

## **“REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS”**

A utilização de cianetos inorgânicos em processos industriais remonta aos primórdios do desenvolvimento da galvanoplastia. Entre 1830 e 1840, surgiram as primeiras patentes de processos de eletrodeposição de ouro a partir de banhos cianídricos destinados à produção de peças decorativas (BRENNER, 1963). Um dos principais motivos para esse impacto tecnológico é o fato de que o cianeto é um entre poucos radicais capazes de dissolver o ouro em solução aquosa, tornando-se um excelente processo de produção deste metal precioso. As qualidades apresentadas pelos processos galvânicos contendo excesso de cianetos livres e íons hidroxila foram logo extendidas aos processos para a produção de revestimentos de prata e cobre. A partir de 1850 os revestimentos de zinco e cádmio também passaram a ser produzidos a partir de banhos cianídricos. A indústria de extração mineral utiliza o cianeto na extração de ouro e prata de seus minérios (GABE, 1997), e a indústria de fertilizantes utiliza os cianetos como precursores de fertilizantes a base de nitrogênio. Outras atividades industriais que utilizam cianetos em processos produtivos são indústrias metal-mecânicas e de jóias e semijóias.

Esta atratividade tecnológica é caracterizada pela capacidade deste versátil radical ácido inorgânico de solubilizar metais através da complexação, tornando o cianeto um composto inorgânico largamente utilizado. No entanto, o uso industrial intensivo deste composto, gera grandes quantidades de efluentes e resíduos contendo altos teores de cianeto, tornando-se um risco ecológico devido à sua alta toxicidade para a maioria das formas de vida. Este fato torna indispensável o tratamento adequado destes efluentes e resíduos antes do descarte final (GERHARTZ, 1987; LOWENHEIN, 1978).

O tratamento mais comum para efluentes contendo cianetos é a cloração alcalina. Neste processo de tratamento o  $CN^-$  é oxidado a  $CNO^-$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  e  $NH_4^+$ , conseguindo reduzir os teores de cianetos do efluente a valores abaixo dos exigidos pela legislação. No entanto, este tipo de tratamento apresenta algumas desvantagens, entre elas o alto custo do tratamento de soluções concentradas, o manuseio de produtos químicos de alta periculosidade e a formação de um lodo cianídrico contendo metais pesados. Outra desvantagem é a presença de alguns complexos cianídricos de metais pesados, como o cobre, denominados de

complexos refratários, que podem não sofrer ataque químico oxidativo, tornando o tratamento inócuo (GERHARTZ, 1987; LOWENHEIN, 1978).

Como alternativa, o tratamento eletroquímico e/ou eletrolítico promove a destruição anódica do cianeto e, simultaneamente, a remoção catódica de metais pesados presentes, sem a geração do lodo cianídrico. Além disso, a presença de complexos cianídricos de metais pesados não afeta o processo de tratamento e altas eficiências de corrente anódica podem ser obtidas no tratamento de soluções alcalinas concentradas (acima de 0,2 M de CN<sup>-</sup>), o que é um fator limitante para o tratamento químico (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Dentro deste escopo, os processos eletroquímicos e/ou eletrolíticos podem ser utilizados como alternativa ao tratamento químico convencional, pois proporcionam a oxidação anódica dos íons cianeto, livres e/ou complexados, e a redução catódica dos íons de metais pesados presentes. Além disso, esses processos eletroquímicos de tratamento permitem a adição de eletrólitos suporte visando a produção *in situ* de substâncias químicas oxidantes que podem aumentar a eficiência do tratamento.

Características e aspectos ambientais da utilização de reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos no tratamento de efluentes:

Os reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos caracterizam-se por operar a partir da imposição de uma diferença de potencial e/ou de uma corrente elétrica a um sistema composto de catodo, anodo e eletrólito, promovendo reações redox nas superfícies dos eletrodos.

Na Figura 1 é apresentada esquematicamente uma célula eletroquímica e/ou eletrolítica, alimentada por uma fonte externa de corrente/tensão elétrica, com um anodo (A) disposto paralelamente a um catodo tridimensional (C), sendo que o espaço entre os dois eletrodos (1) permanece preenchido pelo efluente a ser tratado (eletrólito).

A eletro-oxidação de compostos poluentes pode ocorrer diretamente na superfície do anodo ou indiretamente por meio da geração de espécies oxidantes *in situ*, enquanto que na eletro-redução as reações eletroquímicas acontecem na superfície do catodo, ou através da formação de espécies redutoras *in situ*. Em ambos os casos, as reações são decorrentes da troca de elétrons que ocorre entre as superfícies dos eletrodos, o eletrólito suporte e as substâncias poluentes a serem destruídas.

