

TRATAMENTO DE RESÍDUO CONTENDO COBRE POR ELETROFLOCULAÇÃO E GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

TREATMENT OF LABORATORY WASTE CONTAINING COPPER USING ELECTROFLOCCULATION AND GRAVIMETRIC ANALYSIS BY CHEMICAL PRECIPITATION

**Michael Jonathan Gandra dos Santos¹; Luciana Santos Genipe²;
Priscila Tolentino da Cunha³; Vanusa Andresa da Mata Stocco⁴; Camila Molena de Assis⁵**

- 1 Graduando em Engenharia Química. Centro Universitário Padre Anchieta, 2017. Jundiaí, SP. gandramichael@gmail.com.
- 2 Engenheira Química. Centro Universitário Padre Anchieta, 2016. Jundiaí, SP. lucis_fs@hotmail.com.
- 3 Engenheira Química. Centro Universitário Padre Anchieta, 2016. Jundiaí, SP. pri_tolentino@hotmail.com.
- 4 Engenheira Química. Centro Universitário Padre Anchieta, 2016. Jundiaí, SP. vandresam@hotmail.com.
- 5 Doutora em Engenharia Química. Universidade de São Paulo, 2016. Professora do curso de Engenharia Química do Centro Universitário Padre Anchieta. Jundiaí, SP. camila.molena@anchieta.br.

Recebido em 09/10/2017; Aceito em 27/12/2018; Publicado em 28/12/2018

RESUMO: Duas técnicas existentes há mais de um século para a recuperação do resíduo de cobre, a eletrofloculação e gravimetria por precipitação química foram utilizadas para o tratamento do resíduo contendo cobre. A eletrofloculação, uma alternativa entre as técnicas não convencionais para o tratamento de resíduos, consiste no uso de corrente elétrica contínua para a condição necessária, a fim que aconteça uma reação de oxidação e redução através de eletrodos metálicos, o que promove a formação de hidróxidos metálicos gelatinosos, que concentram as impurezas a serem recuperadas. Com testes realizados definiu-se 5 V como o menor potencial a ser aplicado para que combinado à adição de hidróxido de sódio obtenha-se resultados satisfatórios de recuperação. Com a metodologia gravimétrica por precipitação química definiu-se a concentração a ser adotada para o tratamento de 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH, evitando desperdícios e obtendo melhor recuperação do cobre.

PALAVRAS-CHAVE: Cobre. Efluente. Tratamento de efluente. Eletrofloculação. Gravimetria.

ABSTRACT: Two existing techniques for over a century to recover copper residues, the electroflocculation and gravimetric analysis by chemical precipitation were used in the treatment containing copper. The electroflocculation, which is an alternative among many unconventional techniques focuses on using continue electric current to provide the necessary condition for oxidation and reduction reactions to happen by using metal electrodes, thus promoting the formation of gelatinous metal hydroxides which concentrates the impurities to be recovered. By testing, it was defined 5V as the lowest potential to be used, simultaneously to the addition of Sodium hydroxide, in order to obtain satisfactory results of residue recovery. With the gravimetric method by chemical precipitation, it is set the concentration to be adopted for the treatment of 0,1 mol.L⁻¹, avoiding waste and obtaining better copper recovery.

KEYWORDS: Copper. Effluent. Treatment effluent. Electroflocculation. Gravimetric analysis.

1 INTRODUÇÃO

Os poluentes descartados mais comuns são os metais pesados, os quais ocasionam graves problemas para a saúde humana e podem ser classificados em classe de metais que possuem características bioacumulativas, ou seja, são resíduos que se acumulam nos tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar, já que os seres vivos não são capazes de excretá-los de forma eficaz (TAVARES e CARVALHO, 1992).

