



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

**Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presente
em lodos galvânicos**

Kelley Christina Ramos dos Santos

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.), realizada sob a orientação da Professora Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar (DQO/IQ/UERJ).

Rio de Janeiro

Abril de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado: “Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presente em lodos galvânicos”

Autora: Kelley Christina Ramos dos Santos

Orientadora: Prof. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar

Data da apresentação: 11 de abril de 2006

Aprovado por:

Prof.^a Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar
DQO/IQ/UERJ

Prof. Alcides Wagner Serpa Guarino
UNIRIO

Prof. Carlos Russo
IQ/UERJ

Prof^a Márcia Dórea Clarisse
IMA/UFRJ

546.56
S237

Santos, Kelley Christina Ramos dos
Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presente em
lodos galvânicos / Kelley Christina Ramos dos Santos. – 2006.
127 f.

Orientador: Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Cobre – Teses. 2. Troca iônica – Teses. 3. Resíduos Industriais –
Teses. 4. Resinas de troca iônica – Teses. I, Aguiar, Mônica Regina Marques
Palermo de. II Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de
Química. III. Título.

*Ao meu pai, porque batalhar por tudo
que um dia você sonhou para mim é a
melhor forma de eternizá-lo.*

Agradecimentos

- Agradeço em primeiro lugar a Deus, por iluminar meus caminhos e minhas idéias para que eu pudesse concluir este trabalho.
- À Professora Mônica, pela orientação, paciência e, por tudo o que me ensinou durante todo esse tempo.
- Ao Mestre e amigo Wangler Compans, pela disponibilidade, paciência, pela ajuda irrestrita em todos os momentos deste trabalho e por seus esclarecimentos incontestavelmente valiosos.
- À amiga Adriana Azedias pelo zelo, profissionalismo e competência com que colaborou na parte experimental dessa dissertação e principalmente pela amizade e apoio a mim dedicados durante a redação deste trabalho.
- Ao Professor Luiz Cláudio de Santa Maria, pelos esclarecimentos prestados na fase de pesquisa bibliográfica.
- À professora Márcia Amorim pelas análises de micrografia e à técnica Rita, pelas análises de infra-vermelho.
- Aos colegas do Laboratório Químico – CMB. Em especial ao coordenador Paulo Ricardo e aos químicos Fábio Chagas e Rosana, pelo apoio com a realização das análises nos espectrômetros de plasma e de absorção atômica.
- Aos colegas do Laboratório de Papéis – CMB: César, Daisy, Ana Clara, Marcelo e Frank por suportarem minhas ausências para a conclusão desta dissertação.
- Ao meu chefe Robson Paes Ferreira (DVCQ-CMB) pelo apoio irrestrito, do primeiro ao último dia desta pós graduação.
- À minha mãe, por nunca medir esforços para ajudar-me, por sua paciência, pelo suporte, pela compreensão, incentivo e apoio incondicional durante a elaboração desta dissertação.
- Às minhas irmãs Alessandra e Keyla pela torcida, pelo carinho, pelas orações e, principalmente, por terem ficado sem quarto, sem computador e sem cama durante a fase de redação desta dissertação.
- Ao meu namorado Marcos Pereira por nunca permitir que eu pensasse em desistir; pela paciência, compreensão e por permanecer ao meu lado, especialmente nos momentos mais difíceis. E, como eu não poderia deixar de agradecer, pela ajuda na confecção dos gráficos no Excel.
- Aos amigos: Paulo César (Berrel) pela ajuda de sempre, Luiz Cláudio (CMB), pelo notebook que salvou a minha vida, Flavio Lobo, Rachel

Barros, Marília Mattos e Priscila Maia pela amizade e carinhosa preocupação.

- Aos colegas de mestrado Alexandre Cerqueira e Zilton Fonseca pelo companheirismo demonstrado desde os trabalhos em grupo até a conclusão dessa dissertação.
- À Casa da Moeda do Brasil pelo suporte concedido;
- À Rohm and haas e à Lanxess (Bayer Chemicals) pela doação das resinas estudadas nessa dissertação;
- À CAPES e à FAPERJ pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presente em lodos galvânicos

Kelley Christina Ramos dos Santos

Abril 2006

Orientadora: Prof.^a Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar

Nesse estudo foram desenvolvidas metodologias para remoção e recuperação do cobre presente em resíduos sólidos industriais provenientes de processos de galvanostegia/galvanoplastia. O desempenho de quatro resinas comerciais trocadoras de íons (Amberlyst 15 wet, Lewatit VP OC 1955, Lewatit VP OC 1960 e Lewatit VP OC 1800) foi investigado de acordo com o percentual de recuperação e a seletividade ao cobre. Os resíduos sólidos foram primeiramente caracterizados e, após a determinação de metodologia para solubilização dos mesmos, verificou-se que ambos apresentam, além do Cu outros metais como Sn, Al, Fe, Ni e Cr em sua composição. Foram realizados estudos variando-se o pH, tempo de contato e quantidade de resina, visando a confecção das isotermas de adsorção e a determinação das condições ideais do processo. A maior remoção percentual de cobre foi observada para as resinas catiônicas: superior a 95% em massa. Entretanto, maior seletividade em relação ao cobre foi observada para as aniônicas. O cobre retido nas resinas foi recuperado na forma de solução de Cu (II) em percentuais que variaram de acordo com a resina e com o agente de regeneração utilizado.

Abstract of Dissertation presented to Programa de Pós-graduação em Química of Instituto de Química of Universidade do Estado do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

Application of Commercial resins in the removal of present copper in galvanic sludges

Kelley Christina Ramos dos Santos

Abril 2006

Dissertation Supervisor: Prof.^a Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar

Methodologies for copper removal and recovery from industrial solid residues proceeding from galvanostegy/galvanoplasty processes had been developed in this study. The performance of four commercial ion exchange resins (Amberlyst 15 wet, Lewatit VP OC 1955, Lewatit VP OC 1960 e Lewatit VP OC 1800) was investigated in accordance with the percentage of recovery and the selectivity to copper. The solid residues first had been characterized and, after the determination of the best methodology for solubilization of the same ones, were verified that beyond the Cu other metals as Sn, Al, Fe, Ni and Cr were in the composition of the residues. The influence of pH, time of contact and amount of resin had been investigated, aiming at the confection of the adsorption isotherms and the determination of the ideal conditions of the process. The biggest percentile copper removal was observed for cationic resins: above 95% in mass. However, greater selectivity to copper was observed for the anionic ones. The restrained copper in resins was recovered as solution of Cu (II) in percentages that had varied with the resin and with the regeneration agent.

Sumário

1. Introdução	19
1.1. O Processo de eletrodeposição na Casa da Moeda do Brasil	20
2. Objetivos	22
3. Revisão Bibliográfica	23
3.1. O Cobre: características gerais, obtenção, disponibilidade e consumo	23
3.1.1. Processo Pirometalúrgico	24
3.1.2. Processo Hidrometalúrgico	25
3.1.3. Disponibilidade, produção e Consumo	26
3.1.4. Cobre: efeitos danosos	28
3.2. Metodologias para recuperação do cobre	30
3.2.1. Agentes de solubilização dos resíduos	31
3.2.2. Recuperação do cobre por lixiviação seguida de precipitação	34
3.2.3. Recuperação de cobre por processos de sorção	38
3.3. Processos envolvendo o fenômeno de Troca iônica	38
3.3.1. Resinas de Troca iônica	39
3.3.2. Resinas macroporosas e resinas tipo gel	43
3.3.3. Emprego de resinas trocadoras de íons na remoção e recuperação de metais presentes em resíduos industriais	46
4. Materiais e métodos	53
4.1. Produtos químicos	53
4.2. Equipamentos	53
4.3. Procedimentos	54
4.3.1. Caracterização dos resíduos	54
4.3.1.1. Determinação do conteúdo de umidade e desidratação dos resíduos	54
4.3.1.2. Determinação do teor de matéria orgânica	55
4.3.1.3. Determinação da concentração dos metais	55
4.3.1.4. Análise em espectrofotômetro de absorção atômica	57
4.3.1.5. Análise em espectrofotômetro de plasma	57
4.3.2. Caracterização das resinas	58
4.3.2.1. Determinação do percentual de sólido seco	58
4.3.2.2. Determinação do grau de inchamento	58
4.3.2.3. Determinação da capacidade de troca	59
4.3.2.4. Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura	59
4.3.2.5. Espectroscopia na região de infravermelho	60

4.3.3. Ensaio para a extração de cobre empregando a Técnica de Banho Finito	60
4.3.3.1. Variação da quantidade de resina, do tempo de contato e da temperatura	60
4.3.3.2. Variação da concentração do cobre através da precipitação fracionada (variação do pH das soluções)	61
4.3.3.3. Determinação da acidez das soluções	62
4.3.3.4. Modificação da acidez das soluções	62
4.3.4. Ensaio para a extração de cobre utilizando as colunas de troca iônica	64
4.3.5. Procedimento preliminar para recuperação dos íons cobre utilizando a técnica de banho finito	65
4.3.6. Recuperação de cobre utilizando colunas de troca iônica	66
5. Resultados e discussão	67
5.1. Caracterização dos resíduos	68
5.1.1. Composição química dos resíduos	72
5.2. Caracterização das resinas	75
5.2.1. Determinação do percentual de sólido seco	76
5.2.2. Determinação do grau de inchamento	77
5.2.3. Capacidade de troca iônica	79
5.2.4. Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura	79
5.2.5. Espectroscopia de infravermelho	83
5.3. Ensaio preliminares para a extração de cobre	87
5.3.1. Tempo de contato	89
5.3.2. Massa de resina	91
5.3.3. Temperatura	92
5.4. Isotermas de adsorção	93
5.5. Efeito da variação do pH nas soluções-mãe (SRES 01 e SRES 02)	98
5.5.1. Precipitação Fracionada	102
5.5.2. Remoção do cobre presente nas soluções-mãe com pH modificado	104
5.6. Efeito da natureza do ácido e da acidez das soluções na extração de cobre	106
5.7. Experimentos utilizando colunas de troca iônica	111
5.8. Recuperação do cobre	112
5.8.1. Resinas catiônicas	112
5.8.2. Resinas aniônicas	114
6. Considerações finais	117
6.1 – Sugestões para trabalhos futuros	118
7. Conclusões	119
8. Referências Bibliográficas	121

Lista de Figuras

▪ Figura 1 – Fluxograma de blocos da fábrica de moedas da Casa da Moeda do Brasil	21
▪ Figura 2 – Metodologia para a obtenção de utensílios de cobre - processo pirometalúrgico	24
▪ Figura 3 – Balanço Produção-Consumo de Concentrado de Cobre: 1988-2010	27
▪ Figura 4 - Efeito da concentração de H_2O_2 na lixiviação de escórias com HCl 6mol/l e adição de H_2O_2	33
▪ Figura 5 - Efeito da concentração de H_2O_2 na lixiviação de escórias com $NH_{3(aq)}$ 6,8 mol/l e adição de H_2O_2	33
▪ Figura 6 - Fluxograma do processamento de lodos de cobre galvânicos	35
▪ Figura 7 - Dissolução dos óxidos contaminados em H_2SO_4 1mol/l a 60°C.	37
▪ Figura 8 – Estrutura esquemática de uma resina trocadora de íons	40
▪ Figura 9 - Capacidade de troca de resinas fracamente ácidas e ácidas em função do pH da solução	42
▪ Figura 10 - Perfil de troca iônica em uma solução com concentração de 1000 mg/l	47
▪ Figura 11 - Comparação entre as resinas Lewatit MP 500 e MP64 na remoção de cobre a partir da solução sintética	49
▪ Figura 12 – Micrografia ótica (30 vezes): (a) resina não utilizada no processo, (b) depois de 5 ciclos com efluente filtrado, (c) depois de 6 ciclos com efluente não filtrado.	50
▪ Figura 13 – Esquema de recuperação de efluentes com resina de troca iônica	52
▪ Figura 14 – Unidade de recuperação de cobre por resinas de troca iônica	52
▪ Figura 15 - Colunas de troca iônica – Recuperador de resinas	65
▪ Figura 16 – Fluxograma da ETE - Fábrica de moedas e medalhas – DEMOM	68
▪ Figura 17 - Resíduo - RES 01	68
▪ Figura 18 - Resíduo – RES 02	69
▪ Figura 19 - Variação da concentração dos metais (mg/l) nas soluções–mãe preparadas a partir do RES 01	73
▪ Figura 20 - Variação da concentração dos metais (mg/l) nas soluções–mãe preparadas a partir do RES 02	73
▪ Figura 21- Microscopia ótica típica de uma resina macroporosa (Amberlyst 15 wet) – aumento de 50 vezes	80
▪ Figura 22- Microscopia ótica típica de uma resina tipo gel (Lewatit VP OC 1800) – aumento de 50 vezes	80

▪ Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura da resina Lewatit VP OC 1955 realizada com o aumento de (a) 250 vezes e (b) 3000 vezes	81
▪ Figura 24- Microscopia eletrônica de varredura da resina comercial Lewatit VP OC 1960 realizada com o aumento de (a) 250 vezes e (b) 3000 vezes	81
▪ Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura da resina comercial Amberlyst 15 wet realizada com o aumento de (a) 250 vezes e (b) 3000 vezes	82
▪ Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura da resina comercial Lewatit VP OC 1800 realizada com o aumento de (a) 250 vezes e (b) 3000 vezes	82
▪ Figura 27 -Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit VP OC 1955	83
▪ Figura 28 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit VP OC 1960	84
▪ Figura 29 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Amberlyst 15 wet	86
▪ Figura 30 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit VP OC 1800	87
▪ Figura 31 - (a) Influência do tempo de contato na remoção de cobre – SRES 01, utilizando a resina Amberlyst 15 wet	89
▪ Figura 31 - (b) Influência do tempo de contato na remoção de cobre – SRES 02, utilizando a resina Amberlyst 15 wet	90
▪ Figura 32 - Influência da massa de resina na remoção de cobre, utilizando a resina Amberlyst 15 wet	91
▪ Figura 33 - Influência da temperatura na remoção de cobre, utilizando a resina Amberlyst 15 wet	93
▪ Figura 34 - Isoterma de Langmuir para processos de remoção de cobre utilizando a Resina Amberlyst 15 wet e a SRES 01	95
▪ Figura 35 - Isoterma de Langmuir para processos de remoção de cobre utilizando a Resina Amberlyst 15 wet e a SRES 02	96
▪ Figura 36 - Isoterma de Freundlich para processos de remoção de cobre utilizando a Resina Amberlyst 15 wet e a SRES 01	97
▪ Figura 37- Isoterma de Freundlich para processos de remoção de cobre utilizando a Resina Amberlyst 15 wet e a SRES 02	97
▪ Figura 38 - Variação da concentração dos metais (mg/ℓ) em função do pH – SRES 01	103
▪ Figura 39- Variação da concentração dos metais (mg/ℓ) em função do pH – SRES 02	103
▪ Figura 40 - Expressões para as constantes de estabilidade dos clorocomplexos com o cobre (II)	107

Lista de Tabelas

▪ Tabela 1 – Aplicações do cobre em diversos setores industriais.	28
▪ Tabela 2 – Valores de cobre recomendados por diferentes instituições ou países para a água potável	30
▪ Tabela 3 - Composição média da lama galvânica de cobre – Base seca	34
▪ Tabela 4 – Composição média do licor ácido oriundo da lixiviação da lama galvânica de cobre com H_2SO_4 0,5 mol/l, em pH variando de 0,9 a 1,0	35
▪ Tabela 5 – Comparação entre a composição média de uma lama galvânica e concentrados de hidróxido de cobre (A – Concentrados obtidos a partir de óxidos calcinados a 800 °C; B - Concentrados obtidos a partir de óxidos calcinados a 900 °C)	36
▪ Tabela 6 – Comparativo entre resinas gel e resinas macroporosas	45
▪ Tabela 7 – Caracterização do efluente industrial	47
▪ Tabela 8 – Resultados de vários estágios com efluente FILTRADO e eluição com NaSCN 1,25 mol/l	49
▪ Tabela 9 – Resultados de vários estágios com efluente NÃO FILTRADO e eluição com NaSCN 1,25 mol/l	50
▪ Tabela 10 – Parâmetros de controle – banhos de moedas	67
▪ Tabela 11 - Conteúdo de umidade e teor de orgânicos nos resíduos (valores médios)	69
▪ Tabela 12 - Tentativas de solubilização do RES 01	70
▪ Tabela 13 – Tentativas de solubilização do RES 02	71
▪ Tabela 14 – Concentração média dos metais nas soluções SRES 01 e SRES 02.	75
▪ Tabela 15 – Principais características das resinas utilizadas	76
▪ Tabela 16 – Percentual de sólido seco nas resinas	77
▪ Tabela 17 – Grau de inchamento em água das resinas	78
▪ Tabela 18 – Principais absorções no (IR/TF) da Lewatit VP OC 1955	84
▪ Tabela 19 - Principais absorções no (IR/TF) da Lewatit VP OC 1960	85
▪ Tabela 20 - Principais absorções no (IR/TF) da Amberlyst 15 wet	86
▪ Tabela 21 - Principais absorções no (IV/TF) da Lewatit VP OC 1800	87
▪ Tabela 22 – Percentual mássico de metais removidos das soluções oriundas da solubilização dos resíduos com pH alterado (pH 2,0) – Amberlyst 15 wet	88
▪ Tabela 23 - Condições adotadas para remoção de cobre	93
▪ Tabela 24 – Remoção (% em massa) dos metais presentes na SRES 01 nas condições iniciais (pH 0; acidez 0,5 mol/l em HCl)	98

▪ Tabela 25 (a) – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 01 em pH 2,0	99
▪ Tabela 25 (b) – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 02 em pH 2,0	100
▪ Tabela 26 (a) – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 01 em pH 3,0	101
▪ Tabela 26 (b) – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 02 em pH 3,0	101
▪ Tabela 27 - Produtos de solubilidade dos hidróxidos metálicos (18 a 25°C)	102
▪ Tabela 28 – Variação das concentrações (mg/ℓ) de Cr e Ni em função do pH – RES 01	104
▪ Tabela 29 – Variação das concentrações (mg/ℓ) de Cr e Ni em função do pH – RES 02	104
▪ Tabela 30 (a) – Percentual de remoção (%m/m) dos metais presentes na SRES 01	105
▪ Tabela 30 (b) – Percentual de remoção (%m/m) dos metais presentes na SRES 02	105
▪ Tabela 31 - Constantes de estabilidade dos complexos metálicos com cloro	107
▪ Tabela 32 – Remoção dos metais com a resina Lewatit VP OC 1955 em diferentes valores de acidez - SRES 01	108
▪ Tabela 33 – Remoção dos metais com a resina Lewatit VP OC 1960 em diferentes valores de acidez – SRES 01.	109
▪ Tabela 34 - Percentual de remoção dos metais presentes na SRES 02 com acidez 8,0 mol/ℓ de H ⁺ (HCl).	110
▪ Tabela 35 – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 01 com as quatro resinas em colunas de troca iônica	111
▪ Tabela 36 – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 02 com as quatro resinas em colunas de troca iônica	112
▪ Tabela 37 – Recuperação do cobre com a resina Amberlyst 15 wet.	113
▪ Tabela 38– Recuperação do cobre com a resina VP OC 1800	113
▪ Tabela 39 – Recuperação do cobre com a resina VP OC 1955	114
▪ Tabela 40 – Recuperação do cobre com a resina VP OC 1960	115
▪ Tabela 41 – Preço e nomenclatura atual das resinas Lewatit estudadas	117
▪ Tabela 42 - Valores pagos por resíduos de cobre na Bolsa de resíduos da FIESP	118

Lista de abreviaturas

- ABS: Liga de cobre/estanho
- BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
- CBS: Liga de cobre
- CMB: Casa da Moeda do Brasil
- CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CVRD: Companhia Vale do Rio Doce
- DEMOM: Departamento de Moedas e Medalhas (CMB)
- DVB: Divinilbenzeno
- EST: Estireno
- ETE: Estação de Tratamento de Efluentes
- FEEMA: Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente – R.J.
- FIESP: Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
- IV/TF: Infra-Vermelho com Transformada de Fourier
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- pH: Potencial Hidrogeniônico
- RES 01: Resíduo sólido 01
- RES 02: Resíduo sólido 02
- SRES 01: Solução oriunda da solubilização do RES 01
- SRES 02: Solução oriunda da solubilização do RES 02
- Temp.: Temperatura
- USEPA: United States Environmental Protection Agency

Parte dessa Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

- X Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química – Regional Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2005.; sob o título: “Caracterização de resíduos sólidos oriundos de processos de galvanoplastia visando a remoção de cobre com resinas de troca iônica”.
- III Encontro Nacional de Química Ambiental, Cabo Frio/RJ, 2006; sob o título: “Comparação da seletividade de resinas trocadoras de íons na recuperação do cobre presente em resíduos de galvanoplastia”.

Durante a realização da parte experimental desta Dissertação, a autora teve a oportunidade de co-orientar o trabalho de Iniciação Científica (PBIC/UERJ) da aluna Adriana Azedias, a qual agradece sua colaboração.

“A luta contra o erro tipográfico tem algo de homérico. Durante a revisão os erros se escondem, fazem-se positivamente invisíveis. Mas assim que o livro sai, tornam-se visibilíssimos, verdadeiros sacis a nos botar a língua em todas as páginas. Trata-se de um mistério que a ciência ainda não conseguiu decifrar...”

Monteiro Lobato

1. Introdução

Os resíduos sólidos produzidos pelos tratamentos físico-químicos dos efluentes gerados nas operações industriais de eletrodeposição (galvanoplastia) são “lodos” ou “borras” potencialmente tóxicos ao meio ambiente. Isto se deve à presença, em altas concentrações, de alguns metais como: cobre, níquel, cromo, estanho e ferro, dependendo do processo empregado na indústria em questão.

A destinação final dos lodos galvânicos está tradicionalmente pautada em algumas alternativas básicas, como a disposição em aterros industriais, a disponibilização em “bolsas de resíduos” e na estabilização (inertização) dos mesmos para incorporação em matrizes cerâmicas (Labrincha et al., 2004) e em cimentos Portland (Tenório et al, 2003).

O envio para aterros industriais, apesar de ser uma forma simples para a administração dos resíduos de processos, tem um custo elevado para as empresas que produzem em grande escala. Além disso, os problemas ambientais relacionados ao espaço físico limitado dos aterros e às legislações pertinentes à composição da lixívia produzida (Labrincha et al., 2004), constituem-se em pontos negativos para este tipo de descarte. Em contrapartida, a sua disponibilização em “bolsas de resíduos”, apesar de menos onerosa para a empresa, e em alguns casos, até lucrativa, é uma alternativa que, assim como também acontece para os aterros industriais, exige da empresa uma caracterização prévia do resíduo e uma maior atenção na administração do mesmo, em virtude das responsabilidades legais que recaem sobre ela (co-responsabilidade). As práticas relacionadas à inertização para composição de cerâmicas e cimentos, embora evitem a saturação dos aterros industriais, não se preocupam em recuperar o valor econômico dos metais presentes nos resíduos, cujas jazidas não são renováveis e sua utilização em diversos ramos industriais cresce a cada dia.

Sendo assim, o tratamento de resíduos industriais com o objetivo de recuperar ou separar quantidades relevantes de metais valiosos e/ou tóxicos é de grande importância para as indústrias, haja visto os valores econômicos e ambientais agregados à tal prática. Do ponto de vista econômico, as vantagens estão relacionadas à economia de matérias-primas, quando se é possível uma recuperação completa do metal, ou seja, a recuperação do metal na mesma forma química com que é empregada no processo. Há ainda que se levar em conta os custos relacionados à coleta, armazenamento, transporte e disposição adequados dos resíduos contendo metais, custos estes que são maciçamente reduzidos caso seja possível recuperar totalmente o metal, permitindo valorar lucrativamente um resíduo que antes apenas gerava despesas.

1.1. O processo de eletrodeposição na Casa da Moeda do Brasil

O Departamento de moedas e medalhas (DEMOM) da Casa da Moeda do Brasil (CMB), cedente dos resíduos empregados neste estudo, é dividido em duas unidades fabris que desempenham diferentes atividades.

Na fábrica de medalhas (medalharía), a primeira unidade fabril deste departamento, são realizadas operações de eletrodeposição com banhos específicos de vários metais como: níquel, cromo, ouro e prata em suportes de composições diversas, como por exemplo, bronze ou prata, de acordo com os pedidos de medalhas realizados à empresa.

A segunda unidade é a fábrica de moedas, uma unidade automatizada para a eletrodeposição em tambor na qual uma liga cobre/estanho (ABS) ou cobre (CBS) é eletroliticamente depositada sobre discos de aço carbono para a fabricação de moedas. O processo de eletrodeposição de cobre e suas ligas sobre aço-carbono é empregado no revestimento de discos de aço para a fabricação de moedas de R\$ 0,01, R\$ 0,05, 0,10, R\$ 0,25 e R\$ 1,00 (somente o anel) em processo que opera em regime contínuo. Após as operações subseqüentes de acabamento e inspeções de controle de qualidade, os discos eletrodepositados ficam prontos para a cunhagem. O fluxograma de blocos apresentado na Figura 1, mostra as fases mais importantes do processo. As fases são idênticas nas duas linhas (ABS e CBS), com exceção da composição química dos banhos de eletrodeposição. Quando as concentrações das espécies presentes nos banhos atingem os limites pré-estabelecidos para troca, parte do banho eletrolítico é descartado, no que se denomina sangria. O banho é, então, recomposto até o retorno dos níveis iniciais da concentração de seus componentes químicos. A sangria é, então, direcionada a uma estação de tratamento de efluentes.

O processo empregado no tratamento destes efluentes é a "cloração alcalina", no qual o cianeto presente nos efluentes é destruído pelo hipoclorito de sódio, em um processo de oxidação em duas etapas em que os metais são precipitados do efluente. Neste processo, em duas etapas diferentes, são gerados dois resíduos com elevado teor de metais pesados. Estes resíduos são classificados como resíduos classe I (perigosos) e são dispostos em aterros industriais.

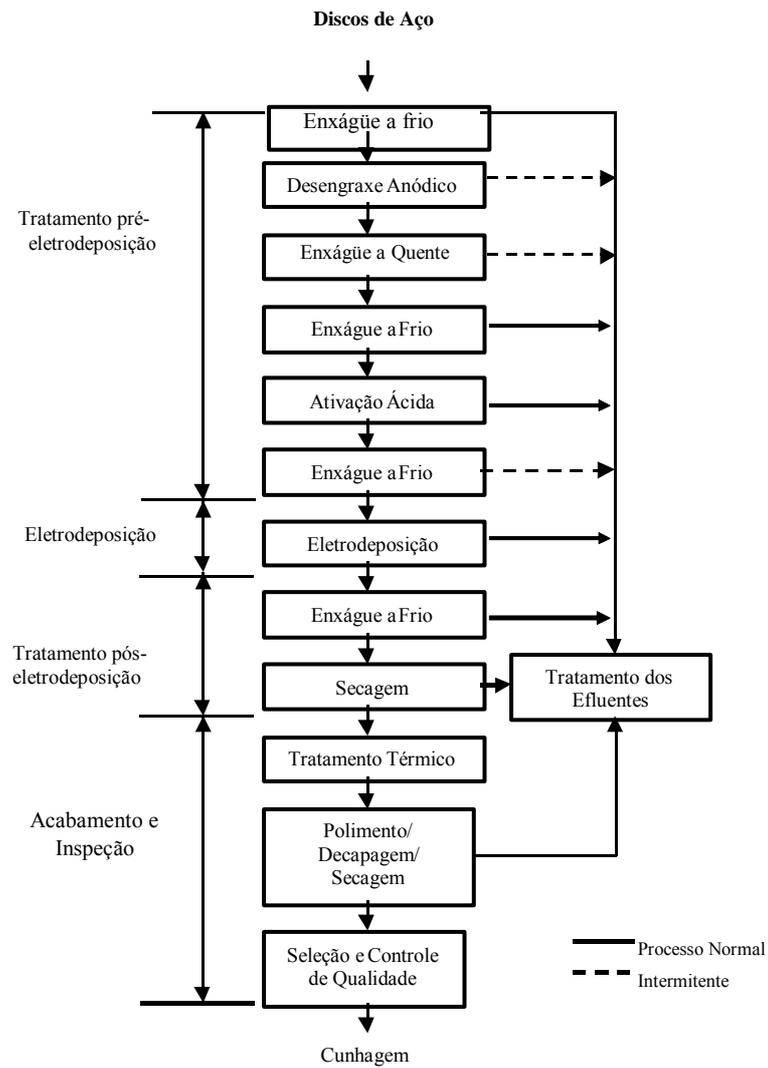


Figura 1 – Fluxograma de blocos da fábrica de moedas da Casa da Moeda do Brasil

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de resinas de troca iônica comerciais na extração do cobre presente nos resíduos galvanicos oriundos da estação de tratamento de efluentes da Casa da Moeda do Brasil. Pretende-se desenvolver uma metodologia que seja eficaz tanto para a redução de carga metálica disposta nos aterros industriais, quanto na redução dos custos com a disposição dos resíduos. Vale ressaltar que segundo o inventário de resíduos da Casa da Moeda do Brasil, referente ao ano de 2004, são geradas 13,8 toneladas de lodo galvanico por mês, gerando um custo para empresa de R\$ 74.006,64 por ano para sua disposição.

A escolha do cobre se justifica por seu elevado valor econômico, pela redução do volume das jazidas mundiais e aumento da demanda deste metal. Além disso, dentre os metais presentes nos resíduos estudados, o cobre é o que apresenta a menor variação em termos de concentração ao longo do tempo. Tal fato não ocorre, por exemplo, com o estanho e com o alumínio, outros metais de elevado interesse econômico presentes nos resíduos.

O desenvolvimento desse trabalho foi dividido em 5 etapas, descritas a seguir:

- a) Desenvolvimento de uma metodologia em via úmida para solubilizar os resíduos sólidos em questão.
- b) Caracterização dos resíduos sólidos a partir da determinação do conteúdo de umidade, conteúdo de matéria orgânica, natureza e concentração dos íons nas soluções geradas com a solubilização.
- c) Caracterização química e física das resinas utilizadas.
- d) Determinação das condições ideais para a remoção do cobre, levando em conta as características físico-químicas das resinas.
- e) Recuperação do cobre na forma de solução, regenerando as resinas de troca iônica utilizadas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. O Cobre: características gerais, obtenção, disponibilidade e consumo

Entender todo processo de obtenção e beneficiamento do cobre permite diagnosticar o quão são dispendiosas e poluentes tais atividades. Além disso, estudar a relação disponibilidade *versus* consumo deste metal, permite avaliar o tempo restante para que a natureza seja capaz de prover este metal aos variados fins em que é aplicado, enquanto alternativas para a sua recuperação a partir de resíduos industriais são avaliadas e colocadas em prática.

O cobre é um dos metais mais antigos da civilização mundial, datando seus primeiros usos desde 8000 anos aC. Sua importância na história da humanidade marcou um período denominado “Idade do Bronze” (o bronze é uma liga de cobre e estanho) e, nesta época, o domínio da posse e da tecnologia para extração de cobre, representava para os povos a riqueza e o poder. Durante a Idade Média, o cobre continuou a ter seu grau de importância e, na atualidade, o cobre mantém sua relevância para o homem, graças às suas características que lhe conferem diversidades de aplicações no desenvolvimento tecnológico industrial (Ribeiro, 2001).

A tecnologia disponível para a descoberta, produção e utilização do minério de cobre envolve, em síntese, seis etapas:

- Prospecção
- Pesquisa
- Mineração
- Concentração
- Metalurgia
- Transformação

A etapa conhecida como metalurgia no sentido amplo, congrega as fases de fundição e de refino, interligadas na cadeia produtiva, e tem por objetivo maior os enriquecimentos parciais e graduais de concentrados e ligas de cobre obtidos nas etapas anteriores, até que atinjam um teor compatível às especificações das usinas de refino. A recuperação do metal pode acontecer por dois tipos de processos: o **pirometalúrgico** e o **hidrometalúrgico**, sendo que pesquisas na área de recuperação biológica de cobre vêm sendo realizadas.

