

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e
Materiais**

**RECUPERAÇÃO DE METAIS E REUTILIZAÇÃO DA ÁGUA DO EFLUENTE
INDUSTRIAL DO PROCESSAMENTO DE ZINCO POR COLUNA DE TROCA
IÔNICA E ADSORÇÃO**

Fábio Sebastião Duarte de Melo

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais e Metalogênese

Orientadora: Dra Jeaneth dos Santos Benedetto

Belo Horizonte
2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR**

**Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia
das Radiações, Minerais e Materiais**

Fábio Sebastião Duarte de Melo

**RECUPERAÇÃO DE METAIS E REUTILIZAÇÃO DA ÁGUA DO EFLUENTE
INDUSTRIAL DO PROCESSAMENTO DE ZINCO POR COLUNA DE TROCA
IÔNICA E ADSORÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em
Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais do
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais e Metalogênese

Orientadora: Dra Jeaneth dos Santos Benedetto

Belo Horizonte

2006

Aos meus pais,
à minha irmã,
aos amigos e familiares.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração e ao apoio de pessoas e de instituições, a quem desejo agradecer.

À minha orientadora, Dra Jeaneth dos Santos Benedetto, pelo incentivo e acompanhamento ao longo do desenvolvimento da dissertação.

Ao Dr Carlos Antônio de Moraes e Dra Ana Cláudia Queiroz Ladeira, pelo apoio, conhecimento e discussões durante a execução dos trabalhos da dissertação.

Ao Dr Armindo Santos, pelas zeólitas, em forma de esferas, disponibilizadas para utilização nesta dissertação.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN / Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, por permitir e promover as condições necessárias para a realização deste estudo.

À equipe do Serviço de Tecnologia Mineral - EC4 no CDTN, pelo apoio e colaboração no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho. Em especial, aos técnicos Luiz Carlos da Silva e à Liliani Pacheco Tavares, pelas análises químicas; ao Eugênio Miranda de Oliveira, Marcos Antônio Evangelista e Francisco Assis de Souza, pelo apoio na montagem e desenvolvimento dos experimentos; à Maria Aparecida Cardoso Chaves pelo apoio administrativo e pelas palavras de incentivo.

Ao Colegiado do Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, pela paciência e apoio na conclusão desta dissertação.

Ao Grupo Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, pelo interesse no desenvolvimento deste trabalho, fornecendo a solução efluente, informações solicitadas e a bolsa de pesquisa para o mestrado.

Às empresas e instituições que forneceram os trocadores iônicos (resinas, carvões, zeólitas entre outros) utilizados nesta dissertação.

Aos colegas da pós-graduação, Adriano, Aldo, Eduardo, Geórgia, Heloisa, Maurício, Polyana, Renato e Sheila, desbravadores da primeira turma, bem como Bruno, Carlos Renato, Jackeline, Ligiane, Nelson... pelas conversas, discussões, companheirismo, incertezas e alegrias por esta jornada.

Ao aluno de iniciação científica Frank, pelo apoio e contribuições no desenvolvimento da pesquisa, em seu início.

Ao técnico de projeto Dimitri Bruno, pelo apoio e contribuições no desenvolvimento da pesquisa, em sua conclusão.

Aos meus pais, Manuel e Juraci, à minha irmã Josiane; por todo carinho, incentivo e apoio durante a caminhada.

A todos meus amigos, Dom Divino de Deus, pela amizade, convivência e incentivo.

RESUMO

A pesquisa consistiu no estudo de recuperação do zinco e metais associados presentes no efluente do processo industrial, como também na reciclagem da água para o processo produtivo da Votorantin Metais – Unidade Juiz de Fora, empregando-se o processo de adsorção por troca iônica, visando obter condições operacionais que viabilizasse a implantação do sistema. Os principais constituintes do efluente estudado são: Zn, Ca, Mg, Mn, Cd, Cu e Pb. A investigação realizada, se aplicada ao processo industrial, possibilita a reciclagem de alguns destes metais, tais como: Zn, Cd, Cu e Pb. Os demais metais podem ser removidos do sistema viabilizando a reutilização da água, atualmente descartada. Para a recuperação dos metais foi utilizado o processo de adsorção com trocadores iônicos, tendo sido empregadas resinas de troca iônica, zeólitas e outros adsorventes naturais, que geralmente são empregados em soluções que contenham baixas concentrações de metais, tal como a amostra investigada. A amostra foi coletada na bacia de equalização, local este que recebe todo efluente da planta industrial para tratamento final e posterior descarte no corpo receptor.

ABSTRACT

The research consisted of the study of recovery of zinc and metals associates present in the effluent of the industrial process of the Votorantin Metais, Juiz de Fora Unit. The main constituent of the shedied effluent are: Zn, Ca, Mg, Mn, Cd, Cu and Pb. The experimental work, if applied to the industrial process, will enable the recovery of some of these metals, such as: Zn, Cd, Cu and Pb. The metals can be removed from the system enabling the recycling of the water curretly discarded. This research was developed considering the conditions that enabled tha set up of the system. For metals recovery it was used the adsorption process with ionic exchangers, such as exchange zeolites and other natural adsorbents. These materials are generally used in solutions that contain low metal concentrations, as the investigated sample. This sample was collected in the “Bacia de Equalização” where all effluentes generated in the industrial plant are sent and the final treatment befor discarding is made.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Algumas propriedades físicas e químicas do zinco.....	9
Tabela 2: Principais minerais de zinco, sua composição e concentração do metal.	12
Tabela 3: Comparação entre adsorção física e química.	16
Tabela 4: Cátions e ânions trocadores mais comuns, presentes em resinas de troca iônica.	28
Tabela 5: Efluentes produzidos pela Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, com suas descrições e vazões.....	34
Tabela 6: Caracterização parcial com alguns parâmetros dos efluentes.	35
Tabela 7: Caracterização química detalhada da amostra do efluente coletado na BE.	37
Tabela 8 : Resinas de troca iônica utilizada nos experimentos para seleção.	39
Tabela 9: Outros materiais utilizados nos experimentos de seleção.	39
Tabela 10: Resultados dos ensaios de adsorção em batelada dos materiais trocadores/adsorvetes (tempo = 24 horas).....	47
Tabela 11: Resultados do rendimento em bancada da resina Amberlite® IR120, em sua forma protonada e sódica.....	48
Tabela 12: Resultado do rendimento em bancada da resina Amberlite® IRC748.....	48
Tabela 13: Concentrações do efluente final e dos limites da CONAMA 357/2.005.....	60