Devido às crescentes restrições ambientais e à grande preocupação com o meio ambiente, os institutos e departamentos de química de universidades, além de todas as unidades que utilizam produtos químicos em suas atividades rotineiras de trabalho, têm sido confrontados com o problema relacionado ao tratamento e a disposição final dos resíduos gerados em seus laboratórios. Esses resíduos são diferentes daqueles gerados em unidades industriais, pois apresentam um menor volume, mas grande variedade de composições, o que dificulta o trabalho de instituir um tratamento químico e/ou uma disposição final padrão que seja eficiente (GERBASE, 2006).

O objetivo da recuperação de resíduos é restaurar frações ou algumas substâncias que possam ser aproveitadas no processo produtivo desde que em condições economicamente vantajosas e que representem um benefício à sociedade em geral, independentemente da rentabilidade. Um exemplo bem sucedido de recuperação de substâncias a partir de seus resíduos são os metais (TOCCHETTO, 2003).

O presente trabalho utilizou duas técnicas existentes há mais de cem anos para a recuperação do resíduo de cobre: a gravimétrica por precipitação química e a eletrofloculação.

No início do século XX, por meio de uma análise gravimétrica muito meticulosa, Richards (2018) determinou as massas atômicas de alguns elementos químicos. Essa técnica consiste em pesar produtos

ou reagentes depois de alguma reação química. Em muitos casos um produto de composição conhecida é precipitado como produto insolúvel de mistura reacional. Esse precipitado é então isolado, depois secado e pesado. A análise gravimétrica por precipitação química é realizada com os reagentes em solução aquosa. Para que o produto seja recuperado por completo, o mesmo deverá ser praticamente insolúvel, pois isto é essencial para a análise quantitativa.

O objetivo deste trabalho é, de forma eficaz, tratar resíduo químico de laboratório contendo cobre, a fim de que o produto final possa ser descartado, seguindo diretrizes estabelecidas pelo decreto Nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 no Artigo 19A, além de recuperar o metal, para que este possa ser utilizado em experimentos onde não seja requerido alto grau de pureza, como fins institucionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A eletrofloculação tem se tornado uma das técnicas mais interessantes para o tratamento de água e efluentes. Eletrocoagulação ou eletroflotação, é um processo eletrolítico que relaciona a desestabilização de poluentes emulsionados, ou em suspensão em meio aquoso (NETO, 2011). Utilizando reatores eletroquímicos e com a aplicação de corrente elétrica, é possível gerar coagulantes por oxidação eletrolítica de um material apropriado no anodo, geralmente Fe(III) ou Al(III).

Os gases produzidos durante a eletrólise da solução contendo o resíduo e da dissolução do metal são responsáveis por promover a eletrofloculação. O comportamento dos metais fora amplamente estudado por Pourbaix (1974), sendo que seus estudos demonstraram a relação de estabilidade do metal

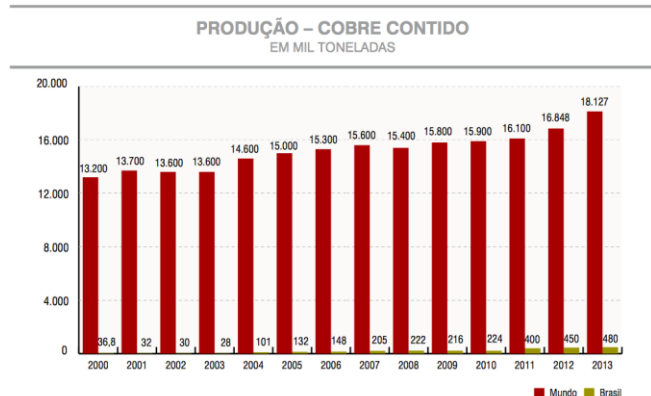
versus o pH e o potencial aplicado ao mesmo. As espécies iônicas carregadas são removidas dos efluentes através de reações destas com um íon de carga oposta ou com floco de hidróxido metálico gerado dentro do efluente.

Segundo o decreto Nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 no Artigo 19A os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em sistemas de esgoto após o tratamento adequado obedecendo as seguintes condições: pH entre 6 e 10 inteiros os ambos; temperatura inferior a 40 °C e concentração máxima de Cu, dentre outros metais de 1,5 mg.L⁻¹.