O processo pirometalúrgico é o método mais tradicional utilizado no mundo, tendo participado, no ano de 2000, com 84,6% da produção mundial do refinado de cobre,

sendo mais utilizado para os minérios sulfetados (Ribeiro, 2001). O processo hidrometalúrgico, por outro lado, é mais apropriado para a extração de cobre de minérios oxidados de baixo teor.

3.1.1. Processo Pirometalúrgico

Neste processo, o concentrado de cobre é submetido ao forno revérbero (*flash*), de onde sai com teor de 45% a 60% em massa, e este ao forno conversor de onde se obtêm o *blister* com 98,5% em massa de cobre. Dependendo da pureza desejável para o cobre, tendo em vista a sua utilização final, o *blister* pode ser submetido apenas ao refino a fogo, onde se obtêm cobre com 99,7% em massa (utilizado como anodo) ou ser também refinado eletroliticamente, atingindo um grau de pureza de 99,9% em massa (utilizado como catodo). Os produtos da etapa de refino são submetidos ao processo de refusão para obtenção do cobre no formato desejado (tarugos, placas, etc) e encaminhado às indústrias apropriadas na conversão de cobre puro em diversos utensílios. A Figura 2, ilustra a metodologia genérica para a obtenção de utensílios de cobre a partir do processo pirometalúrgico.

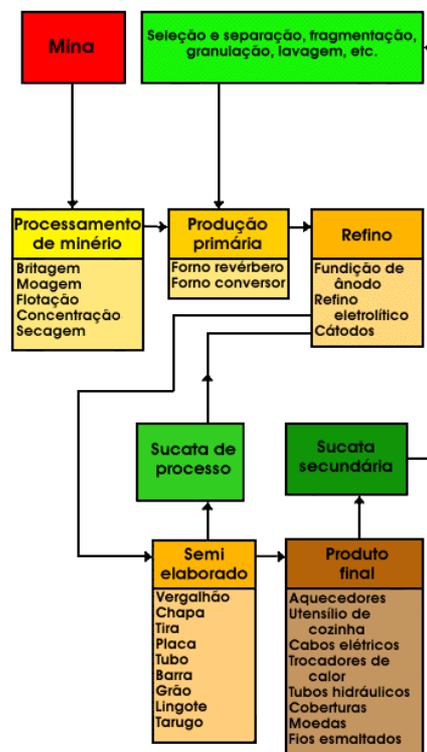


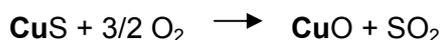
Figura 2 – Metodologia para a obtenção de utensílios de cobre - processo pirometalúrgico (PROCOBRE - Instituto Brasileiro do Cobre)

3.1.2. Processo Hidrometalúrgico

A hidrometalurgia é apropriada, principalmente, para a extração de cobre de minérios oxidados de baixo teor. A utilização deste processo para minérios sulfetados implica uma etapa anterior de beneficiamento do minério, a ustulação, para transformação em produto intermediário oxidado.

No caso do beneficiamento do cobre, os minérios sulfetados são transformados em produtos oxidados, de acordo com as reações a seguir:

Transformação de sulfetos em óxidos:



Transformação de sulfetos em sulfatos:



O gás empregado nas reações para metalurgia extrativa de cobre é normalmente o oxigênio do ar a uma temperatura que pode variar entre 600 a 1000°C, em função da composição do minério.

O processo hidrometalúrgico consiste, em linhas gerais, em lixiviar o minério moído com reagentes adequados, sendo o mais utilizado o ácido sulfúrico, obtendo-se soluções ricas em cobre (Andrade et al., 1997). Após a solubilização, são realizadas etapas de filtração da solução e precipitação do metal por variados métodos.

No caso da precipitação por eletrólise, promove-se a eletrodeposição do cobre sob a forma de catodos com 99,9% em massa de pureza a partir das soluções ricas. Este processo é conhecido comercialmente como SX-EW (*solvent extraction and eletrowinning*) (Bartos, 2002). O processo SX-EW, ao contrário do processo pirometalúrgico que é utilizado há bastante tempo, foi desenvolvido há apenas cerca de 25 anos. Neste período, sua utilização vem crescendo largamente devido às facilidades de aproveitamento de depósitos oxidados de baixo teor, partindo-se diretamente do minério e obtendo-se o catodo com teor de 99,9% em massa de cobre, sem necessitar de fundição e refinaria (Andrade et al., 1997).

Além do menor custo de produção do cobre obtido pelo processo SX-EW, podem ser citadas vantagens relativas ao meio ambiente, visto que não há emissão de gases poluentes. No processo pirometalúrgico, a etapa de fundição tem como subproduto o SO₂, sendo por este motivo, necessária a existência de planta acoplada para produção de ácido sulfúrico a partir deste gás.

O investimento no processo SX-EW é cerca de 30% superior ao processo tradicional. Entretanto, a maior desvantagem refere-se à dificuldade do aproveitamento de subprodutos como ouro e prata, que também se apresentam em menores teores nos minérios oxidados. Neste caso, são necessárias instalações adicionais de neutralização e cianetação, que geralmente não apresentam viabilidade econômica, enquanto no processo tradicional estes subprodutos são obtidos diretamente na lama anódica, na etapa de refino eletrolítico do cobre.

3.1.3. Disponibilidade, produção e consumo

As jazidas de cobre são caracterizadas pelas grandes dimensões e baixos teores. Entre os anos de 1988 e 2000, a produção mundial de concentrado de cobre variou de 8,51 milhões de toneladas, em metal contido, para 12,88 milhões de toneladas no ano de 2000, registrando um aumento de 51,4 % no período. O Chile e os Estados Unidos são os maiores produtores mundiais de concentrado de cobre, cabendo ao Brasil 0,2 % da produção mundial em 2000 (Ribeiro,2001).

Em relação ao consumo aparente (produção+ importação – exportação) *per capita* de cobre refinado, constata-se nos países em desenvolvimento, como por exemplo no Brasil, índices muito abaixo do que aqueles encontrados para os países desenvolvidos. Nos Estados Unidos, país que apresentou o maior índice mundial, esse consumo, atingiu em média 10,97 kg/hab.ano enquanto no Brasil este consumo médio foi de 1,55 kg/hab.ano no período de 1988 a 2000 (Ribeiro,2001).

Previsões especializadas relacionando oferta e demanda, segundo dados técnicos do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES e da Companhia Vale do Rio do Doce – CVRD afirmam que até 2010, a produção mundial de concentrado de cobre deverá suplantará o seu consumo. A produção mundial de cobre deverá crescer em torno de 3,5% ao ano e o consumo mundial elevar-se-á em cerca de 3% ao ano. Neste contexto, pesquisas e desenvolvimento de rotas tecnológicas de processamento e recuperação de cobre poderão acarretar uma elevação no nível de aproveitamento econômico de reservas mundiais de cobre, antes inviabilizadas por questões técnicas e econômicas (Ribeiro, 2001).

Para o Brasil, contudo, os dados não são tão otimistas. Estudos e previsões acerca do balanço produção-consumo de concentrado de cobre, em metal contido, no período de 1988 a 2010, revelam um quadro negativo, conforme apresentado na Figura 3 (Ribeiro,2001).

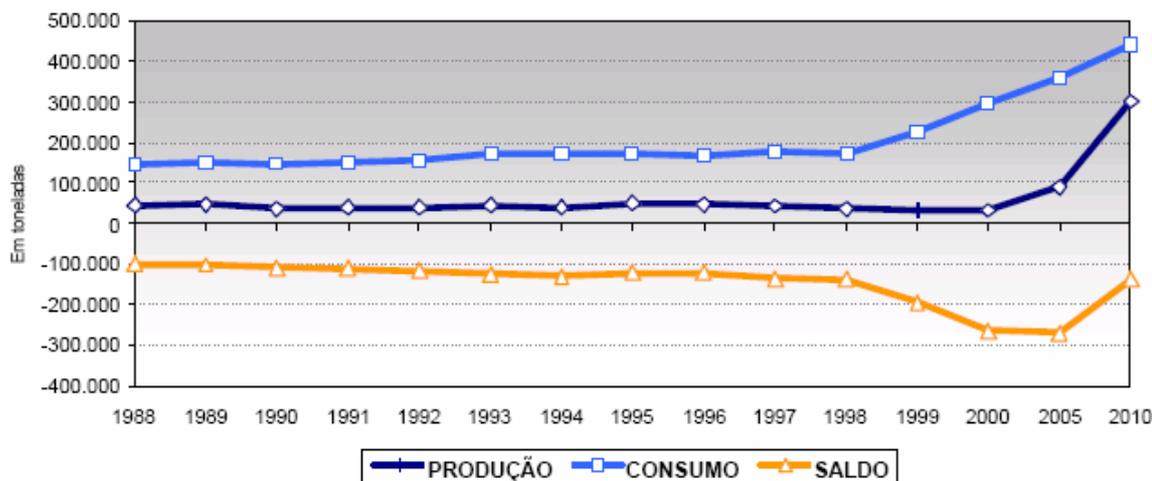


Figura 3 – Balanço Produção-Consumo de Concentrado de Cobre: 1988-2010
(Ribeiro,2001)

Os dados históricos e as projeções evidenciam que a produção nacional de concentrado de cobre tem sido insuficiente para suprir a sua demanda, necessitando, portanto, da realização de importações. No período de 1988 a 2000, a produção interna de concentrado de cobre caiu 29,1% como resultado do processo de exaustão crescente das reservas nacionais das minas em exploração. Neste mesmo período, o consumo aparente de concentrado de cobre aumentou em 103,5 % (Ribeiro, 2001).

As aplicações do cobre, sob a forma pura ou combinada, são encontradas em diversos setores da atividade humana, conforme ilustrado na Tabela 1. Desta forma, as perspectivas futuras do uso do cobre são bastante promissoras. Trabalhos de pesquisa vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos, visando intensificar as aplicações atuais, criar novas e ampliar seu vasto campo de utilização. Dentre essas, podem ser citadas: energia solar, supercondutores, redes (grades) para atividade pesqueira e cascos de barcos (Ribeiro, 2001).

Tabela 1 – Aplicações do cobre em diversos setores industriais

SETOR	USOS
1. Indústria elétrica e eletrônica	- Transmissão de energia. - Fabricação de equipamentos elétricos e eletrônicos. - Fabricação de aparelhos eletrodomésticos.
2. Engenharia Industrial	- Estampagem, forjamento e usinagem de peças e componentes. - Produção de peças fundidas para corpos de bombas, válvulas, aparelhos para indústria química e petroquímica. - Tubos e chapas para trocadores de calor, refrigeradores e condicionadores de ar.
3. Construção Civil	- Coberturas, calhas, instalações hidráulicas e metais sanitários. - Fechaduras, ferragens, juntas de vedação e de dilatação. - Luminárias e esquadrias. - Portas, painéis decorativos, adornos, etc.
4. Indústria automobilística	- Utilizado em radiadores, carburadores, partes elétricas do veículo e acessórios.
5. Indústria Naval	- Hélices de propulsão, peças para comportas e ancoradouros. - Tubulações. - Tintas anti-corrosivas para a proteção dos cascos dos navios; - Instrumentos diversos de navegação, equipamentos e máquinas.
6. Indústria Aeronáutica	- Aparelhos de telecomunicações. - Linhas hidráulicas de pressão. - Mancais de trens de pouso. - Equipamentos de precisão e controle de voo.
7. Indústria ferroviária	- Em cabos condutores aéreos para estradas de ferro eletrificadas, motores e outros equipamentos.
8. Galvanostegia /Galvanoplastia	- Produção e cunhagem de moedas. - Galvanização de peças metálicas para efeitos de proteção ou decorativos.
9. Indústria Química	- Soluções - Sais de cobre
10. Outros	- Fabricação de armas e munições - Cerâmica - Indústria Farmacêutica

3.1.4. Cobre: efeitos danosos

O cobre e seus compostos são onipresentes no meio ambiente e, portanto, são encontrados freqüentemente nos rios, mares e oceanos.

Os efluentes da mineração do cobre e a lixívia ácida das minas, descartam quantidades significantes de cobre dissolvido. Além destes efluentes, os processos de

eletrodeposição, a indústria de fertilizantes, de tintas e pigmentos contribuem significativamente para o descarte de cobre nos ambientes aquáticos e/ou terrestres.

O cobre é um metal de transição com três estados de oxidação mais comuns: Cu^0 (metal), Cu^{+1} ou Cu (I) (ion cuproso) e Cu^{+2} ou Cu (II) (ion cúprico). O íon cúprico é o que ocorre mais freqüentemente nos compostos de cobre e forma prontamente íons livres hidratados na água. Este íon prevalece no meio ambiente e é o mais tóxico dentre os três para os organismos vivos. A toxicidade do cobre para os organismos vivos está diretamente relacionada com a capacidade que este metal possui em adicionar-se às enzimas, em especial, aquelas enzimas cuja atividade depende de grupamentos amina e sulfidrila, uma vez que o cobre, assim como os outros metais tóxicos, tem uma afinidade grande por ligantes doadores de elétrons, contendo oxigênio e enxofre. Além disso, os ácidos nucleicos podem ser alvos da ação tóxica do cobre (Yi et al., 2004).

Uma revisão da toxicidade do cobre em humanos foi apresentada por Aaseth e Norseth (1986). Neste estudo, nenhum envenenamento por cobre fora relatado para seres humanos. Contudo, o envenenamento pode apresentar efeitos sistêmicos como por exemplo, hemólise e febre, após a ingestão. São relatados efeitos locais incluindo irritações no trato respiratório, distúrbios gastrointestinais com vômitos e diarreia, e sua ação na pele está relacionada ao surgimento de dermatites. Nenhuma evidência de correlação entre o cobre e o câncer foi apresentada. No entanto, existem relatos acerca da influência do cobre na má formação do sistema nervoso central de fetos humanos.

No tocante à exposição ambiental ao cobre, nenhuma referência foi encontrada quanto à concentração máxima permitida em ar urbano ou rural. A Tabela 2 apresenta os valores de cobre recomendados por diferentes instituições ou países para a água potável. A USEPA (2004) ajustou os critérios de qualidade da água para o cobre pela dureza da água, considerando a diferença de toxicidade dependendo do nível de dureza.

Para proteger a vida aquática, os Estados Unidos definiram em 1998 um plano de ação com o objetivo de melhorar a qualidade das águas naturais, o *Clean Water Act*. Segundo este plano de ação, os valores recomendados são de $5,6 \mu\text{g}/\ell$ (média de 24 horas), para água doce e de $4,0 \mu\text{g}/\ell$ para água salobra (média de 24 horas), não devendo exceder de $23 \mu\text{g}/\ell$ para água salobra (Pedroso & Lima, 2001). No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio ambiente) estabelece valores de $0,02 \text{ mg}/\ell$ para as águas classificadas como doce e de $0,05 \text{ mg}/\ell$ para as águas classificadas como salina e salobra.

Os efeitos danosos do cobre não limitam-se aos seres vivos que habitam os mares, rios ou oceanos. Elevadas concentrações de cobre são também prejudiciais aos seres humanos e, por este motivo, órgãos competentes em todo o mundo estabelecem

os valores máximos de cobre admitidos em águas potáveis. Tais limites estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de cobre recomendados por diferentes instituições ou países para a água potável (*USEPA, 2004; ** Fitzgerald,1998)

Instituição ou país	Valores recomendados (mg/ℓ)
Recomendações baseadas nos efeitos sobre a saúde	
USEPA	1,3*
Austrália	2,0**
OMS (Organização Mundial de saúde)	2,0
Brasil (Ministério da Saúde)	2,0

A resolução CONAMA nº 357/2005 (Artigo 34) estabelece os parâmetros nacionais aplicados aos lançamentos diretos ou indiretos de efluentes líquidos, provenientes de atividades poluidoras, em águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas, através de quaisquer meios de lançamento. Para o cobre, a concentração máxima permitida é de 1,0 mg/ℓ, justificando a necessidade de tratamento prévio dos efluentes contendo cobre, com a finalidade de enquadrá-los nos padrões exigidos pela legislação vigente.

As perturbações causadas ao ecossistema pelo cobre, aliadas às legislações vigentes no Brasil e no mundo, são fatores determinantes para a existência de um tratamento eficaz de efluentes e resíduos contendo este metal, com o objetivo de removê-lo antes de serem dispostos ou descartados no meio ambiente.

3.2. Metodologias para recuperação do cobre

O previsto esgotamento das reservas de cobre frente ao elevado consumo deste metal, aliado aos graves problemas ambientais gerados pelo descarte inadequado de efluentes e resíduos sólidos industriais, tem estimulado o desenvolvimento de metodologias para remoção e/ou recuperação do cobre destes resíduos. Dentre as tecnologias encontradas na literatura, as mais empregadas são aquelas que envolvem a remoção com agentes químicos, flotação e os processos envolvendo sorção (adsorção ou troca iônica). Os principais fatores que irão determinar a escolha do melhor processo

de remoção e/ou recuperação de cobre são: a especiação do cobre no resíduo e a disponibilidade de recursos.

O conhecimento do processo gerador e a caracterização qualitativa e quantitativa do resíduo a ser tratado são necessários para determinar a especiação do cobre predominante no resíduo: se este está na forma de metal livre, na forma de sulfetos, óxidos ou na forma de outros compostos, ou ainda se está complexado. Outro fator também importante a se conhecer é a concentração inicial de cobre e se este é o único metal presente no resíduo, uma vez que determinadas técnicas são aplicadas apenas a resíduos com altas concentrações e outras não são muito seletivas. Além disto, devido ao alto investimento inicial e aos altos custos operacionais, algumas dessas tecnologias, como por exemplo, a separação eletroquímica e alguns trocadores iônicos só são passíveis de aplicação em pequena escala. Assim, estudar cada uma das metodologias e avaliar os casos reais disponíveis na literatura se faz fundamental para a aquisição de “*know-how*” na decisão quanto à metodologia a ser empregada na remoção de cobre a partir dos diferentes tipos de resíduos industriais contendo este metal (Jandová et al., 2000).

3.2.1. Agentes de solubilização dos resíduos

A escolha do agente químico ideal para solubilizar os resíduos sólidos, se faz fundamental para que todo metal presente no resíduo seja trazido para a solução gerada com a solubilização do mesmo. Este processo de solubilização é também conhecido como lixiviação.

A lixiviação é uma etapa que ocorre em uma grande maioria das rotas de recuperação de cobre, seja a partir de minas ou de resíduos industriais. Lixiviar significa realizar uma extração ou solubilização seletiva de constituintes químicos de uma rocha, minério, depósito sedimentar, solo ou resíduo pela ação de um fluido percolante. Por se tratar de uma tecnologia simples, eficaz e de baixo custo, as etapas envolvendo a solubilização de compostos estão presentes na maioria dos processos de recuperação de cobre. Para alguns resíduos e dependendo do propósito a que se destina a recuperação, a lixiviação pode ser a única etapa na metodologia de recuperação, como acontece nos processos de recuperação de cobre a partir de escórias obtidas como sub-produtos de processos metalúrgicos. Para outras classes de resíduos, como os lodos oriundos de processos de galvanoplastia, a lixiviação ou solubilização, é apenas a primeira das etapas.

Os agentes de solubilização mais citados na literatura são: ácido sulfúrico (Coetzee & Rejaldien, 2001; Jandová et al., 2000), ácido clorídrico (Shen & Forssberg,

2003) e ácido nítrico (Chern et al., 2005). São listados também em metodologias específicas, alguns ácidos orgânicos, como por exemplo o ácido cítrico (Chern et al., 2005), o cloreto férrico, a amônia e os cianetos (Shen & Forssberg, 2003). A utilização dos cianetos é recente, mas já estão sendo substituídos por outros agentes devido aos problemas ambientais relacionados a estes tipos de compostos. Nos processos de lixiviação, outros agentes oxidantes, entre eles o H_2O_2 e sistemas de $Cl_2/C\ell$ e também a lixiviação sob pressão, têm sido empregados para assegurar a eficácia do processo (Shen & Forssberg, 2003).

CH, et al. (2004) estudaram a viabilidade da remoção de cobre de lodos oriundos de plantas de produção de circuitos impressos, contendo um teor de cobre de aproximadamente 25 mg/ℓ. Trata-se de um estudo meramente comparativo entre os seguintes agentes lixiviantes ácidos: ácido cítrico, ácido acético, ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico, todos na concentração de 1 mol/ℓ. Os resultados experimentais indicaram que os teores de remoção de cobre foram de 57% em massa para ácido cítrico, 78% em massa para ácido acético, 81% em massa para ácido clorídrico, 94 % em massa para ácido nítrico e 94% em massa para ácido sulfúrico, destacando-se o H_2SO_4 e o HNO_3 , como lixivantes ideais para o resíduo em questão.

Estudos de lixiviação e conseqüente recuperação de cobre em escórias obtidas como sub-produtos de processos metalúrgicos foram realizados por Shen & Forssberg (2003). Tais escórias constituem-se em fontes secundárias de geração de metais, além de apresentarem propriedades de interesse econômico em termos de composição e concentração dos compostos de cobre. Tendo em vista o valor agregado destas escórias, as pesquisas voltadas a recuperação do metal a partir das mesmas são as mais extensas dentre as realizadas com escórias em geral, apresentando um histórico de mais de 100 anos. A lixiviação de uma liga de bronze fundido contendo 6,3% em massa de Cu na forma metálica, 14,4 % em massa de Cu na forma de óxido e outros metais é citada como exemplo. O poder lixiviante do ácido clorídrico e da solução aquosa de amônia $(NH_3)_{aq}$ foram avaliados, assim como também a influência de H_2O_2 no processo. Os resultados obtidos para os agentes lixiviantes empregados e ainda os resultados relacionados a adição de H_2O_2 encontram-se nas Figuras 4 e 5.

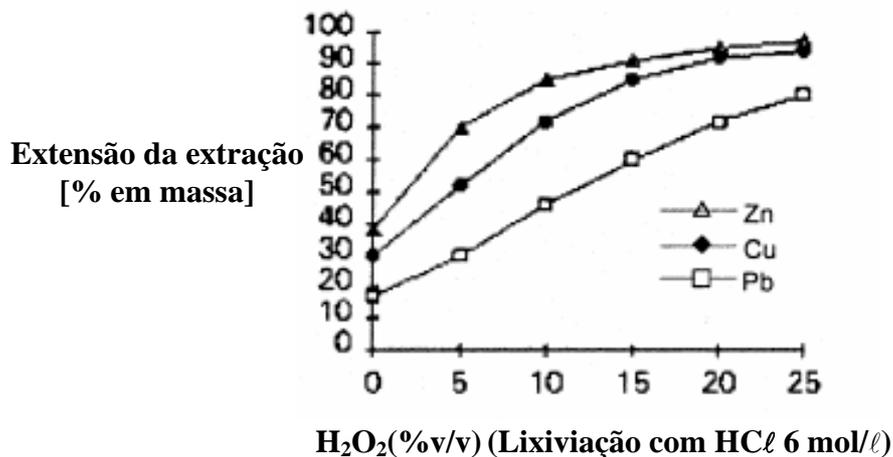


Figura 4: Efeito da concentração de H_2O_2 na lixiviação de escórias com HCl 6 mol/l e adição de H_2O_2 (Shen & Forssberg, 2003)

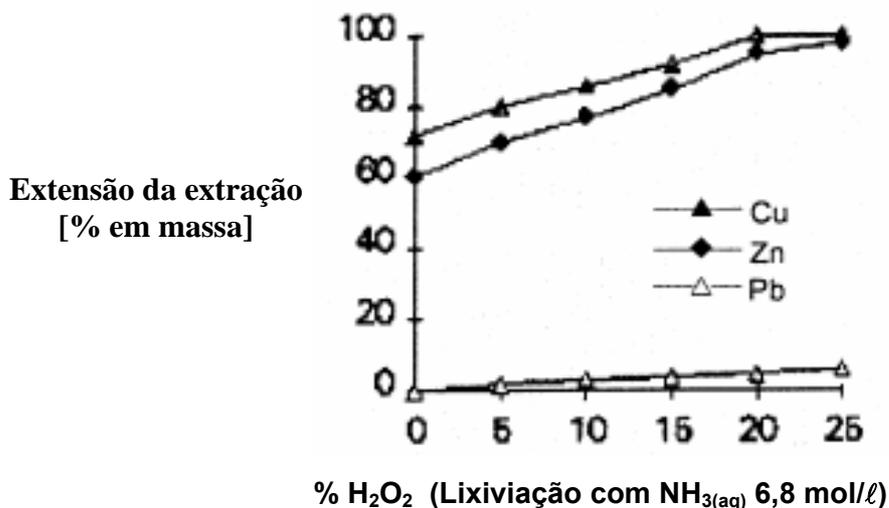


Figura 5 : Efeito da concentração de H_2O_2 na lixiviação de escórias com $NH_{3(aq)}$ 6,8 mol/l e adição de H_2O_2 (Shen & Forssberg, 2003)

Para ambos os experimentos realizados, o aumento da concentração de H_2O_2 , aumentou o poder lixiviante. Pelo fato do H_2O_2 ser um agente oxidante, ele tem a capacidade de converter todas as formas de cobre (cobre metálico ou Cu^{+1}) à forma mais oxidada deste metal (Cu^{+2}). O Cu^{+2} reage com mais facilidade com os agentes lixiviantes e, desta forma, sua remoção do resíduo é facilitada.

Ao comparar o potencial lixiviante da solução aquosa de amônia e do ácido clorídrico, é possível concluir que a capacidade de extração do HCl 6 mol/l é menor

(aproximadamente 30% em massa), uma vez que a solução aquosa de amônia 6,8 mol/ℓ extrai em torno de 70% em massa de cobre sem que haja adição de H₂O₂. Além disso, a extração com NH₃ (aq) mostrou-se mais seletiva, em especial quando a concentração de peróxido de hidrogênio no meio é aumentada.

3.2.2. Recuperação do cobre por lixiviação seguida de precipitação

Jandová et al. (2000) estudaram o desenvolvimento de um método simples para o tratamento de uma lama galvânica oriunda de um aterro industrial classe I, situado na Checoslováquia. A composição da lama galvânica estudada encontra-se na Tabela 3. O procedimento estudado baseou-se na lixiviação ácida das lamas, precipitação dos hidróxidos contaminados, calcinação destes precipitados e lixiviação da mistura de óxidos com solução diluída de ácido sulfúrico, conforme ilustra a Figura 6. Durante a etapa de calcinação, as impurezas que estavam presentes nas lamas galvânicas residuais, como ferro, cromo, alumínio, zinco níquel e silício, são convertidas nos respectivos óxidos e podem ser separadas do metal reciclado na etapa subsequente de lixiviação. Finalmente, os concentrados de cobre são separados destas soluções por precipitação na forma de hidróxidos ou de carbonatos. É sabido que a precipitação de hidróxidos e de carbonatos de cobre ocorre em pH mais baixo do que as referidas precipitações para zinco, níquel e especialmente para o cálcio, magnésio e silício. O conteúdo destas impurezas nos precipitados alcalinos de cobre pode, então, ser reduzido significativamente se a precipitação do cobre for realizada no pH ideal (Jandová et al., 2000).

Tabela 3 - Composição média da lama galvânica de cobre – Base seca
(Jandová et al., 2000)

H ₂ O [% v/v]	Concentração dos elementos no resíduo seco [% em massa]												
	Cu	Fe	Zn	Ni	Cr	Al	Ca	Mg	B	Cd	Mn	P	Si
18	3,8	1,5	1,2	0,3	0,1	2,2	5,7	0,4	1,3	0,02	0,03	0,2	24,6

Para essa primeira etapa de lixiviação (Figura 6), o melhor resultado obtido foi uma remoção de cobre em torno de 84% em massa, quando se utilizou H₂SO₄ 0,5 mol/ℓ, pH variando de 0,9 a 1,0, temperatura ambiente, aeração da solução e adição de H₂O₂. A

Tabela 4 mostra a composição média do licor ácido obtido. Na extração utilizando uma solução mais concentrada (H_2SO_4 1 mol/l), a percentagem de remoção de cobre foi semelhante ao anterior, entretanto, a extração de impurezas foi também muito maior, perdendo em seletividade.

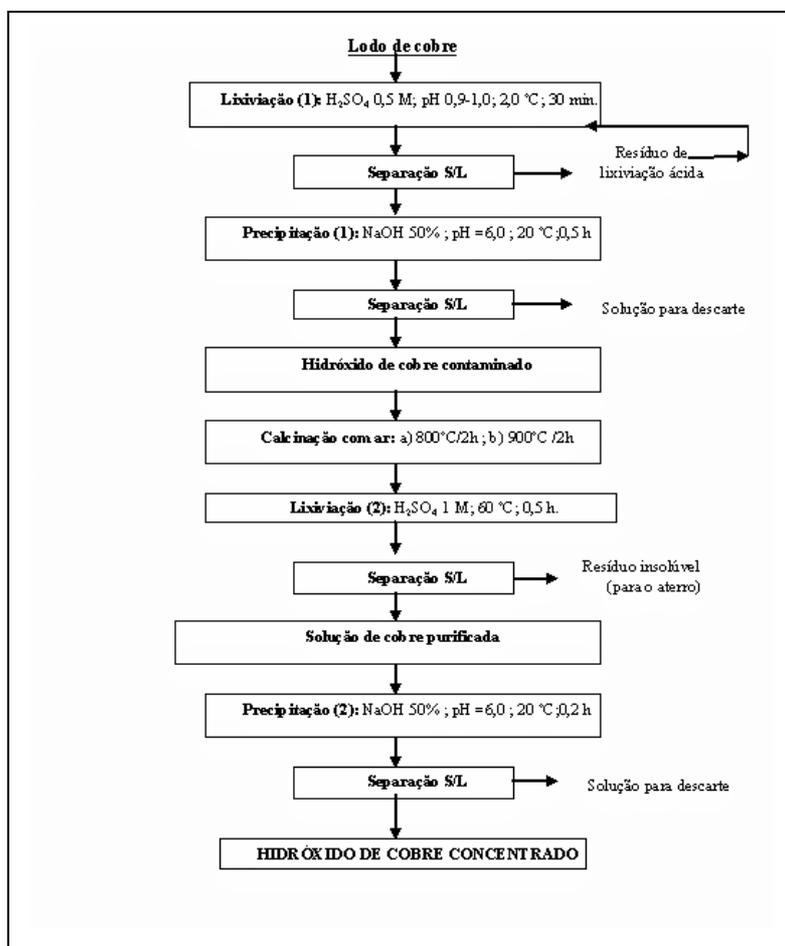


Figura 6 - Fluxograma do processamento de lodos de cobre galvânicos (Jandová et al., 2000).

Tabela 4 – Composição média do licor ácido oriundo da lixiviação da lama galvânica de cobre com H_2SO_4 0,5 mol/l, em pH variando de 0,9 a 1,0 (Jandová et al., 2000)

Concentração de metais [mg/l]								
Cu	Fe	Zn	Ni	Cr	Al	Ca	Mg	Si
5400	640	1845	442	195	1965	638	294	362

Segundo os autores, a precipitação dos hidróxidos foi realizada com uma solução 50% em massa de NaOH (12,5 mol/l) em pH 6,0, a 20°C e 0,5 h. A calcinação dos hidróxidos foi realizada com fluxo de ar por 2 horas em duas temperaturas distintas: 800 e 900 °C, para verificar a influência da temperatura de calcinação na lixiviação dos óxidos formados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5 e evidenciam que a extensão da extração de cobre é praticamente independente da temperatura de calcinação.

Tabela 5 – Comparação entre a composição média de uma lama galvânica e concentrados de hidróxido de cobre (A – Concentrados obtidos a partir de óxidos calcinados a 800 °C; B - Concentrados obtidos a partir de óxidos calcinados a 900 °C) (Jandová et al., 2000).

