

Emprego de Esponjas de Aço Comercial como Eletrodo Tridimensional para a Eletrodeposição de Cobre em Reator de Fluxo

Use of Commercial Steel Wool Sponges as Three-Dimensional Electrodes for Copper Electrodeposition in a Flow Reactor

Najilla O. S. Gonçalves & Leonardo S. Andrade

Neste trabalho empregou-se uma esponja de aço inoxidável comercial de baixo custo como catodo em um reator eletroquímico operando em regime de fluxo com uma configuração do tipo “Flow-through” para um processo de redução eletroquímica de íons Cu^{2+} de soluções aquosas. As eletrólises foram realizadas utilizando-se solução aquosa contendo íons Cu^{2+} (0,01 mol/L) e Na_2SO_4 (0,1 mol/L, eletrólito suporte). Os resultados obtidos mostraram que a remoção de cobre ocorreu com a vazão em 3,0 L/min e corrente de 600 mA (melhor condição), onde foi possível remover cerca de 90% do cobre da solução.

Palavras-chave: *eletrodeposição; reator de fluxo; esponja de aço.*

A low-cost commercial stainless steel sponge was used as a working electrode (cathode) in an electrochemical flow reactor with a “Flow-through” configuration for an electrochemical reduction process of Cu^{2+} ions from aqueous solutions. Electrolysis was carried out using an aqueous solution containing Cu^{2+} ions (0.01 mol/L) and Na_2SO_4 (0.1 mol/L, supporting electrolyte). The results obtained showed that the copper removal occurred with a flow rate of 3.0 L/min and a current of 600 mA (best condition), where it was possible to remove around 90% of the copper from the solution.

Keywords: *electrodeposition; flow reactor; steel sponge.*

Introdução

Com o aumento na geração de resíduos, a poluição da água tornou-se grande preocupação ambiental. Nesse sentido, o compromisso com a manutenção das características de qualidade dos recursos hídricos e do meio ambiente vem despertando cada vez mais o interesse de toda comunidade científica, proporcionando o surgimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes.

A presença de espécies catiônicas de metais tóxicos em efluentes oferece riscos tanto para os seres humanos quanto para diversas formas de vida. Nesse sentido, os metais classificados ambientalmente como pesados requerem atenção devido à alta toxicidade proporcionada por estes materiais, os quais oferecem potenciais riscos em função de sua natureza carcinogênica e não serem biodegradáveis. Além disso, estes metais tornam-se mais perigosos quando estão ligados a moléculas de carbono de cadeia curta, em especial, quando em sua forma catiônica.¹

Para este tipo de efluente, os processos eletroquímicos resultam em algumas características importantes, dado que possibilitam a combinação da recuperação do metal com elevado grau de pureza com a não geração de subprodutos sólidos (lama), além da facilidade para automação, bem como a possibilidade de trabalhar com resíduos com concentrações tanto baixas como elevadas.

Os dispositivos eletroquímicos convencionais, ou seja, aqueles onde utilizam-se eletrodos de superfície plana, possuem algumas limitações. A principal delas ocorre em função de que cinética de transferência de massa em tratamentos contendo concentração de íons metálicos relativamente baixa é mais lenta. Portanto, o uso de eletrodos tridimensionais e em associação a processos de fluxo nestes processos é preferencial, visto que por possuírem maior área ativa, resulta no aumento de difusão das espécies em solução em direção à superfície do eletrodo no reator (elevação do coeficiente de transporte de massa), com consequente aumento da velocidade da reação.¹⁻³ Na literatura, os principais materiais de eletrodo tridimensional empregados no tratamento de efluentes contendo espécies inorgânicas

são carbono vítreo reticulado,^{1,2,4-8} leito fixo de partículas de cobre compactadas,⁹ esponja de nióbio,¹⁰ lâ de aço¹¹ e esponja de aço.^{12,13}

A ação tóxica dos cátions em rejeitos ocorre segundo um mecanismo que consiste na forte afinidade dessas espécies pelo enxofre, o qual encontra-se presente em enzimas que controlam a cinética de diversas reações metabólicas. Assim, o tratamento de efluentes contendo espécies catiônicas de metais tóxicos presentes em concentrações baixas ou levemente moderadas tem sido investigado por diferentes procedimentos, os quais incluem processos mais comuns (precipitação) e outros mais tecnológicos tais como troca iônica, osmose reversa, eletrodialise, eletrocoagulação e eletrólise.

