,29

Fonte: Os autores.

Foi verificado que com o aumento da concentração, houve aumento das eficiências de remoção para todos os metais. Algumas reações paralelas podem ter ocorridos, tais como a formação de sulfato de chumbo, que é pouco solúvel em água. Para minimizar o efeito destas reações, foram utilizados, para o cálculo das eficiências, os dados das concentrações iniciais obtidas nas análises dos efluentes brutos.

Os resultados analíticos obtidos, no eletroanalizador, na análise do efluente mix a 50 ppm bruto, são demonstrados na figura 4:

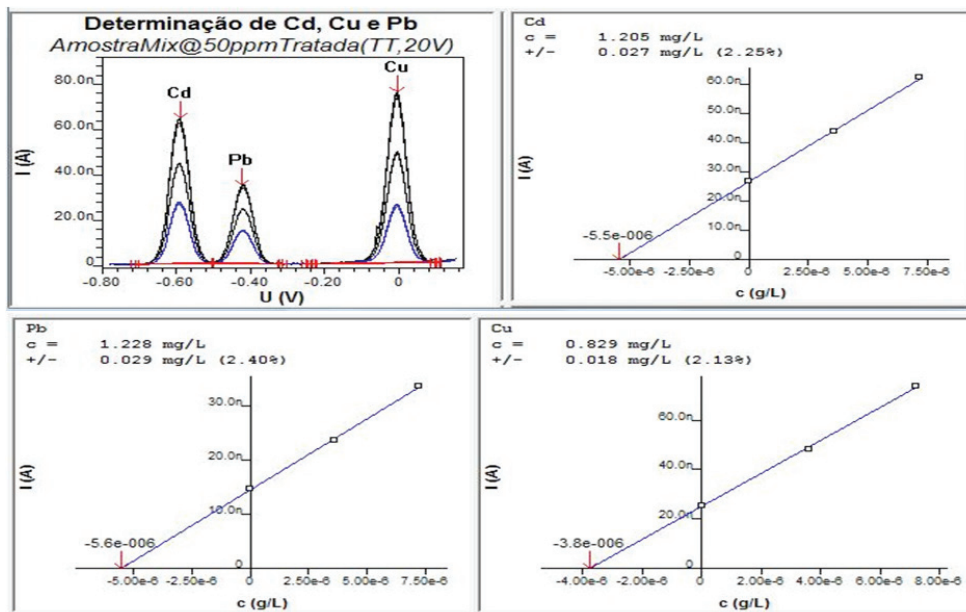
Figura 4 – Resultados analíticos do efluente mix a 50ppm bruto



Fonte: Os autores.

Os resultados analíticos, obtidos no eletroanalizador, em um dos ensaios do efluente mix a 50 ppm tratado, são demonstrados na figura 5:

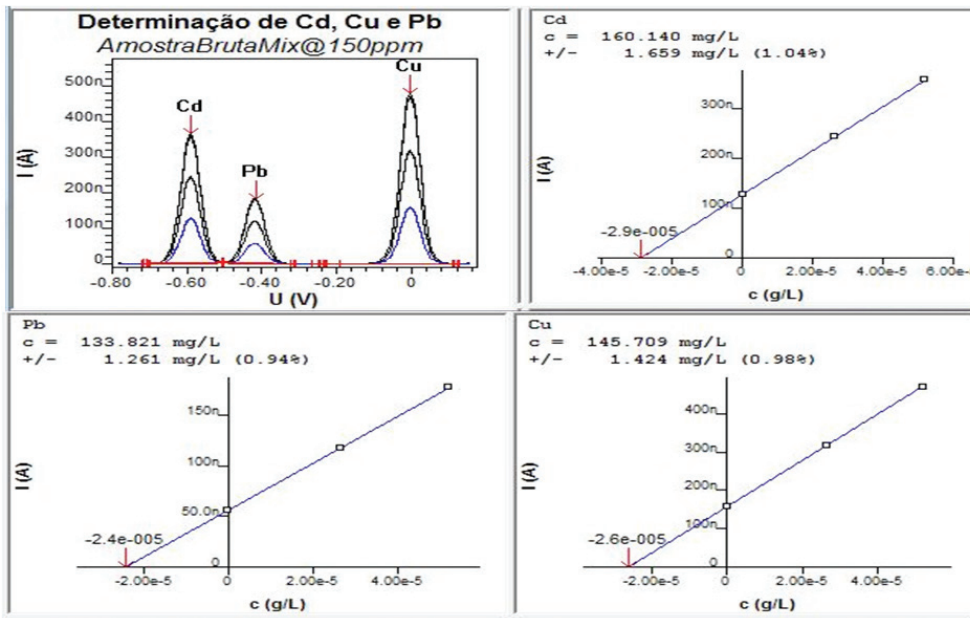
Figura 5 – Resultados analíticos do efluente mix a 50ppm tratado