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma esquemático do processo industrial da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, destacando o ponto de coleta da amostra adaptado de BENEDETTO, 1.999.	3
Figura 2: Distribuição das principais utilizações do zinco, fonte: ANDRADE, 1.998 .	11
Figura 3: Planta esquemática simplificada do processo CARIX; fonte: ROHM & HASS, 2.001.....	15
Figura 4: Demonstração da passagem do fluido através do leito e curva de ruptura; fonte: FORTES, 2.003.	19
Figura 5: Esquema simplificado de operação em uma coluna de troca iônica, com a reação que ocorre na coluna, fonte: HELFFERICH, 1.995.	23
Figura 6: Adsorção do íon metálico B em material na forma iônica A; fonte: FORTES, 2.003.	24
Figura 7: Foto parcial da Bacia de Equalização da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, Local de coleta da amostra selecionada.....	36
Figura 8: Foto ilustrativa da unidade experimental, sistema em bancada.	41
Figura 9: Foto ilustrativa da unidade experimental, sistema contínuo.....	42
Figura 10: Fluxograma esquemático da etapa de adsorção.	44
Figura 11: Fluxograma esquemático da etapa de eluição.....	45
Figura 12: Curvas de adsorção do zinco na resina Amberlite® IRC748 e no carvão de osso na coluna.	50
Figura 13: Curvas de adsorção dos metais zinco, cádmio, ferro, chumbo, cálcio, magnésio e manganês obtidos da resina Amberlite® IRC748.	51
Figura 14: Curvas de adsorção dos metais zinco, cádmio, chumbo e ferro da resina Amberlite® IRC748.	52
Figura 15: Curvas de eluição dos metais zinco, cádmio, chumbo e ferro da resina Amberlite® IRC748.	53
Figura 16: Curvas dos metais após percolação pelo leito da coluna 1 – IRC748, durante extração/adsorção dos metais.....	55
Figura 17: Curvas dos metais após percolação pelo leito da coluna 2 – IR120, durante extração/adsorção dos metais.	56
Figura 18: Curvas dos metais após percolação pelo leito da coluna 1 – IRC748, durante eluição com ácido sulfúrico 0,1 mol/L.	57
Figura 19: Curvas dos metais após percolação pelo leito da coluna 1 – IRC748, durante eluição com ácido sulfúrico 0,5 mol/L.	58
Figura 20: Curvas dos metais cálcio e magnésio na eluição da coluna 2 – IR120, com ácido clorídrico 0,5 mol/L.	59

Sumário

Dedicatória.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de Tabelas.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Sumário.....	x
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO E RELEVÂNCIA	1
1.2 – OBJETIVOS	5
<i>1.2.1. Geral:</i>	5
<i>1.2.2. Específicos:</i>	6
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. ZINCO	7
<i>2.1.1. Propriedades Físicas e Químicas</i>	<i>8</i>
<i>2.1.2. Aplicações</i>	<i>10</i>
<i>2.1.3. Minerais</i>	<i>11</i>
2.2. DUREZA NA ÁGUA.....	13
<i>2.2.1. Tratamento Resina - Processo CARIX</i>	<i>13</i>
2.3. ADSORÇÃO	15
<i>2.3.1. Isoterma de Adosrção</i>	<i>17</i>
2.3.1.1. Adsorção em Leito Fixo	18
2.4. PROCESSO DE TROCA IÔNICA.....	20
2.5. TIPOS DE TROCADORES IÔNICOS.....	25
<i>2.5.1. Trocadores Inorgânicos</i>	<i>25</i>
<i>2.5.2 - Trocadores Orgânicos</i>	<i>26</i>

2.5.3 - Trocadores Naturais – Bioadsorção	29
2.6. REMOÇÃO DE ZINCO E METAIS ASSOCIADOS POR RESINAS DE TROCA IÔNICA	30
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. ESCOLHA DO EFLUENTE A SER ESTUDADO	34
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA BACIA DE EQUALIZAÇÃO (BE)	36
3.3. PROCEDIMENTOS PARA A SELEÇÃO DOS TROCADORES IÔNICOS ..	38
3.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS	40
3.4.1. Ensaios em Bancada	41
3.4.2. Ensaios Contínuos	41
3.5. CONDICIONAMENTO QUÍMICO DOS TROCADORES IÔNICOS.....	42
3.6. ADSORÇÃO E ELUIÇÃO DOS METAIS	43
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. SELEÇÃO DOS TROCADORES IÔNICOS (ADSORVENTES).....	46
4.2. ENSAIOS CONTÍNUOS REALIZADOS COM A RESINA AMBERLITE® IRC748 E CARVÃO DE OSSO (BONECHAR).....	49
4.2.1. Ensaios de Adsorção e Eluição com a resina Amberlite® IRC748.....	51
4.3. ENSAIOS CONTÍNUOS COM AS RESINAS AMBERLITE® IRC748 E AMBERLITE® IR120 EM SÉRIE.....	53
4.4. OUTRO REAGENTE USADO NA REGENERAÇÃO DA RESINA IR120.....	59
4.5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO	60
5 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES	61
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO E RELEVÂNCIA