No sistema de fluxo do reator eletroquímico com configuração Flow-through, o fluxo de eletrólito ocorre em uma direção paralela à direção da corrente elétrica. Esses reatores são amplamente utilizados em condições de fluxo turbulento por serem capazes de diminuir a espessura da camada de difusão com consequente aumento da taxa de reação.¹⁰ Além disso, podem ser operados com corrente controlada (modo galvanostático), o que permite maior controle cinético do processo para remoção de íons metálicos.

Com base no exposto, neste trabalho são apresentados e discutidos os resultados obtidos do desempenho de um reator eletroquímico de fluxo com uma configuração do tipo “Flow-through” com uso de um eletrodo tridimensional de esponja de aço inoxidável, operando sob condições galvanostáticas, em um processo de redução eletroquímica para remoção de íons Cu^{2+} de soluções aquosas. Buscou-se evidenciar o efeito benéfico da elevada área ativa proporcionada por este material tridimensional em associação a um processo de fluxo, no sentido de permitir aumento da difusão da espécie (Cu^{2+}) em direção à superfície do eletrodo, e consequentemente aumento do coeficiente de transporte de massa do reator e das taxas de eletrodeposição.

Procedimento Experimental

MONTAGEM DO REATOR ELETROQUÍMICO

Inicialmente, realizou-se a montagem, a verificação do sistema elétrico e hidráulico bem como a manutenção do

sistema/reator eletroquímico tipo filtro-prensa empregado. A Figura 1 mostra o sistema de fluxo do reator, o qual contém um reservatório (a) para o resíduo a ser tratado o qual é conduzido ao reator eletroquímico (e) por uma bomba de arraste magnético (b) com vazão controlada por meio da válvula de diafragma (c) com auxílio de um rotâmetro (d).

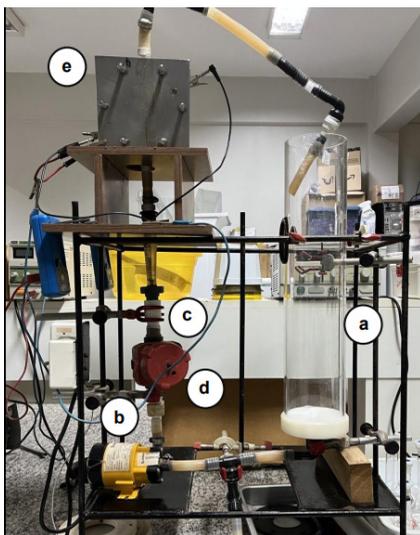


Figura 1. Sistema de fluxo do reator eletroquímico.

ELETRODO TRIDIMENSIONAL

O material de eletrodo de trabalho (catodo) tridimensional utilizado consistiu em uma esponja de aço inox comercial (Marca AMWAY®), e sua inserção no reator de fluxo foi realizada por meio da criação de conexões elétricas específicas para este tipo de material, conforme apresentado na Figura 2.

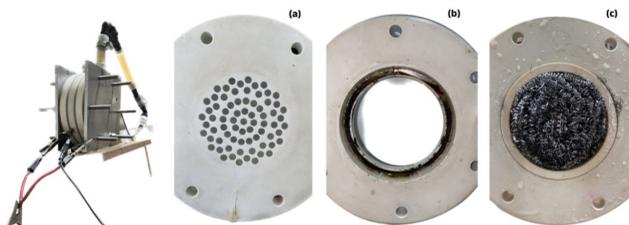


Figura 2. Reator eletroquímico (visão lateral); (a) Promotor de turbulência (placas laterais do reator); (b) Placa central do reator, contato elétrico interno para a esponja; (c) Esponja inserida no reator.

SOLUÇÃO ELETROLÍTICA

Uma vez contornadas todas as questões envolvendo o funcionamento adequado do sistema do reator em fluxo, preparou-se uma solução de Cu^{2+} na concentração de 0,01 mol/L utilizando sulfato de cobre (II) e água desionizada (Milli-Q®). Além do cátion metálico, foi adicionado à solução o sal inerte Na_2SO_4 na concentração de 0,1 mol/L (eletrólito suporte) para conferir condutividade adequada à solução.

