

RECICLAGEM ELETROLÍTICA DE CARVÃO ATIVADO VEGETAL

Cristina S. Cavalcanti

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UERJ

Luis Alberto Dantas Barbosa

Orientador, Eng. de Minas, D.Sc.

Luis Gonzaga Santos Sobral

Co-orientador, Eng. Químico, Ph.D

RESUMO

Nesse trabalho investigou-se a regeneração de carvão ativado saturado de orgânicos provenientes dos produtos de oxidação de aditivos empregados em banhos de galvanização. Foi utilizada uma célula eletrolítica cilíndrica com um cátodo de titânio e, como ânodo, o próprio carvão estudado. O tempo, a natureza do eletrólito e o pH foram os parâmetros estudados. A eficiência da oxidação e, por conseguinte, o

grau de regeneração do carvão foi investigado pela determinação das propriedades físico-químicas pós-tratamento e/ou pós-reativação, em comparação com as propriedades de um carvão ativado virgem, de mesma natureza. Dentre os testes eletrolíticos efetuados o tratamento com NaCl 1,0 M mostrou-se satisfatório para os propósitos deste trabalho.

1. INTRODUÇÃO

Os processos galvânicos, de um modo geral, utilizam aditivos orgânicos com o propósito de melhorar as propriedades mecânicas e ópticas dos depósitos metálicos a serem gerados. Tais agentes, contudo, podem vir a sofrer oxidação por ação anódica durante o processo de galvanização. Uma vez oxidados, esses agentes perdem as suas propriedades coadjuvantes e passam, a partir de uma determinada concentração, a interferir negativamente no trabalho de deposição metálica.

Para garantir que os depósitos metálicos apresentem as propriedades desejadas, essas espécies estranhas ao processo devem ser continuamente removidas do meio. Uma prática comum para remediar o problema é a filtração em carvão ativado vegetal. Esse material, entretanto, apresenta uma

capacidade finita de remoção das impurezas presentes no banho, devendo ser substituído periodicamente ao longo do processo.

Como as soluções galvânicas apresentam muitas substâncias tóxicas, o carvão saturado, por carrear o próprio banho, torna-se impróprio para o descarte, devendo receber um tratamento adequado para inertização. A incineração e, ainda, a técnica mais empregada para esse propósito, apresentando, contudo, custos muitos elevados. Além disso, os tratamentos de natureza destrutiva, como a incineração, vão de encontro com a filosofia atual de gerenciamento de recursos e desenvolvimento sustentável, em que se discute o uso racional dos insumos de produção e adoção de tecnologias limpas. Alinhados com esse conceito, existem alguns processos para reciclagem de carvão ativado, tais como os processos de regeneração por ação do calor e a desorção por solventes, seguidas ou não de reativação. O eletrólito presente no carvão saturado impede a aplicação direta dessas técnicas, sendo necessário a remoção do resíduo por lavagem para isolar o carvão. Isso, entretanto, acarreta na geração de um novo rejeito, de volume significativo, que também requer um tratamento antes de ser descartado, já que as substâncias presentes são de natureza tóxica.

Além do alto custo dos processos supracitados, a multiplicação das etapas de tratamento tornam tais procedimentos econômica e operacionalmente proibitivos, até porque o volume de carvão regenerado não compensa o custo das operações exigidas. Outrossim, sabe-se que a cada ciclo regenerativo por ação térmica a eficiência de adsorção do carvão reciclado é reduzida significativamente.

Já os processos eletrolíticos não apresentam as restrições levantadas anteriormente, uma vez que os resíduos de banho galvânico não impedem a aplicação direta dessa técnica, podendo, oportunamente, ser aproveitado como parte do eletrólito. O carvão ativado, por apresentar propriedades condutoras, pode ser usado como anodo nesses processos. Dessa forma pode ser promovida a oxidação da matéria orgânica adsorvida em sua superfície, mesmo quando localizadas nos microporos de sua estrutura cavernosa, significando uma oxidação direta da matéria orgânica envolvida. Assim, a eletroxidação dos orgânicos, sendo termodinamicamente favorável, se dá na superfície do carvão (reação 1).

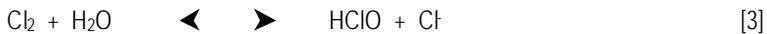


A oxidação dos orgânicos também pode ocorrer por reações químicas^[7] com agentes oxidantes gerados no meio reacional. Nesse caso dar-se-á a oxidação eletrolítica indireta dos orgânicos.