Os rejeitos de águas industriais constituem um problema complicado e difícil. Além das imposições morais e pertinentes à comunidade, as leis que proíbem e controlam a poluição exigem que estes problemas sejam considerados um ônus necessário da operação. Apesar de a solução ser específica para cada indústria, de acordo com SHREVE e BRINK, 1.980; é possível enunciar alguns princípios gerais: aumentar a reutilização das águas servidas; controlar a poluição e, se for possível, recuperar na fonte os produtos e subprodutos para diminuir a despesa do tratamento; acumular os rejeitos de forma a manter a poluição no limite determinado e/ou diminuir os custos da neutralização.

Atualmente, a conscientização ambiental promoveu um nível crescente de exigências em todas as esferas, sendo que os setores siderúrgicos/metalúrgicos, minerais e demais indústrias, sob o ponto de vista das emissões atmosféricas, efluentes líquidos e resíduos sólidos, fazem parte do alvo de cobrança e fiscalização, tanto pela sociedade quanto pelos órgãos competentes, no que se concerne ao controle da emissão e geração destes resíduos produzidos em seus processos.

A possível contaminação de aquíferos e solos por efluentes e resíduos produzidos por tais indústrias é preocupante e, atualmente, tem sido muito questionado pelos órgãos ambientais.

Em Minas Gerais, o Instituto Mineiro de Gestão das Águas – IGAM, juntamente com a Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM, são os órgãos responsáveis pela fiscalização e controle da qualidade das águas e solos, respectivamente. A resposta às exigências dos órgãos ambientais tem levado à necessidade de desenvolver novas formas de adequar, através do tratamento ou reciclagem, os efluentes e resíduos gerados, conforme FONSECA e PERES, 1.998.

A busca de soluções para minimizar estes impactos ambientais vem sendo conduzida por instituições de pesquisa e pelas indústrias, onde o custo do processo de recuperação é um fator fundamental para a sua implantação. Entretanto, embora alguns processos possam ser considerados dispendiosos, eles se tornam necessários para o cumprimento das normas

ambientais. Dentre as técnicas utilizadas para adequação dos efluentes às exigências ambientais pode-se citar a extração por solventes e a troca iônica, que são muito utilizadas para a recuperação e a purificação de metais presentes em baixos teores.

No Brasil é sabido que resíduos sólidos, oriundos do processamento hidrometalúrgico da indústria de zinco, apresentam teores que podem chegar a 22% de zinco, 14% de cádmio e 4,7% de cobre. Tais resíduos permanecem estocados à espera de técnicas de extração que sejam tecnológica e economicamente viáveis. Teores tão elevados fazem destes sítios de disposição valiosas fontes de metais podendo ser denominadas fontes secundárias futuras. De acordo com HABASHI, 1.997; como fontes secundárias existentes de zinco podem ser citadas: licor residual proveniente da eletrólise (25 a 30%), resíduos da produção térmica de zinco (8 a 12%), catalisadores exauridos (50 a 60%), escória de fornos de chumbo (10 a 15%), resíduos de plantas de galvanização (50 a 80%), poeiras de produção de latão (60 a 75%), poeiras de produção de aço (20 a 40%). Atualmente grande parte destas fontes são recicladas no próprio processo produtivo. A fonte primária de zinco mais significativa é a esfarelita, cujo teor de ZnS neste minério situa-se em torno de 67%. Assim além do zinco, o processamento hidrometalúrgico de fontes secundárias resulta em um licor contendo vários outros metais.

No processo hidrometalúrgico da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, o minério utilizado é o sulfetado de zinco, proveniente de minas localizadas em Minas Gerais, no Brasil, e no Peru. O zinco metálico é obtido após cinco etapas principais de processamento: ustulação do concentrado, lixiviação, purificação da solução, eletrólise e fundição. Na Figura 1, encontra-se apresentado o fluxograma esquemático do processo industrial da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora (VM-JF), adaptado de BENEDETTO, 1.999; com a identificação do ponto de amostragem do efluente utilizado neste trabalho.

O efluente gerado possui vários metais além do zinco, em concentrações acima dos limites permitidos para o lançamento em curso d'água, segundo a Deliberação Normativa COPAM N^o 10/1.986 e a Resolução Normativa CONAMA N^o 357/2.005. Torna-se necessário, portanto, um tratamento prévio para que as concentrações de zinco e os demais metais atinjam os níveis estabelecidos por estas legislações antes do lançamento nos corpos de água.