CÁLCULO DA CARGA NECESSÁRIA PARA AS ELETRÓLISES

Em um processo de eletrólise (não-espontâneo), há a conversão de energia elétrica em energia química, mediante a imposição de corrente elétrica oriunda de uma fonte externa, ocasionando a reação química de oxirredução. Por definição, a corrente elétrica (I) é a quantidade de carga elétrica (Q) que passa por um intervalo de tempo (t) em um circuito, e pode ser expressa matematicamente de acordo com a Equação 1.

$$Q = I \times t \quad (1)$$

A Lei de *Faraday* define que a quantidade de produtos formados ou de reagentes consumidos é estequiometricamente proporcional à quantidade de carga circulada em um sistema. Dessa forma, considerando-se a semirreação de redução do cobre em meio aquoso ($\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$) bem como a Equação 1, determinou-se a quantidade de carga elétrica (Q) necessária para a total conversão de íons Cu^{2+} em solução ao $\text{Cu}_{(s)}$, depositado na superfície do eletrodo. Conhecendo-se a quantidade de íons Cu^{2+} em 1,0 L de solução (volume tratado no reator), a carga necessária foi de 1930 C.

DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} DA SOLUÇÃO

Nas primeiras análises realizadas no sistema de fluxo, aplicou-se uma corrente fixa de 300 mA por 107 min (carga de 1930 C) e variou-se a vazão em 1,0 L/min, 2 L/min e 3 L/min, para o tratamento de 1,0 L de uma solução de Cu^{2+} (0,01 mol/L). Posteriormente, fixou-se o valor da melhor vazão (investigada e avaliada na primeira etapa) e variou-se a corrente elétrica e o tempo de eletrólise. Os ensaios foram

realizados a partir da aplicação de uma corrente elétrica de 150 mA durante 214 min, 450 mA por 72 min e de 600 mA por 54 min. É importante ressaltar que todos os tempos de eletrólise foram fixados de acordo com a corrente elétrica aplicada para uma carga de 1930 C (Equação 1).

Antes e ao final de todas as eletrólises, a esponja era lavada com água e deixada secar em estufa a 80° C por 12h para pesagem. Este procedimento foi feito para obtenção de informações referentes à verificação da possível perda de massa do eletrodo. O cobre metálico eletrodepositado na esponja era removido com uma solução aquosa de ácido nítrico (50% V:V) ao final de cada experimento, permitindo que a mesma esponja fosse utilizada em todos os experimentos.

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (FAAS)

O monitoramento da quantidade de íons Cu^{2+} em solução foi determinado pela técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS). A partir desta técnica foi possível verificar a cinética do processo de redução eletroquímica do metal, monitorada ao longo das eletrólises por meio da coleta de alíquotas ao longo do processo eletrolítico. Os dados obtidos nestes experimentos permitiram discutir e decidir sobre os próximos procedimentos a serem adotados no decorrer do trabalho. Diante do perfil cinético de eletrodeposição obtido para o eletrodo tridimensional, foram realizados ensaios com pré-tratamento anterior a eletrólise, para observar possíveis variações do perfil em diferentes situações. Na primeira situação, aplicou-se a corrente de 600 mA à solução com eletrólito suporte, sem a presença de íons cobre, por 27 min, e após esse período, adicionou-se o cobre. Na segunda situação, a corrente de 600 mA, foi aplicada à solução com cobre após 27 min em circulação no sistema de fluxo.

Resultados e Discussão

Durante cada experimento foram coletadas sete alíquotas em intervalos de tempo proporcional ao tempo total, sendo as análises executadas a fim de verificar a influência da vazão (A_1 , A_2 e A_3) coletadas em intervalos de 18 min, e as análises com a aplicação de corrente elétrica de 150 mA (A_4), 450 mA (A_5), e 600 mA (A_6) em intervalos de tempo de coleta de, respectivamente, 36 min,

12 min. e 9 min. A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros empregados em cada ensaio com o eletrodo tridimensional bem como o rendimento percentual de cada processo.

Tabela 1. Análises realizadas e resultados obtidos para os parâmetros empregados (Eletrodo tridimensional)

Análises	I (mA)	Vazão (L/min)	t (min)	%R
A_1	300	1,0	107	70%
A_2	300	2,0	107	79%
A_3	300	3,0	107	80%
A_4	150	3,0	214	62%
A_5	450	3,0	72	74%
A_6	600	3,0	54	89%

O rendimento percentual do processo foi calculado para cada procedimento a partir dos valores das quantidades de íons Cu^{2+} presentes em solução para cada condição investigada, os quais foram adquiridos por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). De acordo com a Tabela 1, verifica-se que os rendimentos foram elevados, variando de 70% a 89%.