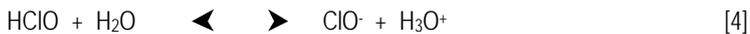
No caso da eletrólise ocorrer em uma salmora de NaCl, os íons cloretos serão oxidados a gás cloro na superfície anódica (reação 2).



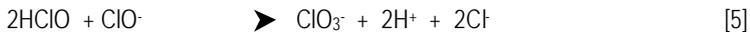
O ácido hipocloroso é gerado simultaneamente no seio da solução a partir da reação do cloro (reação 3), gerado no anodo, com a fase aquosa:



Dependendo diretamente do pH do meio, temos a dissociação (reação 4) do ácido com formação dos íons hipoclorito e hidrônio.



Ao longo do processo ocorre a geração química (reação 5) de íons clorato.



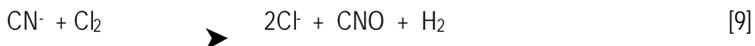
O oxigênio, o hipoclorito e o clorato formados podem reagir com a matéria orgânica adsorvida (reações 6 e 7), levando-a a estágios mais oxidados.



Como os resíduos galvânicos, carregados pelo carvão, são de base cianídrica, os cianetos também serão oxidados (reação 8) na superfície anódica.



Na ocorrência do cloro, o cianeto também é oxidado quimicamente (reação 9).



Na superfície catódica, ocorre a formação de hidrogênio por eletrólise da água (reação 10).



Os metais provenientes do resíduo do banho cianídrico, também serão reduzidos na superfície catódica. Considerando que o banho original seja à base de ciano-complexo de cobre, a reação envolvida será a seguinte (reação 11):



2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo de regeneração de carvão ativo saturado com orgânicos, por meio de eletroxidação, direta ou indireta, da matéria orgânica adsorvida, bem como investigar os parâmetros necessários para uma posterior otimização desse processo, visando, sobretudo, procedimentos de simples operações, de modo a facilitar a sua implementação nas fábricas onde o carvão saturado tem sua origem.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O material a ser considerado nesse trabalho consiste de um carvão ativado com eficiência de adsorção esgotada, proveniente da etapa de filtração do processo de eletrodeposição das moedas do Real. Um material virgem, de mesma natureza, foi caracterizado (Tabela1), de forma a servir como referência para os resultados dos carvões regenerados pelos diversos métodos aplicados.

Tabela 1- Caracterização físico-química do carvão ativado virgem

Área Superficial (m ² /g)	504 +/- 12
Índice de lodo (mg/g)	650 +/- 5

O sistema reacional utilizado na regeneração eletrolítica do carvão ativado, mostrado esquematicamente na Figura 1, consiste de uma célula eletrolítica cilíndrica, dotada de um catodo de titânio, disposto circularmente sobre as paredes da célula. O anodo, suportado por uma membrana sintética de polipropileno, consistindo de um conjunto grafita/carvão: sendo a grafite, uma placa retangular empregada apenas como alimentador de corrente e o carvão, o volume anódico. O eletrólito contido no reservatório de solução, de um litro de capacidade, é recirculado continuamente através do compartimento anódico sob um fluxo de 500 mL.min⁻¹.

A cada teste de 4 h, foram utilizados 100 g de amostra de carvão saturado e 1 litro de solução de eletrólito (KOH 1,0 M ou NaCl 1,0 M, conforme o caso). Ao final de cada teste uma alíquota de eletrólito era recolhida para análise de cobre e cianeto residuais. O carvão saturado apresentava teores iniciais de cianeto e cobre na ordem de 8000 ppm e 500 ppm, respectivamente.

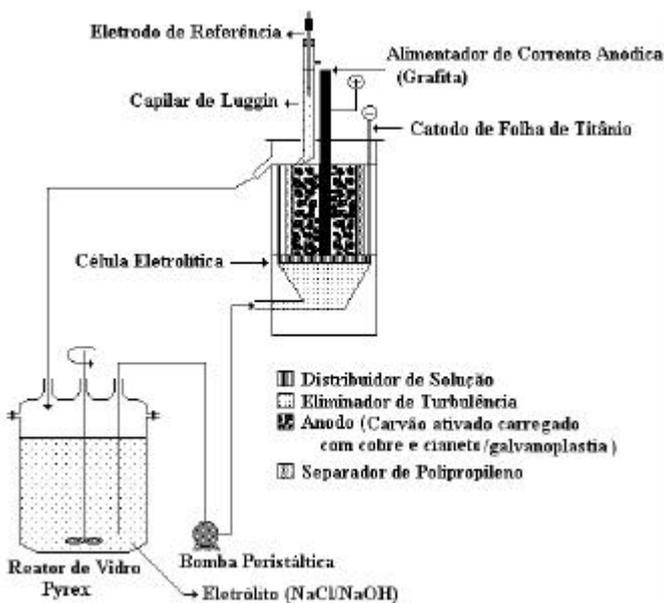


Figura 1 - Sistema reacional utilizado nos testes eletroquímicos.