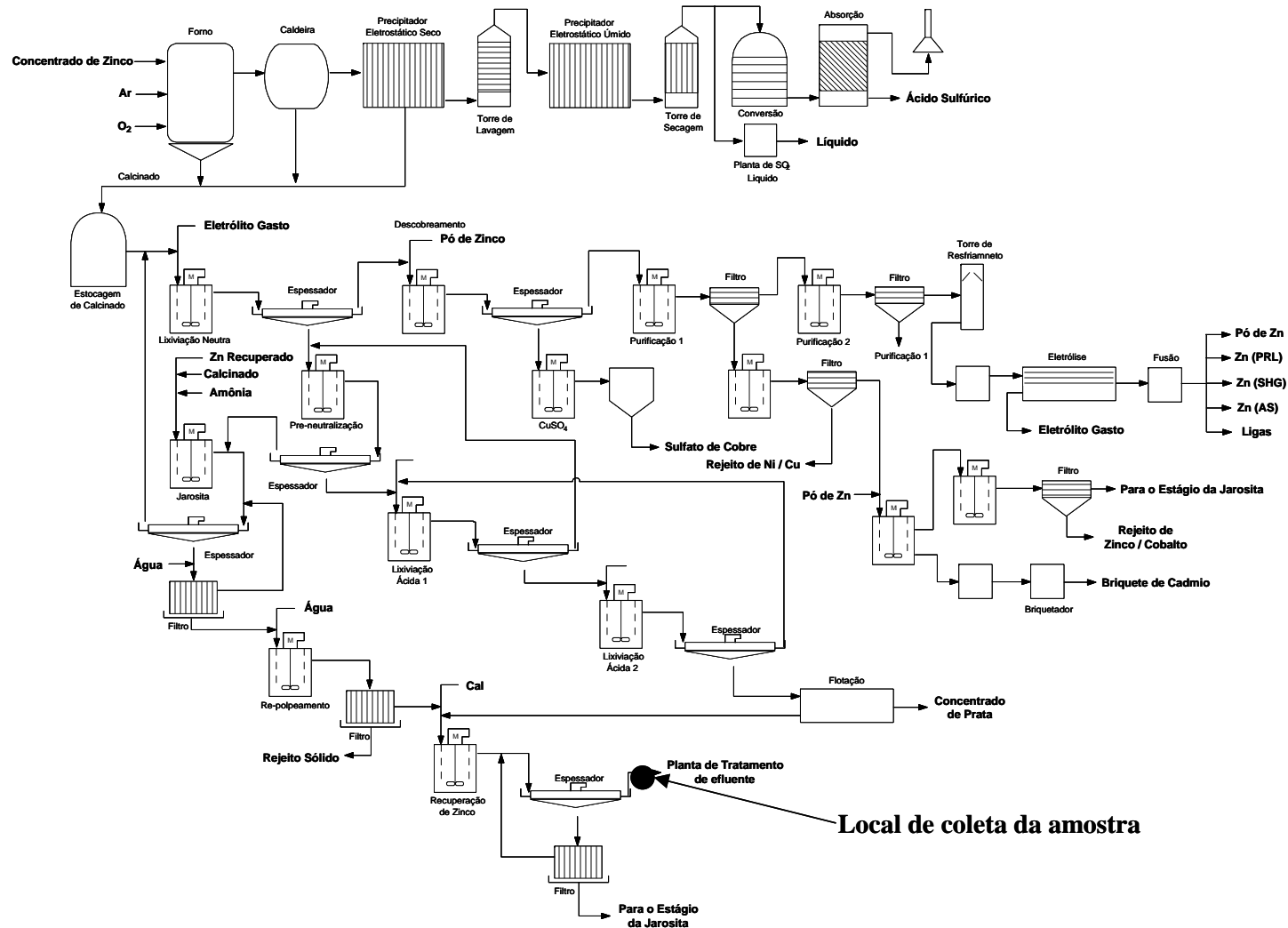


Figura 1: Fluxograma esquemático do processo industrial da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, destacando o ponto de coleta da amostra adaptado de BENEDETTO, 1999.

Atualmente este tratamento é realizado através da precipitação dos metais com adição de cal, formando um sólido que é encaminhado para local apropriado em forma de lama. Além de oneroso, este tratamento gera um volume muito grande de lama, pois é tratada uma vazão média de 200 m³/h, acarretando em uma perda de zinco que pode chegar a cerca de 1.000 kg/dia. A recuperação de metais em efluentes é geralmente realizada em outros países através das técnicas de extração por solventes e adsorção/troca iônica. A troca iônica por resinas é um dos poucos processos capazes de reduzir drasticamente contaminantes iônicos de efluentes aos níveis de concentração estabelecidos pelas normas ambientais.

Para minimizar os impactos ambientais das indústrias, gerados em função de suas operações e processamentos, estão sendo propostas novas tecnologias direcionadas para os efluentes e rejeitos produzidos. Dentre estas tecnologias, encontram-se os processos de adsorção/troca iônica apresentados por diversos autores (SIMPSON e LAURIE, 1.998; PENA, et al. 2.001; SOUZA, et al. 2.001; CRISI et al. 2.004; SHUKLA et al. 2.005). Vários estudos relatam a adsorção de metais pesados em diferentes substratos (CHAKRAPANI et al. 1.998). A eliminação de substâncias tóxicas pode ser obtida através do uso de substratos sintéticos como resinas de troca iônica; substratos inorgânicos naturais como zeólitas, vermiculitas, argilas dentre outros (LADEIRA et al. 2.004; PENA, et al. 2.001; SOUZA, et al. 2.001; BOSCO et al. 2.005). Estudos também apontam a utilização de bioadsorventes como algas e leveduras (VOLESKY e HOLAN, 1.995; TRUJILLO et al. 1.991; GASPAR, 2.003).

A remoção de metais traços através da utilização de resinas é uma opção comprovadamente eficaz. A aplicação da troca iônica em processos hidrometalúrgicos traz muitas vantagens na etapa de concentração de metais, uma vez que permite a recuperação de íons em soluções muito diluídas e com a possibilidade de processar grandes volumes de soluções onde operações de precipitação, extração com solventes ou evaporação seriam desfavoráveis (SIMPSON e LAURIE, 1.998; SZE e XUE, 2.003; AGBENIN e OLOJO, 2.004).