A cinética do processo foi avaliada a partir da construção de gráficos relacionando o percentual de cobre presente nas alíquotas em função da carga circulada (em unidade de A h) para verificação da cinética do processo de redução eletroquímica do cobre. A Figura 3 mostra os resultados obtidos variando-se a vazão e fixando a corrente.

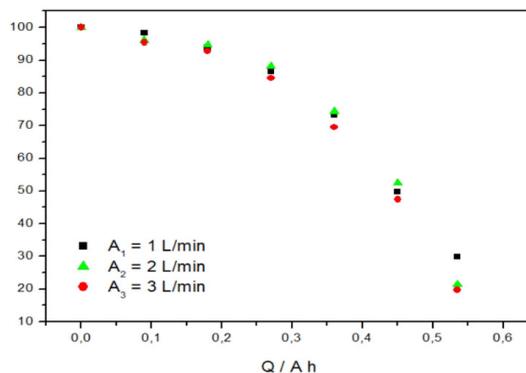


Figura 3. Cinética de redução de Cu^{2+} em função da carga circulada sob diferentes vazões.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 1 e na Figura 3, observam-se reduções de cobre na solução de 70%, 79% e 80% após o tratamento com vazões controladas em 1,0 L/min, 2,0 L/min e 3,0 L/min, respectivamente. Os resultados indicam que maiores taxas de remoção de cobre foram obtidas em maiores vazões (2,0 L/min e 3,0 L/min), o que pode ser explicado em função da melhora do processo de difusão da espécie Cu^{2+} em solução em direção à superfície do eletrodo (transporte de massa) proporcionado pelo aumento da vazão no sistema. É importante ressaltar que maiores vazões não foram investigadas em função da limitação de potência da bomba de arraste magnético empregada no reator, o qual opera, neste sistema, com vazão máxima de 3,0 L/min. Assim, considerou-se a vazão de 3,0 L/min como a melhor condição hidrodinâmica a ser empregada no sistema. Em seguida, os próximos ensaios foram realizados fixando-se a vazão em 3,0 L/min, e variando-se a corrente elétrica aplicada em 150 mA, 450 mA e 600 mA. A Figura 4 mostra os resultados dessas medidas.

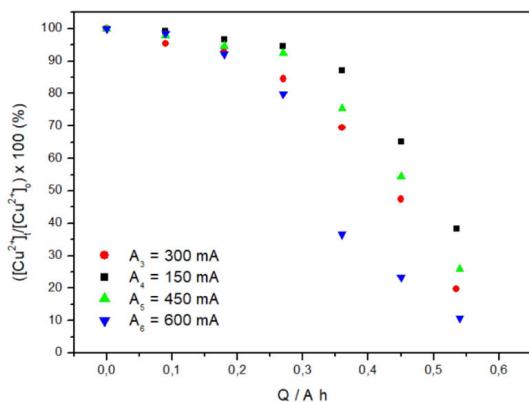


Figura 4. Cinética de redução de Cu^{2+} em função da carga circulada sob diferentes correntes aplicadas.

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que as aplicações de corrente de 150 mA, 300 mA, 450 mA e 600 mA resultaram em remoções de cobre em solução de 62%, 80%, 74% e 89%, respectivamente. Os resultados indicam que maiores correntes levam a maiores taxas de remoção de ions Cu^{2+} , o que pode ser explicado em função das correntes aplicadas ainda estar abaixo do corrente limite do reator. A

corrente limite é definida como a corrente máxima sobre o qual o processo é totalmente controlado por difusão, sendo um valor específico para cada reator e dependente de toda sua configuração. Neste trabalho, a corrente limite ainda não foi determinada em função de limitações instrumentais e de complexidade para o momento. De qualquer forma, os resultados indicam que, de fato, quanto maior o valor da corrente empregado, mais o processo é majoritariamente controlado por difusão. Portanto, a aplicação de corrente elétrica de 600 mA foi considerada ser a condição mais adequada para o tratamento da solução contendo íons Cu^{2+} .

Em relação ao perfil cinético da eletrodeposição, nota-se que a remoção de íons cobre da solução é lenta até aproximadamente uma carga de 0,25 Ah, aumentando a partir desse ponto. Essa característica poderia ser devida a alguma restrição física da esponja quanto à sua molhabilidade. Em outras palavras, por possuir uma área superficial ativa considerável e maior dificuldade de penetração do líquido, esta situação poderia estar interferindo na velocidade do processo de eletrodeposição. Nesse sentido, considerando os resultados obtidos, foram realizados novos ensaios, com o intuito de comparar a cinética de eletrodeposição de cobre no eletrodo tridimensional com a do eletrodo plano, aplicando a melhor condição de vazão determinada (3,0 L/min) e os mesmos valores de corrente citados anteriormente. A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros empregados em cada ensaio com o eletrodo plano bem como o rendimento percentual de cada processo.