3.1. Análises físico-químicas

3.1.1. Índice de Iodo –realizado de acordo com o método ASTM D 4607 –86.

Teste de adsorção do aditivo galvânico - a cada 100g de carvão foi misturado 100 mL de uma solução alcalina (KOH 1,0 mol.dm⁻³) a 1% do aditivo empregado nos banhos de galvanização. O teste foi realizado a uma temperatura de 60 °C, sob agitação constante por 30 min. Ao final, a suspensão era filtrada e a concentração residual do teor de aditivo era determinada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito do eletrólito sob as propriedades físico-químicas do carvão

Inicialmente, testes eletrolíticos com KOH e NaCl foram aplicados no carvão ativado virgem com o objetivo de se investigar os efeitos sobre as estruturas química e física da superfície do carvão. Os resultados podem ser verificados no gráfico da Figura 2.

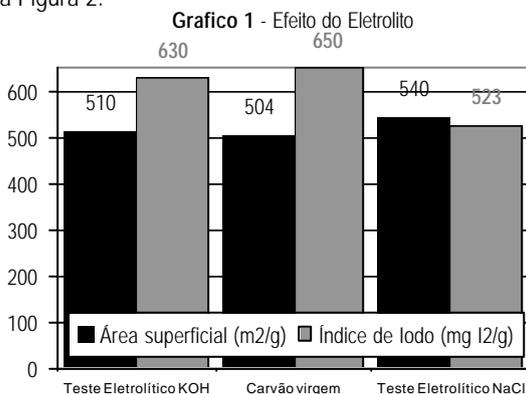


Figura 2 - Efeito do eletrólito sobre as estruturas químicas e física da superfície do carvão.

Em geral, o tamanho da área superficial e a estrutura porosa são as primeiras considerações na adsorção de orgânicos. No entanto, experimentalmente, observou-se que embora tenha havido um ligeiro aumento da área superficial dos carvões vírgens após tratamento com KOH e NaCl: 2% e 4% em relação ao carvão virgem, respectivamente, a capacidade

adsortiva diminui de 5% e 21% para os mesmos testes. Isso significa que a área, a textura e as dimensões dos poros não foram as únicas modificações ocorridas na superfície do carvão; podendo, adicionalmente, ocorrerem mudanças na estrutura química desse material.

Para corroborar as suposições sobre a estrutura química do carvão e suas alterações após os tratamentos, realizou-se análises de infravermelho em amostras do carvão virgem e do tratado (Figura 3). Após a análise do espectrograma, podemos verificar que os carvões tratados apresentam alterações nas mesmas bandas de absorção encontradas no carvão virgem não tratado, o que representa uma evidência da alteração dessas estruturas.

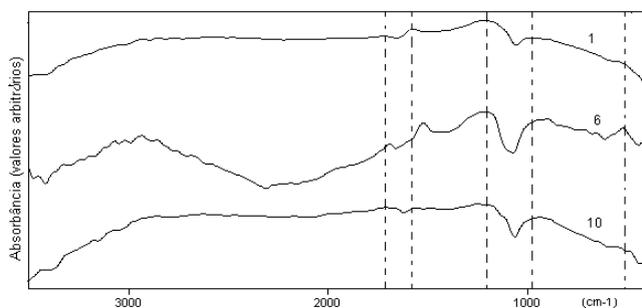


Figura 3 - Espectros de absorção em infravermelho: (1) espectrograma do carvão virgem; (6) espectrograma do carvão virgem tratado eletroliticamente com KOH 1 mol.dm⁻³; (10) espectrograma do carvão virgem tratado eletroliticamente com NaCl 1 mol.dm⁻³.