Existem vários aspectos positivos quando se fala em recuperação de resíduos: economia, quantidade de resíduos gerados, conscientização acadêmica, etc. Para reduzir ao máximo a geração de resíduos se torna necessário adotar métodos analíticos que utilizem o mínimo de recursos, como baixo consumo de energia, equipamentos e aditivos químicos para o tratamento.

Em relação à economia do cobre, o Brasil corresponde ao décimo quinto país na produção do metal no mundo. Os dados demonstrados na Figura 1 apresentam esse forte crescimento na produção do metal, sendo o Chile o maior produtor mundial, com 34% do total, seguido pelo Peru, com 8%, pelos EUA com 7,5% e pela China com 6%.

Figura 1 - Dados da produção de Cobre no mundo e no Brasil

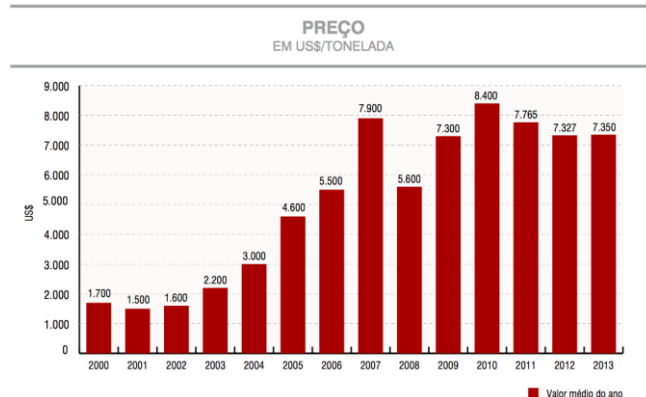


Fonte - IBRAM, 2012.

As principais empresas produtoras no Brasil são Vale (61%), Mineração Maracá (Yamana) (29%), Mineração Caraíba (10%).

Comparando o período 2002-2003 com 2012-2013, o valor comercial do cobre aumentou cerca de cinco vezes, sendo em 2013 equivalentes a 7.350 US\$/tonelada, conforme observado na Figura 2.

Figura 2 - Dados de valor de mercado do cobre



Fonte - IBRAM, 2012.

Com base nos resultados apresentados pelo Instituto Brasileiro de Minérios, tem-se que cada grama de cobre equivalem a US\$ 0,01, sendo o total recuperado de 3,43 gramas em 100 mL, temos US\$ 0,03/100 mL, sendo em um litro possível recuperar financeiramente US\$ 0,30, considerando que um laboratório universitário gera em torno de 30 L de resíduo seriam US\$ 8,64. Aparentemente o valor recuperado pelo método é baixo, porém o custo para elaboração do método é econômico, o que garante a sua viabilidade para um laboratório universitário que é capaz de reutilizar o cobre recuperado para outros ensaios que dependam deste metal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 TÉCNICA GRAVIMÉTRICA POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

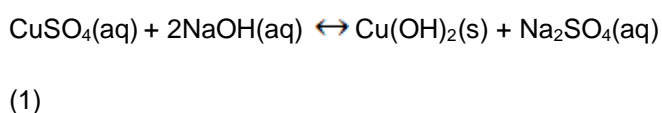
Em uma amostra de resíduo de cobre, com volume de 250 mL, aferiu-se o pH inicial com o indicador universal, o qual indicou pH entre 0 e 1. A amostra apresentava coloração azul e pequenos precipitados acinzentados.

Com a adição de 5,4 mL de NaOH (hidróxido de sódio) 50% (m/v), obteve-se um pH entre 9 e 10 e houve formação de precipitados gelatinosos de coloração esverdeada.

Para a mesma técnica foram adotados os mesmos critérios, contudo a concentração de NaOH utilizada foi de 0,1 mol.L⁻¹. Utilizaram-se 1,5 L dessa solução e o pH obtido foi de 6. Nesse teste o pH atingido não foi alcalino, pois a utilização de reagente seria muito grande. Dessa forma, pode-se verificar qual concentração é mais eficiente.