Tabela 2. Análises realizadas e resultados obtidos para os parâmetros empregados (Eletrodo plano).

Análises	I (mA)	Vazão (L/min)	t (min)	%R
A ₇	150	3,0	214	62%
A ₈	300	3,0	107	66%
A ₉	450	3,0	72	72%
A ₁₀	600	3,0	54	14%

Nos ensaios utilizando o eletrodo plano, observa-se na Tabela 2 que os rendimentos percentuais foram menores, variando de 14% a 72%. O gráfico para verificação da cinética do processo de redução eletroquímica do cobre foi construído, conforme apresentado na Figura 5.

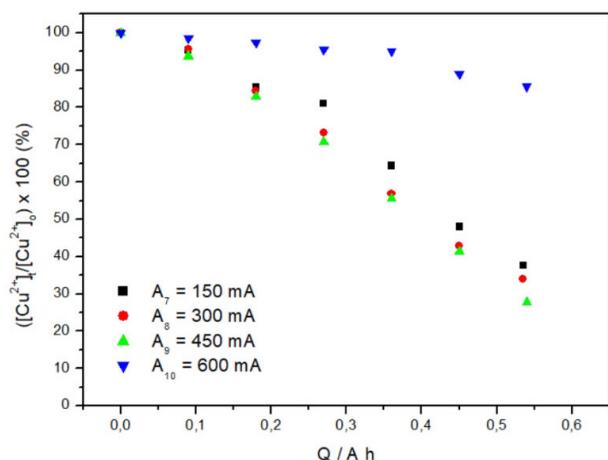


Figura 5. Cinética de redução de Cu^{2+} em função da carga circulada sob diferentes correntes aplicadas utilizando um eletrodo plano de aço inox.

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que as eletrolises realizadas com o eletrodo plano resultaram em remoções de cobre em solução de 62%, 66%, 72% e 14%, respectivamente. Os resultados indicam menores taxas de remoção de íons Cu^{2+} com o uso do eletrodo plano, quando comparado aos resultados apresentados para o eletrodo tridimensional, o que pode ser explicado em função da menor área superficial ativa da placa de aço inox utilizado, levando a uma limitação de área de eletrodeposição do cobre no eletrodo. Além disso, dada sua menor área, a densidade corrente aplicada resulta em um valor muito maior, o que poderia resultar em maior competição de reações paralelas de desprendimento de gás (H_2) com a de redução eletroquímica do Cu^{2+} . Observa-se também que o perfil cinético da remoção é mais linear, diferentemente do apresentado para a esponja de aço.

Diante dessa diferença de perfil cinético dos eletrodos, realizaram-se dois ensaios com pré-tratamento, para verificar o possível fator molhabilidade da esponja. No primeiro ensaio aplicou-se a corrente de 600 mA à solução com eletrólito suporte, sem a presença de íons cobre, por 27 min, adicionando o cobre após esse período para dar continuidade a eletrolise. No segundo ensaio, a corrente de

600 mA foi aplicada após 27 min da solução com cobre em circulação no sistema de fluxo. Os resultados das situações estão apresentados na Figura 6.

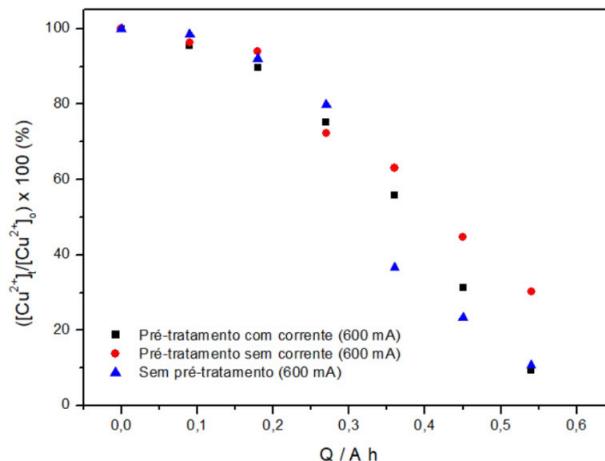


Figura 6. Cinética de redução de Cu^{2+} em função da carga circulada sob diferentes condições de pré-tratamento.