Algumas linhas de pesquisas apontam o carvão vegetal e o carvão de osso como materiais adsortivos utilizados na remoção de metais pesados de águas (KO et al. 2.004; CHAKRAPANI et al. 1.998). Estudos com substratos inorgânicos naturais mostram que

determinados constituintes dos solos são os principais responsáveis pela retenção de metais em uma forma relativamente imóvel (LADEIRA et al. 2.004; SOTO et al. 2.005; AZIZ e SMITH, 1.996; BOSCO et al. 2.005). Mais recentemente, novas tecnologias como os materiais bioadsorventes tem sido alvo de pesquisadores por apresentarem uma alternativa potencial, devido a não agressão ao meio ambiente ao serem aplicados no tratamento dos efluentes (VOLESKY e HOLAN, 1.995; TRUJILLO et al. 1.991; GASPAR, 2.003).

Portanto, o estudo de recuperação de zinco e metais associados pelo método de adsorção/troca iônica se justifica plenamente, pois pode contribuir na redução do impacto ambiental e poderá promover a reutilização da água na planta industrial. Além da redução do impacto ambiental, a geração de lama poderá ser minimizada, podendo ocorrer economia no consumo de reagentes para a neutralização do efluente e possível ganho econômico com a recuperação dos metais, que poderá abater nos gastos com a implantação do sistema de tratamento.

1.2 – OBJETIVOS

1.2.1. Geral:

O objetivo geral deste trabalho consistiu do estudo do processo de adsorção de zinco e metais associados presentes no efluente da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, proveniente da sua Bacia de Equalização, local onde se recolhem todos os resíduos líquidos da empresa. Para isso foram estudados materiais adsorventes e trocadores iônicos diversos, visando selecionar o mais adequado para adsorção dos metais, nas condições em que o efluente é transferido para a etapa de tratamento. O estudo visou também a adequação do efluente de forma a ser reutilizado no processo, diminuindo sua vazão a ser liberado no meio ambiente e, conseqüentemente, a vazão de água a ser captada nos cursos d'água.

1.2.2. Específicos:

- Selecionar os melhores materiais extratores/adsorventes, visando a recuperação do zinco e metais associados, a partir de uma amostra representativa do efluente industrial;
- Pesquisar a metodologia mais apropriada para adequar a água a ser reutilizada no processo industrial;
- Obter experimentalmente, através da construção de isotermas de adsorção, a capacidade de carregamento dos melhores materiais extratores/adsorventes em relação principalmente ao zinco e cádmio;
- Realizar ensaios de adsorção em colunas de leito fixo empacotado com os materiais selecionados, utilizando a amostra do efluente industrial, para melhor definição das variáveis operacionais e de processo;
- Após consolidação, transferir os conhecimentos gerados para a Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora e demais empresas que possuam efluente similar ao estudado neste trabalho.

CAPÍTULO 2

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As técnicas comumente utilizadas para remoção dos contaminantes presentes nas águas industriais são: precipitação e abrandamento, ou seja, redução da dureza da água, medida pela concentração de cálcio e magnésio. Nestes processos, os níveis de contaminantes na água de descarte (efluente), na maioria das vezes, ainda apresentam concentrações acima dos limites da legislação e estes valores obtidos após tratamento, em alguns casos, não atendem aos limites estabelecidos pela legislação, cada vez mais restritiva, podendo acarretar transtornos à empresa. Além destes, existem outros métodos encontrados na literatura que são direcionados para tratamento de soluções diluídas, sendo eles: osmose reversa, ultracentrifugação, eletro-diálise, extração por solventes e a bioadsorção. Entretanto, parte destes processos não tem aplicabilidade industrial e outros são considerados extremamente dispendiosos.

Os processos de adsorção tornam-se vantajosos na etapa de concentração de metais, por tratarem grandes volumes de soluções diluídas, visando a recuperação de íons.

Um levantamento bibliográfico foi realizado a fim de estabelecer o estado da arte do processo de troca iônica com resinas poliméricas relacionadas à extração de zinco e metais associados em soluções aquosas e apresentar algumas considerações sobre esta tecnologia.

2.1. ZINCO

O zinco foi usado pelos romanos e chineses como componente do latão, há cerca de 2.000 anos, antes de ser isolado. A palavra zinco foi usada pela primeira vez por Basil Valentine, que não o tratava como metal. A primeira menção do zinco como metal cabe a Paracelso (1.493-1.541), sendo o primeiro a reconhecê-lo.

Como produto industrial, o zinco só começou a ser produzido em 1.740, em Bristol, Inglaterra, por Giovanni Champion que empregava o processo de destilação e trazia o

minério da Índia e da China. Ruhberg elaborou em 1.799, na Silésia, o método no qual se baseiam os atuais processos de fusão do zinco. Em 1.805, Sylvester e Robson encontraram o meio de laminar o zinco, o que trouxe grande difusão nos usos deste metal. Até 1.910, toda a produção econômica de zinco era por via seca; em 1.915, as usinas da Sociedade Anaconda começaram a produção por via úmida, seguidas pela França em 1.921.

Atualmente, a redução dos concentrados a zinco metálico é feita por deposição eletrolítica de soluções, ou destiladores em retortas ou fornalhas por métodos aperfeiçoados, derivados dos antigos (RUAS et al. 1.997).