Fonte: Os autores.

Os resultados analíticos obtidos, no eletroanalizador, para o efluente mix a 150 ppm bruto, são demonstrados na figura 6:

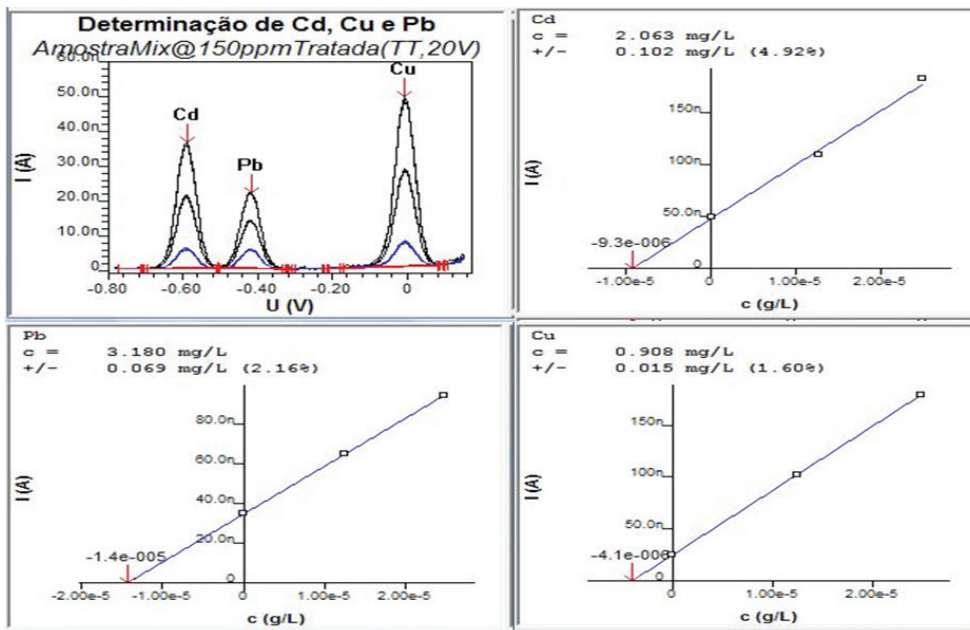
Figura 6 – Resultados analíticos do efluente mix a 150ppm bruto



Fonte: Os autores.

Os resultados analíticos, obtidos no eletroanalizador, em um dos ensaios do efluente mix a 150 ppm tratado, são demonstrados na figura 7:

Figura 7 – Resultados analíticos do efluente mix a 150ppm tratado



Fonte: Os autores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos demonstram que a eletrodeposição é uma técnica muito promissora para o tratamento de efluentes com diversos contaminantes. Esta técnica tem como principais vantagens, em relação aos processos convencionais, a não necessidade de insumos químicos e a baixa geração de lodos.

Nos ensaios com o efluente contendo 50 ppm de cada metal, foram obtidas eficiências de remoção de 98,04% para o cádmio, 97,43% para o chumbo e 98,37% para o cobre. Nos ensaios com o efluente contendo 150 ppm de cada metal, houve aumento das eficiências de remoção, sendo observadas eficiências de 98,34% para o cádmio, 97,86% para o chumbo e 99,29% para o cobre.