Amostra de cobre	Concentração dos elementos em lodo galvânico de cobre e em concentrados de cobre originados a partir de óxidos contaminados [% em massa]													
	Cu	Fe	Zn	Ni	Cr	Al	Ca	Mg	B	Cd	Mn	P	Si	S
Lodo	3,8	1,5	1,2	0,3	0,1	2,2	5,7	0,4	1,3	0,02	0,03	0,2	24,6	-
A	54,7	0,5	<0.1	<0.1	<0.1	0,4	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	<0.1	0,2	6,3
B	55,5	0,1	<0.1	<0.1	<0.1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	<0.1	0,1	5,8

A segunda lixiviação foi realizada com solução de H₂SO₄ 1 mol/l a 60 °C, em função dos estudos previamente realizados com óxidos de cobre puros e impuros preparados por calcinação em laboratório. A lixiviação do cobre ocorre juntamente com outros metais a partir dos óxidos contaminados, conforme ilustrado na Figura 7. Isto se deve a composição química e mineralógica semelhante que tais óxidos apresentam.

A dependência do tempo para a extração de cobre e das impurezas também é evidenciada na Figura 7. É possível concluir que a dissolução do cobre é completa no período de 30 minutos e que as extrações de alumínio, magnésio e ferro não se completaram nem no tempo de 240 minutos. Entretanto, apesar de uma quantidade significativa desses metais estar solubilizada no tempo de trinta minutos, encerrar a etapa de lixiviação no tempo de trinta minutos já é, sem dúvida, uma manobra para a redução de impurezas. Este conceito de dissolução vale, não apenas para a dissolução dos óxidos impuros (2ª etapa), mas também foi levado em consideração para limitar o tempo da 1ª etapa de lixiviação.

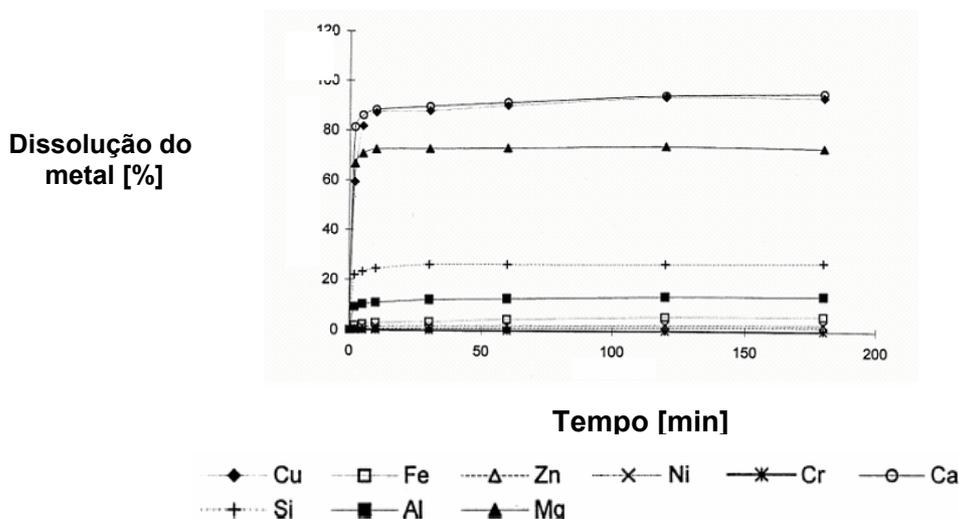


Figura 7 – Dissolução dos óxidos contaminados em H_2SO_4 1mol/l a 60°C.

(Jandová et al., 2000)

O rendimento da recuperação de cobre na metodologia proposta foi entre 85 e 88% em massa e a dissolução de impurezas foi parcialmente reduzida para o silício (30%) e fortemente reduzida para Al, Cr, Fe, Ni, Zn (1% a 12%). A última etapa do processo proposto, consiste em precipitar novamente hidróxidos, que estarão mais enriquecidos de cobre, através da adição de solução de NaOH a 50% em massa (12,5 mol/l), produzindo um concentrado de hidróxido de cobre, com teores de cobre superiores a 50% em massa, como também ilustra a Tabela 5 (Jandová et al., 2000).

A pureza dos concentrados obtidos é suficiente para a utilização deste material na indústria metalúrgica, evidenciando a eficiência do método em relação à finalidade pretendida. Além da eficiente recuperação do cobre a partir de quatro etapas tecnologicamente simples sem que fosse necessária a utilização de agentes de precipitação de alto custo, o método apresenta uma vantagem adicional: a transferência das impurezas para uma pequena quantidade de compostos extremamente estáveis. Desta forma, o risco ecológico da disposição do resíduo gerado é significativamente reduzido e além disso, são formados volumes pequenos de efluentes líquidos no processo.

Outra metodologia para recuperação de cobre a partir de lodos gerados com o tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição, foi citada por Chern et al., (2005). Os metais são retirados do resíduo sólido com ácidos e são posteriormente removidos por troca iônica. O estudo destes cientistas teve seu foco na cinética dos processos de solubilização de alguns metais, dentre eles o cobre, em ácido nítrico e

ácido cítrico empregando-se várias concentrações dos ácidos e ainda diferentes tamanhos de partículas dos resíduos desidratados a 105° C. Como conclusão deste estudo, observou-se maior eficiência de solubilização para tamanhos inferiores de partículas dos resíduos e ainda quando o agente de solubilização empregado foi o ácido nítrico.

3.2.3. Recuperação de cobre por processos de sorção

Os processos de sorção empregados para remover cobre de resíduos industriais envolvem o contato do efluente líquido ou do resíduo solubilizado com um material sólido insolúvel, capaz de reter os íons cobre em sua estrutura. Os mecanismos de sorção encontrados dividem-se basicamente em dois tipos: adsorção e troca iônica.

Tais processos assemelham-se entre si, uma vez que em ambos os casos, espécies dissolvidas são seqüestradas por um sólido. A diferença primordial entre estes dois fenômenos é que a troca iônica, ao contrário do fenômeno de adsorção, é um processo estequiométrico (Helfferich, 1995). Para cada íon que é removido da solução, uma quantidade equivalente de outra espécie iônica com o mesmo tipo de carga, acaba por substituí-lo. Na sorção, por outro lado, um soluto (eletrólito ou não eletrólito) é “seqüestrado” sem que seja substituído por outras espécies e fica retido na estrutura devido à interações químicas, como por exemplo, as interações de Van der Waals. Esta distinção parece clara. Contudo, na maioria das vezes é difícil aplicá-la na prática, uma vez que os processos de troca iônica são acompanhados de adsorção e dessorção do eletrólito e a maioria dos adsorventes, como por exemplo, a alumina e o carvão ativo modificado (geralmente sulfônico), podem agir também como trocadores de íons (Helfferich, 1995).

3.3. Processos envolvendo o fenômeno de Troca iônica

Trocadores iônicos, pela definição comum, são materiais sólidos insolúveis que possuem cátions ou ânions que podem ser trocados. Estes íons podem ser trocados por uma quantidade estequiometricamente equivalente de outros íons com o mesmo tipo de carga (positiva ou negativa), quando o trocador iônico é colocado em contato com outros íons em solução (eletrólitos). Trocadores portadores de cátions “trocáveis” são chamados de **trocadores catiônicos** e trocadores portadores de ânions “trocáveis” são chamados

de **trocadores aniônicos**. Trocadores que apresentam cátions e ânions trocáveis são chamados de **trocadores anfóteros** (Helfferich, 1995).

A troca iônica é, salvo algumas exceções, um processo reversível. Nos processos de redução de dureza da água, por exemplo, um trocador de cátions que já tenha perdido todos os seus íons Na^+ e, então, tenha ficado saturado, pode ser regenerado com uma solução contendo sais de sódio, como por exemplo, o NaCl .

De um modo geral, pode-se considerar a troca iônica como um processo de difusão, essencialmente relacionada com a cinética das reações químicas. É ainda uma técnica seletiva, ou seja, tem uma maior capacidade de reter determinados íons em detrimento a outros.

Muitos produtos naturais e sintéticos demonstram propriedades de troca iônica, dentre os quais, os mais importantes são as resinas de troca-iônica e os minerais de troca iônica. O princípio de troca iônica que consiste em uma estrutura com excesso de carga elétrica e contra-íons móveis, é comum a todos os materiais trocadores de íons. Dentre os trocadores de íons minerais mais importantes estão as zeólitas, principalmente na forma de aluminossilicatos, que vêm sendo empregadas na remoção de metais pesados, inclusive o cobre, de efluentes industriais (Aguiar & Novaes, 2002).

3.3.1. Resinas de troca iônica

A classe mais importante dentre os materiais trocadores de íons, é a classe das resinas orgânicas trocadoras de íons. A estrutura base destas resinas, conhecida como matriz, consiste em uma rede polimérica tridimensional e irregular de cadeias hidrocarbônicas (Figura 8). Tal matriz pode ser constituída, dentre outros polímeros, por poliestireno, poliacrilato de metila ou serem a base de formaldeído. Na composição das resinas encontra-se comumente além do poliestireno ou outro polímero que venha a constituir a matriz da resina, um agente reticulador responsável pelas ligações cruzadas. Em matrizes compostas por poliestireno, o agente reticulador mais comum é o divinilbenzeno (DVB) que entra na composição da matriz de resinas comerciais em proporções que variam de 2 a 20% em massa (De Silva, 1999). Na literatura têm se preparado resinas desde 0,25 % até 25 % de DVB (Godos, 2004).

A matriz carrega grupos iônicos que variam de acordo com a classificação das resinas. A arrumação das cadeias carbônicas interconectadas é o que assegura a difícil solubilidade das resinas trocadoras de íons na maioria dos solventes, que não conseguem, portanto, destruí-las, já que para tal precisariam romper ligações carbono-carbono extremamente fortes. O esqueleto polimérico se mantém rígido graças a ligações

cruzadas (reticulações) entre uma cadeia do polímero e suas vizinhanças e os grupos de troca iônica são suportados por este esqueleto. As propriedades físicas são determinadas, em grande parte, pelas ligações cruzadas. As estabilidades térmica, mecânica e química das resinas de troca iônica dependem diretamente da estrutura, do grau de entrelaçamento da matriz e da natureza e do número de grupamentos iônicos fixados (Helfferich, 1995).

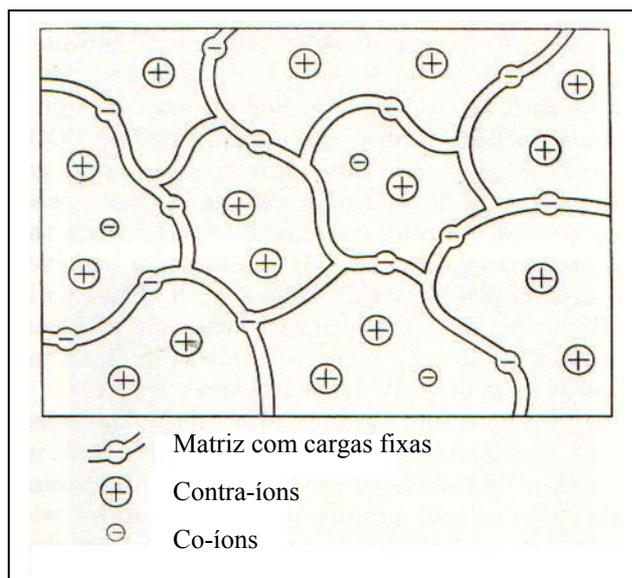


Figura 8 – Estrutura esquemática de uma resina trocadora de íons (Helfferich, 1995).

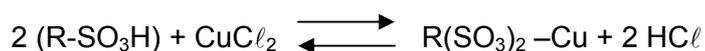
As resinas com muitas ligações cruzadas são, em geral, mais duras e mais impermeáveis do que os materiais com poucas ligações cruzadas (Vogel, 1981; Godos, 2004).

Tanto as resinas catiônicas quanto as aniônicas são produzidas a partir dos mesmos polímeros, diferindo apenas quanto aos grupamentos ionizáveis presos às cadeias carbônicas. É esse grupo funcional que determina o comportamento químico da resina. As resinas trocadoras de íons podem ainda ser classificadas como fracamente ou fortemente ácidas (catiônicas) e fracamente ou fortemente básicas (aniônicas).

a) Resinas catiônicas

As resinas fortemente ácidas (catiônicas) são assim denominadas porque apresentam comportamento químico semelhante ao de um ácido forte. O grupamento iônico predominante nesta classe de resinas é o grupamento sulfônico ($R-SO_3$). Tais resinas apresentam-se altamente ionizadas tanto na forma ácida ($R-SO_3H$) quanto na

forma de sal (R-SO₃Na). O mecanismo de troca iônica funciona de forma que quando um trocador de cátions com os íons móveis entra em contato com uma solução que contém outros cátions, estes se difundem para o interior da estrutura da resina, fazendo com que os cátions constituintes da composição prévia do trocador iônico, fiquem livres em solução até que se atinja o equilíbrio (Vogel,1981; Godos,2004). As resinas catiônicas podem converter um sal do metal no ácido correspondente através da reação mostrada a seguir que exemplifica o mecanismo de retenção dos íons cobre (II) pela resina através da troca com íons H⁺.



Quando na forma sódica ou hidrogenada, as resinas fortemente ácidas estão altamente dissociadas e os íons Na⁺ e H⁺ estão disponíveis para serem trocados em qualquer faixa de pH. Conseqüentemente, a capacidade de troca das resinas catiônicas fortemente ácidas não depende do pH, o que é citado como uma importante vantagem por Lee et al.(2005).

Em uma resina fracamente ácida, o grupamento ionizável é geralmente a carboxila (COOH). Essas resinas apresentam comportamento químico semelhante aos ácidos orgânicos fracos, fracamente ionizáveis. As resinas fracamente ácidas exibem uma afinidade muito maior por íons hidrogênio do que as resinas fortemente ácidas. Essa característica permite a utilização de ácidos menos concentrados do que aqueles requeridos pelas resinas fortemente ácidas na regeneração das mesmas. O grau de dissociação das resinas fracamente ácidas é fortemente influenciado pelo pH do meio e, conseqüentemente a capacidade de troca das resinas fracamente ácidas é limitada em função do pH. É sabido que tais resinas apresentam capacidade de troca muito reduzida em valores de pH inferiores a 6,0, conforme ilustrado na Figura 9 (Schuweitzer,1979).

b) Resinas aniônicas

Os trocadores de ânions são também polímeros reticulados de alto peso molecular. As resinas fortemente básicas, analogamente às resinas fortemente ácidas, são altamente ionizáveis e podem ser utilizadas em qualquer faixa de pH. A característica básica se deve à presença de grupos amino, amino substituído ou amônio quaternário. Os polímeros com grupos amônio quaternário são bases fortes e os com grupos amino ou amino substituído possuem propriedades básicas fracas (Vogel,1981;Godos, 2004). Para as resinas fracamente básicas, o grau de ionização também é altamente

influenciado pelo pH. Conseqüentemente, resinas fracamente básicas exibem uma capacidade de troca mínima em pH acima de 7,0 (Figura 9).

As resinas trocadoras aniônicas fortemente básicas, como por exemplo o poliestireno reticulado com grupos amônio quaternário, estão amplamente ionizadas nas formas hidroxilada e salina. A reação a seguir apresenta um mecanismo típico de resinas aniônicas trocando íons cloreto por íons hidroxila presentes em solução.

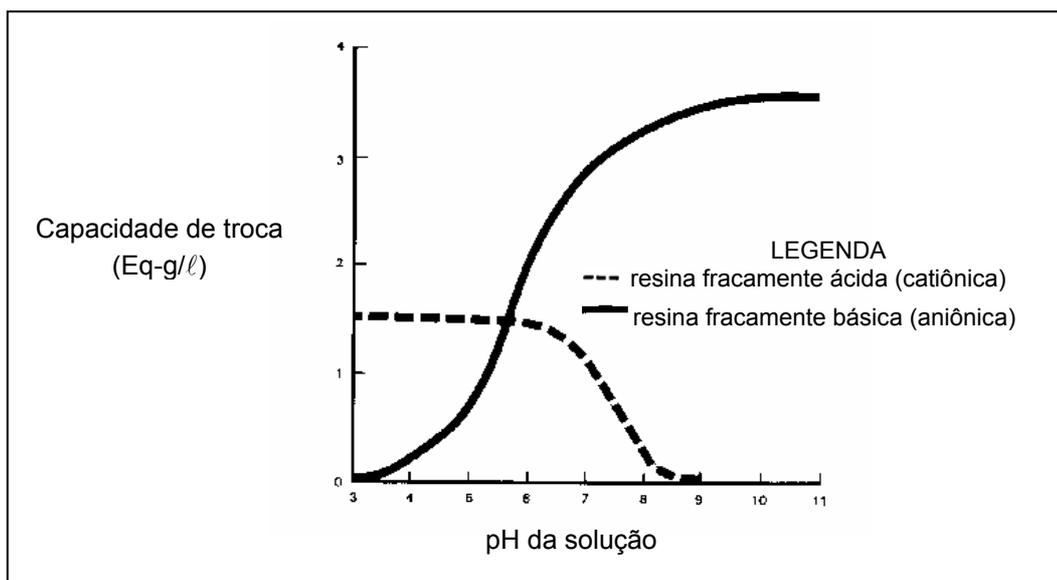
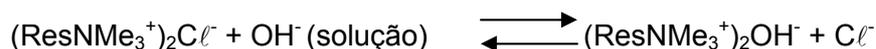


Figura 9 - Capacidade de troca de resinas fracamente ácidas e básicas em função do pH da solução (Schuweitzer, 1979)

O processamento das soluções que alimentam as resinas contendo o metal a ser removido acontece até o momento em que a resina se apresente saturada e não seja mais capaz de realizar troca iônica. Quando esta saturação acontece, a resina precisa ser regenerada. As resinas catiônicas são freqüentemente regeneradas com H_2SO_4 ou HCl , enquanto as resinas aniônicas podem ser regeneradas com álcalis ou com sais, como por exemplo o NaCl e NaSCN (Diaz et al., 2004), dependendo da forma em que o íon do metal tenha sido retido na resina.

A natureza dos grupos iônicos afeta a seletividade das resinas. É sabido que resinas com grupamento sulfônico ácido são mais seletivas para a prata (Ag^+), enquanto as resinas contendo grupamentos quelantes são seletivas para cátions de alguns metais

pesados. Desta forma, inúmeros tipos de resinas de troca iônica com diferentes propriedades podem ser preparadas, variando-se não apenas a natureza e o número de grupos iônicos fixos, mas também a composição e o grau de entrelaçamento da matriz, com o objetivo de torná-las mais ou menos seletivas para determinado tipo de processo (Helfferich, 1995).

Segundo Godos (2004), em relação à sua estrutura polimérica, as resinas podem ser classificadas em:

- Resinas microporosas ou tipo gel;
- Resinas macroporosas ou macrorreticulares;
- Resinas isoporosas
- Resinas peliculares

A seguir serão discutidas as principais características das resinas macroporosas e das resinas tipo gel, uma vez que estas são de maior interesse para o presente estudo.

3.3.2. Resinas macroporosas e resinas tipo gel

Porosidade de uma resina pode ser definida como a fração de volumes vazios no interior das pérolas do copolímero determinadas pelo seu volume de poro, distribuição do tamanho de poros e área específica (Rabelo, 1993).

O uso de copolímeros como suporte polimérico precursores de resinas de troca iônica é conhecido desde a década de 40. Os primeiros copolímeros eram à base de divinilbenzeno e estireno, apresentavam estrutura porosa definida apenas no estado inchado e eram denominados de resinas convencionais, tipo gel ou microrreticular (Novais, 2004).

A utilização de suportes poliméricos macroporosos teve início em 1962, quando Kunin e colaboradores relataram uma nova técnica de polimerização (Teixeira et al., 2001). O novo material sintetizado apresentava porosidade permanente e uma estrutura não gel (macroporosa). Sua técnica de polimerização distinguia quanto à utilização de um diluente capaz de solubilizar os monômeros.

A morfologia dos polímeros influencia diretamente o seu desempenho em suas diferentes aplicações. Para a aplicação como adsorvente, a estrutura química e a porosidade são os parâmetros que afetam a capacidade total e a seletividade de adsorção. A definição literária de polímeros macroporosos não é bem clara. Contudo, a maioria dos autores adota a nomenclatura macroporosa para qualquer polímero

reticulado sintetizado na presença de um diluente, mesmo que a estrutura final não seja propriamente porosa (Rabelo, 1993; Novais, 2004; Jandrey, 2003).

A morfologia dos polímeros macroporosos permitiu estender a aplicação no campo da troca iônica e em outras áreas, como adsorção de compostos orgânicos, cromatografia gasosa e de permeação em gel, catálise, síntese orgânica e biotecnologia (Jandrey, 2003). Os polímeros reticulados apresentam ligações cruzadas na matriz polimérica formadas durante a polimerização devido à presença de um agente reticulante (monômero divinílico). A reticulação proporciona uma maior resistência à oxidação e uma maior rigidez da estrutura, o que dificulta a difusão no interior da resina reduzindo a cinética química (modificação química) e física (adsorção) (Lee & Hong 1994, 1995).

A técnica normalmente utilizada para a preparação dos copolímeros é a polimerização em suspensão (Mano, 1986). As pérolas formadas podem apresentar aparência vítrea ou opaca, revelando que os polímeros sintetizados com agentes porogênicos exibem diferentes estruturas porosas (microporosos, mesoporosos ou macroporosos) de acordo com os parâmetros de síntese (Novais, 2004).

Kun e Kunin (1968) definiram a estrutura macroporosa como sendo constituída de uma porosidade não-gel (porosidade permanente) em adição à porosidade gel. A resina gel se apresenta como uma fase polimérica contínua, enquanto a macroporosa apresenta canais entre os aglomerados de microesferas distribuídos na estrutura da resina. O teor de DVB (agente de reticulação) usado na síntese das resinas do tipo gel é inferior àquele utilizado na síntese de resinas macrorreticuladas e macroporosas (DeSilva, 1999).

A capacidade de troca ou a cinética das reações de troca iônica são governadas por dois fatores: o teor de DVB no meio determina a porosidade das pérolas e, conseqüentemente, a mobilidade das espécies iônicas no interior da estrutura das resinas. Por outro lado, o tamanho dos íons que estão sendo trocados também é um fator importante a considerar no estudo da cinética e da capacidade de troca destas reações (Doyle et al., 2002).

O grau de entrecruzamento determina grande parte das propriedades físicas da resina, como o grau de inchamento, a solubilidade, o tamanho de poro e a estabilidade mecânica do polímero. Conforme citado anteriormente, o processo de polimerização é o método sintético mais utilizado. Este método tem a propriedade de produzir matrizes com entrecruzamento não uniforme e, em função disso, as resinas de troca iônica produzidas apresentam zonas altamente reticuladas formadas no início da polimerização, unidas a outras com grau de entrecruzamento muito menor. Tal fato, acaba por dificultar o cálculo de parâmetros termodinâmicos e outras considerações técnicas que só podem ser obtidas na prática (Godos, 2004).

Atualmente, as resinas são comercializadas com teores de DVB (agente de reticulação) que variam de 2 a 20%. Contudo, já existem resinas com teores de DVB entre 0,25 e 25%. Teores elevados de DVB acarretam baixos graus de inchamento das resinas e menor flexibilidade para a estrutura. Em função disto, as resinas do tipo gel apresentam geralmente custos mais baixos e maior eficiência de operação. As resinas macrorreticuladas, em contra-partida, apresentam maior seletividade para íons com valências elevadas ou de grande tamanho, como por exemplo os íons orgânicos, apesar de apresentarem, na maioria das vezes, custo superior aos observados para as resinas do tipo gel (DeSilva, 1999).

As resinas do tipo gel são resinas com uma rede macroscopicamente homogênea e elástica e caracterizam-se por apresentar uma matriz sem poros. No lugar dos poros estas apresentam canais através da estrutura que proporcionam o inchamento do gel. O tamanho destes canais será maior quanto menor for a percentagem de DVB utilizada na síntese, regulando assim o tamanho da espécie, íon ou molécula que poderá entrar na estrutura e sua velocidade de troca e difusão (Godos, 2004).

As resinas macroporosas ou macrorreticulares são resinas com um grau de reticulação mais elevado do que as resinas do tipo gel, devido à maior percentagem de DVB empregada em sua síntese. A elevada reticulação interna acarreta, na maioria das vezes, menor capacidade de inchamento, menor capacidade de troca e maior custo de regeneração, se comparadas com as resinas tipo gel. Segundo Godos (2004), as resinas macrorreticuladas são ideais para processos catalíticos.

A Tabela 6 apresenta as principais diferenças observadas entre as resinas gel e as resinas macroporosas.

Tabela 6 – Comparativo entre resinas gel e resinas macroporosas (Dowex, 2006)

	Gel	Macroporosas	Comentários
Capacidade de troca	+	-	-----
Cinética	+	-	-----
Eficiência na regeneração	+	-	O maior grau de ligações cruzadas em resinas macroporosas resultam em difusão mais lenta no interior das pérolas, reduzindo a performance das resinas.
Estabilidade à oxidação	-	+	Degradação térmica ou química devido à quebra das ligações cruzadas e NÃO à desfuncionalização.
Seletividade	-	+	Resinas macroporosas são mais seletivas, baseadas no tamanho do íon hidratado.

3.3.3. Emprego de resinas trocadoras de íons na remoção e recuperação de metais presentes em resíduos industriais

As resinas de troca iônica têm encontrado aplicação desde a década passada na recuperação de metais presentes em resíduos sólidos e efluentes industriais (Coetzee e Rejaldien, 2001). Os processos por troca iônica são considerados viáveis do ponto de vista comercial para a grande maioria das aplicações, em especial quando o que está em questão não é a mera remoção de metais, mas sim a sua recuperação, o que justifica os custos com a aquisição das resinas.

Em especial, para a remoção de metais a partir de efluentes industriais, a literatura é bem otimista, haja vista a capacidade que as resinas possuem de fixar valores baixos dos metais que muitas tecnologias não são capazes de retirar do efluente. No caso específico do cobre, cita-se a resina Amberlyst 15 wet, como uma das mais seletivas. Tal resina é sulfônica e fortemente ácida com estrutura formada por copolímeros de estireno e divinilbenzeno em uma matriz com ligações cruzadas. Sua regeneração com ácido sulfúrico gera sulfato de cobre. Esta resina tem sido indicada para tratamento de resíduos de galvanoplastia, uma vez que o subproduto dessa tecnologia pode ser empregado em eletrodeposição (Furtado, 2002).

Kononowa et al. (2000) avaliaram outras resinas de troca iônica para remoção de cobre de águas naturais e efluentes. Este estudo empregou soluções com concentrações de cobre variando de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ a $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (12,7 a 508,3 mg/l), valores de pH variando entre 1,0 e 5,0 e as seguintes resinas carboxílicas: Trocadoras catiônicas: KB-2T e KB-4 e as trocadoras anfóteras: ANKB 35, AMF -2T e AMF -2S, todas fabricadas pela companhia TOKEN, da Rússia. Os autores pretenderam avaliar o comportamento das resinas, tanto pelos seus grupos funcionais quanto pela estrutura física da matriz. Este estudo diagnosticou a anfótera AMF-2T de estrutura macrorreticulada, como sendo a mais efetiva para a remoção de cobre a partir dos efluentes e águas naturais utilizados nos testes.

Coetzee & Rejaldien (2001) estudaram a remoção de cobre e outros metais, partindo de soluções preparadas em laboratório contendo aproximadamente 1000 mg/l de cobre. Neste estudo utilizou-se uma resina de troca iônica sintética a base de sódio, cujo nome não fora publicado e o perfil obtido como resultado para remoção dos metais estudados encontra-se na Figura 10.

A partir deste gráfico é possível concluir que a remoção de cobre foi muito mais eficiente do que a remoção dos outros metais (Co e Ni), evidenciando que a

concentração de cobre nas soluções pode ser reduzida a níveis baixos com a utilização da resina de troca iônica em questão.

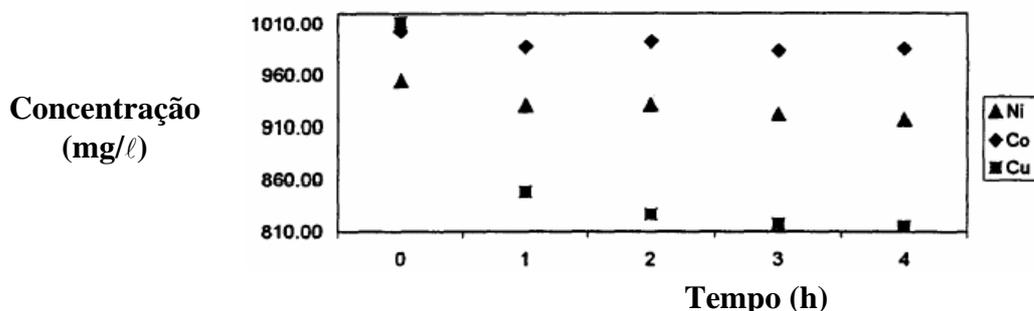


Figura 10 - Perfil de troca iônica em uma solução com concentração de 1000 mg/l (Coetzee & Rejaldien, 2001).

Diaz et al. (2004) estudaram a remoção de compostos de cobre complexados com cianetos a partir de efluentes de mineração de ouro contendo cobre. Neste estudo foi empregado um efluente com concentração inicial de cobre de 580 mg/l, cuja caracterização encontra-se na Tabela 7. Foram realizados testes com o efluente filtrado e não filtrado e ainda com uma solução sintética contendo 570 mg/l de CuCN e 1000 mg/l de NaCN para simular um efluente com 700 mg/l de Cu e 400 mg/l de cianeto total.

Tabela 7 – Caracterização do efluente industrial (Diaz et al., 2004).

Características do efluente industrial	
Fluxo de massa (t/h)	100
Fluxo volumétrico (m ³ /h)	150
pH	9,5
Conteúdo de sólidos (% em massa)	37
Cobre (mg/l)	580
Cianetos total (mg/l)	1300
Cloreto (mg/l)	300
Nitrato (mg/l)	10
Ca ⁺² (mg/l)	221
Zn ⁺² (mg/l)	0,85

Foram testadas duas resinas aniônicas em virtude das cargas negativas pertinentes aos complexos de cobre e cianetos que se pretende trocar: a resina aniônica fraca Lewatit Mp 64 e a resina aniônica forte Lewatit MP 500. Diversos complexos com cargas negativas diferentes podem ser formados em solução quando cobre e cianeto estão em contato e a natureza dos mesmos depende das condições físico-químicas da solução (Díaz et al., 2004).

Foram realizados ainda testes com variados eluentes, variadas razões efluente/resina e avaliada a influência de utilizar o efluente filtrado ou não. As condições ideais determinadas pelos autores foram:

- Resina MP 500 – (Resina fortemente básica)
- Temperatura ambiente
- pH > 11,0 para evitar formação de HCN
- Tanques de agitação de 600 ml de volume, a uma velocidade de 125 rpm
- Relação efluente/resina – 50 ml/g
- Eluente: NaSCN 1,25 mol/l.

O emprego do eluente ideal se faz importante uma vez que é necessária a maior recuperação possível do cobre presente na resina e ainda devido ao interesse de utilizar a resina o maior número de vezes possível. Após o contato do volume programado de efluente com a resina, a mesma é “lavada” com o eluente a fim de desobstruir seus poros, liberando o cobre e permitindo novos estágios de utilização para a resina. A Figura 11 ilustra a remoção observada pelas resinas aniônicas empregadas neste estudo.

Outro ponto importante abordado neste estudo foi a utilização de efluentes filtrados e não filtrados, com a finalidade de comparar a capacidade de remoção de cobre em cada um dos casos. Fica evidenciado nas Tabelas 8 e 9 que a utilização de efluentes filtrados além de permitir uma maior recuperação de cobre (aproximadamente 100% em massa), permite que a resina seja utilizada um maior número de vezes, sem que suas propriedades sejam afetadas consideravelmente.

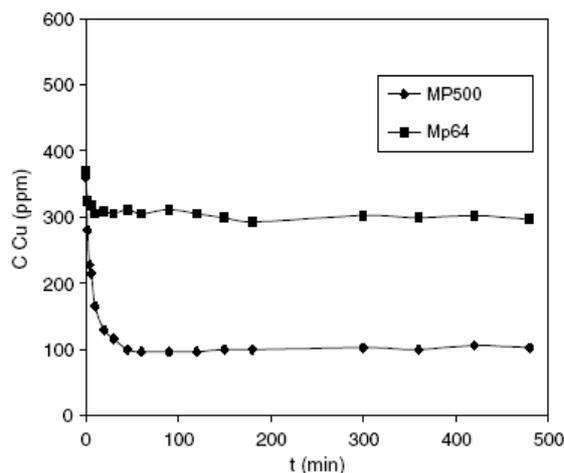


Figura 11 - Comparação entre as resinas Lewatit MP 500 e Mp 64 na remoção de cobre a partir da solução sintética (Díaz et al., 2004)

Tabela 8 – Resultados de vários estágios com efluente filtrado e eluição com NaSCN 1,25 mol/l (Díaz et al., 2004).