2.1.1. Propriedades Físicas e Químicas

Como descrito por KIRK-OTHMER, 1970; o zinco, também conhecido pela sigla Zn, é um metal de cor branco-azulada que possui a estrutura hexagonal cristalina, com peso atômico de 65,38 e número atômico igual a 30. Está presente no grupo 12 da tabela periódica, juntamente com os metais cádmio e mercúrio, possuindo apenas a forma bivalente. Possui cinco isótopos estáveis (64, 66, 67, 68 e 70) e suas abundâncias são de 48,9%; 27,8%; 4,1%; 18,6% e 0,6%, respectivamente. Sua composição é bem variada nas diversas áreas em que é encontrado, estando presente em todo o meio ambiente (ar, água e solo).

O zinco é usualmente encontrado na sua forma natural de sulfeto, com probabilidade de ser encontrado na forma oxidada, sendo esta uma decomposição dos sulfetos. O sulfeto de zinco é associado a sulfeto de outros elementos especialmente os de chumbo, cádmio, ferro e cobre. Esta associação, em muitos casos, faz com que ocorra a exploração de todos estes elementos através dos métodos de separação KIRK-OTHMER, 1970. Sendo o 24^o elemento mais abundante na crosta terrestre, o zinco é encontrado com maiores reservas nos seguintes países: China, Austrália, Estados Unidos, Canadá e Peru.

Trata-se de um metal maleável, sendo que suas propriedades físicas lhe conferem facilidade de moldagem e de trabalho mecânico. Na Tabela 1 estão apresentadas algumas das propriedades físicas e químicas deste metal.

As reações químicas mais típicas na obtenção do zinco metálico e os valores correspondentes a sua entalpia de formação (ΔH) são apresentadas a seguir:



Tabela 1: Algumas propriedades físicas e químicas do zinco.

Propriedades	Unidades	Valores
Ponto de Fusão	°C	419,5
Ponto de Ebulição	°C	907
Densidade		
sólido a 25 °C	g/cm ³	7,133
sólido a 419,5 °C	g/cm ³	6,83
líquido a 419,5 °C	g/cm ³	6,62
Condutividade Térmica		
sólido a 18 °C	cal/(sec.cm ²)(°C/cm)	0,27
sólido a 419,5 °C	cal/(sec.cm ²)(°C/cm)	0,23
líquido a 419,5 °C	cal/(sec.cm ²)(°C/cm)	0,145
líquido a 750 °C	cal/(sec.cm ²)(°C/cm)	0,135
Estrutura Cristalina Hexagonal		
a	nm	2,664
c	nm	4,9469
c/a	nm	1,856
Coefficiente Linear de Expansão		
policristalino (20 a 250 °C)	K ⁻¹	39,7x10 ⁻⁶
Tensão Superficial (líquido)	dyn/cm	758-0,09(t-419,5°C)
Suceptibilidade Magnética		
policristalino (20°C) Diamagnético	egs	0,139x10 ⁻⁶
Pressão de Vapor do Líquido	atm	9,843-6755/T-1,32
Resistividade Elétrica	ohm-cm x 10 ⁻⁶	5,46(1+0,0042T)
Capacidade Térmica (C _p)		
sólido, 298,16-692,7 °K	cal/(mol)(°K)	5,35+2,4X10 ⁻³ T
líquido, 692,7-1200 °K	cal/(mol)(°K)	7,5
gás (mono atômico)	cal/(mol)	4,969
Eletronegatividade		1,65

Fonte: HARRIS, 1999.

2.1.2. Aplicações

O zinco destaca-se por sua propriedade eletroquímica protetora contra a corrosão. Devido a esta propriedade anti-corrosiva, o zinco é muito utilizado para revestir metais, possuindo larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização. Sua grande facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de ligas, principalmente os latões e bronzes (ligas cobre-zinco) e as ligas zamac (zinco-alumínio e magnésio). As ligas para fundição (Zamac) são utilizadas em peças fundidas, eletrodomésticos, indústria de material bélico e automobilístico. Os latões e bronzes (ligas cobre-zinco com teores de zinco entre 5,0 e 40,0%) são usados em acessórios elétricos e várias outras aplicações.

O óxido e pó de zinco são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas, pilhas secas e papel, entre outros. No corpo humano, ele é essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, pelo crescimento, controle do diabetes e os sentidos do gosto e do olfato. Cádmio, prata, chumbo e cobre são subprodutos importantes do processamento do zinco HABASHI, 1997.

A galvanização é o principal uso, correspondendo com 47% da utilização deste metal, como acabamento para proteção anti-corrosiva de peças metálicas. Na Figura 2, observa-se a distribuição em porcentagem desta utilização, conforme apresentado por ANDRADE et al. (1998).

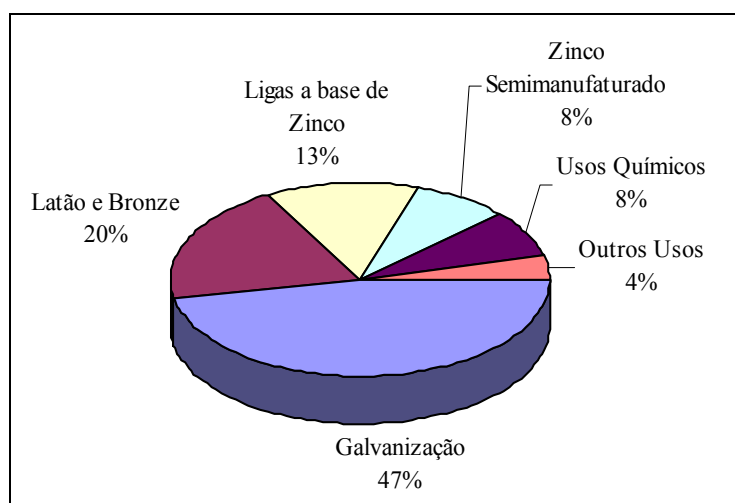


Figura 2: Distribuição das principais utilizações do zinco, fonte: ANDRADE, 1998.