4.2. Teste de adsorção com aditivo galvânico

A determinação do Índice de lodo, embora indique uma diminuição da eficiência de adsorção para moléculas com propriedades químicas e dimensões semelhantes a moléculas de I₂, não pode prever o comportamento do fenômeno de adsorção para moléculas de estrutura e dimensões superiores. Portanto, para investigar o comportamento do carvão sobre moléculas de dimensões similares às encontradas no processo de galvanização, realizou-se testes de eficiência de adsorção para cada carvão tratado, usando o aditivo empregado no banho de galvanização. Esse teste teve o propósito de verificar a capacidade de reutilização do carvão tratado pelos processos aplicados. Os resultados mostraram um

ganho de 5% de eficiência de adsorção para o carvão virgem tratado eletroliticamente com NaCl 1,0 M e uma perda de 15% no carvão virgem tratado com KOH 1,0 M, em referência aos resultados obtidos com o carvão virgem (Figura 4).

Grafico 2 - Capacidade Adsorativa

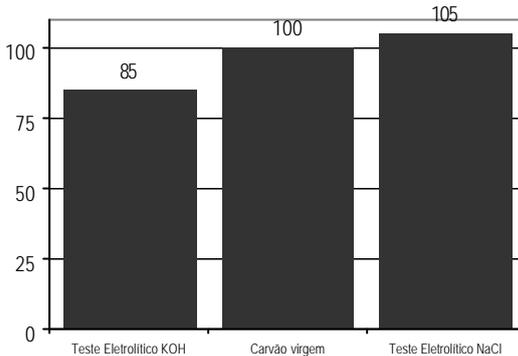


Figura 4 - Eficiência de adsorção para o carvão virgem

Superfícies complexas oxigenadas são formadas no carvão ativado quando submetidos a tratamento com agentes oxidantes em fase líquida e gasosa^[1]. As alterações estruturais envolvem a formação de três tipos de grupos oxigenados: ácidos, básicos e neutros. A inclusão de estruturas oxigenadas de natureza ácida se dá predominantemente no tratamento com agentes oxidantes em fase líquida. A fixação desses agrupamentos na superfície do carvão ativado torna-o mais hidrofílico e aumenta a densidade de carga superficial negativa. Tais mudanças na superfície do carvão afetarão seu comportamento nos processos de adsorção, resultando em acréscimo na capacidade adsorativa para algumas moléculas e um decréscimo para moléculas de dimensões e estrutura química opostas às primeiras.

4.3. Teste de regeneração

4.3.1. Lixiviação com KOH 1,0 mol.L⁻¹

O objetivo deste teste foi verificar a eficiência de regeneração do carvão pela técnica de dessorção por solvente. Uma vez que os compostos que se pretende remover são de natureza polar e, eventualmente, iônica, o solvente escolhido para o teste foi um solvente polar: solução aquosa de KOH 1,0 M.

A relação massa de carvão saturado e volume de eletrólito foi mantida, de forma a verificar a contribuição na regeneração por ressolubilização dos orgânicos adsorvidos na solução lixiviante.

Nos espectros de infravermelho (Figura 5), observa-se uma ligeira redução de intensidade nas bandas de absorção, quando se compara o carvão tratado por lixiviação e o carvão saturado, isso pode significar uma remoção parcial dos contaminantes. Entretanto, esse procedimento ainda é insatisfatório para restaurar a capacidade adsorviva conforme evidenciado nos dados da Figura 6.

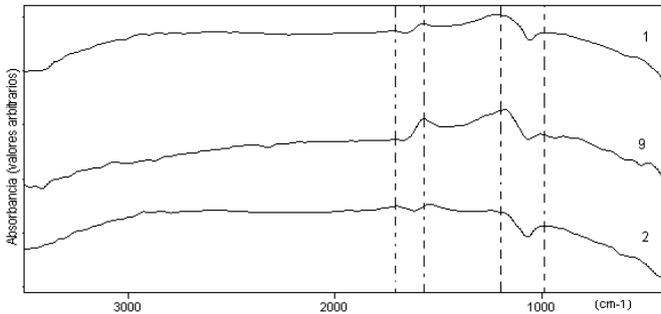


Figura 5 - Espectros de absorção em infravermelho: (1) espectrograma do carvão virgem; (9) espectrograma do carvão saturado; (2) espectrograma do carvão saturado tratado por lixiviação com KOH 1,0 mol.dm⁻³.