As eficiências de remoção obtidas não foram de 100% para o tempo teórico, mostrando que não foi possível utilizar toda corrente elétrica aplicada na deposição dos metais, existindo a sua utilização para outros fins.

Para trabalhos futuros, são feitas as seguintes sugestões:

- a) testar diferentes arranjos e condições de operação;
- b) estudar a aplicabilidade da eletrodeposição para a remoção de outros metais pesados;
- c) realizar estudos com efluentes reais; e
- d) estudar a eletrodeposição seletiva, pois é uma técnica inovadora que permite a recuperação dos metais com maiores purezas.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (United States). **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: Department of Health and Human Services, 2012.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (United States). **Toxicological profile for copper**. Atlanta: Department of Health and Human Services, 2004.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (United States). **Toxicological profile for lead**. Atlanta: Department of Health and Human Services, 2007.

COBB, H. M. **Dictionary of metals**. Ohio: ASM International, 2012.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B.; MONTEIRO, L. P. C. Remoção de íons cádmio de efluentes líquidos através de técnicas eletroquímicas utilizando telas de aço-carbono como catodo. **Engevista**, Niterói, v. 14, n. 1, 2012.

HERNBERG, S. Lead poisoning in a historical perspective. **American Journal of Industrial Medicine**, London, v. 38, n. 3, p. 244-254, 2000.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental health criteria 134:** cadmium. Geneva: World Health Organization, 1992.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental health criteria 135:** cádmium: environmental aspects. Geneva: World Health Organization, 1992.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental health criteria 200:** copper. Geneva: World Health Organization, 1998.

LEMOS, F. A. **Recuperação eletrolítica de cobre, ouro e prata de efluentes de mineração de ouro.** Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_d/FlavioDeAlmeidaLemos.pdf>. Acesso em: 16 dez. 2015.

LIDE, D. R. (Ed.). CRC handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2005. Disponível em: <<http://www.hbcnpnetbase.com>>. Acesso em: 16 jul. 2015.

NEEDLEMAN, H. L. **History of lead poisoning in the world.** Bangalore: International Conference on lead Poisoning Prevention and Treatment, 1999.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. Recycling of copper, lead and zinc bearing wastes. **Environment Monograph**, Paris, n. 109, 1995.

OLIVEIRA, M. A. M. de; MAINIER, F. B.; FERNANDES, L. H. A volatilidade dos revestimentos de cádmio com detecção através da técnica de voltametria por pulso diferencial. In: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 8., 2011, Resende. **Anais...** Resende: [s.n.], 2011. p. 1-11.

PASA, A. A.; MUNFORD, M. L. Electrodeposition. In: LEE, S. (Ed.). **Encyclopedia of chemical processing.** [S.l.: s.n.], 2006. p. 821-832.

PASCALICCHIO, Á. A. E. **Contaminação por metais pesados:** saúde pública e medicina ortomolecular. São Paulo: Annablume, 2002.

RIBEIRO, J. A. S. **"Cobre" em Balanço Mineral Brasileiro 2001.** Brasília, DF: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001>>. Acesso em: 16 jul. 2015.

SANTOS, I. C. A. **Estudo da Remoção de íons de cádmio, chumbo e cobre por eletrodeposição.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CÁDMIO, CHUMBO E COBRE,
A PARTIR DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO

SCOTT, K.; PATON, E. M. An analysis of metal recovery by electrodeposition from mixed metal ion solutions: part I: theoretical behaviour of batch recycle operation. **Electrochimica Acta**, New York, v. 38, n. 15, p. 2181-2189, 1993.

THORNTON, I.; RAUTIU, R.; BRUSH, S. **Lead: the facts**. London: IC Consultants, 2001.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summary: cadmium**. Reston: [s.n.], 2015.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summary: copper**. Reston: [s.n.], 2015.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summary: lead**. Reston: [s.n.], 2015.

Recebido em: 1 dez. 2015.

Aprovado em: 13 dez. 2015.