2.1.3. Minerais

Os depósitos de zinco são encontrados na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, associado ao chumbo, cobre, prata e ferro (galena, calcopirita, argentita e pirita, dentre outros), assim a extração conjunta destes metais contribui para redução dos custos da mineração. As mineralizações ocorrem, principalmente, nas rochas calcárias que são as hospedeiras usuais. Os principais minerais de zinco são a blenda ou esfalerita (ZnS), willemita (Zn_2SiO_4), smithsonita ($ZnCO_3$), calamina ou hemimorfita ($2 ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$), wurtzita (Zn,Fe)S, franklinita (Zn,Mn) Fe_2O_4 , hidrozincita [$2 ZnO_3 \cdot 3 Zn(OH)_2$] e zincita (ZnO), HABASHI, 1.997; com destaque no caso do Brasil para os minérios calamina, willemita e esfalerita.

O zinco é classificado em duas grandes famílias: o zinco primário e zinco secundário (obtido através de sucatas e resíduos). O zinco primário representa de 80,0% a 85,0% da produção atual, e o seu principal processo de produção é o eletrolítico, que consiste na dissolução do óxido ustulado em ácido sulfúrico, seguido de um processo de eletrólise, no qual o eletrólito, rico em zinco, é alimentado em células eletrolíticas com anodos de ligas de zinco e catodos de alumínio.

O zinco se deposita nos catodos de alumínio, sendo periodicamente retirado para posterior fusão e transformação (HABASHI, 1.997). As principais formações minerais de zinco e suas porcentagens são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Principais minerais de zinco, sua composição e concentração do metal.

Mineral	Composição	Zn (%)
Esfarelita	ZnFeS	67,0
Hemimorfita	Zn ₂ SiO ₄ .H ₂ O	54,2
Smithsonita	ZnCO ₃	52,0
Zincita	ZnO	80,3
Hidrocincita	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	56,0
Willenita	Zn ₂ Si ₄	58,5
Franklinita	(Zn,Fe,Mn)O(Fe,Mn)O ₃	15 a 20

Fonte: ANDRADE, 1.998

O zinco apresenta-se na natureza principalmente sob as formas:

Minério Sulfetado: A esfarelita, sulfeto de zinco, é a principal espécie mineralógica de zinco e apresenta-se muitas vezes associada a sulfetos de chumbo, cobre e ferro. Os minérios sulfetados são ocorrências primárias de zinco normalmente obtido através de lavra subterrânea, sendo responsável por cerca de 90% da produção mundial de concentrado.

Minério Oxidado: Constitui-se da smithsonita (calamina), silicato hidratado de zinco e willemita, silicato de zinco, associado a carbonato de zinco. Os minérios oxidados são ocorrências secundárias de zinco, encontradas em depósitos superficiais, sendo resultantes da alteração do minério sulfetado, ANDRADE et al. 1.998.

2.2. DUREZA NA ÁGUA

Conforme HARRIS, 1999; a dureza presente na água refere-se à concentração total de íons alcalino-terrosos, sendo cálcio e magnésio os principais elementos do grupo 2 a determinar tal condição, pois normalmente as concentrações dos demais elementos deste grupo são insignificantes portanto a dureza pode ser assim estimada apenas pelas concentrações de cálcio e magnésio.

A dureza é normalmente expressa como o número equivalente de mg do CaCO_3 por litro. Assim, se a concentração de cálcio e/ou magnésio for igual a 1 mM, pode-se afirmar que a dureza é de 100 mg CaCO_3 por litro. Uma água cuja dureza for menor que 60 mg CaCO_3 por litro é considerada “mole”. A dureza individual refere-se à concentração individual de cada íon alcalino terroso.

A água dura libera sólidos, chamados crostas, ao evaporar-se nas tubulações. Não se acredita que a água dura seja insalubre; a dureza é benéfica na água de irrigação porque os íons alcalinos terrosos tendem a flocular (causar a agregação) partículas coloidais no solo, provocando, assim, o aumento da permeabilidade da água no solo. A água mole serve para preparar concreto, gesso e cimento. Para medir a dureza total, a amostra é tratada com ácido ascórbico ou hidroxilamina para reduzir o ferro, e os outros íons metálicos minoritários são mascarados, em seguida, com cianeto.

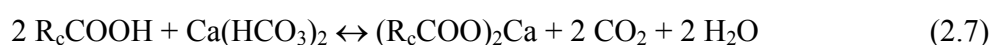
2.2.1. Tratamento Resina - Processo CARIX

Este processo de tratamento foi desenvolvido na Alemanha, no Centro de Pesquisas Nucleares – Kernforschungszentrum, sendo o único que permite uma desmineralização parcial da água utilizando ácido carbônico ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) como regenerante. Os ácidos minerais e o hidróxido de sódio não são utilizados neste processo para regeneração das resinas.