Aguardaram-se aproximadamente 30 minutos para a decantação do precipitado e confirmação da coloração do sobrenadante. A coloração resultante utilizando NaOH a 50% (m/v) foi levemente azulada e límpida e para o teste realizado com o NaOH 0,1 mol.L⁻¹ a amostra ficou clarificada e límpida. Após esse procedimento as amostras foram filtradas.

A reação do processo de precipitação do cobre na forma de Cu(OH)₂ é dada pela Equação 1.



O precipitado Cu(OH)₂ de ambos os testes foram filtrados a vácuo com o auxílio de kitassato, funil de buchner e bomba de vácuo e secos em estufa com temperatura de 105 °C a 110 °C por aproximadamente 2 h. Para que a margem de erro nos cálculos da massa recuperada de Cu(OH)₂ seja pequena, os

papéis de filtro utilizados foram pesados, o que resultou em uma somatória de 23,1113 g para o teste com concentração de NaOH a 50% (m/v).

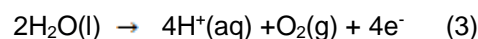
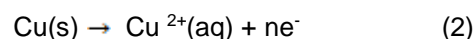
Pesaram-se os papéis de filtro com o precipitado Cu(OH)₂ utilizando o NaOH 50% (m/v) onde se obteve a alíquota de 27,1912 g. Desconsiderando a massa dos papéis foi possível recuperar aproximadamente 4,0799 g de Cu(OH)₂(s). Com o NaOH a 0,1 mol.L⁻¹, desconsiderando a massa dos papéis que foi de 9,3381 g foi possível recuperar aproximadamente 5,3413 g de hidróxido de cobre.

3.2 TÉCNICA DE ELETROFLOCULAÇÃO

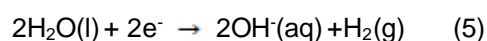
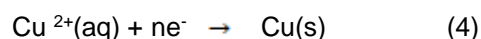
Esta técnica ocorre basicamente em três etapas.

Na primeira, o coagulante é gerado *in situ* pela oxidação de um ânodo metálico (M) de sacrifício; assim que os respectivos cátions são gerados na fase anódica, estes reagem com moléculas de água para formação dos respectivos hidróxidos e poli-hidróxidos. Os materiais mais utilizados como ânodos de sacrifício são o ferro e o alumínio, devido seu baixo custo, disponibilidade e eficácia. Paralelamente, tem-se a eletrólise da água e a formação de microbolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo que carregarão, na última etapa, o material floculado para a superfície:

No ânodo, as Equações 2 e 3.



No cátodo, as Equações 4 e 5.



Na segunda etapa, os hidróxidos formados adsorvem-se em partículas coloidais originando os flocos e tem-se o transporte destas espécies que entram em contato com as impurezas. A remoção dos poluentes pode ocorrer tanto por complexação como por atração eletrostática e posterior coagulação.

Na última etapa do processo ocorre a flotação, em decorrência da formação das micro bolhas que são geradas da eletrólise da água.

A condição inicial do resíduo a ser tratado apresentou pH de 1,65; potencial de 320 mV; temperatura de 21,5°C e volume de 1 L.

Numa segunda amostra, com o auxílio do agitador magnético, introduziu-se a barra magnética na amostra e acoplou-se o eletrodo no béquer com o volume de 250 mL de resíduo de cobre, em seguida adicionou-se NaOH 0,1 mol.L⁻¹ até equacionar o pH da solução em 5 e observou-se que ocorreu a precipitação de óxido conforme Pourbaix verificou em seus estudos e apresentado por PANOSSIAN, 2018.

Com o auxílio de um multímetro de bancada a amostra introduziram-se dois cupons de alumínio e aplicou-se uma ddp inicial de 0,05 V sendo mensurada a corrente e o tempo com leituras de 1 minuto pelo total de 10 minutos e conforme fora necessário a ddp aumentou até encontrar o ponto exato de floculação.