	Cobre inicial (mg)	Cobre retido na resina (mg)	Cobre recuperado (mg)	Recuperação de cobre (% em massa)	Capacidade (mg de Cu /mℓ de resina)
1º Estágio	220	189	190	100	25
2º Estágio	193	152	155	100	23
3º Estágio	176	136	130	96	23,1
4º Estágio	165	130	131	100	22,97
5º Estágio	143	120	116	97	23,48
6º Estágio	138	115	117	100	23,54

Tabela 9 – Resultados de vários estágios com efluente não filtrado e eluição com NaSCN 1,25 mol/l (Díaz et al., 2004)

	Cobre inicial (mg)	Cobre retido na resina (mg)	Cobre recuperado (mg)	Recuperação de cobre (% em massa)	Capacidade (mg de Cu /ml de resina)
1º Estágio	225	215	159	74	25,32
2º Estágio	180	151	105	70	22,87
3º Estágio	141	113	85	75	21,84
4º Estágio	75	55	44	80	19,43
5º Estágio	38	31	21	69	19,08
6º Estágio	32	25	16	64	19,0

Foi constatado que a presença de sólidos no efluente levou a uma perda de superfície ativa para a resina empregada, o que pode ser verificado nas micrografias (magnitude de 30 vezes), ilustradas na Figura 12. O teor de sólidos presentes no efluente é importante por aumentar a quebra das resinas em até 40 % no último estágio com o efluente não filtrado. Desta forma, uma vez que as características mecânicas das resinas são importantes para o processo, é importante que a etapa de filtração do efluente seja realizada antes das operações industriais de troca iônica em colunas (Díaz et al., 2004).

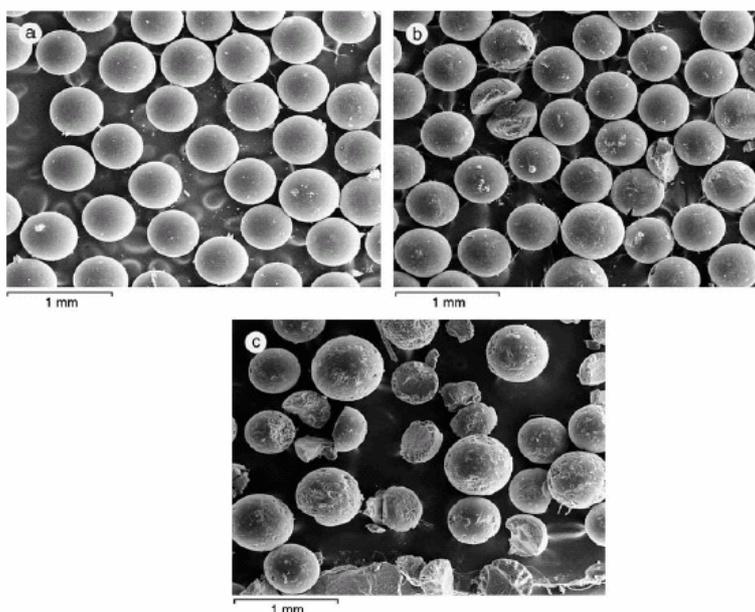


Figura 12 – Micrografia ótica (30 vezes): (a) resina não utilizada no processo, (b) depois de 5 ciclos com efluente filtrado, (c) depois de 6 ciclos com efluente não filtrado (Díaz et al., 2004)

Demirbas et al. (2005) estudaram a remoção de Cu (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II) e Cd (II) a partir de soluções aquosas preparadas em laboratório, pela resina sintética fortemente ácida Amberlite IR-120. Tal resina possui como grupamento ativo o $-SO_3H$ e capacidade de troca de 4,50 mmol/mℓ (resina seca). Para que o mecanismo de adsorção fosse plenamente compreendido foram realizados estudos de pH e temperatura e avaliados os efeitos dos parâmetros: quantidade de resina e tempo de contato. Foram confeccionadas ainda as isotermas de adsorção dos íons metálicos a temperatura ambiente. Como conclusões, os autores afirmaram que a adsorção do cobre pela resina Amberlite IR-120 foi mais eficaz na faixa de pH de 4,0 a 8,0 e que tal adsorção segue a isoterma de Freundlich. Por esta isoterma, pode se assumir que os sítios mais fortemente ligados são ocupados primeiramente e, posteriormente, a força de ligação dos sítios vai decrescendo com o aumento do grau de ocupação dos mesmos. Os metais que foram melhores adsorvidos por esta resina foram o Ni (II) e Zn(II).

A seletividade de resinas de troca iônica pode ainda ser aumentada pela introdução de propriedades quelantes. A modificação das resinas através da fixação de compostos específicos contendo átomos de N, S e O vem sendo realizada por diversos pesquisadores, como o exemplo citado no estudo de Amara & Kerdjoudj (2004). Uma resina de troca catiônica modificada com macro-cátions orgânicos foi utilizada para separar cobre e prata presentes em soluções sintéticas. A resina modificada neste estudo foi a Amberlite 200, fortemente ácida, portadora de grupos sulfônicos. Neste trabalho foi realizada uma comparação da adsorção de cobre pela resina com e sem modificação estrutural. Concluiu-se que o cobre foi adsorvido com mais eficiência pela resina modificada com iodeto de tetrabutilamônio, tetrametilamônio ou polietilenoamina. Foram estudados ainda os melhores eluentes para retirar o cobre da resina modificada. O eluente que obteve maior percentagem de extração do cobre foi (ácido nítrico 0,5 mol/ℓ + tiouréia 0,01 mol/ℓ), uma vez que o Cu(I) forma complexos estáveis com a formamidina, produto da oxidação da tiouréia.

Outro exemplo que serve para mostrar a capacidade de recuperar cobre a partir de resíduos utilizando resinas de troca iônica, acontece no Brasil, desde o início da década de 90 na empresa Cebrace, no Vale do Rio Paraíba. A Cebrace é uma produtora de vidros e espelhos, que utiliza um banho de cobre para proteger a camada de prata, na unidade de espelhação. Segundo Furtado (2002), o cobre galvânico aplicado na forma de solução de cobre, é quase todo recirculado. A concentração de cobre nos efluentes líquidos encontra-se em torno de 2.000 mg/ℓ e a vazão é de 2400 ℓ por hora. Um esquema das colunas de resinas de troca iônica utilizadas e uma fotografia do equipamento utilizado encontram-se nas Figuras 13 e 14.



Figura 13 – Esquema de recuperação de efluentes com resina de troca iônica (Furtado, 2002)

São utilizadas três colunas de troca iônica com 250 ℓ de resinas cada e a etapa de regeneração é realizada a cada oito horas em uma das colunas. As colunas são regeneradas com ácido sulfúrico a 10% v/v de pureza, gerando o sulfato de cobre a 12% v/v. Neste processo, a capacidade de remoção das resinas de troca iônica seletivas ao cobre tem sido de 99% (Furtado, 2002).



Figura 14 – Unidade de recuperação de cobre por resinas de troca iônica – CEBRACE (Furtado,2002)

Com esta metodologia, além de economizar 90% de matéria-prima, a empresa tem deixado de gerar uma tonelada de resíduos de cobre por dia. Além disso, o sulfato de cobre é gerado na etapa de regeneração em uma concentração bem acima da necessária ao processo (4% v/v), sendo ainda mais puro do que a matéria-prima virgem, o que sem dúvida, é outra vantagem desta metodologia (Furtado, 2002).

4. Materiais e métodos

4.1. Produtos químicos

Os principais reagentes utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir:

- Ácido clorídrico - Procedência: Vetec, grau de pureza: 36,5-38,0% m/m, P.A., usado como recebido.
- Ácido nítrico – Procedência: Vetec, grau de pureza: 65% m/m, P.A., usado como recebido.
- Ácido sulfúrico - Procedência: Quimex, grau de pureza: 95-98% m/m, P.A.-ACS Ensaio, usado como recebido.
- Biftalato de potássio (Ftalato ácido de potássio) – Procedência: Vetec, grau de pureza: 99,95 % m/m P.A., usado como recebido.
- Cloreto de sódio - Procedência: Quimex, grau de pureza:99% m/m, PA, usado como recebido.
- Fenolfataleína – Procedência: Vetec, P.A., usado como recebido no preparo da solução.
- Hidróxido de sódio - Procedência: Vetec, grau de pureza: dosagem min. 98%, P.A. usado como recebido.
- Hipoclorito de sódio - Procedência: Sumatex, grau de pureza: 10 – 14% de ClO^- , usado como recebido.
- Resina Amberlyst 15 WET[®] – Procedência: Rohm Haas.
- Resina Lewatit VP OC 1955[®] – Procedência: Bayer Produtos Químicos.
- Resina Lewatit VP OC 1960[®] – Procedência: Bayer Produtos Químicos.
- Resina Lewatit VP OC 1800[®] - Procedência: Bayer Produtos Químicos.
- Sulfato de sódio anidro – Procedência: Quimex, grau de pureza:99%, P.A –ACS, usado como recebido.

4.2. Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratório, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

- Agitador magnético com aquecimento, Tecnal, modelo: PC-420.

- Agitador horizontal de bancada tipo Kline, Nova Técnica, modelo NT150 com timer.
- Balança analítica, Marte Balanças e equipamentos, modelo AL500, sensibilidade: 0,001 g.
- Espectrômetro de absorção atômica, Varian, modelo Spectraa 220.
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – Perkin Elmer, modelo: Spectrum One.
- Espectrômetro de Plasma – CCD Simultaneous ICP-OES - Varian, modelo: Vista – MPX.
- Estufa com circulação de ar, CEL, temperatura máxima 250°C, modelo 551.
- Estufa de esterilização e secagem, Odontobrás, modelo 1.2.
- Forno elétrico com marcador digital de temperatura, ETIL, modelo LEA
- Recuperador de resinas, Tecnal, modelo TE-308.
- Incubadora de bancada, Nova Técnica, modelo CT 712.
- Microscópio ótico Olympus, modelo Bx60 acoplado com máquina fotográfica Fabricação Olympus, modelo SC 35.
- Microscópio eletrônico de varredura, Jeol, Modelo JSM-5800LV

4.3. Procedimentos

4.3.1. Caracterização dos resíduos

Dois resíduos foram objetos de estudo nesta Dissertação. Tais resíduos receberam a denominação de RES 01 e RES 02.

4.3.1.1. Determinação do conteúdo de umidade e desidratação dos resíduos

A determinação do conteúdo percentual de umidade dos resíduos foi realizada por secagem em estufa com circulação de ar de uma amostra de 5,0 g de resíduo a uma temperatura de 105 °C até obtenção de constância nas pesagens (Chern et al., 2005). O conteúdo percentual em massa de água no resíduo é calculado segundo a equação (1).

$$\% \text{ H}_2\text{O} = 100 - [(M_f * 100)/M_i]$$

equação (1).

Onde:

% H₂O – Percentual em massa de água contida no resíduo.

M_f - Massa final do resíduo após sucessivas secagens (até constância nas pesagens).

M_i – Massa inicial do resíduo.

4.3.1.2. Determinação do teor de matéria orgânica

A determinação do conteúdo de matéria orgânica foi realizada calcinando-se uma amostra de 100 g de resíduo úmido em forno elétrico a uma temperatura de 700°C por um período de 2 horas. O conteúdo percentual em massa de matéria orgânica no resíduo é calculado segundo a equação (2). (Dias & Lima, 2004; Suguio, 1973; Gross, 1971).

$$\% \text{ org} = 100 - [(M_f * 100)/M_i]$$

equação (2).

Onde:

% org – Percentual em massa de matéria orgânica contido no resíduo.

M_f - Massa final do resíduo após calcinação.

M_i – Massa inicial do resíduo.

4.3.1.3. Determinação da concentração dos metais

Objetivando identificar a metodologia mais adequada para a solubilização dos resíduos foram realizadas tentativas de solubilização de 1,0 g de resíduo secado e moído, utilizando 200 ml das seguintes soluções aquosas:

- Ácido clorídrico nas concentrações de: 21 g/l (1:19), 42 g/l (1:9), 84 g/l (1:4) e 211 g/l (1:1).
- Ácido sulfúrico nas concentrações de 90 g/l (1:19), 180 g/l (1:9), 360 g/l (1:4) e 900 g/l (1:1).

Para o RES 02, como as tentativas de solubilização com os ácidos clorídrico e sulfúrico nas concentrações acima não foram satisfatórias, foram adotadas as seguintes metodologias, com a finalidade de avaliar sua solubilidade:

- Adição de solução de ácido nítrico nas concentrações de 91 g/l (1:9), 182 g/l (1:4) e 455 g/l (1:1), com e sem aquecimento a 60°C;
- Adição de solução de hipoclorito de sódio a (1:9), seguida de neutralização do meio a pH 7,0 com solução de hidróxido de sódio 1 mol/l e por fim, adição de ácido sulfúrico a 900 g/l (1:1).

Após a realização dos procedimentos descritos neste item, as metodologias a seguir foram determinadas como ideais para a solubilização dos resíduos:

RES 01: Pesar em balança analítica aproximadamente 1,0 g de resíduo desidratado e homogeneizado e transferir quantitativamente para um bécher de 500 ml. Adicionar vagarosamente (em capela com exaustão) 300 ml de solução aquosa de ácido clorídrico 42 g/l (1:9). Misturar e solubilizar os flocos com o auxílio de um bastão de vidro, deixar esfriar em temperatura ambiente, avolumar com água deionizada em balão volumétrico de 500 ml e reservar a solução em frasco apropriado. A solução obtida com a solubilização do RES 01 foi denominada SRES 01 nesta dissertação.

RES 02: Pesar em balança analítica aproximadamente 1,0 g de resíduo seco e moído e transferir quantitativamente para um bécher de 1 l, a ser colocado sobre a placa do agitador magnético com aquecimento, que deve ser mantido a uma temperatura de 60 °C. Adicionar vagarosamente (em capela com exaustão) 400 ml de solução aquosa de ácido nítrico 455 g/l (1:1). Misturar e solubilizar os flocos com o auxílio de um bastão de vidro. Quando todos os flocos estiverem solubilizados, cessar o aquecimento, deixar a solução esfriar em temperatura ambiente, avolumar com água deionizada em balão volumétrico de 500 ml e

reservar a solução em frasco apropriado. A solução obtida com a solubilização do RES 02 foi denominada SRES 02 nesta dissertação.

Uma vez estabelecidas as metodologias adequadas para solubilização dos resíduos sólidos, a concentração dos metais nas soluções foi determinada em espectrofotômetro de absorção atômica e /ou em espectrofotômetro de plasma.

4.3.1.4. Análise em espectrofotômetro de absorção atômica

A determinação da concentração dos metais foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica, utilizando chama de acetileno/óxido nítrico. Os padrões foram preparados em ácido nítrico 91 g/l (1:9) e as leituras foram realizadas nos comprimentos de onda específicos para cada metal (Cu – 324,7 nm; Fe – 248,3 nm; Sn – 286,3 nm; Cr – 357,9 nm; Ni – 232,0 nm; Al – 309,3 nm).

4.3.1.5. Análise em espectrofotômetro de plasma

O espectrofotômetro de plasma foi utilizado em paralelo ao espectrômetro de absorção atômica, em especial quando as soluções a serem lidas apresentavam concentrações de metais inferiores aos limites de detecção do método por absorção atômica.

As condições utilizadas para as leituras no espectrofotômetro de plasma foram: Potência: 1,20 W; Fluxo de Plasma: 13,5 l/min.; Vazão de gás auxiliar (argônio) 1,50 l/min. e Pressão do nebulizador: 180 kPa.

Foram utilizados padrões mistos, compostos por todos os metais a serem lidos nas concentrações de 1, 10 e 50 mg/l em HNO₃ 45,5 g/l (1:19). As leituras foram realizadas nos comprimentos de onda específicos para cada metal (Cu-324,753 nm; Fe-238,202 nm; Sn-189,925 nm; Cr-267,714 nm; Ni-231,602 nm; Al-396,151 nm).

4.3.2. Caracterização das resinas

Quatro resinas de troca iônica foram empregadas neste estudo. Duas resinas catiônicas fortemente ácidas: Amberlyst 15 wet e Lewatit VP OC 1800 e duas resinas aniônicas fortemente básicas: Lewatit VP OC 1955 e Lewatit VP OC 1960.

4.3.2.1. Determinação do percentual de sólido seco

Uma amostra de 1,0 g de resina úmida foi pesada em pesa-filtro com tampa e colocada na estufa a 105°C até obtenção de constância nas pesagens, com o objetivo de determinar o teor de sólido seco da mesma (Barcelos,2005).

4.3.2.2. Determinação do grau de inchamento

O procedimento realizado consistiu em compactar 2 mL de amostra de resina seca em uma proveta graduada de 10 ± 0,1 mL. O leito da amostra foi nivelado com o auxílio de um bastão de vidro emborrachado para realização da leitura do volume inicial (Vi). Posteriormente realizou-se a adição de água destilada até o volume máximo da proveta (10 mL), seguido de vibração com bastão de vidro para acomodação do leito de amostra e eliminação de bolhas de ar. O grau de inchamento (I) foi calculado a partir da diferença de volume ocupado pela resina no momento inicial (Vi) e após 24 horas (Vf), conforme equação (3) (Novais, 2004).

$$I = (V_f - V_i) * 100 / V_i$$

equação (3).

Onde:

I = Inchamento ($\Delta\%$ de volume)

Vi = Volume do leito da resina seca (mL)

Vf = Volume do leito da resina em contato com a água (solvente) após 24 horas (mL)

4.3.2.3. Determinação da capacidade de troca

As soluções padrão de hidróxido de sódio (0,1 mol/ℓ) e de ácido clorídrico (0,1 mol/ℓ) foram preparadas segundo Jeffery et al. (1992). A solução de NaOH foi padronizada com biftalato de potássio (0,2000 g) e a solução de HCl foi padronizada a partir da solução padrão de NaOH.

A capacidade de troca iônica das resinas foi determinada através de adaptação do método utilizado por Oliveira et al. (2004). Uma quantidade de 0,2 g da resina úmida (como fornecida pelo fabricante) foi pesada e deixada em agitação por 24 horas com 25,00 ml de solução padrão de hidróxido de sódio (0,1009 mol/ℓ). Após esse período foram retiradas 2 alíquotas de 10,00 ml da solução sobrenadante de NaOH, as quais foram tituladas com solução padrão de ácido clorídrico (0,1034 mol/ℓ). Estes testes foram feitos em duplicata e a capacidade de troca iônica é dada pela equação (4) (Barcelos,2005).

$$CT = \frac{10 \cdot [NaOH] - V_{HCl} \cdot [HCl] \cdot 100}{M_{\text{resina úmida}} \cdot \% \text{sólido seco (m/m)}}$$

equação (4).

Onde:

CT = capacidade de troca

[NaOH] = concentração da solução de hidróxido de sódio (mol/ℓ)

V_{HCl} = volume da solução de ácido clorídrico utilizado na titulação (ml)

[HCl] = concentração da solução de ácido clorídrico (mol/ℓ)

M = massa da resina como fornecida pelo fabricante

% sólido seco = Conforme determinado no item 4.3.2.1 desta dissertação.

4.3.2.4. Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura

O aspecto ótico e a morfologia das resinas utilizadas foram observados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A microscopia óptica não requer tratamento prévio da amostra. A resina é observada sobre uma lâmina de vidro.

Na microscopia eletrônica de varredura, as pérolas são colocadas em suporte metálico com fita adesiva dupla-face e recobertas por uma fina camada de ouro ou carbono. A voltagem utilizada de aceleração do feixe de elétrons foi de 15 kV.

4.3.2.5. Espectroscopia na região de infravermelho

Os espectros de infravermelho das resinas foram obtidos em Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV/TF), a partir de uma pastilha de aproximadamente 0,5% de amostra em KBr. A pastilha foi prensada utilizando uma pressão de 10^5 N/m^2 , previamente seca em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.3. Ensaios para a extração de cobre empregando a Técnica de Banho Finito

O procedimento para os experimentos empregando a técnica de banho finito consistiram no contato por tempo pré-estabelecido, sob agitação mecânica, entre a resina Amberlyst 15 wet e a solução a ser tratada em um frasco de polietileno com tampa. Nos ensaios preliminares foram avaliadas as seguintes variáveis, visando encontrar a metodologia mais adequada aos objetivos propostos (Demirbas et al., 2005; Godê & Pehlivan, 2005):

- a) Quantidade de resina
- b) Tempo de contato
- c) Temperatura
- d) pH da solução
- e) Acidez da solução

4.3.3.1. Variação da quantidade de resina, do tempo de contato e da temperatura

Os ensaios para verificação das condições ideais de extração de cobre foram realizados no agitador horizontal de bancada Kline com timer, utilizando a técnica de banho finito.

Em todos os experimentos, 20 mL da solução originada com a solubilização dos resíduos foram colocados em frasco de polietileno plástico graduado com tampa e

capacidade de 50 mL. Aos 20 mL de solução foram adicionadas quantidades de resina que variaram de 0,5 a 5,0 gramas, com o objetivo de determinar a quantidade ideal de resina a ser utilizada.

Todas as resinas antes de serem utilizadas nos experimentos foram secadas em estufa a 105°C durante um período de 1 hora.

O frasco contendo a solução e a resina foi submetido a agitação horizontal na velocidade de 30 rpm, por um tempo que variou de 0 a 120 min.

Findados os intervalos de tempo pré-estabelecidos para cada ensaio, 10,00 mL do sobrenadante foram transferidos com o auxílio de uma pipeta para um balão volumétrico de 100,00 mL que foi avolumado com água deionizada. As concentrações dos metais presentes nesta solução foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica e/ou de plasma, conforme procedimento descrito nos itens 4.3.1.4 e 4.3.1.5.

Os resultados do percentual de cobre extraído obtidos com a variação de tempo e de quantidade de resina a uma temperatura constante, resultaram na confecção das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir.

Para avaliar a influência da temperatura na extração de cobre pelas resinas, foram realizados na incubadora de bancada, experimentos com 20 mL de solução e 5 g de resina em temperaturas que variaram de 25 a 55 °C por um tempo fixo de 60 minutos.

4.3.3.2. Variação da concentração do cobre através da precipitação fracionada (variação do pH das soluções)

A variação do pH das soluções originadas com a solubilização dos resíduos foi realizada gotejando-se soluções de NaOH e HCl previamente preparadas nas concentrações de 3 mol/L e 1 mol/L.

100,0 mL da solução SRES 01 foram colocados em 6 bechers diferentes com capacidade de 250 mL. O pH das alíquotas contidas em cada bécher foi elevado a valores diferenciados. No primeiro bécher, a solução foi deixada em pH inicial (pH 0,0). No segundo bécher o pH foi elevado a pH 3,0; no terceiro bécher, o pH foi ajustado em pH 4,0; no quarto bécher em pH 5,0; no quinto bécher em pH 6,0 e no sexto bécher em pH 8,0. O mesmo procedimento foi repetido para a SRES 02.

O pH das soluções foi monitorado com papel indicador universal – Merck, de acordo com a adição de solução de NaOH. Sempre que foi evidenciada formação de precipitado, a solução foi submetida a uma filtração em funil de vidro com papel de filtro. O precipitado foi descartado e a solução filtrada foi submetida à análise em

espectrofotômetro de absorção atômica e/ou plasma e reservadas para experimentos futuros.

Por razões que serão descritas detalhadamente no capítulo seguinte, o valor de pH determinado como ideal foi 5,0. Desta forma, após a solubilização dos resíduos, o pH das soluções mãe originadas, foi elevado a pH 5,0 com adição de solução de NaOH 3 mol/ℓ. O precipitado formado quando este valor de pH fora atingido, foi reservado para destinação adequada, após a filtração com papel de filtro. Os ensaios para remoção de cobre foram realizados com as soluções filtradas. Este procedimento foi realizado para as soluções-mãe originadas com a solubilização dos dois resíduos (SRES 01 e SRES 02).

4.3.3.3. Determinação da acidez das soluções

Utilizando uma pipeta volumétrica de 10,00 ml, foram transferidos quantitativamente 10,00 ml da solução mãe, para um erlenmeyer de 250 ml. Esta solução foi titulada com uma solução padrão de NaOH (1,0075 mol/ℓ), previamente preparada e padronizada com biftalato de potássio. As titulações foram realizadas em duplicata e o volume da base (Vb) admitido para os cálculos, foi uma média dos valores encontrados nas titulações.

A acidez (A) da solução é obtida segundo a equação (5).

$$A = \frac{M_b * V_b}{V_a}$$

equação (5).

Onde:

A = Acidez da solução (mol/ℓ de H⁺)

V_a = Volume da solução ácida (ml)

M_b = Concentração da solução padronizada de NaOH em mol/ℓ

V_b = Volume da base (ml) gasto na titulação

4.3.3.4. Modificação da acidez das soluções

A acidez das soluções é fator importante quando são empregadas resinas aniônicas. Portanto, após a modificação do pH inicial das soluções-mãe para pH 5,0 e posterior filtração, foram adicionadas às soluções-mãe filtradas quantidades conhecidas de HCl P.A. com o objetivo de obter valores variados de acidez. Para ambas as

soluções-mãe com pH alterado, a acidez ideal ($8,0 \text{ mol}/\ell$ de H^+) foi alcançada após adição de 200 mL de HCl P.A.

a) Solução mãe proveniente do Resíduo RES 01

Com a finalidade de obter valores diferenciados de acidez, os volumes adicionados de HCl P.A. à solução mãe proveniente do RES 01 com pH 5,0, foram aumentados gradativamente, partindo de 10 mL até 200 mL , de forma que fosse possível observar o efeito da variação da acidez na quantidade de cobre extraída. O procedimento para extração de cobre com as resinas aniônicas foi repetido para variados valores de acidez, conforme item 4.3.3.1.

b) Solução mãe proveniente do Resíduo RES 02 – Troca de ânions $(\text{NO}_3)^{-1}$ por Cl^{-1}

Os procedimentos de modificação da acidez empregados para as duas soluções-mãe foram diferentes. Para a solução-mãe obtida com a solubilização do RES 02, foi necessário realizar a troca dos ânions nitratos, provenientes da solubilização com ácido nítrico, por ânions cloreto, que são ânions com maior capacidade de complexar os íons metálicos presentes nesta solução. Tal questão será melhor elucidada no próximo capítulo.

100 mL da solução mãe proveniente do RES 02 com pH alterado (pH 5,0), foram colocados em um bécher de 500 mL sob uma placa de aquecimento. Atingida a temperatura de 60°C , quando foi possível observar a liberação de vapores de cor branca, iniciou-se a adição lenta de ácido clorídrico P.A. que só foi cessada com o fim da liberação dos vapores. O volume total de HCl P.A. adicionado foi de 200 mL . A acidez da solução foi dosada segundo o item 4.3.3.3 e o valor encontrado foi de $8,0 \text{ mol}/\ell$ de H^+ .

Para que valores diferenciados de acidez fossem obtidos, a acidez foi gradativamente diminuída com adição da solução aquosa de NaOH $1 \text{ mol}/\ell$. O procedimento para extração de cobre com as resinas aniônicas foi repetido para variados valores de acidez, conforme item 4.3.3.1.

4.3.4. Ensaio para a extração de cobre utilizando as colunas de troca iônica

Após a definição dos parâmetros ideais de processo utilizando a técnica de banho finito, os experimentos foram realizados em colunas de troca iônica. Procedimentos empregando colunas de troca iônica tendem a apresentar maior percentagem de troca efetiva do que aqueles realizados empregando a técnica de banho finito, em função do maior número de pratos teóricos existentes nas colunas. Em virtude disto, os ensaios preliminares para a extração de cobre e ainda os ensaios de regeneração das resinas com conseqüente recuperação do cobre, foram realizados empregando as duas técnicas. A técnica de banho finito foi empregada para que os parâmetros ideais fossem definidos e, só então, empregou-se a coluna de troca iônica como forma de otimizar os processos.

Em uma das colunas do recuperador de resinas (Figura 15), compactou-se 10 gramas de resina sobre a superfície esponjada da coluna, com o auxílio de um bastão de vidro emborrachado, de forma a evitar espaços entre os grãos. Pela parte superior da coluna verteu-se 100 mL de solução mãe previamente tratada, com o objetivo de manter as condições ideais para o experimento. A solução ficou em contato com a resina por 30 minutos e findado este tempo, deixou-se a solução escoar lentamente para um bécher de 100 mL colocado na saída da coluna. A solução que percolou a coluna foi reservada para análise em espectrofotômetro por absorção atômica e/ou por plasma, conforme procedimento descrito nos itens 4.3.1.4 e 4.3.1.5.



Figura 15 - Colunas de troca iônica – Recuperador de resinas

4.3.5. Procedimento preliminar para recuperação dos íons cobre utilizando a técnica de banho finito

Após a realização dos experimentos de extração de cobre, conforme descrito no item 4.3.3.1, a resina impregnada com íons metálicos que, em função da gravidade, decantou no fundo do tubo plástico, foi regenerada utilizando-se soluções regeneradoras diferenciadas, em função da resina utilizada na extração.

Ao frasco de polietileno contendo a resina já utilizada na extração de íons cobre, foram adicionados 20 ml da solução regeneradora. A mistura foi, então, submetida à agitação horizontal na velocidade de 30 rpm, por um tempo de 30 minutos. Findado o intervalo de tempo, separou-se 10 ml do sobrenadante e as concentrações dos metais presentes nesta solução foram determinadas em espectrômetro de absorção atômica e/ou de plasma.

As soluções regeneradoras utilizadas foram:

- a) RESINAS CATIÔNICAS (Amberlyst 15 WET e Lewatit VP OC 1800):
- Ácido sulfúrico nas concentrações de 270 g/l (1:6) e 540 g/l (1:3).
- b) RESINAS ANIÔNICAS (Lewatit VP OC 1955 e Lewatit VP OC 1960):
- Solução saturada de cloreto de sódio;
 - Solução de hidróxido de sódio 4 mol/l;
 - Solução de ácido clorídrico 2 mol/l.

4.3.6. Recuperação de cobre utilizando colunas de troca iônica

Após eluir completamente a solução contendo os íons metálicos pela coluna contendo a resina (item 4.3.4), adicionou-se 40 ml de solução regeneradora pela parte superior da coluna. Deixou-se a solução regeneradora e a resina em contato por 30 minutos e findado este tempo, deixou-se a solução escoar lentamente para um bécher de 100 ml colocado na saída da coluna. A solução eluída foi reservada para análise em espectrofotômetro por absorção atômica e/ou por plasma.

Entendeu-se por ciclo de regeneração, o contato de 30 minutos entre o agente regenerante e a resina, seguido de percolação lenta através da coluna. Findado o 1º ciclo, foram colocados mais 40 ml da solução regenerante na coluna e, então, iniciou-se um novo ciclo. Foram realizados 3 ciclos de regeneração para todas as soluções regenerantes testadas.

5. Resultados e discussão

A composição metálica dos resíduos estudados é reflexo da composição química dos banhos galvânicos e dos componentes químicos empregados nas estações de tratamento. A primeira unidade fabril citada neste estudo, a medalharia, é responsável apenas por uma pequena porção dos efluentes gerados, uma vez que 90 % dos metais presentes nos efluentes são gerados pela eletrodeposição de moedas nas linhas ABS e CBS. A Tabela 10 apresenta os parâmetros de controle dos banhos para eletrodeposição de moedas, sendo possível verificar a composição química dos mesmos.