Em alguns casos as reações redox apresentam como etapa intermediária a formação de espécies radicais que mantêm-se adsorvidas nas superfícies dos eletrodos, como a formação de radicais hidroxila a partir da descarga da água. De maneira geral, o tratamento eletroquímico e/ou eletrolítico caracteriza-se pelos processos catódicos e anódicos ocorrendo simultaneamente, sendo que as espécies inorgânicas com carga positiva, como os íons de metais pesados, são reduzidas catodicamente, enquanto que as espécies inorgânicas com carga negativa, como os íons cianeto e os complexos cianídricos de metais pesados, são oxidadas anodicamente.

Em termos mais gerais, pode-se afirmar que esses reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos de tratamento de efluentes utilizam a energia elétrica como principal reagente, adicionando elétrons, evitando assim, a adição de substâncias altamente redutoras ou oxidantes durante o processo de tratamento, e a geração de resíduos sólidos (lodo) provenientes do tratamento químico convencional. Essas características tornam o uso deste equipamento tão atrativo tecnológica e comercialmente.

#### Aplicabilidade dos reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos:

Os reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos para o tratamento de efluentes cianídricos, com ou sem metais pesados, oferecem uma opção aos tratamentos convencionais quanto à remediação e/ou minimização de problemas de impacto ambientais. Esses reatores são caracterizados pela utilização de uma ou mais células eletrolíticas, com um compartimento, em série. Essas células eletrolíticas utilizam como anodos, eletrodos do tipo dimensionalmente estáveis (DSA®) (titânio revestido com misturas variadas de óxidos de titânio, rutênio, irídio, tântalo, estanho, chumbo e antimônio) e catodos tridimensionais, como o carbono vítreo reticulado. As distâncias internas anodo/catodo, as densidades de corrente e/ou diferença de potencial aplicadas, as velocidades de fluxo do efluente no interior dos reatores eletroquímicos, a composição dos anodos e dos catodos podem sofrer variação em cada célula ou sistema de células eletroquímicas e/ou eletrolíticas.

As principais características destes reatores são: (a) *versatilidade* – Utilizando-se os processos de oxidação e/ou de redução, diretos ou indiretos, pode-se tratar misturas de resíduos cianídricos contendo ou não diferentes íons de metais pesados complexados, sendo aplicável a soluções concentradas ou diluídas. Além disso, os eletrodos podem ser adaptados a diferentes projetos de

reatores eletroquímicos, visando a otimização do espaço físico disponível para as instalações de tratamento; (b) *eficiência energética* - O processo eletroquímico geralmente opera a baixas temperaturas, os materiais eletródicos podem ser otimizados para obter-se um aumento da eficiência das reações de interesse e os reatores eletroquímicos podem ser projetados para obter-se máxima eficiência interna na distribuição de corrente e nas condições hidrodinâmicas; (c) *custo/benefício* - Os equipamentos e/ou processos são de fácil operação, e este tipo de tratamento apresenta custos inexpressivos quando comparados aos custos do tratamento convencional. Além disso, evitam e/ou diminuem a formação de lodo rico em metais pesados, minimizando os custos de armazenagem e/ou disposição final destes resíduos sólidos.

A seguir são apresentados exemplos da aplicação do tratamento em um efluente cianídrico isento de metais pesados e em outro contendo metais pesados, utilizando um reator eletroquímico e/ou eletrolítico em escala de bancada, com as seguintes características:

O reator de bancada foi construído com placas de polipropileno acopladas na forma de um filtro-prensa, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2. Nesta figura o catodo de carbono vítreo reticulado (C), com dimensões de 14,0 cm de comprimento por 5,0 cm de largura e 1,2 cm de espessura, fica paralelamente com um anodo (A) do tipo DSA®. Neste reator o efluente entra em (E), preenche o compartimento entre o anodo e o catodo, e sai através de (S), retornando ao sistema de recirculação.

Na Figura 3 é mostrada esquematicamente a montagem do sistema hidráulico ao qual o reator eletroquímico de bancada (1) ficava acoplado. Este sistema era composto de reservatórios (2), bombas hidráulicas (3) e medidores de vazão (4).