Para verificação realizou-se um teste com o mesmo resíduo de cobre sem a alcalinização utilizando NaOH. Os resultados são apresentados no presente estudo mais adiante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TÉCNICA GRAVIMÉTRICA POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

Com a utilização de 5,4 mL do reagente NaOH 50% (m/v) equivalente a 2,7 g NaOH em massa, foi

possível recuperar 10.640 ppm de cobre na forma de Cu²⁺. A Figura 3 demonstra a precipitação do cobre.

Figura 3 - a) Precipitados formados
b) Precipitado em decantação



Fonte - Próprio autor.

Com a utilização de 1,5 L do reagente NaOH 0,1 mol.L⁻¹ foi possível recuperar cerca de 14.000 ppm de cobre na forma de Cu²⁺. O sobrenadante ficou límpido como observado na Figura 4, porém, com a adição de 1,5 L de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, equivalente a 5,9997 g de NaOH e 1.494 g de H₂O. Acredita-se que a cor azul de menor intensidade se justifica devido à diluição na amostra de 250 mL de resíduo. A Figura 4 demonstra a precipitação do cobre.

Figura 4 - a) Precipitado em decantação
b) Resíduo tratado límpido



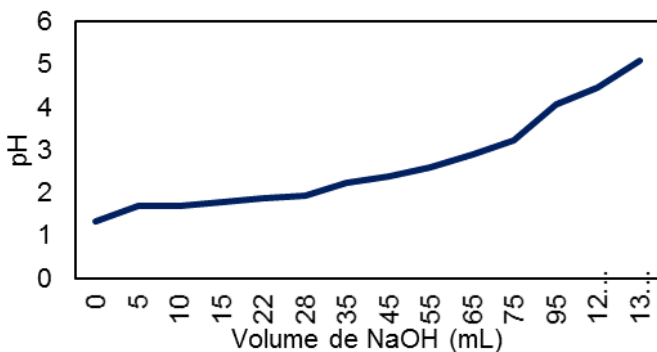
Fonte - Próprio autor.

4.2 TÉCNICA DE ELETROFLOCULAÇÃO

4.2.1 PRIMEIRA ETAPA

Os dados do Gráfico 1 demonstram que de acordo com resultados obtidos em laboratório e o aumento do pH da solução com NaOH 0,1 mol.L⁻¹, mesmo sem adição do potencial, ocorrem mudanças na solução de cobre.

Gráfico 1 - Elevação do pH com adição de NaOH 0,1 mol.L⁻¹



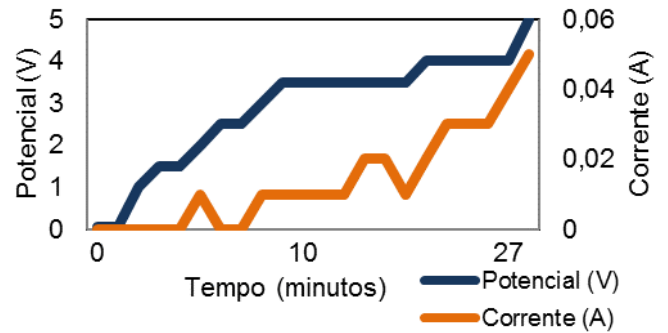
Fonte - Próprio autor.

A coloração tornou-se turva indicando a presença de precipitado com a adição de 120 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e ao adicionar 138 mL a viscosidade da solução alterou indicando provável formação de Cu(OH)₂.

4.2.2 SEGUNDA ETAPA

Para determinação do ponto de floculação, foram realizados testes com potenciais diferentes até que se obtivesse o potencial com melhor resposta à floculação, apresentados na Gráfico 2.

Gráfico 2 - Aplicação de potencial para floculação



Fonte - Próprio autor.