Tabela 10 – Parâmetros de controle – banhos de moedas

Componentes	ABS	CBS
	Especificação	
Cobre (g/ℓ)	23-25	25-27
Estanho (g/ℓ)	15-17	--
Hidróxido de potássio (g/ℓ)	12-14	12-14
Cianeto de potássio (g/ℓ)	27-29	11-13
Carbonato de potássio (g/ℓ)	<350	<350
Intensificador de brilho (% v/v)	2,5	2,5

O processo de “cloração alcalina”, empregado no tratamento dos efluentes oriundos da fábrica de moedas e medalhas, acarreta a destruição do cianeto presente nos banhos e nos efluentes pelo hipoclorito de sódio, em um processo de oxidação em duas etapas, nas quais os metais são precipitados do efluente. Após a oxidação do cianeto, são adicionados agentes coagulantes (sulfato de alumínio, cloreto férrico e polieletrólito), que auxiliam, então, a primeira etapa de sedimentação e filtração dos sólidos do RES 01. Com o objetivo de enquadrar o efluente nos padrões de lançamento de metais estabelecidos pela FEEMA, é então adicionado, em uma segunda etapa, um precipitador de metais de características orgânicas - o dietilditiocarbamato de sódio ou dimetilditiocarbamato de sódio, que gera, após filtração, um segundo resíduo sólido (RES 02) com características diferentes do RES 01. O fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes encontra-se na Figura 16.

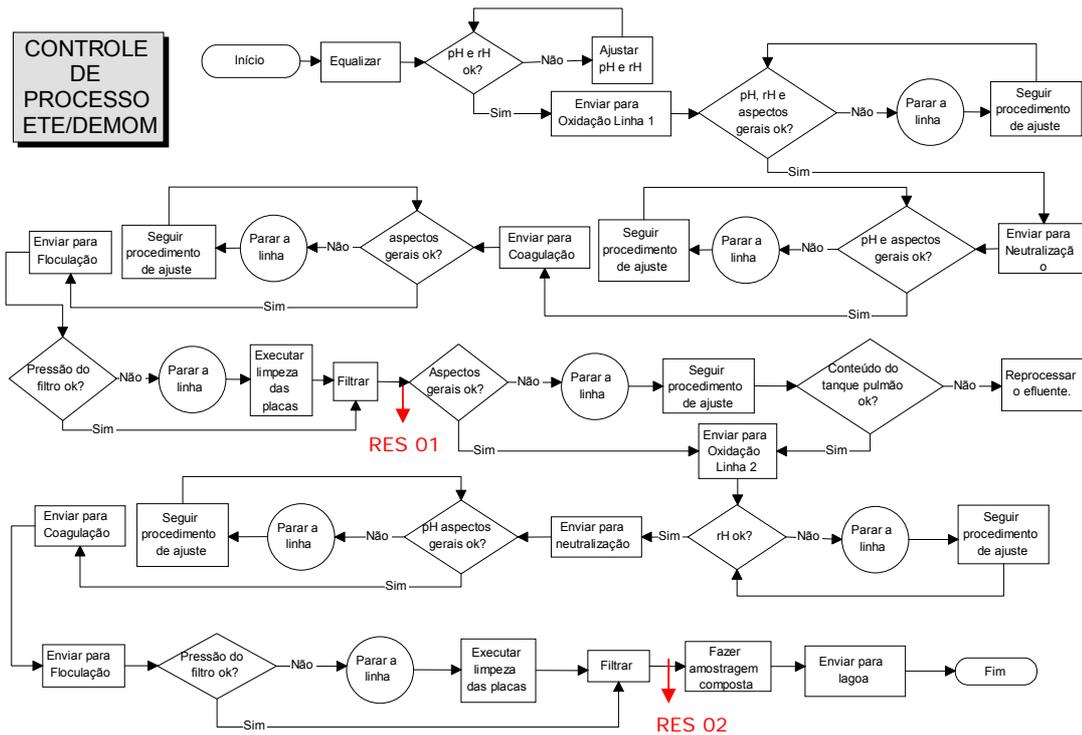


Figura 16 – Fluxograma da ETE - Fábrica de moedas e medalhas – DEMOM

5.1. Caracterização dos resíduos

Três análises foram realizadas nos resíduos da forma com que foram recebidos, ou seja, exatamente como saem da Estação de Tratamento de Efluentes e enviados aos aterros industriais, são elas: características visuais, determinação do conteúdo de umidade e determinação do teor de matéria orgânica. Os resultados encontram-se na Tabela 11. As Figuras 17 e 18 apresentam as fotografias dos resíduos.



Figura 17 - Resíduo - RES 01



Figura 18 - Resíduo – RES 02

O RES 01 apresenta coloração cinza, enquanto o RES 02, apresenta coloração avermelhada, semelhante ao tijolo.

Tabela 11 - Conteúdo de umidade e teor de orgânicos nos resíduos (valores médios)

Parâmetro	Resíduo RES 01	Resíduo RES 02
<i>Teor de umidade</i>	68 % em massa	71 % em massa
<i>Teor de matéria orgânica</i>	0 % em massa	21 % em massa

O conteúdo de umidade dos dois resíduos é semelhante. Tal fator indica que aproximadamente 70% da massa que atualmente é disposta em aterros industriais é composta por água, que pode ser retirada com uma simples secagem a 105°C.

O conteúdo de matéria orgânica presente no RES 02, deve-se à presença do precipitador de metais adicionado no tratamento dos efluentes (dietilditiocarbamato de sódio ou dimetilditiocarbamato de sódio).

A técnica empregada para avaliar o conteúdo de umidade dos resíduos não foi capaz de detectar a presença de matéria orgânica no RES 01. O polieletrólito adicionado no tratamento do efluente antes da geração do RES 01 é de natureza orgânica. Contudo, em função da pequena quantidade adicionada, das diluições efetuadas no decorrer do processo e da baixa precisão da técnica, não foi possível detectar os baixos níveis de matéria orgânica presentes no RES 01.

Para a caracterização completa dos resíduos, se faz necessário determinar as concentrações dos metais presentes, o que requer a solubilização dos mesmos para que os íons metálicos em solução possam ter suas concentrações determinadas.

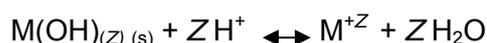
A Tabela 12 apresenta os resultados alcançados com as diferentes metodologias empregadas na tentativa de solubilizar o resíduo RES 01.

Tabela 12 - Tentativas de solubilização do RES 01

Solvente / Concentração	Solubilidade do resíduo
ÁCIDO CLORÍDRICO (HCl)	
21 g/l (1:19)	Solubilização parcial
42 g/l (1:9)	Solubilização total
84 g/l (1:4)	Solubilização total
211 g/l (1:1)	Solubilização total
ÁCIDO SULFÚRICO (H₂SO₄)	
90 g/l (1:19)	Não houve solubilização
180 g/l (1:9)	Não houve solubilização
360 g/l (1:4)	Solubilização parcial
900 g/l (1:1)	Solubilização total

* As relações entre parênteses são referentes às partes em volume de solução P.A. dos ácidos (listadas no item 4.1) por volume de água.

O mecanismo principal para retirar os metais dos efluentes de eletrodeposição é a precipitação dos mesmos na forma de hidróxidos ou de complexos insolúveis (Chern et al., 2005). Na presença de ácidos, os metais retidos nos lodos são trocados pelo H⁺ e são solubilizados conforme mostrado a seguir:



Precipitados que contém o ânion hidroxila geralmente são levados à solução com solução de ácido clorídrico. Os íons H⁺ do HCl combinam-se com os íons OH⁻ do sólido formando moléculas de água e o cátion do hidróxido passa para a solução na qual é analisado (Masterton et al., 1990).

Uma vez que no RES 01 os metais encontram-se preferencialmente na forma de hidróxidos, os mesmos foram levados facilmente a sua forma solúvel através da adição de soluções de HCl. Por questões econômicas, optou-se por utilizar a solução de ácido clorídrico na concentração de 42 g/l, uma vez que a solubilidade do resíduo foi tão eficaz nesta concentração quanto nas concentrações mais elevadas.

O ataque ácido do resíduo RES 01 com ácido sulfúrico não foi tão eficaz em função da menor solubilidade dos sulfatos dos metais presentes, em comparação com os respectivos cloretos. Portanto, foi necessário utilizar este ácido em uma concentração de

900 g/l (1:1) para obter a solubilização completa. A Tabela 13 apresenta os resultados alcançados com as diferentes metodologias empregadas na tentativa de solubilizar o resíduo RES 02.

Tabela 13 – Tentativas de solubilização do RES 02

Solvente / Concentração	Solubilidade do resíduo
ÁCIDO CLORÍDRICO (HCl)	
21g/l (1:19)	Não houve solubilização
42 g/l (1:9)	Não houve solubilização
84 g/l (1:4)	Não houve solubilização
211 g/l (1:1)	Não houve solubilização
ÁCIDO SULFÚRICO (H₂SO₄)	
90 g/l (1:19)	Não houve solubilização
180 g/l (1:9)	Não houve solubilização
360 g/l (1:4)	Não houve solubilização
900 g/l (1:1)	Não houve solubilização
ÁCIDO NÍTRICO (HNO₃) a frio	
91 g/l (1:9)	Não houve solubilização
182 g/l (1:4)	Não houve solubilização
455 g/l (1:1)	Solubilização parcial
ÁCIDO NÍTRICO (HNO₃) a 60 °C	
91 g/l (1:9)	Não houve solubilização
182 g/l (1:4)	Solubilização parcial
455 g/l (1:1)	Solubilização total
ÁCIDO SULFÚRICO (H₂SO₄) 900 g/l (1:1) + NaClO (1:9)	
Solubilização total.	

* As relações entre parênteses são referentes às partes em volume de soluções P.A. (listadas no item 4.1) por volume de água.

No RES 02 considera-se a possibilidade de que um percentual significativo dos metais esteja precipitado na forma de complexos em virtude da adição do precipitador de metais (dietilditiocarbamato de sódio ou dimetilditiocarbamato de sódio) que pode agir como agente complexante/precipitante, capaz de “capturar” os metais em seu núcleo, formando flocos que, por gravidade, precipitam. O teor significativo de matéria orgânica e a apresentação dos metais em estrutura coordenada são os fatores responsáveis pela

não solubilização do resíduo RES 02 em soluções puras de ácido clorídrico e ácido sulfúrico nas concentrações testadas. Para que a solubilização acontecesse foi necessária a adição de agentes oxidantes fortes (ácido nítrico 1:1) e hipoclorito de sódio (1:9), capazes de oxidar a matéria orgânica.

Na metodologia que cita o emprego conjunto de ácido sulfúrico e hipoclorito de sódio, o resultado para solubilização foi satisfatório (Tabela 13), desde que, antes da adição de solução de hipoclorito de sódio, seja realizada uma prévia neutralização do meio com solução de hidróxido de sódio. O pH do meio deve estar próximo de 7,0, evitando perdas de NaClO por decomposição.

Entretanto, a metodologia que emprega a adição de ácido nítrico 455 g/l (1:1) sob agitação e aquecimento a 60°C, mostrou-se mais eficaz, em função da maior velocidade de solubilização e da praticidade de adicionar ao meio apenas uma substância que além de ser um ácido, possui propriedades químicas capazes de oxidar a matéria orgânica presente no meio. Além disso, a solução de ácido nítrico não apresenta a instabilidade observada para as soluções de hipoclorito de sódio.

5.1.1. Composição química dos resíduos

Diversas amostras de ambos os resíduos foram coletadas mensalmente, de julho a dezembro de 2004 e de setembro e outubro de 2005 e analisadas quanto ao teor e concentração de metais no decorrer da elaboração desta dissertação. As amostras foram coletadas na ETE e homogeneizadas de forma a assegurar que as mesmas são representativas. A Figura 19 ilustra a variação da concentração dos metais nas amostras analisadas da SRES 01 e a Figura 20 apresenta a variação da concentração dos metais na SRES 02.

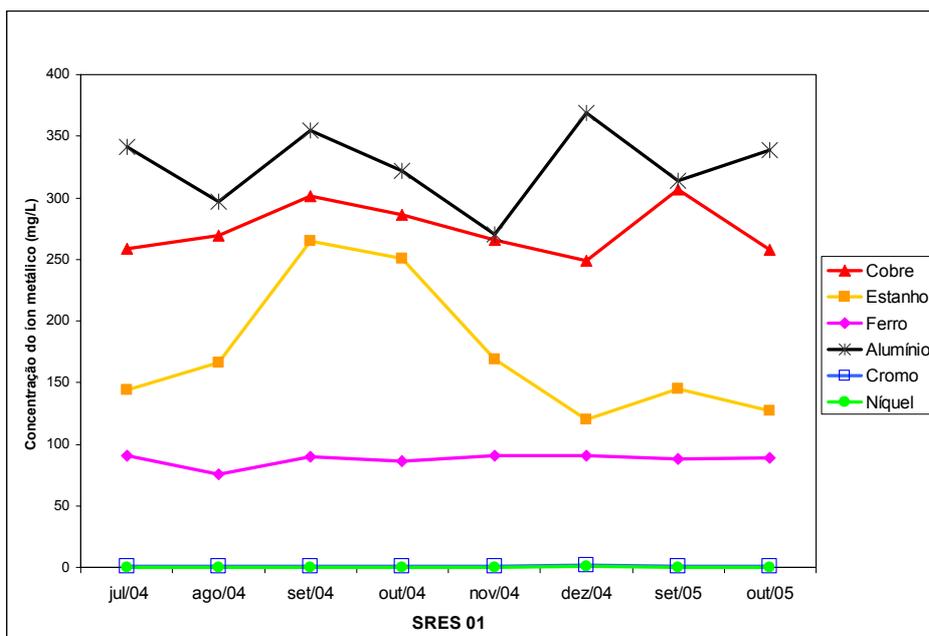


Figura 19 - Variação da concentração dos metais (mg/ℓ) nas soluções-mãe preparadas a partir do RES 01

É possível observar que a concentração de cobre nas soluções preparadas com resíduo RES 01 (solução-mãe RES 01) variou de 250 a 310 (mg/ℓ) no RES 01 (Figura 19), o que corresponde a um percentual entre 25 e 30% em massa de resíduo seco e entre 15 % e 18% de resíduo úmido (original).

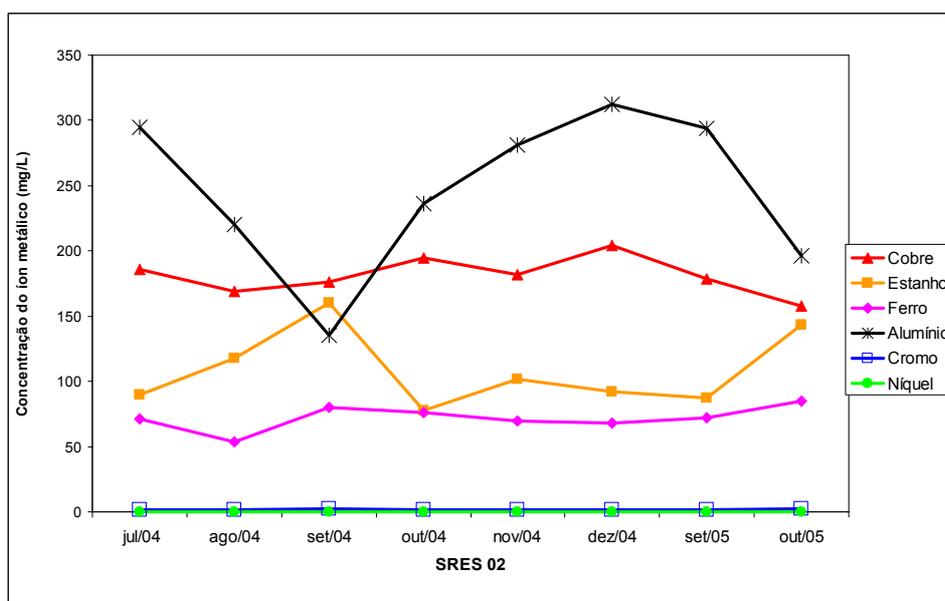


Figura 20 - Variação da concentração dos metais (mg/ℓ) nas soluções-mãe preparadas a partir do RES 02

Nas soluções-mãe provenientes do RES 02, a concentração variou entre 150 e 200 mg/ℓ, o que corresponde a um percentual entre 15 e 20 % em massa de resíduo seco e entre 8% e 11% em massa de cobre no resíduo úmido (original). Desta forma, levando em conta os teores médios de cobre em ambos os resíduos, são enviadas aproximadamente 5 toneladas de cobre por ano para os aterros industriais.

No processo galvânico responsável pela geração do RES 01, os metais cobre e estanho são depositados em superfícies de aço-carbono na fábrica de moedas enquanto cromo e níquel são depositados em diversas superfícies metálicas na fábrica de medalhas (medalharía). Parte dos teores de ferro, cromo e níquel encontrados nos resíduos são ainda provenientes das esferas de aço-inox utilizadas na etapa de polimento das moedas e ainda do desgaste dos anodos auxiliares de inox utilizados no processo. As concentrações diferenciadas nos meses em que foram coletadas as amostras, devem-se à rotina diversificada de operação e às taxas de moedas que são eletrodepositadas em cada época, de acordo com os pedidos do cliente.

Os efluentes gerados passam dentre outras etapas, por coagulação/floculação com sulfato de alumínio e cloreto férrico, etapa esta que é responsável pelos íons Al^{+3} e por parte dos íons Fe^{+3} detectados nas análises laboratoriais. A variação da concentração dos íons alumínio e férrico é, portanto, função da quantidade de floculante utilizada neste tratamento.

Os mesmos metais (cobre, ferro, estanho, níquel, cromo e alumínio) estão presentes em ambos os resíduos, contudo em concentrações diferenciadas nos banhos galvânicos, uma vez que RES 02 é oriundo de uma etapa de refino na ETE: a adição do precipitador de metais, que tem o objetivo de enquadrar os efluentes nos limites exigidos pela FEEMA.

A Tabela 14 apresenta a média das concentrações de cada metal em ppm (mg/ℓ), encontradas nas análises em espectrofotômetro de plasma, realizadas nas soluções originadas com a solubilização dos resíduos utilizando as metodologias descritas no item 4.3.1.3.

Tabela 14 – Concentração média dos metais nas soluções SRES 01 e SRES 02

Metal	SRES 01 Concentração do metal em mg/ℓ	SRES 02 Concentração do metal em mg/ℓ
Al	341	295
Cu	259	186
Sn	144	90
Fe	91	71
Ni	0,09	0,006
Cr	1,2	1,75

5.2 – Caracterização das resinas

A Tabela 15 apresenta as principais características das quatro resinas utilizadas. As informações foram extraídas da literatura e das fichas de informação dos produtos disponibilizadas pelos respectivos fabricantes e disponíveis em seus sítios na Internet.

A escolha da resina Amberlyst 15 wet, foi realizada baseando-se nos resultados reportados na literatura, especialmente os apresentados por Furtado (2002). A resina Lewatit VP OC 1800 foi escolhida por ser também uma resina catiônica, sulfônica, fortemente ácida, porém com estrutura gel, diferindo neste ponto da macrorreticulada Amberlyst 15 wet. As duas resinas aniônicas foram escolhidas por serem resinas aniônicas fortemente básicas, com o objetivo de estudar uma metodologia diferenciada para extração dos íons cobre, através da formação de cloro-complexos de carga negativa, que será discutida adiante. A influência da estrutura destas resinas na capacidade de remoção de cobre também será estudada, uma vez que a resina Lewatit VP OC 1955 apresenta estrutura macrorreticular e macroporosa, enquanto a resina Lewatit VP OC 1960, apresenta estrutura do tipo gel.

Tabela 15 – Principais características das resinas utilizadas

Resina	Principais características
Amberlyst 15 wet*	<ul style="list-style-type: none"> - Resina catiônica, fortemente ácida, sulfônica na forma de H⁺, de estrutura macrorreticulada. - Diâmetro médio dos poros: 300 Å - Teor de água: 55% em massa (forma de H⁺) - Densidade aparente: 0,770 g/cm³ - Capacidade de troca: 4,8 mEq-g/g de resina seca. - Teor de DVB: 20%
Lewatit VP OC 1800**	<ul style="list-style-type: none"> - Resina catiônica, fortemente ácida, sulfônica na forma de Na⁺, de estrutura tipo gel. - Diâmetro médio dos poros: 20 a 30 Å - Teor de água: 47 % em massa (forma de Na⁺) - Densidade aparente: 0,830 g/cm³ - Capacidade de troca: 4,4 mEq-g/g de resina seca. - Teor de DVB: 8%
Lewatit VP OC 1955**	<ul style="list-style-type: none"> - Resina aniônica, fortemente básica, de estrutura macrorreticulada. - O grupamento funcional é um sal de amônio quaternário tipo 1, sob a forma de cloretos. - Diâmetro médio dos poros: 430 Å - Teor de água: 60 % em massa (forma de Cl⁻) - Densidade aparente: 0,640 g/cm³ - Capacidade de troca: 4,2 mEq-g/g de resina seca
Lewatit VP OC 1960**	<ul style="list-style-type: none"> - Resina aniônica, fortemente básica. O grupamento funcional é um sal de amônio quaternário tipo 2, sob a forma de cloretos, de estrutura tipo gel. - Diâmetro médio dos poros: de 20 a 30 Å - Teor de água: 45 % em massa (forma de Cl⁻) - Densidade aparente: 0,680 g/cm³ - Capacidade de troca: 3,4 mEq-g/g de resina seca. - Teor de DVB: 60%

* Rohm and Haas

** Lanxess - Bayer Chemicals

As resinas aniônicas fortemente básicas são classificadas quanto ao tipo, de acordo com seus grupos funcionais. As resinas do tipo 1 possuem 3 grupamentos metila ligados ao nitrogênio do sal de amônio quaternário. Nas resinas do tipo 2, um grupamento etanol substitui um dos grupamentos metila existentes nas resinas do tipo 1 (De Silva, 1999).

5.2.1. Determinação do percentual de sólido seco

A determinação do percentual de sólido seco foi realizada segundo o método realizado por Barcelos (2005), com o objetivo de avaliar a quantidade de água presente nas resinas. Quando a secagem das resinas em estufa é realizada, a água evapora e por

diferença é possível calcular a percentagem de sólido seco (isento de água) presente na amostra de resina.

O percentual de sólido seco foi determinado para as quatro resinas estudadas. A Tabela 16 apresenta os resultados encontrados:

Tabela 16 – Percentual de sólido seco nas resinas

Resina	Sólido seco (% em massa)
Amberlyst 15 wet	55,8
Lewatit VP OC 1800	60,0
Lewatit VP OC 1955	42,3
Lewatit VP OC 1960	62,1

O teor de água encontrado em laboratório está em consonância com os valores reportados pelos respectivos fabricantes e apresentados na Tabela 15. A resina Lewatit VP OC 1955 foi a que apresentou maior teor de água em sua estrutura.

5.2.2. Determinação do grau de inchamento

O grau de inchamento de uma resina pode ser avaliado para qualquer solvente. A escolha da água como solvente para esta determinação deveu-se ao fato das soluções empregadas nos procedimentos de extração de cobre serem todas soluções aquosas.

O processo de inchamento é resultado do preenchimento imediato dos poros das pérolas com solvente e da conseqüente expansão da cadeia polimérica, que depende das forças atrativas entre o solvente e o polímero. O simples preenchimento dos poros das pérolas não acarreta em variação de volume, uma vez que a variação de volume é conseqüência da expansão volumétrica da cadeia polimérica (Riqueza, 2001). Quando os grânulos da resina sólida são colocados em um determinado solvente, por exemplo, água, há inchamento e a formação de uma estrutura gelificada, mas o inchamento é limitado pela reticulação das ligações cruzadas (Voguel, 1981).

A determinação do grau de inchamento das resinas se faz importante para o dimensionamento adequado dos experimentos em colunas de troca iônica em escala industrial. O ideal é que as resinas não tenham grau de inchamento muito alto para que a capacidade volumétrica útil da coluna seja melhor aproveitada.

A Tabela 17 apresenta os valores encontrados para o grau de inchamento em água, determinados segundo o método realizado por Barcelos (2005).

Tabela 17 – Grau de inchamento em água das resinas

Resina	Grau de inchamento ($\Delta\%$ de volume)
Amberlyst 15 wet	50
Lewatit VP OC 1800	60
Lewatit VP OC 1955	110
Lewatit VP OC 1960	60

Dentre as resinas catiônicas, a resina Amberlyst 15 wet por ser macrorreticulada, apresentando muitas ligações cruzadas, foi a que apresentou o menor grau de inchamento. Conforme apresentado na Tabela 15, a resina Lewatit 1800 é uma resina tipo gel e, portanto, apresenta maior variação de volume quando em contato com solventes (Jandrey, 2003).

Dentre as resinas aniônicas, seria esperado que a resina Lewatit VP OC 1960 tivesse maior percentual de variação de volume, por ser esta uma resina do tipo gel. Porém, observou-se maior grau de inchamento para a resina macrorreticular Lewatit VP OC 1955. Tal fato pode ser explicado pela hidrofolicidade desta resina, aliada ao elevado diâmetro dos poros de 430 Å. O teor de água próximo a 60% em massa, sugere que esta resina tem uma grande afinidade pela água. A elevada absorção de água ocasiona a grande variação de volume observada para esta resina.

Além disso, o teor de DVB nas resinas também é fator importante na capacidade de inchar quando em contato com solvente. Quanto maior o grau de DVB na matriz polimérica, menor é a capacidade da resina inchar quando em contato com a água. Portanto, o maior grau de inchamento observado para a Lewatit VP OC 1955, sugere ainda que o teor de DVB nesta resina seja inferior ao da resina Amberlyst 15 wet, que também é uma resina macrorreticulada e apresentou percentual inferior de inchamento (De Silva, 1999).

5.2.3. Capacidade de troca iônica

A Capacidade de troca iônica é um parâmetro empregado na caracterização de trocadores iônicos e é definida como o número de grupamentos trocados por grama de resina seca (Helfferich, 1995). A equação (4) apresentada nesta dissertação, foi utilizada para obter os resultados de capacidade de troca para as resinas utilizadas.

Os resultados encontrados para as capacidades de troca das resinas secas, segundo o método descrito no item 4.3.2.3 foram:

a) Resinas catiônicas:

Amberlyst 15 wet – 3,04 mEq-g de Na⁺/g de resina

Lewatit VP OC 1800 – 3,51 mEq-g de Na⁺/g de resina

b) Resinas aniônicas:

Lewatit VP OC 1955 – 1,05 mEq-g de OH⁻/g de resina

Lewatit VP OC 1960 – 2,80 mEq-g de OH⁻/g de resina

Dentre as resinas catiônicas, a Lewatit VP OC 1800 foi a resina que apresentou maior capacidade de troca. Segundo Jandrey (2003) e Godos (2004), quando a estrutura é altamente reticulada como é o caso da resina Amberlyst 15 wet, a mobilidade iônica é reduzida e, conseqüentemente, a capacidade de troca iônica diminui. A resina Lewatit VP OC 1960, apresentou maior capacidade de troca aniônica do que a resina Lewatit VP OC 1955. A resina Lewatit VP OC 1955 é macrorreticulada, enquanto a Lewatit VP OC 1960 é do tipo gel. Resinas do tipo gel são associadas a resinas com maior capacidade de troca, o que justifica os valores encontrados (Abrams & Millar, 1997; De Silva, 1999; Godos, 2004).

5.2.4. Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das pérolas foi investigada empregando a técnica de microscopia óptica, utilizando luz refletida (de baixo para cima) e um aumento de 50 vezes em todas as micrografias, para efeito de comparação. Foi observada a morfologia esférica para as quatro resinas utilizadas. A Figura 21 apresenta o aspecto óptico de uma resina macroporosa (Amberlyst 15 wet) e a Figura 22 apresenta o aspecto óptico típico de uma resina do tipo gel (Lewatit VP OC 1960).



Figura 21 - Microscopia óptica típica de uma resina macroporosa (Amberlyst 15 wet) – aumento de 50 vezes

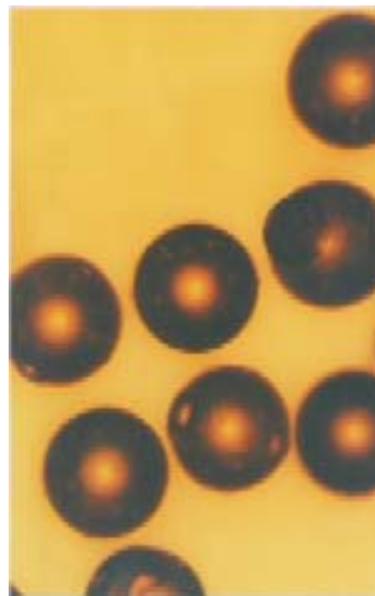


Figura 22- Microscopia óptica típica de uma resina tipo gel (Lewatit VP OC 1800) – aumento de 50 vezes

Na microscopia ótica, os copolímeros que apresentam estrutura porosa mais homogênea (tipo gel), facilitam a passagem da luz, se mostrando transparentes. Enquanto, copolímeros de estrutura porosa heterogênea (macroporosas) provocam maior dispersão da luz, devido a sua maior porosidade, apresentando-se opacos (Coutinho et al., 2001).

Com o objetivo de avaliar em uma melhor resolução os aspectos morfológicos de textura, rugosidade e integridade física das pérolas, foi realizada uma análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em aumentos de 250 e 3000 vezes (Figuras 23, 24, 25 e 26 (a) e (b), respectivamente).