O uso do reator de bancada no tratamento de um efluente cianídrico isento de metais pesados contendo em torno de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de cianetos livres produziu os seguintes resultados, apresentados na Figura 4, utilizando-se uma relação entre a área anódica ( $A_e$ ) e o volume de efluente ( $V_e$ ),  $A_e/V_e$ , de  $0,035 \text{ m}^{-1}$ : (a) com 20 minutos de tratamento obteve-se taxas de remoção de cianetos livres de cerca de 50% para densidades de corrente superiores  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; (b) com 40 minutos de ensaio, observou-se um decaimento nas concentrações de cianetos livres da ordem de 80% para densidades de corrente superiores  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Após 120

minutos de tratamento, obtiveram-se teores finais de cianetos livres, para correntes acima de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , em torno de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Em outro exemplo da utilização do reator eletroquímico e/ou eletrolítico no tratamento de um efluente cianídrico isento de metais pesados (Figura 5), com concentrações de cianetos livres variando entre  $50$  e  $700 \text{ mg.L}^{-1}$ , obtiveram-se taxas de remoção similares para os mesmos tempos de ensaios do exemplo anterior. Ainda neste exemplo, após 120 minutos de tratamento, obtiveram-se teores finais de cianetos livres em torno de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ , independente da concentração inicial da espécie poluente.

Em outro exemplo da aplicação do reator de bancada no tratamento de efluente cianídrico, com metais pesados complexados, contendo em torno de  $650 \text{ mg.L}^{-1}$  de cianetos totais,  $410 \text{ mg.L}^{-1}$  de cianetos livres e  $140 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons cobre (I) produziu os seguintes resultados, apresentados na Figura 6, e utilizando-se uma relação entre a área anódica ( $A_e$ ) e o volume de efluente ( $V_e$ ),  $A_e/V_e$ , de  $0,035 \text{ m}^{-1}$ : (a) com 20 minutos de tratamento obteve-se taxas de remoção de cianetos livres e totais de 50% e 33%, respectivamente; (b) com 40 minutos de ensaio, observou-se um decaimento nas concentrações de cianetos livres e totais, e de íons cobre (I) da ordem de 87%, 78% e 60%, respectivamente. Após 120 minutos de tratamento, obtiveram-se os seguintes resultados:  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  de cianetos livres,  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  de cianetos totais e  $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons cobre.

Os resultados obtidos com a aplicação do processo eletroquímico e/ou eletrolítico, em escala de bancada, podem ser considerados excelentes, considerando-se que os complexos cianídricos de cobre (I) apresentam alta estabilidade química e são denominados complexos refratários, o que gera dificuldades de aplicação do tratamento de efluentes químico convencional, como por exemplo a cloração alcalina. Deve-se ressaltar que esses resultados obtidos demonstram a potencialidade do tratamento eletroquímico e/ou eletrolítico de efluentes cianídricos, com ou sem metais pesados.

#### Bibliografias

BRENNER, A.; *Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice*; Academic Press; NY; 1963.

GABE, D. R.; *Trans IMF*; 75(6); B 131; 1997.

GERHARTZ, W. (Ed.); *ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY*; V. A8; 5ª Ed.; VCH Pub.; p. 159-190; 1987.

LOWENHEIN, F. A.; *KIRK-OTHMER – ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL*

*TECHNOLOGY*; V. 8; 3<sup>a</sup> ed.; Wiley Interscience Pub.; p. 826-869; 1978.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.; *Environmental Electrochemistry – Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*; Ac. Press Inc.; USA; 776 p.; 1997.

## REIVINDICAÇÕES

**1. “REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS”**, caracterizado por operar

5 como uma célula eletroquímica e/ou eletrolítica, com um ou mais compartimentos, utilizando catodos tridimensionais em paralelo com anodos do tipo DSA® no tratamento de efluentes e/ou resíduos aquosos contendo cianetos livres e/ou complexados com íons de metais pesados.

**2. “REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS”**, caracterizado por operar

10 como uma célula eletroquímica e/ou eletrolítica com um único compartimento.

**3. “REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS”**, caracterizado por utilizar

15 processos eletroquímicos para assegurar a diminuição da poluição de efluentes e/ou resíduos aquosos contendo cianetos livres e/ou complexados com íons de metais pesados, a partir da aplicação de corrente elétrica e/ou diferença de potencial através de fonte externa.

**4. “REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS”**, ”, caracterizado por utilizar a

20 energia elétrica para promover a oxidação de íons cianeto na superfície anódica e a redução de íons de metais pesados presentes no efluente sobre a superfície catódica tridimensional.

**5. “REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS”**, caracterizado por oferecer a

30 possibilidade de adequação das áreas anódica e/ou catódica em função da quantidade de efluente a ser tratado.