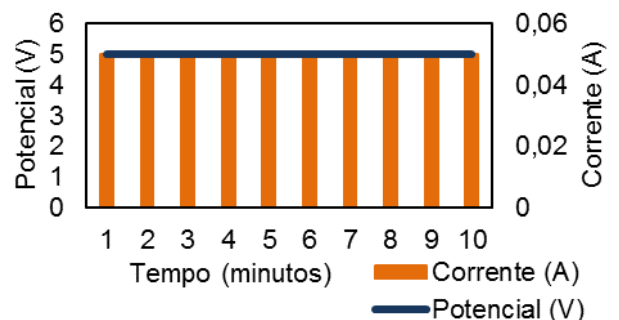
Em 9 minutos a corrente estabilizou. Em 12 minutos houve início de deposição de Hidróxido de cobre nos cupons de alumínio e aos 25 minutos a deposição teve grande aumento. Aos 28 minutos o sistema borbulhava e depositava.

4.2.3 TERCEIRA ETAPA

Na última etapa do processo ocorre a flotação em decorrência da formação das microbolhas que são geradas da eletrólise da água. Quando aplicado o potencial de 5 V percebeu-se o início do processo de deposição e logo em seguida a floculação do hidróxido de cobre no fundo do béquer.

A Gráfico 3 demonstra que com o potencial de 5V a corrente se mostrou inalterada em 0,05 A.

Gráfico 3 - Estabilização do potencial para ocorrência da floculação



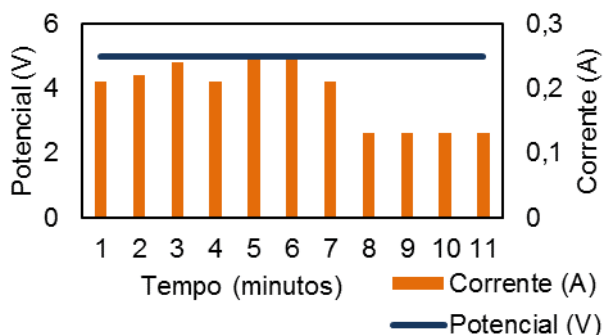
Fonte - Próprio autor.

Constatou-se que o processo seria lento para que todo o cobre fosse depositado, portanto o circuito permaneceu ligado por cerca de 12 h para avaliação.

4.2.4 APLICAÇÃO DE POTENCIAL SEM ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Como parte dos testes, para verificação da interferência do pH da solução no processo de floculação, aplicou-se a ddp de 5 V em uma solução não alcalinizada. Com pH de 1,65 houve apenas a deposição de cobre na placa de alumínio e a variação tempo *versus* corrente foi inversamente proporcional, ou seja, com o passar do tempo a corrente diminuía, pois no precipitado não havia mais superfície de contato o que acarretou na transferência dos elétrons (em excesso) para a solução. O Gráfico 4 demonstra a diminuição da corrente em função do tempo devido ao término de superfície de contato na solução tratada.

Gráfico 4 - Amostra não alcalinizada utilizando o potencial de 5 V



Fonte - Próprio autor.

Após o período de 12 h a amostra foi avaliada e obteve-se sucesso na remoção de cobre do resíduo inicial como observado na Figura 5.

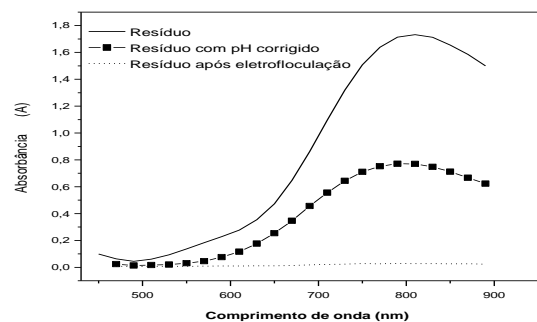
Figura 5 - a) Resíduo contendo Cobre
b) Completa deposição do Cobre
c) Resíduo após o tratamento eletroquímico



Fonte - Próprio autor.