Polímeros com poros grandes apresentam superfície rugosa e irregular, enquanto estruturas microporosas são caracterizadas por superfícies lisas e uniformes (Okay, 2000; Coutinho et al., 2001).

a) Resinas aniônicas

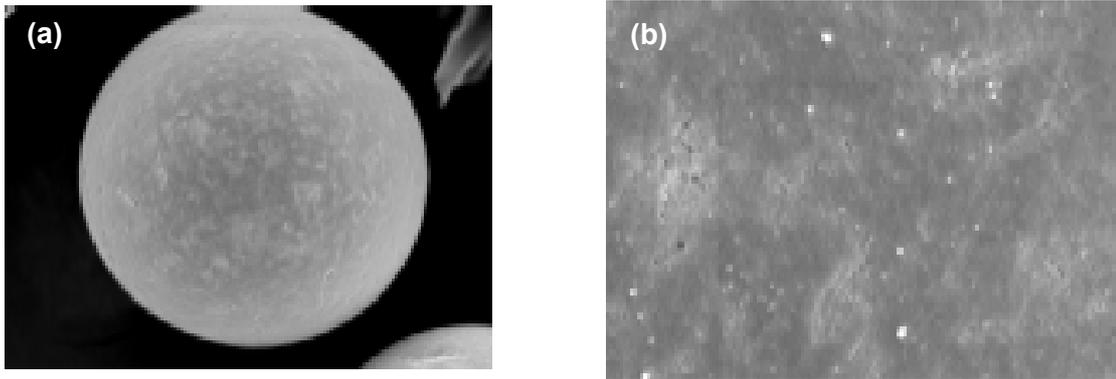


Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura da resina Lewatit VP OC 1955 realizada com o aumento de (a) 250 vezes e (b) 3000 vezes

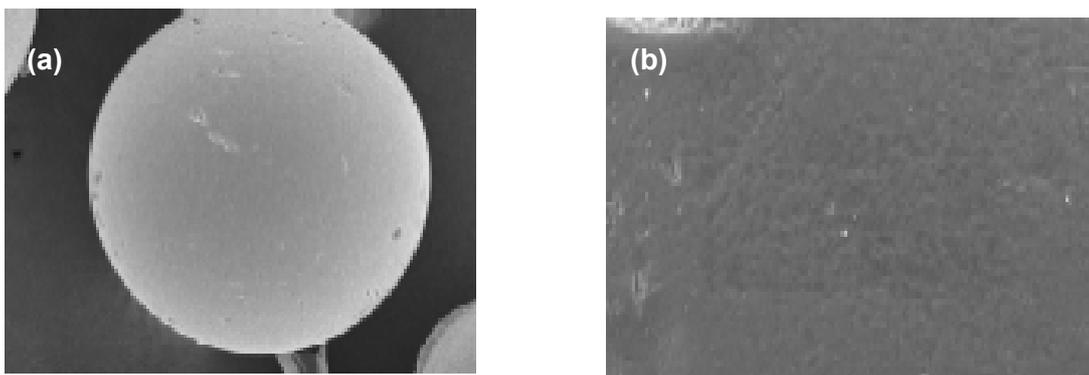


Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura da resina comercial Lewatit VP OC 1960 realizada com o aumento de (a) 250 vezes e (b) 3000 vezes

b) Resinas catiônicas

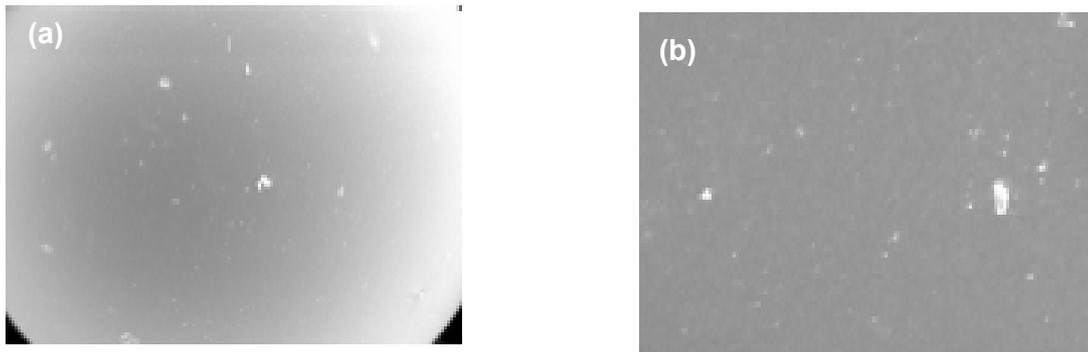


Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura da resina comercial Amberlyst 15 wet realizada com o aumento de (a) 250 vezes e (b) 3000 vezes

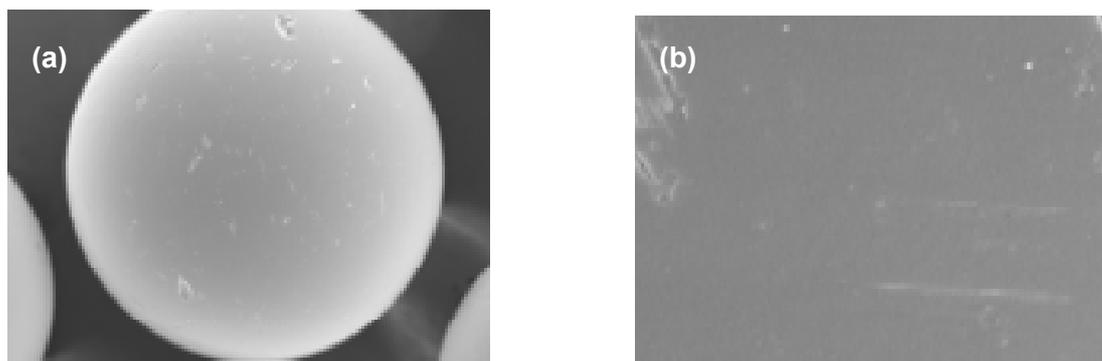


Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura da resina comercial Lewatit VP OC 1800 realizada com o aumento de (a) 250 vezes e (b) 3000 vezes

Na microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a boa integridade física dos grãos. Além disso, a rugosidade superficial observada para as resinas Amberlyst 15 wet e Lewatit VP OC 1955 no aumento de 3000 vezes, é um indicativo da macroporosidade pertinente a estas resinas. Enquanto a superfície mais lisa observada para as resinas Lewatit VP OC 1960 e Lewatit VP OC 1800 no aumento de 3000 vezes, é um indicativo de baixa porosidade (Okay, 2000).

5.2.5. Espectroscopia de infravermelho

A caracterização das resinas comerciais foi realizada qualitativamente empregando a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV/TF), visando identificar a presença dos grupos funcionais presentes nas resinas, a partir das absorções características desses grupos. Os espectros foram obtidos com as resinas previamente secas em estufa.

a) Resinas aniônicas

A Figura 27 apresenta o espectro obtido com a análise da resina Lewatit VP OC 1955. A Tabela 18 apresenta as principais absorções observadas características tanto dos grupos funcionais quanto dos compostos aromáticos mono (estireno) e dissustituídos (divinilbenzeno).

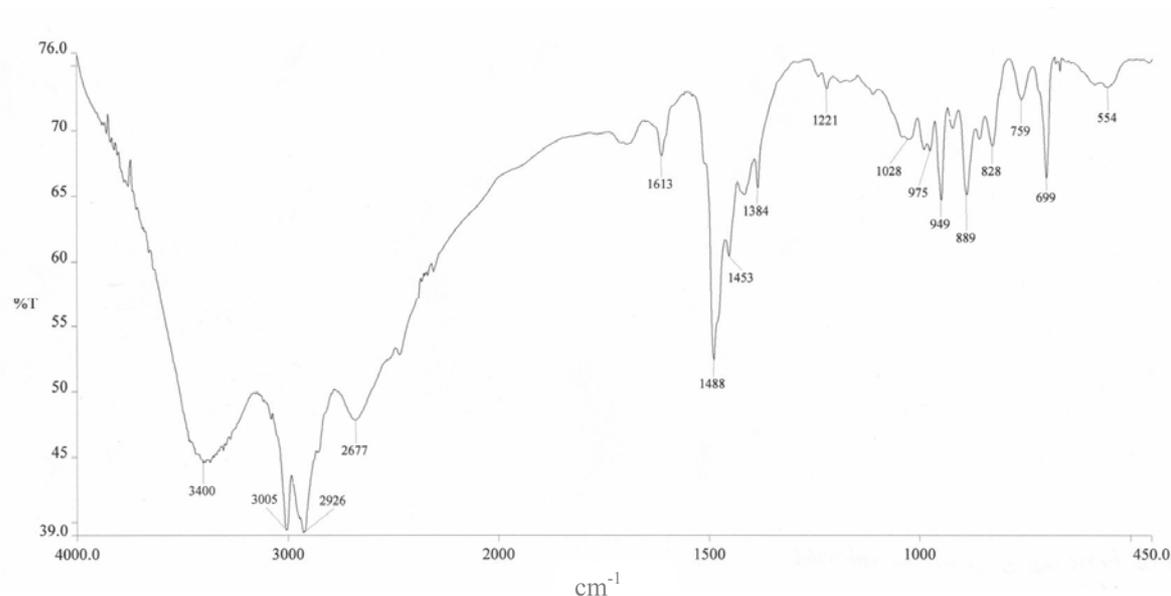


Figura 27 -Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit VP OC 1955

Tabela 18 - Principais absorções no (IV/TF) da Lewatit VP OC 1955

Absorções (cm ⁻¹)	Vibração ^a
1488, 1613	ν (C-C) de anel aromático
1221, 1028	ν (C-N) em aminas alifáticas
828	δ fp (C-H) de anel aromático para substituído
759, 699	δ fp (C-H) de anel aromático monossustituído

^a δ =deformação angular; ν =deformação axial; fp=fora do plano

A resina Lewatit VP OC 1955 é uma resina aniônica do tipo 1. O nitrogênio deste sal de amônio quaternário faz uma das ligações com carbono da matriz polimérica e as outras 3 ligações do nitrogênio são com grupamentos metila (CH₃), verificadas pelas absorções na faixa de 1250 -1020 cm⁻¹, características de ligações C-N de aminas alifáticas (Silverstein et al., 1991).

A Figura 28 apresenta o espectro obtido com a análise da resina Lewatit VP OC 1960 e a Tabela 19 apresenta as principais absorções observadas, características tanto dos grupos funcionais quanto dos compostos aromáticos mono (estireno) e dissustituídos (divinilbenzeno).

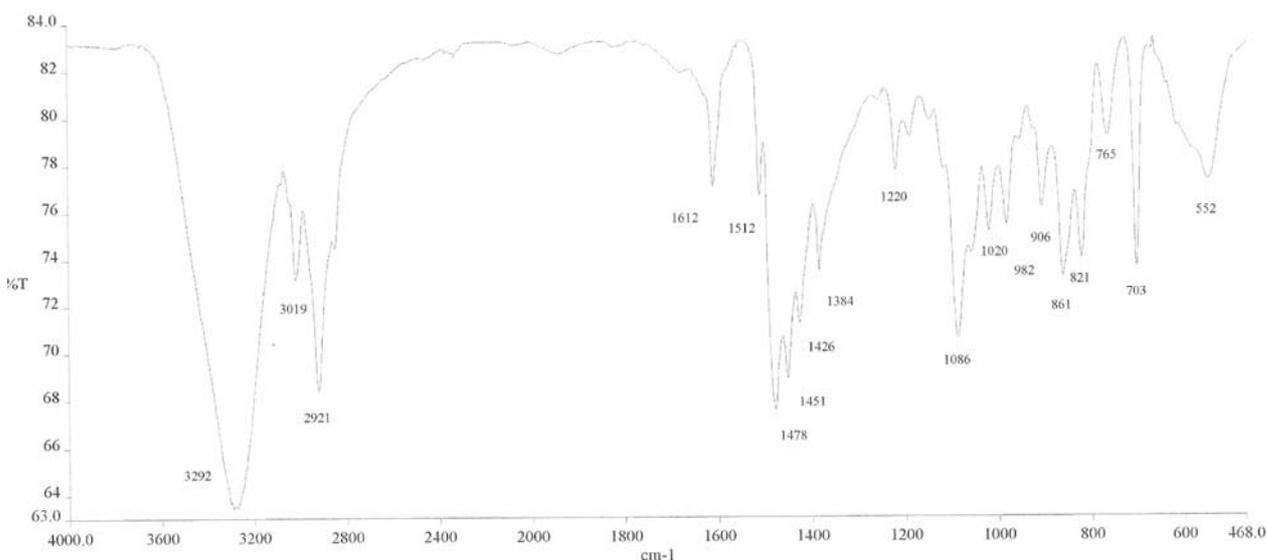


Figura 28 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit VP OC 1960

Tabela 19 - Principais absorções no (IV/TF) da Lewatit VP OC 1960

Absorções (cm ⁻¹)	Vibração ^a
3292	ν da ligação (O-H)
1220	ν (C-N) em aminas alifáticas
1086	ν de álcoois primários (C-OH)
821	δ fp (C-H) de anel aromático para substituído
703	δ fp (C-H) de anel aromático monossubstituído

^a δ =deformação angular; ν =deformação axial; fp=fora do plano

A resina Lewatit VP OC 1960 é uma resina aniônica do tipo 2. O nitrogênio do sal de amônio quaternário faz uma das ligações com carbono da matriz polimérica. Duas ligações do nitrogênio são com grupamento metila (CH₃) verificadas pelas absorções na faixa de 1250 -1020 cm⁻¹, características de ligações C-N de aminas alifáticas. A terceira ligação com o nitrogênio quaternário é com o grupamento hidroxi-etil (CH₂CH₂-OH), verificada pela absorção em 3292 cm⁻¹ e 1086 cm⁻¹, características de ligações O-H (Silverstein et al., 1991).

b) Resinas catiônicas

A Figura 29 apresenta o espectro obtido com a análise da resina Amberlyst 15 wet, no qual é possível observar um estiramento axial simétrico em 1178 cm⁻¹, característico de grupamentos SO₂ (1245 – 1155 cm⁻¹) e um estiramento axial forte em 1038 cm⁻¹, característico de ligações S=O (1080-1040). Tais pontos evidenciam a presença dos grupamentos sulfônicos presentes nesta resina.

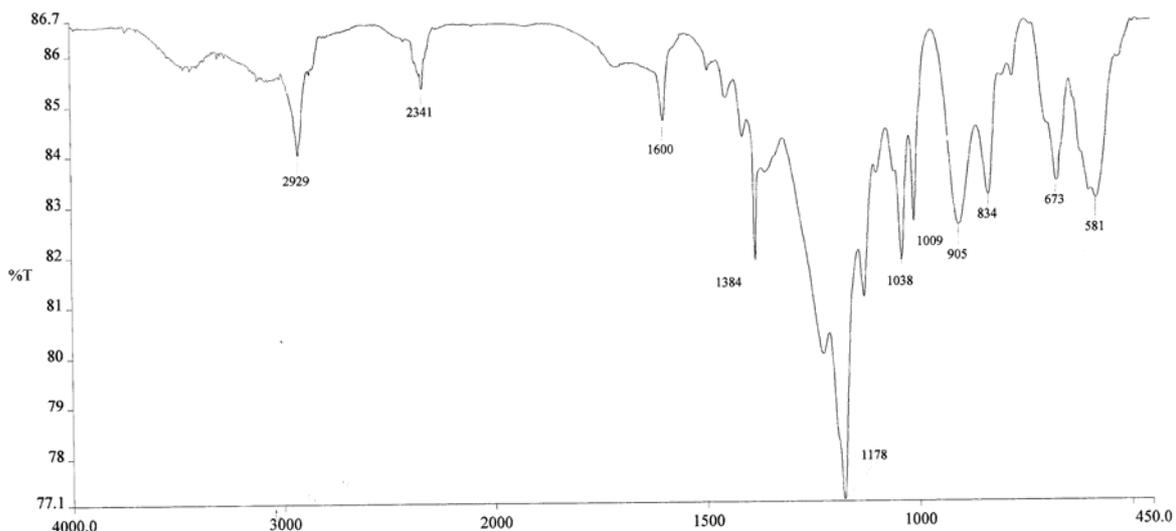


Figura 29 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Amberlyst 15 wet

A Tabela 20 apresenta as principais absorções características tanto dos grupos funcionais quanto dos compostos aromáticos monossustituídos (estireno) e dissustituídos (divinilbenzeno) (Silverstein et al., 1991).

Tabela 20 - Principais absorções no (IV/TF) da Amberlyst 15 wet

Absorções (cm ⁻¹)	Vibração ^a
1178	ν simétrica (SO ₂)
1038	ν (S=O)
834	δ fp (C-H) de anel aromático para substituído
673	ν (C-S)

^a δ =deformação angular; ν =deformação axial; fp=fora do plano

A Figura 30 apresenta o espectro obtido com a análise da resina Lewatit VP OC 1800 e a Tabela 21 apresenta as principais absorções observadas para esta resina.

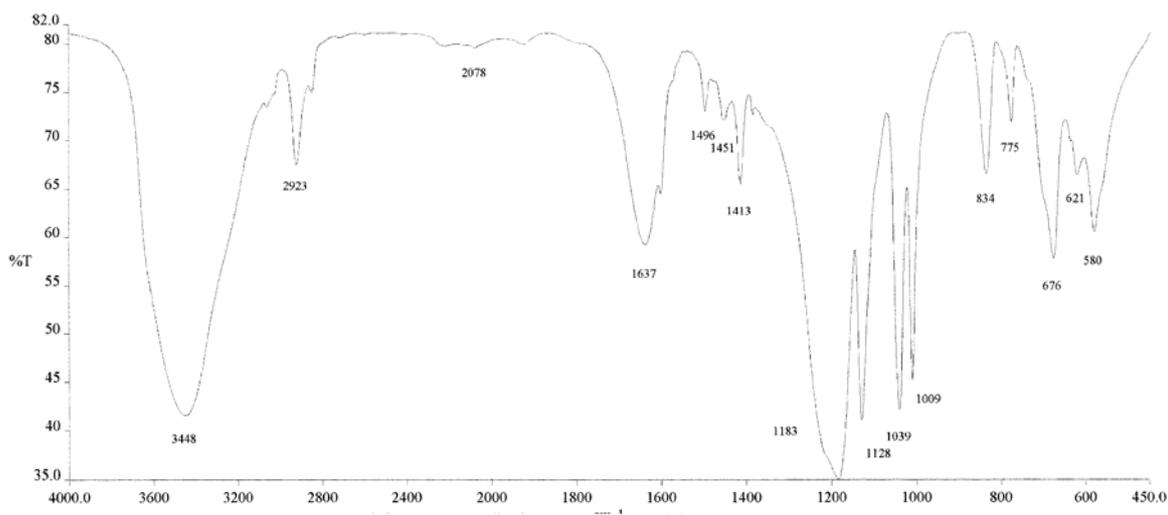


Figura 30 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit VP OC 1800

Tabela 21 - Principais absorções no (IV/TF) da Lewatit VP OC 1800

Absorções (cm ⁻¹)	Vibração ^a
1183	ν simétrica (SO ₂)
1039	ν (S=O)
834	δ fp (C-H) de anel aromático para substituído
676	ν (C-S)

^a δ =deformação angular; ν =deformação axial; fp=fora do plano

É possível observar a região de absorção característica de grupamentos SO₂ (1245 – 1155 cm⁻¹) e uma absorção característica de uma axial de ligações S=O (1080-1040 cm⁻¹). Tais pontos evidenciam a presença dos grupamentos sulfônicos (-SO₃H) presentes nesta resina.

5.3. Ensaios preliminares para a extração de cobre

A resina Amberlyst 15 wet, dentre as quatro resinas utilizadas, é a mais citada na literatura para a remoção de cobre, inclusive sendo utilizada comercialmente, como no exemplo da CEBRACE, apresentado por Furtado (2002). Em virtude disso, os ensaios preliminares (determinação do tempo, da quantidade de resina e da temperatura), que têm por objetivo fornecer uma visão macro do funcionamento do processo, foram

realizados utilizando apenas tal resina. Uma vez estabelecidas as condições ótimas, estas foram reproduzidas para os experimentos com as demais resinas comerciais para que fosse possível realizar uma comparação acerca do desempenho das mesmas.

O primeiro ensaio foi realizado a temperatura ambiente. Logo após a solubilização dos resíduos, as soluções mãe foram submetidas ao contato com a resina Amberlyst 15 wet em uma razão solução/resina de 4:1 (mℓ:g), por um tempo de 30 minutos. Nesses ensaios nenhum tratamento para modificação de pH ou acidez foi realizado nas soluções-mãe.

O percentual de remoção obtido após a conclusão deste ensaio foi igual a zero para todos os metais presentes nas soluções-mãe. A não remoção dos metais, justifica-se no fato de que em pH 0 a concentração de íons H^+ no meio é bastante elevada em comparação à concentração dos cátions metálicos presentes nas soluções-mãe. Sendo a resina Amberlyst 15 wet uma trocadora de cátions, para que os cátions metálicos presentes nas soluções mãe possam ser removidos, estes devem ser capazes de fixarem-se preferencialmente ao H^+ nos sítios da resina, o que não acontece quando a concentração de íons H^+ é muito alta.

Portanto, um aumento do pH se fez necessário para que a remoção de cobre (e dos outros metais) fosse efetuada. Realizou-se, então, um novo ensaio preliminar, nas mesmas condições descritas anteriormente. Contudo, os valores de pH das soluções-mãe foram elevados com solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mol/ℓ até pH 2,0 antes do contato com a resina Amberlyst 15 wet. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22 – Percentual mássico de metais removidos das soluções oriundas da solubilização dos resíduos com pH alterado (pH 2,0) – Resina Amberlyst 15 wet

	SRES 01	SRES 02
Cu	94 %	82%
Al	77 %	72%
Fe	74 %	77%
Sn	65 %	81%
Cr	91 %	98 %
Ni	25 %	96 %

Observou-se um percentual significativo de remoção dos metais quando o pH das soluções foi elevado. Em função disto, os estudos objetivando determinar as melhores condições para remoção de cobre (tempo de contato, temperatura e massa de resina) foram realizados empregando as soluções-mãe com seus respectivos valores de pH elevados até pH 2,0.

5.3.1. Tempo de contato

Com o objetivo de avaliar a influência do tempo de contato na remoção de cobre, foram realizados experimentos nos tempos de 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos com as soluções originadas da solubilização de ambos os resíduos (soluções-mãe). Tais experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25°C) e utilizando 5,0 g de resina previamente seca em estufa. Antes da mistura com a resina, os valores de pH das soluções-mãe foram elevados a pH 2,0 com solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mol/l.

As Figuras 31 (a) e (b) apresentam os resultados encontrados para as soluções-mãe dos resíduos, SRES 01 e SRES 02, respectivamente.

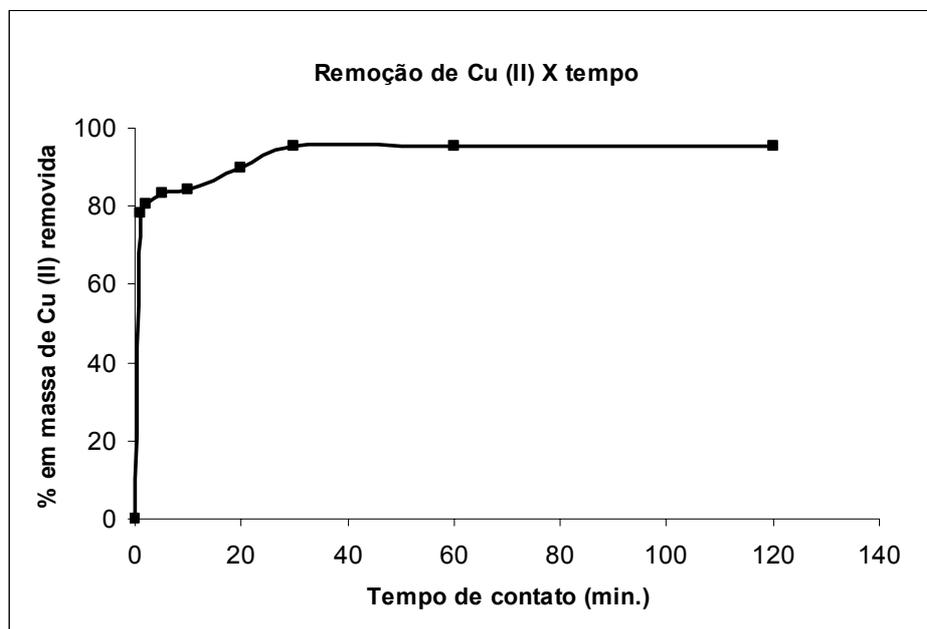


Figura 31 - (a) Influência do tempo de contato na remoção de cobre – SRES 01, utilizando a resina Amberlyst 15 wet

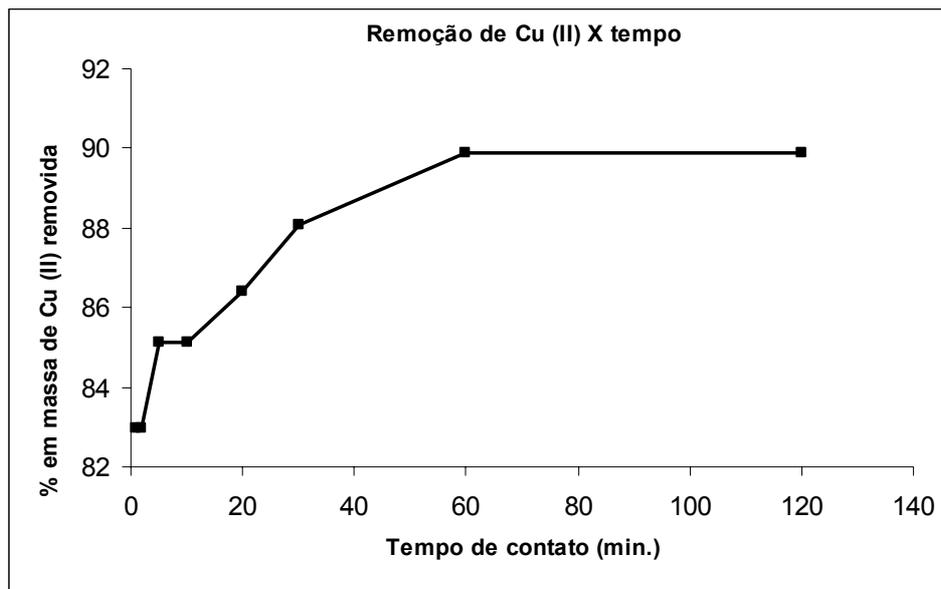


Figura 31 - (b) Influência do tempo de contato na remoção de cobre – SRES 02, utilizando a resina Amberlyst 15 wet.

Para a solução mãe oriunda da solubilização do RES 01 (SRES 01), a remoção de cobre chegou ao limite máximo (superior a 95%), após 30 minutos de agitação. Nos experimentos realizados com tempo de contato de 60 e 120 minutos, não foi observado um aumento na percentagem de cobre removida, ou seja o sistema atingiu o equilíbrio. Desta forma, estabeleceu-se o tempo de 30 minutos como tempo de contato ideal para os experimentos empregando o RES 01.

Para a solução mãe oriunda da solubilização do RES 02 (SRES 02), o percentual de cobre removido da solução só atingiu o equilíbrio para as condições empregadas (90%), quando o tempo de contato foi igual a 60 minutos. Desta forma, estabeleceu-se o tempo de 60 minutos como tempo de contato para os experimentos empregando a SRES 02.

O maior tempo de contato e a menor remoção de cobre observados para a SRES 02, devem-se à forma complexada que o cobre eventualmente se encontra neste resíduo, em função de uma possível não oxidação completa da matéria orgânica, remanescendo complexos solúveis de cobre com carga negativa, o que não acontece com o cobre presente no RES 01, que se encontra na forma de complexo hidratado de Cu^{+2} .

5.3.2. Massa de resina

A avaliação da influência da quantidade de resina, foi o segundo parâmetro a ser avaliado nos ensaios preliminares. Foram realizados experimentos em agitador Kline, utilizando as seguintes massas de resina Amberlyst 15 wet: 0,5 ; 1,0 ; 2,0 e 5,0 g., nas seguintes condições: temperatura ambiente (25°C), 30 minutos de contato para SRES 01 e 60 minutos de contato para SRES 02. A Figura 32 apresenta os resultados encontrados.

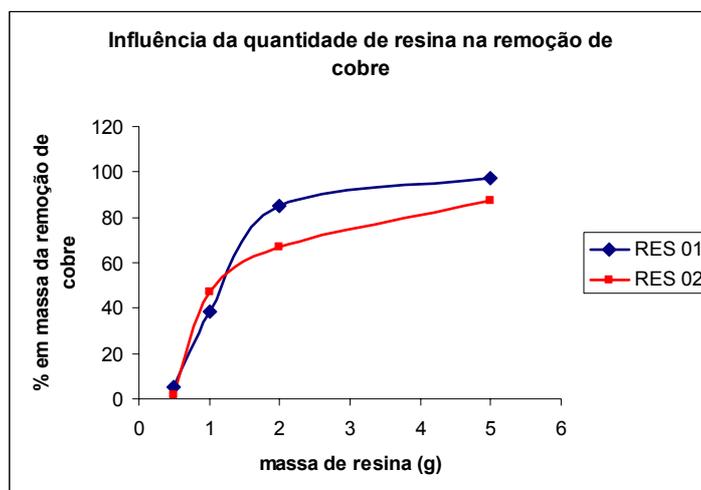


Figura 32 - Influência da massa de resina na remoção de cobre, utilizando a resina Amberlyst 15 wet

Verifica-se que a massa de resina é fator determinante no aumento da remoção do cobre presente nas soluções originadas com a solubilização de ambos os resíduos. O percentual de cobre removido com 0,5 g de resina foi de 5% em massa para a SRES 01 e de 2 % em massa para a SRES 02. Este percentual é significativamente aumentado quando a massa de resina é 10 vezes maior (5,0 g). Foi alcançada uma remoção de 97% em massa de cobre presente na SRES 01 e de 87% em massa na SRES 02.

Desta forma, a massa de 5,0 g de resina foi adotada como massa ideal a ser empregada em todos os demais experimentos utilizando a técnica de banho finito. Vale ressaltar que conforme descrito no item 4.3.3.1, o volume de solução utilizado em todos os experimentos realizados utilizando a técnica de banho finito, foi de 20,0 mL.

A partir da análise da Figura 32, é possível verificar uma curva ascendente para a remoção de cobre a partir da SRES 02. Isto indica que se a massa de resina fosse aumentada, a remoção de cobre também o seria. No entanto, por questões econômicas,

optou-se por não elevar a massa de resina além dos 5,0 g, uma vez que a remoção mássica percentual de 87% de cobre já é bastante significativa e ainda será otimizada nos procedimentos futuros. Adotou-se portanto, para os procedimentos realizados com as soluções mãe de ambos os resíduos, a razão volume de solução/massa de resina de 4:1 (1 g de resina deve ser adicionado para cada 4 mL de solução a ser tratada).

5.3.3. Temperatura

O terceiro parâmetro estudado foi a influência da temperatura. Demirbas et al. (2005) verificaram que o aumento da temperatura levou a um aumento da adsorção de cobre e outros metais pela resina Amberlite IR-120.

Com o objetivo de verificar a influência da temperatura no processo de remoção de cobre pela resina Amberlyst 15 wet, foram realizados experimentos com as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C. Os experimentos foram realizados em incubadora de bancada, utilizando 5,0 g de resina previamente seca em estufa e 20,0 mL de solução mãe. O tempo de contato com a SRES 01 foi de 30 minutos e para a SRES 02 foi de 60 minutos. Antes da mistura com a resina, os valores de pH das soluções mãe foram elevados a pH 2,0 com solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mol/L.

Com a análise dos resultados apresentados na Figura 33 verifica-se que a temperatura, na faixa em que os experimentos foram realizados (25 a 55°C), não é um fator determinante no processo de remoção de cobre com a resina Amberlyst 15 wet para os resíduos estudados.

A remoção percentual de cobre na SRES 01 manteve-se acima dos 97 % em massa enquanto para a SRES 02, o percentual de cobre removido foi de 87% em massa. Tendo em vista tais resultados, optou-se por trabalhar a temperatura ambiente (25°C) nos experimentos realizados com as soluções mãe oriundas de ambos os resíduos, o que é um fator bastante positivo, levando-se em consideração as questões econômicas, uma vez que não será necessário gastar energia nem para aquecer e nem para resfriar o sistema.

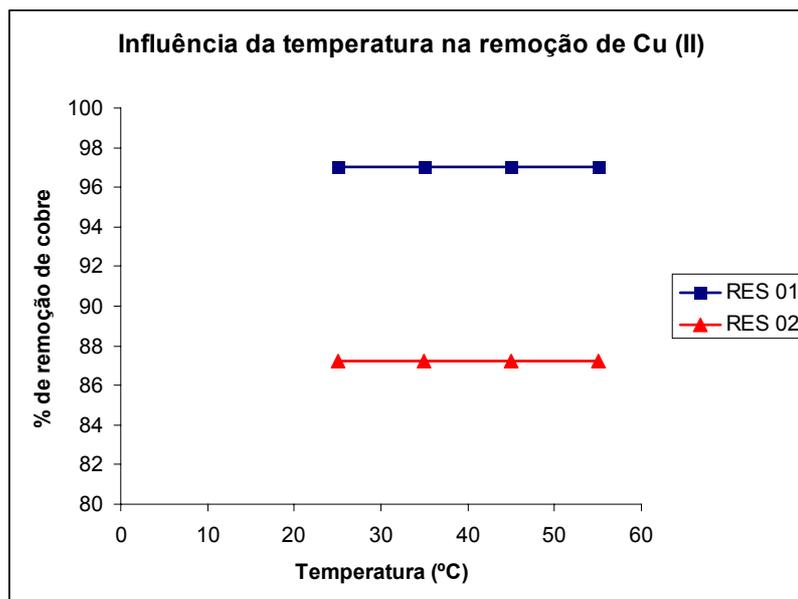


Figura 33 - Influência da temperatura na remoção de cobre, utilizando a resina Amberlyst 15 wet

A Tabela 23 apresenta, em síntese, as condições definidas para os ensaios, levando em conta a maior remoção de cobre, para cada um dos resíduos, utilizando a resina Amberlyst 15 wet.

Tabela 23 - Condições adotadas para remoção de cobre

Parâmetro	RES 01	RES 02
Tempo de contato	30 minutos	60 minutos
Massa de resina	5,0 g	5,0 g
Temperatura	Temp. ambiente (25°C)	Temp. ambiente (25°C)
Razão:solução (ml) / resina (g)	4:1	4:1

5.4. Isotermas de adsorção

As relações de equilíbrio entre as fases sólida e líquida dos sistemas podem ser discutidas mediante o emprego de isotermas. As isotermas utilizadas no processo de troca iônica podem ser expressas a partir da lei de ação das massas, isotermas de troca iônica ou através das isotermas de adsorção.

As isotermas são um conjunto de dados ou expressões analíticas representando medidas, a temperatura constante, da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente, em equilíbrio na solução (Rupp, 1996; Godos, 2004).