**6. “REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS”**, caracterizado por utilizar

processos eletroquímicos para destruir cianetos e remover íons de metais

pesados de efluentes aquosos, utilizando fonte externa para o fornecimento de energia elétrica e/ou diferença de potencial.

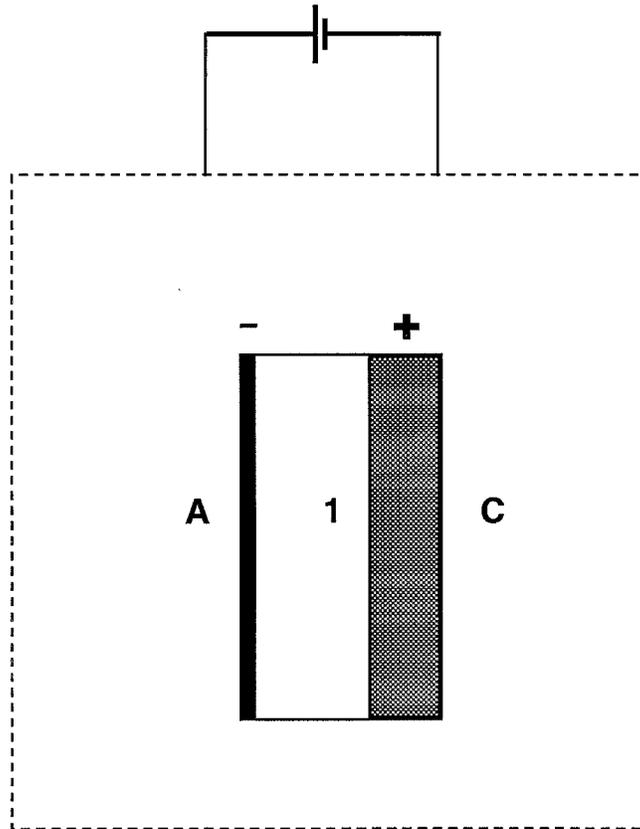
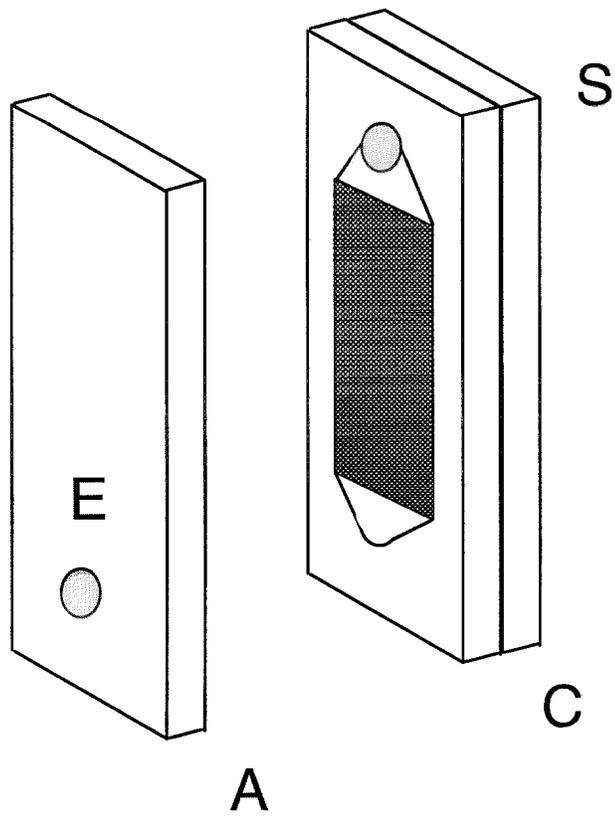
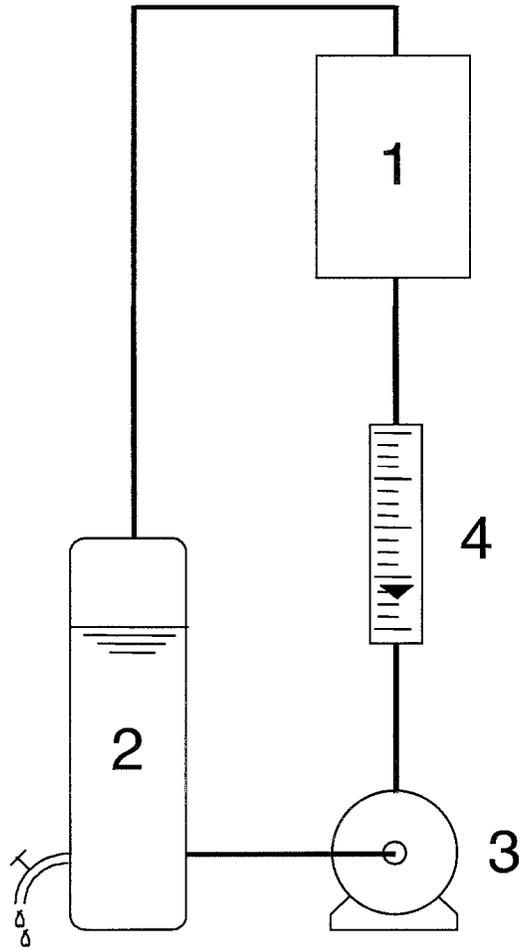