Gráfico 3 - Lixiviação com KOH

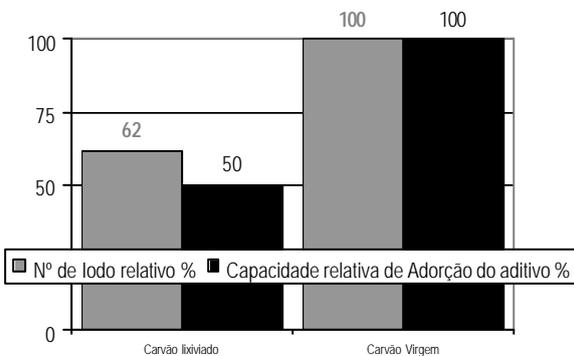


Figura 6 - Lixiviação com KOH

Os resultados mostram que o carvão tratado apresenta apenas 62% de capacidade de adsorção para o teste de Índice de lodo e 50% de eficiência para o aditivo em comparação com o carvão ativado virgem. Este teste, também, se caracteriza num tipo de regeneração química, conforme mencionado por Reed^[2], o qual obteve bons rendimentos de regeneração de carvão ativado usando lixiviação com soluções alcalinas. A regeneração química se caracteriza por envolver mudanças de parâmetros físico-químicos, como pH, dentro dos poros do carvão, de modo que os efeitos favoreçam a liberação dos orgânicos adsorvidos, em que a extensão da desorção é basicamente um balanço entre a estabilidade relativa (ou níveis de energia) dos contaminantes na fase fluida e a estabilidade na superfície do carvão.

4.3.2. Tratamento eletrolítico do carvão saturado

A Figura 7 resume os dados obtidos com os carvões saturados tratados eletroliticamente com KOH 1,0 M e NaCl 1,0 M.

Grafico 4 - Tratamento Eletrolítico (KOH e NaCl)

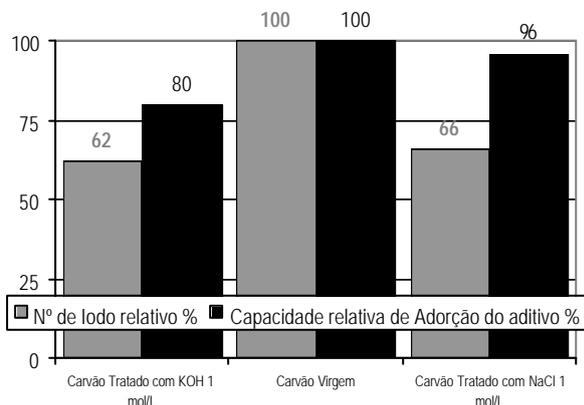


Figura 7 - Tratamento eletrolítico com KOH e NaCl.

Realizou-se teste de adsorção do aditivo em carvão virgem num meio neutro (pH 7) e alcalino (KOH 1 mol.L⁻¹) de modo a explicar os resultados obtidos com os carvões tratados eletroliticamente. Verificou-se, por meio da análise dos espectros de infravermelho (Figura 8), que a extensão da adsorção do

aditivo se dá, em maior proporção, em meio neutro do que quando realizado em meio alcalino, pois novas bandas de adsorção ocorrem em maior grau e extensão no espectro relativo ao tratamento em meio neutro, provavelmente, devido aos grupos funcionais provenientes da estrutura química do aditivo. Por se tratar de uma molécula polar e, adicionalmente, por se hidrolisar em meio alcalino com formação de agrupamentos polares ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) em sua estrutura, espera-se uma maior solubilidade do aditivo no meio fluido em detrimento da sua afinidade com o carvão ativado obtido por métodos usuais (ativação térmica), não ocorrendo, portanto, significativas taxas de adsorção em meio alcalino e o oposto em meio neutro.

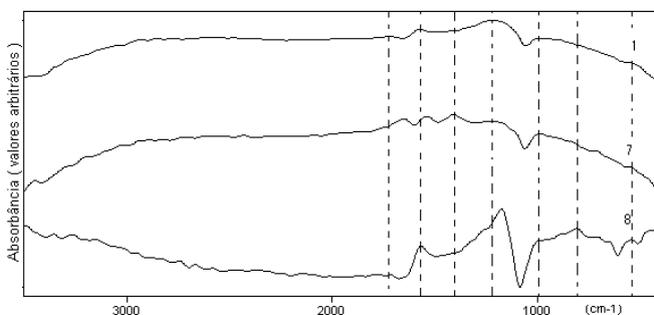


Figura 8 - Espectros de absorção em infravermelho: (1) espectrograma do carvão virgem; (7) espectrograma do carvão virgem após teste de adsorção de aditivo em meio básico KOH 1 Molar; (8) espectrograma do carvão virgem após teste de adsorção de aditivo em meio neutro (H_2O pH 7).