Os resultados apresentados na Figura 6 mostram um aumento mínimo na velocidade da eletrodeposição, não sendo possível concluir que de fato o perfil cinético da eletrodeposição de cobre na esponja de aço tridimensional esteja sendo afetada pela molhabilidade da esponja. Possivelmente, esta característica de perfil se deve ao fato do cobre eletrodepositado possuir melhor aderência sobre uma superfície com cobre já eletrodepositado. Em outras palavras, o início do processo de eletrodeposição de cobre (até $\sim 0,25$ Ah) é mais lento em função dele estar sendo eletrodepositado sobre uma superfície de aço inox polido, a qual deve possuir menor aderência dada sua superfície mais lisa. A partir do momento em que um filme de cobre é eletrodepositado sobre a superfície do aço, a nova superfície torna-se mais porosa (o cobre eletrodepositado possui esta característica), o que deve favorecer a eletrodeposição a partir de 0,25 Ah. É importante ressaltar que este perfil, apesar de diferente, não altera de forma significativa a eficiência final do processo uma vez que os valores encontrados se aproximam de 90% de eficiência sob as melhores condições de corrente e vazão, o que pode ser considerado excelente do ponto de vista de processo.

De qualquer forma, ainda não há total clareza sobre o perfil cinético típico do depósito de cobre no eletrodo tridimensional, sendo necessária a realização de estudos e análises adicionais para um entendimento completo do processo, os quais deverão ser realizados futuramente.

Conclusão

Considerando os resultados obtidos, os testes realizados revelaram excelente aplicabilidade do sistema com este eletrodo, bem como a determinação dos perfis cinéticos de eletrodeposição e a possibilidade de reuso da esponja. Além disso, a comparação dos perfis cinéticos do eletrodo tridimensional com o eletrodo plano permitiu entender, ainda que parcialmente, o perfil cinético típico para eletrodeposição do cobre em eletrodos tridimensionais.

A variação dos parâmetros operacionais foi importante para determinação das melhores condições de tratamento visando sua aplicação futura em resíduos inorgânicos laboratoriais reais, sendo, a vazão em 3,0 L/min e a aplicação de corrente elétrica de 600 mA consideradas as condições mais adequadas para o tratamento da solução contendo íons Cu^{2+} .

Referências

1. ALMEIDA, L. C. Bocchi, N.; ROCHA-FILHO, R.C.; BIAGGIO, S. R.; J. Braz. Chem. Soc. **2011**, 22, 1686.
2. WIDNER, R.C.; J. Appl. Electrochem. **1998**, 28, 201.
3. ZHANG, C.; JIANG, Y.; Li, Y.; HU, Z.; ZHOU, L.; ZHOU, M.; Chem. Eng. J. **2013**, 228, 455.
4. RUOTOLO, L.A.M.; GUBULIN, J.C.; Chem. Engin. J. **2005**, 110, 113.
5. BERTAZZOLI, R. Widner, R.C.; LANZA, M.R.V.; DI IGLIA, R.A.; SOUSA, M.F.B.; J. Braz. Chem. Soc. **1997**, 8, 487.
6. LANZA, M.R.V.; BERTAZZOLI, R.; J. APPL. Electrochem. **2000**, 30, 61.
7. SILVA-MARTINEZ, S.; RUSS. J. Electrochem. **2016**, 52, 71.
8. MANSOR, N.; Mohamed, N.; SUAHA, F.B.M.; J. Chem. Technol. Biotechnol. **2021**, 96(11), 3216.
9. EL-DEAB, M.S.; SALEH, M.M.; EL-ANADOULI, B.E.; ATEYA, B.G.; J. Electrochem. Soc. **1999**, 146, 208.
10. RAGNINI, C.A.R.; DI IGLIA, R.A.; BIZZO, W.; BERTAZZOLI, R.; Water Res. **2000**, 34, 3269.

11. PAIDAR, M.; BOUZEK, K.; LAURICH, M.; THONSTAD, J.; Water Environ. Res. **2000**, 72, 618.
12. ELSHERIEF, A.E.; Electrochim. Acta **2003**, 48, 2667.
13. GASPAROTTO, L.H.S; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R.C.; BIAGGIO, S.R.; J. Appl. Electrochem. **2006**, 36, 677.

Najilla O. S. Gonçalves & Leonardo S. Andrade*

Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Avenida Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, Catalão - GO, Brasil, CEP: 75704-020.

*E-mail: ls_andrade@ufcat.edu.br