O principal objetivo deste estudo, em função da limitação do conhecimento sobre os mecanismos envolvidos na remoção de metais utilizando trocadores de íons, é obter uma previsão realista do processo, através da obtenção do modelo mais adequado ao sistema, determinado em função dos resultados experimentais (Rupp, 1996).

Como a troca iônica pode ser classificada como um processo de sorção, diversos autores descrevem a distribuição do equilíbrio de um íon entre a fase sólida e a fase líquida, em termos de uma das expressões convencionais das isotermas de adsorção (Rupp, 1996). As formas mais utilizadas de representação desta distribuição de equilíbrio, associadas à troca iônica, são as isotermas de Langmuir (equação 6) e Freundlich (equação 7) e, por esta razão, somente essas duas isotermas foram traçadas neste estudo.

O modelo mais simples das isotermas de adsorção é o modelo de Langmuir. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente o seguinte:

- O sistema é ideal;
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Apesar de possuir limitações, por ser um modelo bastante teórico, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas de troca iônica. Na adsorção de proteínas em resinas trocadoras de íons, por exemplo, as condições requeridas pelo modelo de Langmuir são satisfeitas, visto que cada molécula de proteína fica atada a um sítio específico e além disso, a adsorção monomolecular predomina (Rupp, 1996).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Segundo Ramalho (1991), sistemas reais, como é o caso dos processos estudados são, freqüentemente, melhor representados pela isoterma de Freundlich e estão relacionados à esta isoterma sistemas com baixas superfícies de cobertura e sítios adsorptivos heterogêneos.

A equação (6) (Dermibas et al., 2005; Rupp,1996), apresenta a relação proposta por Langmuir, empregada para traçar as isotermas apresentadas nas Figuras 34 e 35. Os dados experimentais foram obtidos empregando as condições descritas na Tabela 23.

$$1 / (X/M) = 1 / (Kb*C) + 1/b$$

equação (6)

Onde:

X - massa de metal adsorvido;

M - massa de adsorvente (resina);

C - concentração de Cu(II) no equilíbrio;

K - constante de equilíbrio relacionada a energia livre de adsorção;

b - é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada.

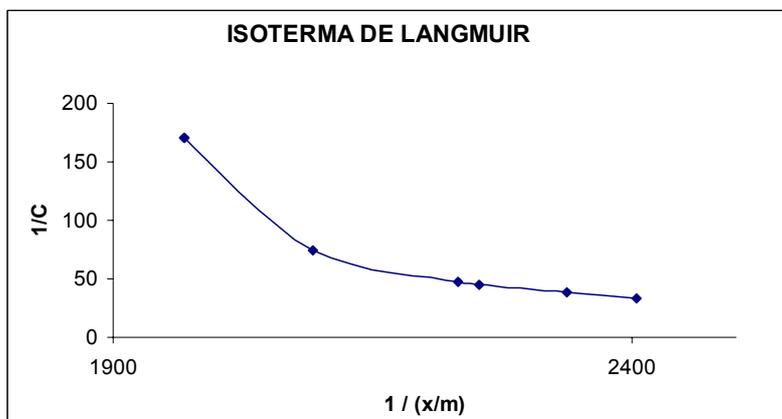


Figura 34 - Isoterma de Langmuir para processos de remoção de cobre utilizando a Resina Amberlyst 15 wet e a SRES 01

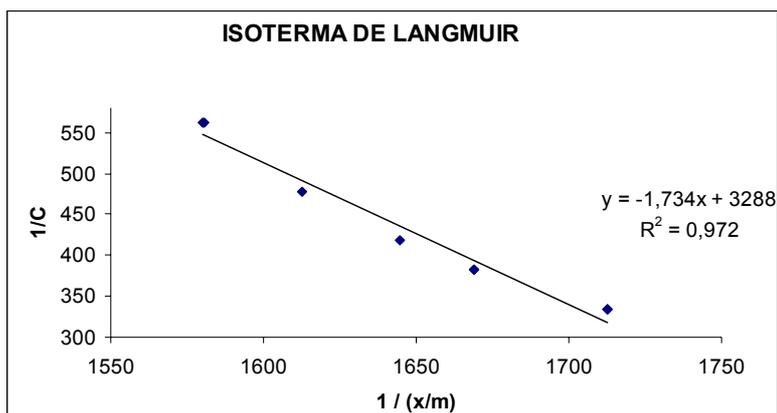


Figura 35 - Isoterma de Langmuir para processos de remoção de cobre utilizando a Resina Amberlyst 15 wet e a SRES 02

A equação (7) (Dermibas et al., 2005; Rupp, 1996), apresenta a relação proposta por Freundlich, empregada para traçar as isotermas apresentadas nas Figuras 36 e 37. Os dados experimentais foram obtidos empregando as condições descritas na Tabela 23.

$$\text{Log } (X/M) = (1/n) \log C + \log K$$

equação (7)

Onde:

X - massa de metal adsorvido;

M - massa de adsorvente (resina);

C - concentração de Cu(II) no equilíbrio;

K e n - constantes empíricas.

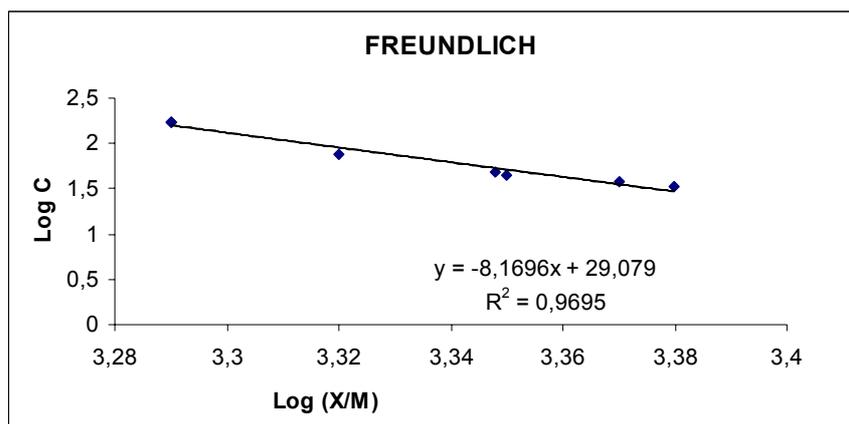


Figura 36 - Isoterma de Freundlich para processos de remoção de cobre utilizando a Resina Amberlyst 15 wet e a SRES 01

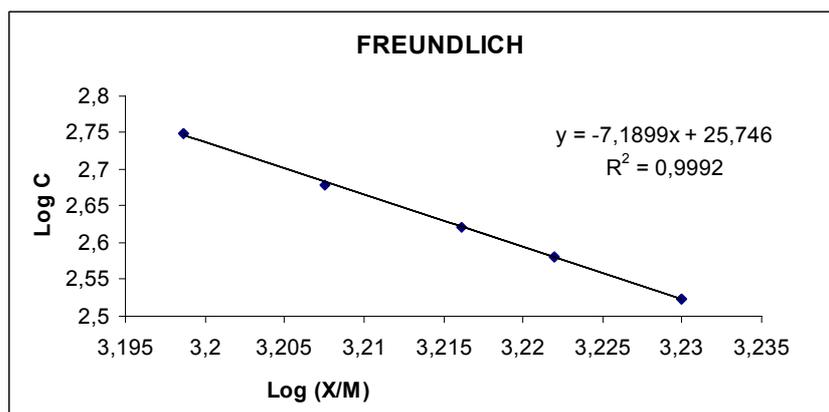


Figura 37- Isoterma de Freundlich para processos de remoção de cobre utilizando a Resina Amberlyst 15 wet e a SRES 02

Quando os dados dos experimentos empregando a SRES 01 foram lançados na equação proposta por Langmuir, o alinhamento dos pontos forneceu um gráfico que não foi uma reta, mas sim uma curva (Figura 34). Para a SRES 02, quando os dados foram lançados na equação de Langmuir, o resultado foi uma reta, porém com coeficiente de correlação igual a 0,972, mais distante da unidade do que aquele encontrado para a isoterma de Freundlich. Portanto, a isoterma de adsorção que melhor descreveu os dois sistemas estudados foi a isoterma de Freundlich.

5.5. Efeito da variação do pH nas soluções-mãe (SRES 01 e SRES 02)

Uma vez estabelecidas as condições de trabalho para os ensaios de remoção de cobre a partir das soluções-mãe (SRES 01 e SRES 02) com a resina Amberlyst 15 wet, foram iniciados os testes com as demais resinas. O primeiro parâmetro a ser avaliado foi o pH das soluções.

Nos estudos anteriores, foi possível verificar que não ocorreu remoção de cobre e nem de nenhum outro metal presente nas soluções mãe com a resina Amberlyst 15 wet, nas condições iniciais, ou seja, logo após a solubilização dos resíduos. Contudo, a fim de checar o comportamento das demais resinas no pH inicial, ensaios foram realizados em pH 0. A Tabela 24 apresenta os resultados encontrados para a SRES 01.

Não foi observada remoção para os metais estudados com nenhuma das resinas, quando experimentos foram realizados com a SRES 02 nas condições iniciais: pH 0 e acidez 6,0 mol/l em HNO₃.

Vale ressaltar que a acidez inicial das soluções foi verificada segundo o procedimento descrito no item 4.3.3.3.

Tabela 24 – Remoção (% em massa) dos metais presentes na SRES 01 nas condições iniciais (pH 0; acidez 0,5 mol/l em HCl)

	Lewatit VP OC 1955	Lewatit VP OC 1960	Lewatit VP OC 1800
Cu	0	0	0
Al	0	0	0
Fe	0	0	0
Sn	53	26	0
Cr	0	0	0
Ni	0	0	0

Quando as resinas aniônicas (Lewatit VP OC 1955 e Lewatit VP OC1960) foram empregadas observou-se remoção apenas para o estanho presente na SRES 01, oriunda da solubilização do RES 01 com HCl. Contudo, não foi observada nenhuma remoção dos metais presentes na SRES 02, oriunda da solubilização do RES 02 com HNO₃.

Para que os íons presentes nas soluções-mãe sejam retidos nas resinas aniônicas, é necessário que os mesmos estejam na forma de ânions. A transformação destes íons em complexos de carga negativa é uma alternativa para que os mesmos

possam ser removidos das soluções-mãe por resinas aniônicas. O Cl^{-1} presente na SRES 01, em função da solubilização com HCl , forma complexo de carga negativa com o estanho, possibilitando, desta forma, um percentual de remoção deste metal nos testes com as resinas aniônicas e a SRES 01 em pH 0 e acidez $0,5 \text{ mol/l}$ (Lange's, 1985).

O HNO_3 não é um agente complexante que tenha a propriedade de formar complexos de carga negativa com os íons metálicos presentes na SRES 02. Após a solubilização com ácido nítrico, os metais encontram-se na forma catiônica e, por isso não foram retidos pelas resinas aniônicas nestas condições.

A extração do cobre com a resina de troca catiônica Lewatit VP OC 1800 é fortemente influenciada pelo fator pH, analogamente ao que foi observado para a resina catiônica Amberlyst 15 wet. Em pH 0 a concentração de íons H^+ é muito elevada e desta forma, na competição pelos sítios da resina, os íons H^+ são retidos mais facilmente do que os cátions metálicos presentes nas soluções-mãe.

Com o objetivo de continuar avaliando a influência do pH na remoção do cobre, o pH das soluções mãe foi elevado gradativamente e o procedimento para remoção dos metais foi realizado após esta alteração. As Tabelas 25 (a) e (b) apresentam o percentual removido de cada um dos metais a partir de soluções de ambos os resíduos quando o pH foi elevado a 2,0 com solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mol/l , para as resinas Lewatit VP OC 1955, Lewatit VP OC 1960 e Lewatit VP OC 1800. Os resultados encontrados para a resina Amberlyst 15 foram apresentados no item 5.3 (Tabela 22).

Tabela 25 (a) – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 01 em pH 2,0

	Lewatit VP OC 1800	Lewatit VP OC 1955	Lewatit VP OC 1960
Cu	95	0	0
Al	86	0	0
Fe	62	0	0
Sn	97	60	31
Cr	69	0	0
Ni	89	0	0

Tabela 25 (b) – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 02 em pH 2,0

	Lewatit VP OC 1800	Lewatit VP OC 1955	Lewatit VP OC 1960
Cu	88	0	0
Al	88	0	0
Fe	75	0	0
Sn	78	0	0
Cr	92	0	0
Ni	97	0	0

Nos experimentos empregando as resinas aniônicas, o percentual de remoção dos metais não sofreu alterações significativas. O estanho continuou sendo removido em todos os ensaios. A remoção do estanho da SRES 01 está associada à formação de cloro complexos de carga negativa, devido à solubilização do RES 01 com HCl. Contudo, como a SRES 02 é oriunda da solubilização do RES 02 com ácido nítrico e não houve formação de complexos com carga negativa, o estanho não fora removido desta solução.

O aumento do pH favoreceu apenas as extrações de cobre realizadas com as resinas catiônicas, apesar da pouca seletividade ser um fator extremamente negativo, uma vez que todos os metais presentes em solução estão sendo removidos tanto com a resina Amberlyst 15 wet quanto com a resina Lewatit VP OC 1800.

O aumento do pH continuou a ser realizado em amostras de ambas as soluções-mãe até que fosse atingido pH 3,0.

Quando o pH das soluções foi elevado a pH 3,0, foi observada a formação de precipitado bege apenas para a SRES 01, que fora filtrado e descartado antes do ensaio de extração com as resinas. Foram realizados experimentos em pH 3,0 apenas com as resinas catiônicas, uma vez que ficou comprovado que, para os metais presentes nos resíduos, o aumento do pH não favorece a retenção dos metais nas resinas aniônicas. Os resultados encontram-se nas Tabelas 26 (a) e (b).

Tabela 26 (a) – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 01 em pH 3,0

% mássico de remoção dos metais a partir da SRES 01 em pH 3,0		
	Amberlyst 15 wet	Lewatit VP OC 1800
Cu	96	97
Al	99	97
Fe	96	74
Sn	85	96
Cr	92	93
Ni	90	97

Tabela 26 (b) – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 02 em pH 3,0

% mássico de remoção dos metais a partir da SRES 02 em pH 3,0		
	Amberlyst 15 wet	Lewatit VP OC 1800
Cu	90	92
Al	98	93
Fe	74	89
Sn	63	94
Cr	96	95
Ni	90	86

Em pH 3,0 foi possível observar que houve um aumento da remoção de todos os metais presentes em ambas as soluções-mãe. Apesar da maior remoção de cobre ser um fator favorável, verifica-se uma baixa seletividade das resinas, uma vez que todos os metais estão sendo removidos.

A formação de um precipitado bege na SRES 01, quando o pH 3,0 fora atingido sugere a formação de hidróxidos insolúveis de alguns metais, em especial de ferro e estanho que tiveram seus percentuais de remoção fortemente aumentados (ver Tabela 27). Os íons metálicos que ligaram-se ao íon hidroxila formando os hidróxidos insolúveis,

foram removidos da solução antes de serem levados à resina. Na SRES 02, uma vez que a concentração dos íons metálicos é menor, a adição de NaOH até pH 3,0 não foi suficiente para que os produtos de solubilidade dos hidróxidos metálicos fosse atingido e a precipitação acontecesse. Levando em conta tais resultados, optou-se por investigar o comportamento das soluções-mãe quando valores maiores de pH fossem atingidos, realizando a técnica de precipitação fracionada dos hidróxidos.

5.5.1. Precipitação Fracionada

Em razão da baixa seletividade observada para as resinas catiônicas, optou-se por realizar uma precipitação fracionada dos metais visando a precipitação dos mesmos na forma de hidróxidos, deixando as soluções-mãe mais puras em relação ao cobre.

A grande maioria dos metais presentes nas soluções forma hidróxidos insolúveis, como apresentado na Tabela 27.

A ordem de precipitação dos metais presentes nas soluções-mãe depende do produto de solubilidade dos mesmos, da concentração de cada metal na solução, bem como do tipo de hidróxido, ou seja, se possui uma, duas, três, ou quatro hidroxilas por átomo metálico.

Tabela 27 - Produtos de solubilidade dos hidróxidos metálicos (18 a 25°C)
(Lange's, 1985)

Hidróxidos	Produto de solubilidade (Kps)
Sn(OH) ₄	1,0x 10 ⁻⁵⁶
Fe(OH) ₃	4,0 x 10 ⁻³⁸
Al (OH) ₃	1,3 x 10 ⁻³³
Cr (OH) ₃	6,3 x 10 ⁻³¹
Sn(OH) ₂	1,4 x 10 ⁻²⁸
Cu(OH) ₂	2,2 x 10 ⁻²⁰
Cr (OH) ₂	2,0 x 10 ⁻¹⁶
Fe(OH) ₂	8,0 x 10 ⁻¹⁶
Ni(OH) ₂	2,0 x 10 ⁻¹⁵
CuOH	1,0 x 10 ⁻¹⁴

Em pH 3,0 nenhum precipitado foi observado na SRES 02, mas observou-se a formação de precipitado de coloração bege para a SRES 01. A solução foi filtrada e o precipitado descartado de forma adequada. O filtrado foi analisado em espectrômetro de plasma e algumas modificações foram observadas nas concentrações iniciais dos metais.

O mesmo procedimento foi repetido até atingir os valores de pH estipulados (4, 5, 6, 8 e 14) para ambas as soluções. Em pH 4,0, observou-se formação de precipitado esverdeado na SRES 01 e de precipitado amarelo na SRES 02.

Em pH 6,0 observou-se a formação de precipitado castanho escuro tanto na SRES 01 quanto na SRES 02. Em pH 8,0 observou-se formação de precipitado azul-esverdeado em ambas as soluções. A adição de NaOH foi continuada até pH 14,0 e nenhum precipitado se formou em nenhuma das duas soluções.

As Figuras 38 e 39 apresentam um comparativo entre as concentrações dos íons nos diferentes valores de pH estudados (solução filtrada), levando-se em consideração as devidas diluições realizadas em função da adição de solução aquosa de NaOH 1 mol/ℓ.

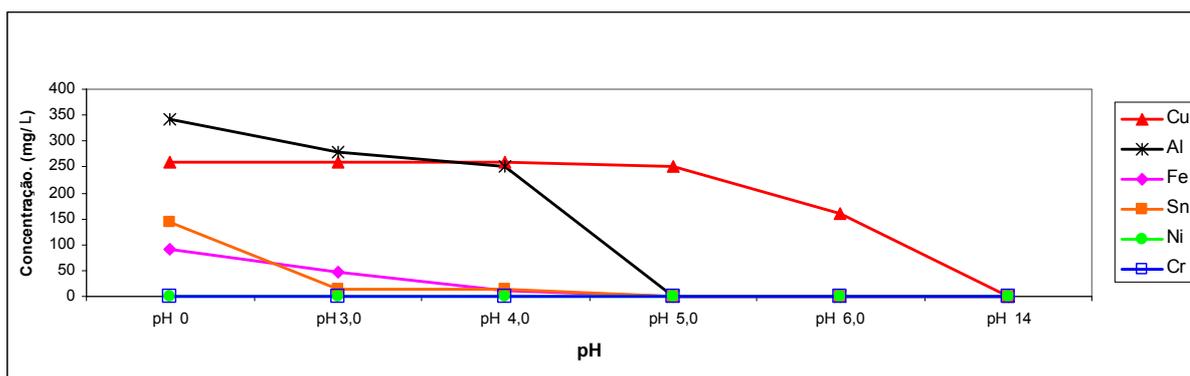


Figura 38 - Variação da concentração dos metais (mg/ℓ) em função do pH – SRES 01

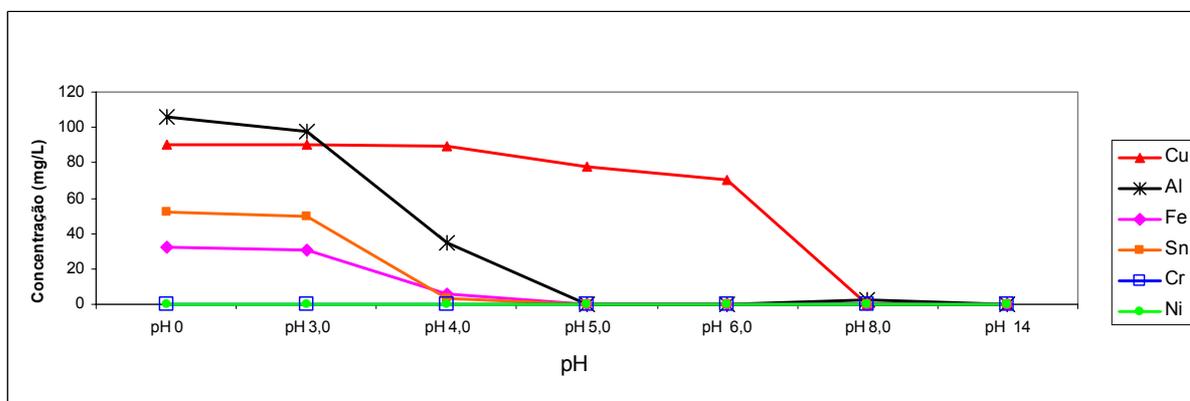


Figura 39 - Variação da concentração dos metais (mg/ℓ) em função do pH – SRES 02

Os valores das concentrações de cromo e níquel são muito pequenos se comparados com os valores das concentrações dos outros metais. Em função disto, a visualização da variação das concentrações destas espécies em função do pH, foi comprometida devido às limitações na escala gráfica. As Tabelas 28 e 29 apresentam a variação das concentrações em mg/l de cromo e níquel nas soluções mãe em função do pH.

Tabela 28 – Variação das concentrações (mg/l) de Cr e Ni em função do pH – RES 01

	pH 0,0	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0	pH 8,0	pH 14,0
Cr	1,2	0,83	0,37	0	0	0	0
Ni	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0	0

Tabela 29 – Variação das concentrações (mg/l) de Cr e Ni em função do pH – RES 02

	pH 0,0	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0	pH 8,0	pH 14,0
Cr	0,4	0,4	0,3	0	0	0	0
Ni	0,17	0,17	0,17	0,16	0,09	0,03	0

A partir das Figuras 38 e 39 é possível observar que em pH 5,0 houve uma remoção considerável de Fe, Cr, Al e Sn, principalmente na SRES 01. A concentração de cobre não sofreu alteração significativa em pH 5,0 em nenhuma das duas soluções-mãe. Neste pH, as soluções apresentaram apenas cobre e níquel em sua composição. Vale ressaltar, contudo, que conforme apresentado nas Tabelas 28 e 29 a concentração de níquel em pH 5,0 é muito baixa em ambas as soluções-mãe. Em função deste resultado, optou-se por elevar o pH das soluções-mãe a pH 5,0 antes de levá-las ao contato com as resinas catiônicas em colunas.

5.5.2. Remoção do cobre presente nas soluções-mãe com pH modificado

Uma vez estabelecido o pH 5,0 como ideal para eliminação de grande parte dos metais presentes em solução, a etapa de precipitação dos metais foi conduzida, de forma

que os únicos metais remanescentes, dentre os metais originalmente presentes fossem o cobre e o níquel. Foram realizados, então, experimentos com as duas resinas catiônicas, com o objetivo de investigar a seletividade e a capacidade de remoção das mesmas. Vale ressaltar que todos os experimentos com este objetivo foram realizados ainda empregando a técnica de banho finito.

A remoção de cobre das soluções com pH modificado não foi investigada para as resinas aniônicas, uma vez que ficou comprovado que o aumento do pH não favorece a remoção dos metais presentes nas SRES 01 e SRES 02, nas condições deste estudo, por resinas trocadoras de ânions.

As Tabelas 30 (a) e (b) apresentam os resultados encontrados quando soluções-mãe foram tratadas após o ajuste de pH com as resinas catiônicas Amberlyst 15 wet e Lewatit VP OC 1800.

Tabela 30 (a) – Percentual de remoção (em massa) dos metais presentes na SRES 01

<i>% em massa de remoção dos metais presentes na SRES 01 - pH 5,0</i>		
	Amberlyst	Lewatit
	15 wet	VP OC 1800
Cu	96	98
Ni	89	76

Tabela 30 (b) – Percentual de remoção (em massa) dos metais presentes na SRES 02

<i>% em massa de remoção dos metais presentes na RES 02 - pH 5,0</i>		
	Amberlyst	Lewatit
	15 wet	VP OC 1800
Cu	91	94
Ni	84	68

Os resultados apresentados demonstram que a resina Lewatit VP OC 1800 apresentou capacidade de remoção de cobre ligeiramente superior à observada para a resina Amberlyst 15 wet e, contudo, esta diferença está dentro do erro experimental inerente ao procedimento adotado.

Para ambas as resinas a remoção de cobre foi superior a remoção de níquel, em função da especiação destes metais no pH trabalhado e da maior concentração de cobre nas soluções originadas com a solubilização dos resíduos (Doyle et al., 2002).

5.6. Efeito da natureza do ácido e da acidez das soluções na extração de cobre

Os estudos preliminares realizados em pH 0 (ver Tabelas 24 (a) e (b)), demonstraram que a remoção de metais por resinas aniônicas, é influenciada pelo tipo e pelas condições dos ácidos empregados na solubilização dos resíduos. Ácidos mais concentrados conferem às soluções obtidas, valores maiores de acidez. Por outro lado, o ânion gerado com a dissociação dos ácidos poderá ou não formar complexos de carga negativa com os metais presentes na solução.

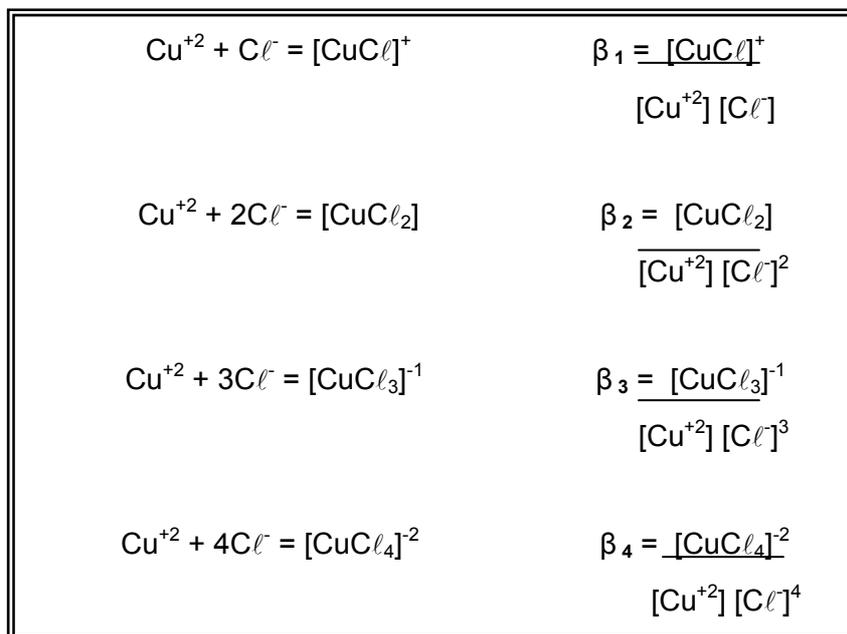
Conforme descrito no item 5.1 (Tabela 13) desta dissertação, o RES 02 foi melhor solubilizado em HNO₃ na concentração de 455 g/l (1:1). O ânion nitrato não é um bom agente complexante para os metais em questão (Lange's, 1985). Portanto, antes do contato entre a SRES 02 (em pH 5,0) e as resinas aniônicas, objetivando a remoção de cobre, foi efetuado o procedimento de troca dos íons nitrato por íons cloreto, conforme descrito no item 4.3.3.4 (b), uma vez que o ânion cloreto é um complexante muito mais eficaz para os metais presentes nas soluções oriundas da solubilização dos resíduos.

Um complexo (ou composto de coordenação) é formado pela coordenação de pares de elétrons de um ligante complexante para um metal (Howard, 1998). Em solução aquosa a formação de um complexo ML_n entre um íon metálico M⁺ⁿ e um ligante L, ocorre em etapas, cada uma delas sendo caracterizada por uma constante de formação K_f ou β.

As constantes expressas na forma de β são as constantes de estabilidade e as expressas na forma de K_f são as constantes de estabilidade sucessivas. Valores elevados para K_f ou β indicam que uma grande proporção do metal encontrar-se-á associada ao ligante e uma pequena porção estará na forma de M⁺ⁿ.

As expressões de K e β são diferentes entre si. Enquanto $K_2 = [ML_2]/[ML].[L]$, $\beta_2 = [ML_2]/[M].[L]^2$. Portanto, $\beta_2 = K_1.K_2$, $\beta_3 = K_1.K_2.K_3$, assim sucessivamente. Exemplos de expressões das constantes de estabilidade (β) de cloro-complexos com o cobre (II) são apresentadas na Figura 40.

Figura 40 - Expressões para as constantes de estabilidade dos cloro-complexos com o cobre (II) - (Lange's, 1985)



A Tabela 31 apresenta o logaritmo das constantes de formação para os cloro-complexos dos metais presentes nos resíduos sólidos estudados.

Tabela 31 - Constantes de estabilidade dos complexos metálicos com cloro

Íon	$\text{Log } \beta_1$	$\text{Log } \beta_2$	$\text{Log } \beta_3$	$\text{Log } \beta_4$	$\text{Log } \beta_5$	$\text{Log } \beta_6$
Cu (I)	--	5,5 ^b	5,7 ^{b*}	--	--	--
Cu (II)	0,4 ^a	-0,22 ^a	- 1,5 ^{*a}	- 2,5 ^{*a}	--	--
Cr (III)	0,60 ^b	-0,11 ^b	--	--	--	--
Fe (II)	0,36 ^b	--	--	--	--	--
Fe (III)	1,48 ^b	2,13 ^b	1,99 ^b	0,01 ^{b*}	--	--
Ni (II)	-0,6 ^b	--	--	--	--	--
Sn (II)	1,51 ^b	2,24 ^b	2,03 ^{b*}	1,48 [*]	--	--
Sn (IV)	--	--	--	--	--	4,0 [*]

^a Doyle et al., 2000.

^b Lange's, 1985

*: formação de cloro-complexo com carga negativa

Os cloro-complexos de cobre (II) irão apresentar carga negativa apenas a partir de da formação de $[\text{CuCl}_3]^-$. Fe (III) e Sn (II) e (IV), também apresentam constantes de

formação elevada para cloro-complexos de carga negativa. O alumínio não forma cloro complexos em solução aquosa e o cloro-complexo formado pelo níquel não possui carga negativa (Lange's, 1985).

A acidez das soluções é fator importante, uma vez que quando as soluções são tratadas com ácido clorídrico, a medida de acidez é diretamente proporcional à concentração de íons cloreto disponíveis para formar com os íons metálicos, complexos de carga negativa que podem ficar retidos nas resinas aniônicas. Com isso, haverá maior formação de cloro-complexos de cobre, propiciando a retenção deste metal na resina em sua forma complexada.

Com o objetivo de avaliar a influência da acidez das soluções na remoção de cobre, experimentos empregando a técnica de banho finito foram realizados com as duas resinas aniônicas Lewatit VP OC 1955 e VP OC 1960. A Tabela 32 apresenta os resultados obtidos para remoção do cobre presente na SRES 01 com a resina Lewatit VP OC 1955, em diferentes valores de acidez. A Tabela 33 apresenta os resultados obtidos para a resina Lewatit VP OC 1960 também para a SRES 01.

Tabela 32 – Remoção dos metais com a resina Lewatit VP OC 1955 em diferentes valores de acidez - SRES 01

Metal removido (% em massa)	Acidez da solução (mol/l)			
	0,5	1,5	4,5	8,0
% de remoção em massa - resina Lewatit VP OC 1955				
Cu	0	7	67	68
Al	0	0	0	0
Fe	0	25	60	51
Sn	53	87	72	67
Cr	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0

Tabela 33 – Remoção dos metais com a resina Lewatit VP OC 1960 em diferentes valores de acidez – SRES 01

Metal removido (% em massa)	Acidez da solução (mol/l)			
	0,5	1,5	4,5	8,0
% de remoção em massa - resina Lewatit VP OC 1960				
Cu	0	11	74	75
Al	0	0	0	0
Fe	0	29	91	85
Sn	26	98	94	88
Cr	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0

A remoção dos íons cobre pelas resinas aniônicas foi acompanhada da remoção de íons ferro e estanho em quase todos os experimentos, uma vez que tais íons também formam cloro complexos de carga negativa, como pode ser observado na Tabela 31.