A adsorção das substâncias orgânicas no carvão ativado ocorre, portanto, como resultado de duas propriedades separadas: (1) a baixa solubilidade das partículas orgânicas no meio fluido; e (2) a alta afinidade destas partículas no carvão ativado. Ocorrendo o fenômeno em 3 etapas consecutivas: a primeira etapa consistindo no transporte do soluto através do filme superficial líquido no exterior do carvão; a segunda, na difusão do soluto através dos poros do carvão ativado; e o passo final é a adsorção do orgânico no interior da superfície atrativa dos poros e espaços capilares.

Como apontado anteriormente, e evidenciado por meio da análise de infravermelho dos carvões tratados, o tratamento do carvão ativado com agentes oxidantes (o qual inclui o tratamento eletrolítico do carvão saturado com NaCl) modifica a estrutura química do carvão com produção de substâncias oxigenadas. Estas novas estruturas (Figura 9) conferem ao

carvão um caráter mais hidrofílico, diminuindo a tensão superficial entre o fluido e o carvão, facilitando, portanto, a migração dos orgânicos para o seu interior (etapa 1), além de aumentar a interação química e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção da superfície por estas moléculas polares (etapa 3). Outra modificação estrutural promovida por esses tratamentos se dá na textura e no diâmetro dos poros aumentando a área efetiva para as moléculas de dimensões maiores, a exemplo do aditivo, pois o número de poros com diâmetro suficiente para admitir a passagem dessa molécula, torna-se numericamente maior (etapa 2). Esses efeitos explicam uma maior eficiência do carvão tratado com NaCl em relação ao carvão ativado virgem, dentro das condições tratadas.



Figura 9 - Espectros de absorção em infravermelho: (1) espectrograma do carvão virgem; (3) espectrograma do carvão saturado tratado eletroliticamente com NaCl 1,0 M; (4) espectrograma do carvão saturado tratado eletroliticamente com KOH 1,0 M (teste de 8 horas); (5) espectrograma do carvão saturado tratado eletroliticamente com KOH 1,0 M (teste de 4 horas)

5. CONCLUSÕES

De posse dos dados obtidos, podemos concluir que:

?? Devido à alta afinidade entre as espécies adsorvidas e o carvão ativado, somente tratamentos com agentes oxidantes mais energéticos podem resultar em uma efetiva remoção da matéria orgânica envolvida e, conseqüentemente, na restauração do carvão ativado, sendo insatisfatório o tratamento apenas pela técnica de dessorção por solvente;

- ?? Pode-se dizer que dentre os testes eletrolíticos estudados, somente o tratamento com NaCl 1,0 M mostrou-se satisfatório para o propósito deste trabalho;
- ?? O processo eletroquímico, além de remover os orgânicos da superfície do carvão por um gradual processo de oxidação, recupera os metais provenientes do resíduo galvânico sob a forma elementar, removendo ainda o remanescente de cianeto por oxidação;
- ?? Adicionalmente, podemos concluir que o processo de eletrooxidação pode ser utilizado no tratamento de rejeitos de carvão saturado no próprio local de origem, isto é, nas linhas de galvanização, uma vez que o processo é relativamente simples de ser adquirido e operacionalizado.

6. BIBLIOGRAFIA

1. CASTILHA, MORENO. C., et al (1995). "Activated Carbon Surface Modification by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments", *Langmuir*, vol. 11, p. 4386-4392.
2. REED, B. E. (1995). "Regeneration of Granular Activated Carbon (GAC) Columns Used for Removal Lead", *Journal Environmental Engineering*, vol. 121, nº 9, p. 653-662.
3. FRIEDEL, R., A., (1970). "Spectral Characterization of Activated Carbon", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 74, nº 15, p. 2921-2922.
4. McLAUGHLIN, H., U., (1995). "Regenerate Activated Carbon Using Organic Solvents", *Chemical Engineering Progress*, vol. 91, nº 7, p. 45-53.
5. BRAUNSTEIN, A., (1973). "Curso de Eletrodeposição do Cobre e Ligas de Cobre", Centro Brasileiro de Informação do Cobre.
6. ASTM STANDARDS, (1990). "Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon", vol. 15, D 4607 - 86, p. 388-392.
7. SOBRAL, L. G. S., SANTOS, R. L. C. AND BARBOSA, L. A. D., (2000) "Electrooxidation of Gold Bearing Refractory Ores" - RT-01/2000 - CETEM - Centro de Tecnologia Mineral - Rio de Janeiro.