A coloração límpida da solução tratada do resíduo contendo cobre evidencia a eficiência do método eletroquímico empregado, com baixo teor do metal na solução. Após a filtragem e secagem obteve-se um precipitado com massa de 5,2673 g, sendo este resultado obtido em um volume de 100 mL de resíduo. Posteriormente realizou-se o ensaio de espectro de absorvância no UV-vis conforme Figura 6 que comprova a viabilidade do tratamento eletroquímico.

Figura 6 - Ensaio de espectrofotometria de absorção molecular no resíduo antes, durante e após o tratamento eletroquímico



Fonte - Próprio autor.

Utilizaram-se 1,5L deste reagente e o pH obtido foi de 6. Nesse teste o pH atingido não foi alcalino, pois a utilização de reagente seria muito grande. Dessa forma, pode-se verificar qual concentração é mais eficiente.

4.2.3 CONCLUSÃO

O processo de eletrofloculação foi o mais vantajoso quanto à quantidade recuperada de cobre, sendo que o consumo energético foi relativamente baixo em função da alta condutividade. A quantidade recuperada de Cu^{2+} foi de 3,43 g em 100 mL de amostra do resíduo, o equivalente a 34.300 ppm, enquanto o processo de gravimetria recuperou 3,5 g de Cu^{2+} de 250 mL de resíduo, o equivalente a 14.000 ppm utilizando NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 2,66 g de Cu^{2+} de 250 mL de resíduo, o equivalente a 10.640 ppm com NaOH 50% (m/v).

Nos testes de gravimetria realizados detectou-se que quando utilizado NaOH 50% (m/v) em excesso pode ocorrer precipitação do cobre em forma de CuO e o NaOH de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ somente ocorre a precipitação do Cu na forma de Cu(OH)_2 .

Dessa forma, pode-se concluir que o resultado do tratamento do resíduo foi eficaz, pois através da utilização do hidróxido de sódio é possível recuperar/precipitar o cobre na forma de $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$. Conforme resultados da análise de cobre na amostra

clarificada, comprovou-se a remoção total do mesmo, portanto essa amostra é apta a ser descartada sem poluir o meio ambiente, segundo o decreto N° 8.468, de 8 de setembro de 1976 no Artigo 19A.

No entanto, o processo eletroquímico utilizando eletrofloculação apresentou-se mais eficiente e atingiu o objetivo, comprovando sua eficácia para escala industrial, contudo, faz-se necessário um estudo de alta performance, pois, como se pode verificar o processo com o potencial aplicado de 5 V (ponto de floculação) é efetivo. Faz-se lembrar ainda da possibilidade de estudos futuros com a empregabilidade de pilhas ou baterias no tratamento do resíduo de laboratório, material este de mais fácil acesso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Coordenador, Professores e Técnicos dos laboratórios do curso de Engenharia Química do Centro Universitário Padre Anchieta pela confiança e apoio.

REFERÊNCIAS

GERBASE, A. E.; GREGORIO, J. R.; CALVETE, T; **Gerenciamento dos resíduos da disciplina química inorgânica II do curso de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Química Nova, v. 29, n. 2, 2006.

IBRAM - Instituto de mineração Brasileira; **Informações e análise da economia mineral Brasileira**; 2012. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>. Acesso em: 28 Ago. 2017.

NETO, A.S. *et al.* **Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química**, 2011 – Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000800030. Acesso em: 21 Jul. 2017.

PANOSSIAN, Z. **Reações químicas em equilíbrio - Diagramas de Pourbaix**. 20 jan. 2018, 30 abr. 2018. 23 p. Notas de Aula. *Mecanismos de eletrodeposição de metais – PMT 5742*. US 2018.

RICHARD, T. W. **Biographical**. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1914/richards/biographical/>. Acesso em: 27 Dez. 2018.

TAVARES, Tania M; CARVALHO, Fernando M; Avaliação da Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v.15, n. 2, p. 147-152, 1992.

TOCCHETTO, Marta Regina Lopes; **Tratamento de Resíduos: Recuperação de Prata**. Santa Maria, 2003. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/iii-026.pdf> Acesso em: 30 Jul. 2017.