Figura 1



**Figura 2**



**Figura 3**

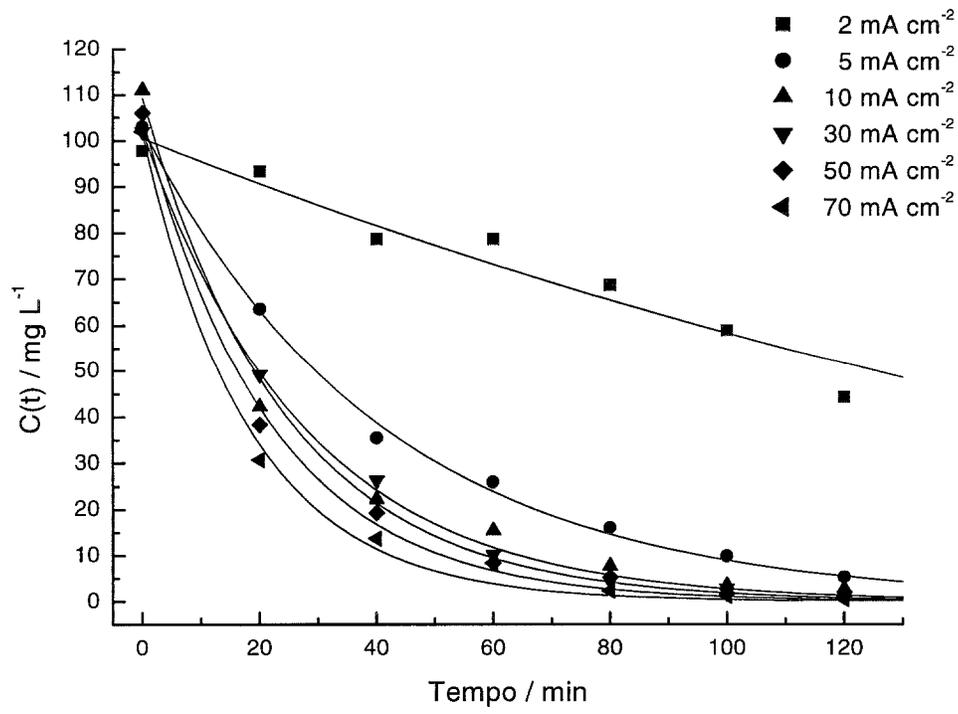


Figura 4

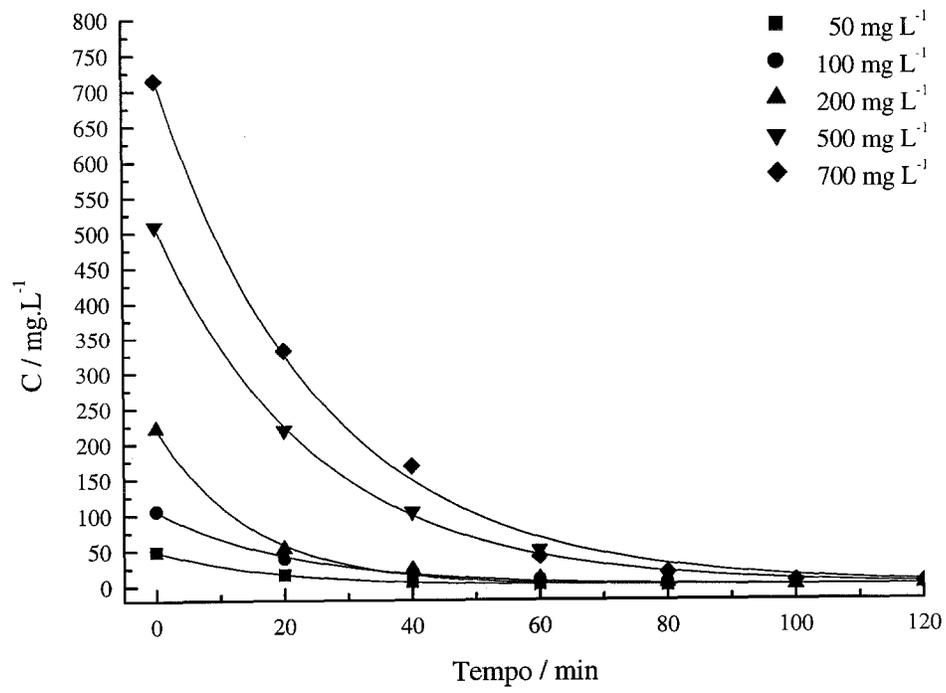
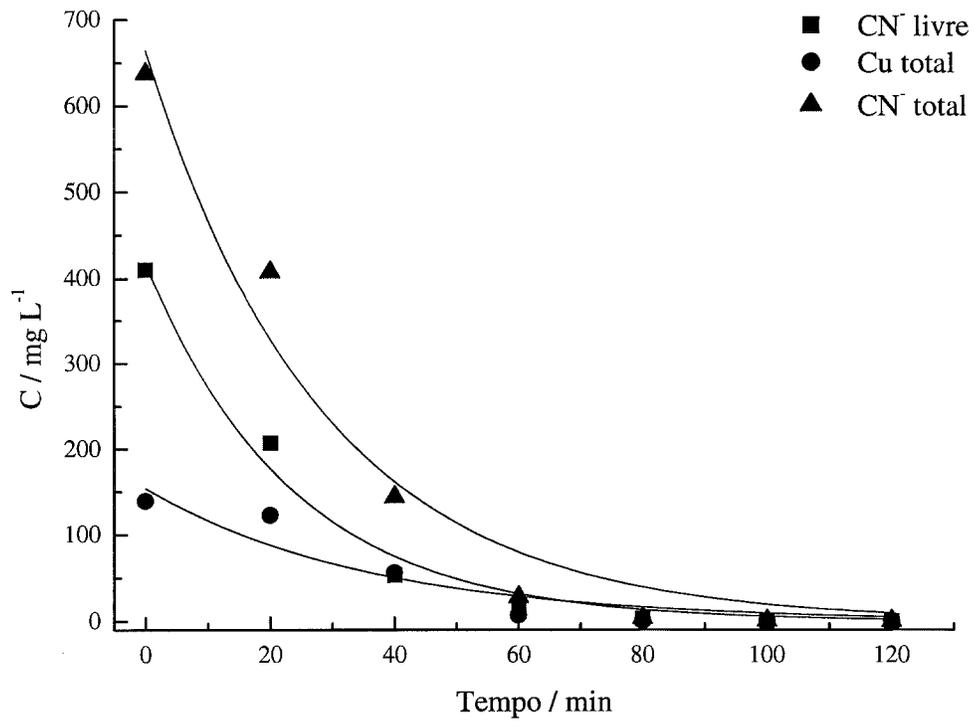


Figura 5



**Figura 6**

## RESUMO

### “REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS”

5 Este desenvolvimento refere-se a um equipamento (reator eletroquímico e/ou eletrolítico) destinado ao tratamento e/ou despoluição de efluentes aquosos cianídricos, contendo ou não metais pesados, advindos das indústrias de tratamentos de superfície, metal-mecânica, de fertilizantes, da produção de jóias e semijóias e outras. Este equipamento utiliza processos eletroquímicos e/ou eletrolíticos, operando células eletroquímicas e/ou eletrolíticas empregando anodos do tipo dimensionalmente estáveis (titânio revestido com óxidos metálicos – DSA®) e catodos tridimensionais (esponjas de carbono vítreo reticulado, esponjas metálicas, etc.). O reator eletroquímico desenvolvido promove a oxidação anódica dos íons cianeto, complexados ou não, e a remoção catódica de íons metálicos presentes no efluente. A eficiência do equipamento foi verificada tratando-se um efluente cianídrico alcalino isento de metais pesados e outro efluente cianídrico alcalino contendo cobre (I).

15 Nos ensaios realizados em um reator eletroquímico na escala de bancada, os teores de cianetos livres, de cianetos totais e de cobre total foram reduzidos, após 2 horas de eletrólise, a valores inferiores a  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  (equivalendo a uma taxa de remoção de 99,9%).