O Sn (IV) aquoso apresenta-se como complexo de SnCl_6^{2-} para temperaturas entre 25 e 270°C em soluções aquosas e encontra-se na forma de cloro-complexos de carga negativa, inclusive para valores muito baixos de acidez (Sherman et al., 2000). O ferro (III) e o cobre (II), presentes nas soluções-mãe também formam cloro-complexos de carga negativa e são removidos em percentuais consideráveis, especialmente em valores de acidez acima de 3,0 mol/l. O cromo (II), apesar de apresentar constante favorável para a formação de cloro-complexos de carga negativa, a formação destas espécies não ocorreu uma vez que o cromo apresenta-se em concentrações muito baixas. Desta forma, em caso de existir a espécie Cr (II) que não foi oxidada a Cr (III), é termodinamicamente mais favorável que o Cr (II) permaneça na forma hidratada, não ligando-se ao cloro para formar cloro-complexos.

Apesar das resinas VP OC 1960 e VP OC 1955 trabalharem melhor para retirar Fe e Sn em acidez de 4,5 mol/l, a maior remoção percentual de cobre obtida para a SRES 01 foi com acidez igual a 8,0 mol/l.

Comparando a capacidade de remoção de cobre para as duas resinas, a Lewatit VP OC 1960 mostrou-se mais eficiente em todos os experimentos, uma vez que a remoção de cobre foi sempre maior do que com a Lewatit VP OC 1955. Entretanto, a seletividade na extração de cobre foi maior para a Lewatit VP OC 1955, já que o

percentual de ferro e estanho removidos foi menor em todos os experimentos utilizando esta resina em comparação com aqueles empregando a resina Lewatit VP OC 1960.

A estrutura tipo gel da resina Lewatit VP OC 1960 é mais flexível do que a estrutura da resina Lewatit VP OC 1955, que é macrorreticulada. Tal flexibilidade acarreta uma cinética mais favorável para a ocupação e desocupação dos sítios adsorptivos, ocasionando maior remoção de cobre. Além disso, a capacidade de troca iônica observada para a resina Lewatit VP OC 1960 foi maior do que a da resina Lewatit VP OC 1955.

Para a SRES 02, conforme informado anteriormente, os ânions nitrato foram trocados por ânions cloreto, pois este é um agente complexante mais eficaz para os metais estudados. Após a troca de ânions elevou-se a acidez da SRES 02 até 8,0 mol/l em HCl, por meio da adição de HCl P.A. (37 % em massa), conforme procedimento descrito no item 4.3.3.4. Levando-se em consideração a semelhança da composição metálica de ambas as soluções e que o melhor resultado para a SRES 01 foi obtido em acidez 8,0 mol/l, os ensaios com a SRES 02 foram realizados apenas com este valor de acidez. A Tabela 34 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 34 - Percentual de remoção dos metais presentes na SRES 02 com acidez 8,0 mol/l de H⁺ (HCl)

Percentual em massa de remoção dos metais – Acidez 8,0 mol/l		
	Lewatit VPOC 1955	Lewatit VPOC 1960
Cu	59	66
Al	0	0
Fe	80	92
Sn	95	84
Cr	0	0
Ni	0	0

Para a SRES 02 a remoção dos íons cobre pelas resinas aniônicas foi acompanhada da remoção de íons ferro e estanho em todos os experimentos assim como o ocorrido para a SRES 01.

Desta forma, com o objetivo de aumentar a seletividade das resinas aniônicas e levando-se em consideração os resultados obtidos com a variação de pH, optou-se por elevar o pH até pH 5,0 inclusive nos experimentos empregando resinas aniônicas, antes

da modificação da acidez. Sendo assim, após a elevação do pH, estarão presentes na solução apenas cobre e níquel e, de acordo com os resultados obtidos previamente, o níquel não é removido das soluções com as resinas aniônicas.

5.7. Experimentos utilizando colunas de troca iônica

Tendo em vista os resultados obtidos com os experimentos preliminares empregando a técnica de banho finito, foram realizados em escala de bancada, testes utilizando colunas de troca iônica.

Tanto para os experimentos com as resinas aniônicas quanto para os experimentos com as resinas catiônicas, o pH das soluções-mãe foi primeiramente elevado a 5,0 por meio da adição de solução aquosa de NaOH. Os precipitados formados foram descartados adequadamente, após filtração, sendo as soluções obtidas analisadas e reservadas para posterior tratamento com as resinas.

Para todos os experimentos, as soluções-mãe em pH 5,0 foram vertidas na coluna adotando a razão volume de solução por massa de resina igual a 4:1. Vale ressaltar que para os experimentos com as resinas aniônicas, às soluções em pH 5,0, foi adicionado ácido clorídrico concentrado até acidez de 8,0 mol/l em HCl. As Tabelas 35 e 36 apresentam os percentuais de remoção para as quatro resinas, empregando soluções de ambos os resíduos.

Tabela 35 – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 01 com as quatro resinas em colunas de troca iônica

% mássico de remoção dos metais presentes na RES 01				
	Amberlyst 15 wet	Lewatit VP OC 1800	Lewatit VP OC 1955	Lewatit VP OC 1960
Cu	98	99	85	89
Ni	89	76	0	0

Tabela 36 – Percentual mássico de remoção dos metais presentes na SRES 02 com as quatro resinas em colunas de troca iônica

% mássico de remoção dos metais presentes na SRES 02				
	Amberlyst 15 wet	Lewatit VP OC 1800	Lewatit VP OC 1955	Lewatit VP OC 1960
Cu	93	95	78	89
Ni	84	68	0	0

A metodologia empregando as resinas aniônicas foi mais vantajosa do ponto de vista da recuperação do cobre, uma vez que o níquel não ficou retido nas resinas. Desta forma, a regeneração das resinas deverá fornecer uma solução aquosa de sais de cobre, isenta dos demais metais.

As resinas catiônicas, por terem se apresentado menos seletivas diante da metodologia empregada, removeram tanto o cobre quanto o níquel, ainda que este último esteja em concentrações muito baixas. Sendo assim, para que seja possível obter uma solução de cobre isenta de níquel, faz-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia capaz de eluir separadamente os dois cátions quando da regeneração das resinas. Entretanto, as resinas catiônicas são capazes de remover um percentual maior de cobre de ambas as soluções, se comparadas com as resinas aniônicas.

5.8. Recuperação do cobre

5.8.1. Resinas catiônicas

A regeneração das resinas catiônicas foi testada com duas soluções de ácido sulfúrico em concentrações diferentes: 270 g/l (1:6) e 540 g/l (1:3). Adotou-se o tempo de contato de 30 minutos na coluna em cada um dos ciclos (ver item 4.3.6). As Tabelas 37 e 38 apresentam os resultados encontrados para cada uma das resinas catiônicas.

Tabela 37 – Recuperação do cobre com a resina Amberlyst 15 wet

AMBERLYST 15 WET			
% em massa de cobre recuperado			
Agente de regeneração	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
Resina oriunda do Tratamento da SRES 01			
H ₂ SO ₄ 270 g/l (1:6)	75	90	100
H ₂ SO ₄ 540 g/l (1:3)	78	96	100
Resina oriunda do Tratamento da SRES 02			
H ₂ SO ₄ 270 g/l (1:6)	69	89	100
H ₂ SO ₄ 540 g/l (1:3)	72	92	100

Tabela 38 – Recuperação do cobre com a resina VP OC 1800

LEWATIT VP OC 1800		
% em massa de cobre recuperado		
Agente de Regeneração	(1º ciclo)	(2º ciclo)
Resina oriunda do tratamento da SRES 01		
H ₂ SO ₄ 270 g/l (1:6)	92	100
H ₂ SO ₄ 540 g/l (1:3)	96	100
Resina oriunda do tratamento da SRES 02		
H ₂ SO ₄ 270 g/l (1:6)	90	100
H ₂ SO ₄ 540 g/l (1:3)	94	100

A regeneração da resina Lewatit VP OC 1800 foi mais fácil do que a da resina Amberlyst 15 wet, uma vez que para a primeira, todo cobre retido na resina foi regenerado em apenas dois ciclos, enquanto para a Amberlyst 15 wet, a regeneração completa só aconteceu após o terceiro ciclo de regeneração.

A menor regeneração observada para a resina Amberlyst 15 wet, deve-se à sua estrutura macrorreticulada, apresentando poros fixos e menor flexibilidade. Portanto, a cinética de dessorção dos íons retidos em resinas do tipo gel é mais favorável, em função da estrutura mais flexível apresentada por estas resinas.

Foram recuperados 256 mg/ℓ de cobre empregando a metodologia em colunas de troca iônica com a resina VP OC 1800 e regeneração com ácido sulfúrico 270 g/ℓ (1:6) a partir da SRES 01, e 177 mg/ℓ de cobre a partir da SRES 02.

Para a resina Amberlyst 15 wet foram recuperados 254 mg/ℓ de cobre a partir da SRES 01 e 173 mg/ℓ de cobre a partir da SRES 02, empregando a mesma metodologia.

Outro ponto a ser ressaltado é que a solução oriunda da regeneração de ambas as resinas continha uma mistura de cobre e níquel. Contudo, o percentual de níquel regenerado não foi considerado porque a concentração de níquel nas soluções mãe, antes de serem colocadas nas colunas de troca iônica foi inferior a $9,0 \times 10^{-3}$ mg/ℓ, em função das diluições realizadas quando do acerto do pH e da acidez.

5.8.2. Resinas aniônicas

A literatura do fabricante das resinas aniônicas recomenda o hidróxido de sódio como agente regenerantes para ambas as resinas estudadas. Além da solução de NaOH 4 mol/ℓ, a regeneração das resinas aniônicas foi investigada com duas outras soluções: solução saturada de NaCl (salmoura) e solução de HCl 2 mol/ℓ. Os resultados encontrados com os 3 agentes regenerantes estão apresentados nas Tabelas 39 e 40.

Tabela 39 – Recuperação do cobre com a resina VP OC 1955

LEWATIT VP OC 1955			
% em massa de cobre recuperado			
Agente de regeneração	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
Resina oriunda do Tratamento da SRES 01			
NaOH 4 mol/ℓ	4	20	25
NaCl (salmoura)	10	28	61
HCl 2 mol/ℓ	97	99	100
Resina oriunda do Tratamento da SRES 02			
NaOH 4 mol/ℓ	4	10	18
NaCl (salmoura)	12	10	55
HCl 2 mol/ℓ	96	98	100

Tabela 40 – Recuperação do cobre com a resina VP OC 1960

LEWATIT VP OC 1960			
% em massa de cobre recuperado			
Agente de regeneração	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
Resina oriunda do Tratamento da SRES 01			
NaOH 4 mol/l	5	12	32
NaCl (salmoura)	6	16	41
HCl 2 mol/l	98	100	---
Resina oriunda do Tratamento da SRES 02			
NaOH 4 mol/l	4	10	20
NaCl (salmoura)	6	22	42
HCl 2 mol/l	97	99	100

A solução de HCl 2 mol/l mostrou-se um agente de regeneração mais eficaz do que as outras soluções investigadas, por ser um ácido forte e, por não formar sais insolúveis com o cobre, que pudessem vir a precipitar no interior da coluna.

A ineficácia da solução de NaOH explica-se porque após a retirada dos íons cobre da resina aniônica, em função da troca por íons OH⁻, estes são precipitados no interior da coluna na forma de hidróxido de cobre em função da alta concentração de íons hidroxila no meio.

Quando uma solução de NaCl concentrado é adicionada, esta atua diminuindo a acidez do meio devido ao efeito do íon comum. Desta forma, os íons cobre são hidrolisados e precipitam na coluna. A velocidade de precipitação dos hidróxidos é mais lenta do que aquela observada para soluções de NaOH, uma vez que esta última possui maior concentração de íons hidroxila. Este fator justifica o fato da recuperação de cobre com NaCl ter sido pouco mais eficiente do que aquela observada para a solução de NaOH.

A regeneração da resina Lewatit VP OC 1960 com HCl 2 mol/l mostrou-se ligeiramente superior àquela observada para a resina Lewatit VP OC 1955. A estrutura tipo gel observada para a resina Lewatit VP OC 1960 é uma estrutura mais flexível permitindo que os íons Cu (II) sejam mais rapidamente dessorvidos dos sítios de troca, o que resulta em uma cinética mais favorável para recuperação de cobre em comparação com a resina Lewatit VP OC 1955, de estrutura macrorreticulada.

Foram recuperados em média 230 mg/ℓ de cobre empregando a metodologia em colunas de troca iônica com a resina VP OC 1960 e regeneração com ácido clorídrico 2 mol/ℓ, a partir da SRES 01, e 165 mg/ℓ de cobre a partir da SRES 02.

Para a resina Lewatit VP OC 1955 foram recuperados 220 mg/ℓ de cobre a partir da SRES 01 e 145 mg/ℓ de cobre a partir da SRES 02, empregando a mesma metodologia.

A grande vantagem observada para as resinas aniônicas é a pureza das soluções de cobre obtidas, uma vez que estas são isentas de níquel, que não foi retido previamente nestas resinas.

6. Considerações finais

As resinas Lewatit VP OC 1955, 1960 e 1800 estudadas nesta dissertação são comercializadas atualmente com nomes diferenciados. Contudo, segundo informação fornecida pelo próprio fabricante (*Lanxess–Bayer Chemicals*) a estrutura das resinas comercializadas, bem como seus grupos funcionais em nada diferem daqueles apresentados para as resinas estudadas. A Tabela 41 apresenta a correlação entre os nomes e ainda o preço das resinas atualmente comercializadas.

Tabela 41 – Preço e nomenclatura atual das resinas Lewatit estudadas

Resina estudada	Nomenclatura atual	Preço*
Lewatit VP OC 1955	Lewatit Monoplus MP 500	U\$ 5,50 /ℓ
Lewatit VP OC 1960	Lewatit Monoplus M 600	U\$ 5,00 /ℓ
Lewatit VP OC 1800	Lewatit Monoplus S 100	U\$ 1,80 /ℓ

* Preço sem considerar os impostos

Segundo a Sigma-Aldrich (2006), 500 g da resina comercial Amberlyst 15 wet da Rohm and Haas™, a quarta resina utilizada nesta dissertação, custam atualmente U\$ 119,00. Considerando a densidade aparente de 770 g/ℓ, o preço desta resina é de U\$ 1,83/ℓ.

O valor de mercado das resinas se faz importante para estudos econômicos visando o projeto e a instalação de unidades industriais para recuperação de cobre.

Para melhor elucidar a relação custo benefício das metodologias propostas nesta dissertação, a Tabela 42 apresenta um exemplo de preços para a comercialização de resíduos contendo cobre na bolsa de resíduos da Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP). Atenção deve ser dada para a diferença do valor cobrada por kg de resíduo de cobre limpo e por kg de lodos galvânicos.

Tabela 42 – Valores pagos por resíduos de cobre na Bolsa de resíduos da FIESP

Nome	Quantidade	Preço	Data de Cadastro
Lodo galvânico	3 Toneladas / ano	R\$ 1 / Kg	11/6/2003
Cobre limpo	3500 kg / Lote Único	R\$ 6 / Kg	27/1/2003

Tais dados levam a crer que o desenvolvimento de metodologias capazes de recuperar o cobre de resíduos galvânicos, além de ser uma alternativa que demonstra preocupação ambiental, apresenta capacidade de agregar valor a um resíduo de processo industrial.

6.1 – Sugestões para trabalhos futuros

Com o objetivo de aplicar as metodologias desenvolvidas nesta dissertação em escala industrial, alguns estudos relacionados à engenharia do processo e ainda à questões econômicas se fazem necessários. Seguem, então, algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudos acerca da capacidade de reutilização das resinas após a regeneração das mesmas;
- Em caso de empregar uma metodologia utilizando tanques agitados ao invés de colunas de troca iônica, será necessária a realização de estudos com a finalidade de avaliar a influência e a relevância da velocidade de rotação no interior do tanque para a remoção de cobre pelas resinas;
- Desenvolvimento de metodologia para dimensionar sistemas para recuperação de cobre em escala industrial;
- Estudos de viabilidade econômica para a instalação de unidades recuperadoras de cobre.

7. Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidas metodologias visando a destinação inteligente de dois resíduos sólidos oriundos de uma estação de tratamento de efluentes de processos de galvanostegia/galvanoplastia. Após a solubilização dos resíduos foram desenvolvidos procedimentos capazes de remover e recuperar seletivamente o cobre presente na composição dos mesmos utilizando resinas comerciais de troca iônica.

Quanto à solubilização, para o resíduo RES 01, a metodologia mais eficaz e econômica foi a utilização de ácido clorídrico 42 g/l (1:9). Para o resíduo RES 02, a melhor solubilização ocorreu com a utilização de ácido nítrico 455 g/l (1:1) e aquecimento a 60°C, uma vez que este ácido possui propriedades oxidantes, capazes de transformar a matéria orgânica presente na composição desse resíduo.

Nas análises das soluções-mãe originadas com a solubilização dos resíduos, foi possível verificar que, ao longo de 1 ano, os metais que apareceram com maior frequência e em concentrações consideráveis foram: cobre, ferro, alumínio e estanho. Foram encontradas ainda nos resíduos concentrações pequenas de níquel e cromo. Contudo, dentre os metais presentes, aquele que apresentou menor variação na concentração ao longo do tempo foi o cobre, reforçando a viabilidade da escolha deste metal para recuperação, principalmente se forem levadas em consideração as elevadas concentrações deste metal nas soluções-mãe originadas com a solubilização do resíduo: em média 250 mg/l.

Nos testes preliminares foram estabelecidas as condições ideais de trabalho e confeccionadas as isotermas de adsorção. Foi possível concluir que a isoterma de Freundlich foi a que melhor descreveu o processo para ambos os resíduos. Tal isoterma, que é frequentemente empregada para descrever sistemas reais, como é o caso dos processos estudados, está relacionada a sistemas com baixas superfícies de cobertura e sítios adsorptivos heterogêneos.

A avaliação da influência do pH na concentração dos metais em solução permitiu verificar que a concentração da maioria dos metais presentes nas soluções, decai com o aumento do pH, em função da formação de hidróxidos insolúveis, que são retirados do meio por filtração. A técnica de precipitação fracionada possibilitou a retirada de grande parte destes metais das soluções-mãe, deixando-as mais concentradas em cobre. O pH considerado ideal foi 5,0, porque em valores de pH superiores, a concentração de cobre entra em decréscimo em função da precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Em pH 5,0 restaram em solução apenas os metais cobre e níquel, este último em concentrações muito baixas.

As resinas aniônicas apresentaram percentuais de remoção de cobre entre 75 e 90 % em massa para ambos os resíduos, após elevação da acidez do meio para 8 mol/ℓ em HCl. Em contra-partida, o percentual de remoção das resinas catiônicas alcançou os 99% em massa empregando-se a Resina Lewatit VP OC 1800, para remoção do cobre presente na solução oriunda da solubilização do RES 01.

Comparando-se os dois grupos de resinas estudadas (aniônicas e catiônicas), foi possível concluir que as catiônicas apresentaram maior remoção percentual de cobre. Todavia, diante da metodologia empregada, as resinas catiônicas apresentaram menor seletividade do que as aniônicas, o que pode não constituir-se um problema, em função da baixa concentração de níquel nas soluções.

Dentre as resinas catiônicas, a maior remoção de cobre foi verificada para a resina Lewatit VP OC 1800 e dentre as resinas aniônicas, a maior remoção de cobre foi verificada para a resina Lewatit VP OC 1960.

O agente regenerante mais eficaz para as resinas catiônicas, dentre os investigados, foi o ácido sulfúrico 270 g/ℓ (1:6) e as resinas aniônicas foram regeneradas com maior eficiência empregando ácido clorídrico 2 mol/ℓ. O percentual de recuperação de cobre foi de 100% em massa para ambas as metodologias.

Sendo assim, os resultados apresentados nesta dissertação não se restringem a apresentar uma única metodologia e/ou resina para o processo de recuperação de cobre, mas apresentam as condições ideais para o emprego de cada uma delas, projetando os percentuais de recuperação a serem obtidos. Tais percentuais não serão menores do que 75% em massa, uma vez que para o processo em que houve menor recuperação percentual (resina Lewatit VP OC 1955), deixou-se de recuperar apenas 25% do cobre contido nas soluções-mãe. Com o emprego da melhor metodologia desenvolvida neste estudo, empregando a resina Lewatit VP OC 1800, aproximadamente 4,8 toneladas/mês de cobre deixam de ser enviadas a aterros industriais, gerando uma economia de R\$ 25.100,00 por ano, sem considerar aqui a redução dos gastos com aquisição de matéria-prima que poderiam ser reduzidos com a utilização das soluções de sulfato de cobre.

Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias como as apresentadas nesta dissertação, se faz imprescindível, em especial para as indústrias de eletrodeposição (galvanostegia e galvanoplastia), como também para todos os segmentos que empregam o cobre em seus processos produtivos, uma vez que, para manterem-se no atual mercado produtivo, tem procurado aliar benefícios econômicos e ambientais às atividades que desempenham.

8. Referências Bibliográficas

AASETH, J.; NORSETH, T. **Handbook on the Toxicity of metals**. Amsterdam: Elsevier, p.233-257, 1986

ABRAMS, I.M.; MILLAR, J.R. A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins. **Reactive & Funcional Polymers**, v. 35, p. 7-22, 1997.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, **Química Nova**. v. 25, n. 6 B, p.1145-1154, 2002.

AMARA, M.; KERJOU DJ, H. Separation and recovery of heavy metals using a cation-exchange resin in the presence of organic macro-cations. **Desalination**. V. 168, p. 195-200, 2004.

ANDRADE, M.L. et al. A cadeia produtiva do cobre: panorama internacional e nacional. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM.1997. São Paulo. Disponível em <<http://www.abmbrasil.com.br>> Acesso em: 26 out. 2004.

BARCELOS, M.C. **Preparação de resinas contendo o grupo sulfonamida para extração de chumbo (II)**. 2005. Dissertação de Mestrado – Instituto Militar de Engenharia, Secretaria de ciências e Tecnologia. Rio de Janeiro.

BARTOS, P.J. SX-EW copper and the technology cycle. **Resources Policy**, n.28, p. 85-94, 2002.

CHERN, J.M.; WANG, Y.J.; LEE, I.H. Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge. **Journal of hazardous Materials**, n. 123B, p.112-119, 2005.

CH, Wu; CY, Kuo; SL, Lo. Removal of metals from industrial sludge by extraction with different acids. **Journal of environmental science and health part A – toxic/Hazardous substances & Environmental engineering**. n. 39, v. 8, p. 2205-2219, 2004.

COETZEE, J.W.; REJALDIEN, M.Z. Technical note: The recovery of base metals by ion exchange resin. **Minerals Engineering**, v.14, nº 4, p. 433-437, 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE:CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357** de 17/03/2005 - estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 20 mar. 2006.

COUTINHO, F.M.B.; REZENDE, S.M.; BARBOSA,C.C.R. Influence of the morphological of macroreticular amidoxime resins on their complexation capacity. **Reactive & Funcional Polymers**, n. 49, p. 235, 2001.

COUTINHO, F.M.B. et al. Resinas sulfônicas: síntese, caracterização e avaliação em reações de alquilação. **Polímeros**. Vol.13, n.13, 2003.

DERMIRBAS, A. et al. Adsorption of Cu (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II) e Cd (II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. **Journal of Colloid and interface Science**, n.282, p.20-25, 2005.

De SILVA, F.J. Essenciais of íon Exchange. Annual Conference WQA, 25., 1999. Disponível em: <http://www.resintech.com/Content/TechArticles/Essential%20of%20Ion%20Exchange.pdf>. Acesso em 25 mar. 2006.

DIAS, J.C.D.; LIMA,W.N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista de iniciação científica** - Centro de Ciências Exatas e Naturais - Universidade Federal do Paraná. v. 4. Disponível em: http://www2.ufpa.br/rcientifica/pdf/ed_04_jcd.pdf. Acesso em: 19 mar. 2006.

DÍAZ, M. et al. Cyanide recovery by ion exchange from gold ore waste effluents containing copper, **Minerals Engineering** v.17, p. 767-774, 2004.

DOYLE,F.M.; DINIZ, C.V.;CIMINELLI,V.S.T. Effect of pH on the adsorption of selected heavy metals ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195. **Separation Science and Technology**, v.37, n.14, p. 3169 – 3185, 2002.

DOWEX COMPANY. **Gel X Macroporous resins**. Apresenta as principais diferenças entre resinas tipo gel e macroporosas. Disponível em: < http://www.dow.com/liquidseps/prod/mac_gel.htm>. Acesso em: 31 mar. 2006.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE: FEEMA. **NT - 0202-R.10** – Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Aprovada pela DELIBERAÇÃO CECA nº 1.007 de 04 de dezembro de 1986. Disponível em: <<http://www.feema.rj.gov.br/legislacao.asp>> Acesso em: 20 mar. 2006.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO: FIESP. Apresenta os valores de comercialização de resíduos contendo cobre. Disponível em: Disponível em: <<http://www2.ciesp.org.br/bolsa/index2.htm>>. Acesso em: 10 out. 2003.

FITZGERALD, D.J. Safety guidelines for copper in water. **Am.J.Clin.Nutr.** V 67 S, p.1098S-1102S, 1998.

FURTADO, M. Efluentes: saneamento Básico e reuso industrial prometem aumentar vendas no setor. **Revista Química e Derivados** v. 402, p. 10-24, 2002.

GODE, F; PEHLIVAN, E. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (VI) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, n. B 100, p. 231-243, 2003.

GODOS, J.M. **Estudio de procesos de adsorción/desorción de iones en resinas encapsuladas. Aplicaciones a la remineralización de tejidos dentales.** 2004. Tese de Doutorado. Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona.

GROSS, M.G. **Procedure in sediment petrology.** Nova Iorque: Wiley Interscience, 1971. Cap. 25, p. 573-596.

HELFFERICH, F. **Ion exchange.** 1 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1995. 624p.

HOWARD, A.G. **Aquatic Environmental Chemistry.** Oxford Science Publications, Nova Iorque: Oxford University Press, 1998.

INSTITUTO BRASILEIRO DO COBRE: PROCOBRE. Apresenta informações sobre os processos produtivos, demanda e oferta do bem mineral cobre. Disponível em: <<http://www.procobrebrasil.org>> Acesso em 26 out. de 2004.

JANDOVÁ, J. ; STEFANOVÁ, T. ; NIEMCZYKOVÁ, R. Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. **Hidrometallurgy**, n.57, p. 77-84, 2000.

JANDREY, A.C. **Preparação de resinas à base de n-óxido de 2-vinilpiridina para fixação de cádmio**. 2003.113 f. Dissertação de Mestrado – Instituto Militar de Engenharia, Secretaria de ciências e tecnologia. Rio de Janeiro.

JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; VOGEL, A. – **Análise Química Quantitativa**. Editora Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, 1992.

KONONOWA, O.N. et al. Application of some complexing ion exchangers for copper recovery from natural water and wastewater. *Acta Hydrochimica et hydrobiologica*, v. 28, n.2, p. 102-106, 2000.

KUN, K.; KUNIN, R. Macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers. **Journal Polymer Science, Part A-1**, v.6, p. 2689, 1968.

LABRINCHA, J.A. et al. Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics. **Journal of hazardous Materials**, n. 106B, p.139-147, 2004.

LANGE'S. **Handbook of chemistry**, 13^a ed. Estados Unidos: Mc Gray Hill Book Company, 1985.

LANXESS. São Paulo: Lanxess – Bayer Chemicals, 2006. Apresenta informações sobre resinas de troca iônica. Disponível em: <http://www.lanxess.com.br/> Acesso em: 15 fev. 2006.

LEE, T.S.; HONG, S.I. Synthesis of thiol chelating resins and their adsorption properties toward heavy metals ions. **Journal Polymer Science, Polymer Chemistry**. V. 32, p. 1877, 1994.

LEE, T.S.; HONG, S.I. Synthesis and metal binding behavior of hydroxylamic acid resins from poly (ethyl acrylate) crosslinked with divinylbenzene and hydrophilic crosslinking agent. **Journal of Polymer Science: Part A**, v.33, p.203, 1955.

LEE, C.H. et al. Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment, **Desalination**, n. 180, p. 163-172, 2005.

- MANO, E.B. **Introdução a Polímeros**, Rio de Janeiro: Editora Edgard Blucher, 1986.
- MASTERTON, L.W.; SLOWINSKI, J.E.; STANITSKI, L.C. *Princípios de Química*. 6ª ed. Rio de Janeiro.Ed. Guanabara Koogan S.A., 1990.681 p.
- MATIS et al. Copper removal from effluents by various separation techniques, **Hydrometallurgy**, n. 74, p. 149-156, 2004.
- NOVAIS, M.H. **Preparação de resinas porosas à base de metacrilato de metila para extração de íons cobre**. 2004. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Ministério da defesa – exército brasileiro. Rio de Janeiro.
- OLIVEIRA, A. J. B; AGUIAR, A. P.; AGUIAR, M. R. M. P. How to mantain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction. **Materials letters**, 2004 . Article in press.
- OKAY, O. Macroporous copolymer networks, **Progress in Polymer Science**, n. 25, p. 711, 2000.
- PEDROSO, M.F.M; LIMA, I.V. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Série: cadernos de referência ambiental, volume 2. Centro de recursos ambientais - CRA. Salvador, 2001
- RABELO, D. **Formação da estrutura porosa em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno**, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.
- RABELO, D.; COUTINHO, F.M.B. Structure and properties of styrene divinylbenzene copolymers I. Pure solvente as pore forming agent. **Polymer Bulletin**. n.33, p. 479, 1994.
- RAMALHO, R.S. **Tratamiento de Aguas Residuales**, Ed. Reverte, Barcelona, 1991.
- RIBEIRO,J. “Balanço Mineral Brasileiro, 2001 – COBRE”. Disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/dnrm_legis/Balanço01/pdf/cobre.pdf> - Acesso em 18 nov. 2004.

RIQUEZA, E.C. **Síntese, Modificação e avaliação de resinas à base de acrilonitrila, estireno e divinilbenzeno para remoção de cádmio**. 2001. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

ROHM AND HAAS. São Paulo: **Rohm And Haas** Química Ltda. Apresenta informações sobre a resina Amberlyst 15 wet. Disponível em: <<http://www.rohmhaas.com/>> Acesso em: 15 fev. 2006.

RUPP, M.T.C. **Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos**. 1996. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SCHUWEITZER, P.A. **Handbook of separation Techniques for chemical engineers**. Nova York: McGrawHill, 1979.

SHERMAN, D.M. et al. Speciation of tin (Sn^{+2} and Sn^{+4}) in aqueous Cl^- solutions from 25°C to 350°C: an in situ EXAFS study, **Chemical Geology**, n. 167, p. 169-176, 2000.

SHEN,H.; FORSSBERG,E. An overview of recovery of metals from slags. **Waste Management**. n. 23, p. 933-949, 2003.

SIGMA ALDRICH. Apresenta informações sobre preços de resinas de troca iônica. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail?ProdNo=216399&Brand=ALDRICH>
Acesso em: 22 jan 2006.

SILVERSTEIN, R.M.;BASSLER,G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5ª Ed., Rio de Janeiro: Ganabara Koogan, 1991.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972. 317p.

TEIXEIRA,V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, n. 24, v.6, p.808, 2001.

TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R.; RACT, G.P. Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker. **Waster Management**, n.23, p.281-285, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: USEPA. **Drinking water standards and health advisories**. Washington, 2004. Disponível em <<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/standards/dwstandards.pdf>> Acesso em 20 mar. 2006.

VOGEL, A. **Química Analítica Quantitativa**. 5ª ed. São Paulo: Editora Mestre Jou., 1981 712p.

YI, J. et al. Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium. **Journal of Colloid and Interface Science**, n.273, p. 14-21, jan. 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)