No Processo CARIX, as resinas catiônicas e aniônicas utilizadas são regeneradas juntamente, em paralelo, pelo ácido carbônico produzido. O excesso de gás carbônico

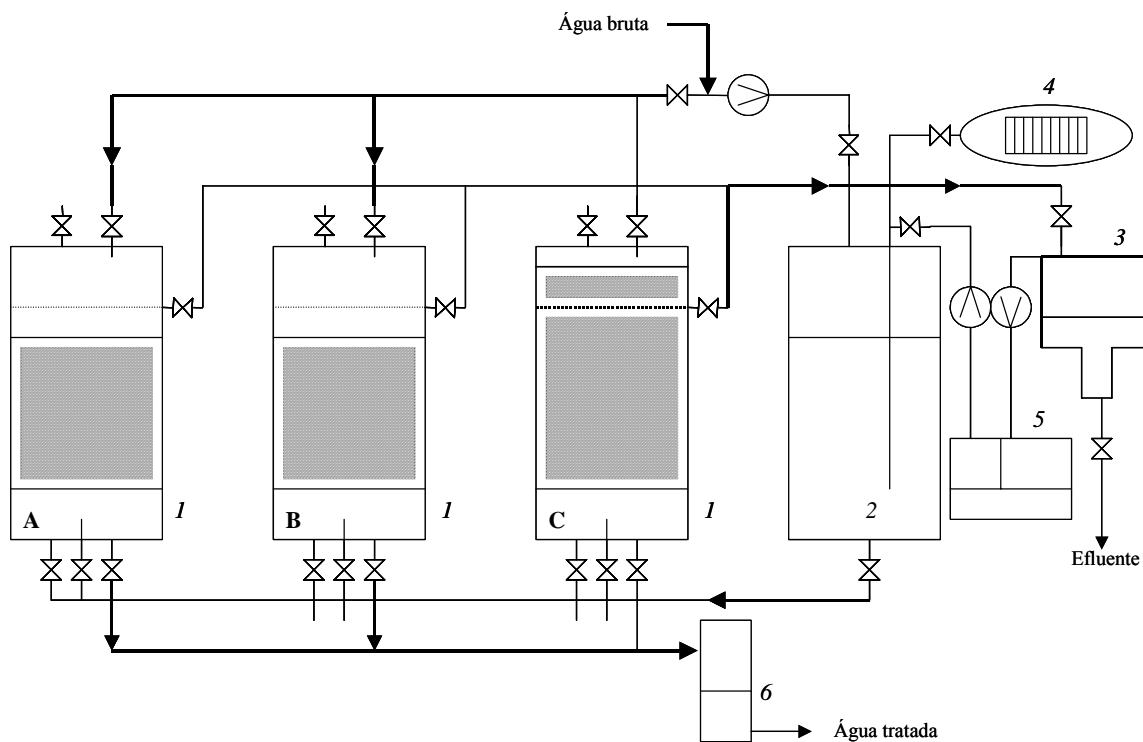
utilizado é captado e armazenado, passando por pressurização para poder ser utilizado posteriormente na regeneração das resinas.

Duas resinas acrílicas especiais são a chave do processo: uma catiônica fracamente ácida (Amberlite® IRC50) e outra aniônica fortemente básica (Amberlite® IRA458). O princípio do processo pode ser descrito pelas seguintes reações:



O mecanismo combinado entre as resinas produzem o efeito da desmineralização, a resina fracamente ácida remove os cátions da água alcalina. A alcalinidade, por sua vez, é produzida pela resina aniônica, quando converte as formas de sulfato, nitrato ou cloreto ao bicarbonato. A regeneração ocorre pelo mecanismo exatamente na ordem oposta, onde a alta pressão de dióxido de carbono desloca a reação 2.7 para a esquerda formando sais de bicarbonato em concentrações relativamente altas e regenerando a resina catiônica.

As reações não ocorrem completamente e são reversíveis, porém o Processo CARIX obtém resultados na redução da ordem de 40 a 50%. O sistema é particularmente eficiente na redução da concentração da dureza, de bicarbonatos, sulfatos e nitratos. Este processo de tratamento não deve ser utilizado para adequação de águas a potabilidade, sendo economicamente viável em termos de uma regeneração parcial da água em um uso ambientalmente amigável. O diagrama esquemático do Processo CARIX pode ser visto na Figura 3.



**Figura 3: Planta esquemática simplificada do processo CARIX;
fonte: ROHM & HAAS, 2.001.**

Na Figura 3, os itens numerados de 1 a 6 representam o seguinte: 1- Filtros de Tratamento; 2- Tanque de reações; 3- Sistema de Vácuo; 4- Reservatório de CO₂; 5- Compressor; 6- Sistema de Retirada dos gases (ROHM & HAAS, 2.001), e as letras A, B e C representam os filtros, sendo que A e B estão em operação, enquanto o C está sendo regenerado.

2.3. ADSORÇÃO

A adsorção consiste na transferência de massa da fase fluída para a superfície de um sólido usado como adsorvente. A operação é complexa, pois envolve questões relacionadas com a termodinâmica, cinética e difusão nas estruturas, em uma interface fluído/sólido, como descrito por UÇER, 2.005.

Dependendo das ligações envolvidas, a adsorção é classificada como adsorção física ou química. Na Tabela 3, de acordo com os estudos de LADEIRA, 1.990; encontram-se esquematizadas as diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Em se tratando de adsorção na interface sólido-líquido, com a presença de um soluto na fase líquida, as variações de concentração no interior da solução devido à adsorção do soluto na interface são facilmente detectadas. Neste processo, ocorre um deslocamento de moléculas do solvente que estavam inicialmente adsorvidas no sólido e os seus lugares passam a ser ocupados pelas moléculas do soluto. Na realidade, verifica-se uma competição entre as moléculas do soluto e do solvente pelos sítios disponíveis na superfície do sólido.

A adsorção é uma operação que pode resolver ou atenuar os problemas de poluentes diluídos em efluentes líquidos e, também, aqueles relacionados com constituintes em moderadas concentrações nos efluentes industriais, que precisam ser recuperados pelo seu alto valor agregado.

Tabela 3: Comparação entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Força de Van der Waals	Forças compatíveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 10 kcal/mol	Calor de adsorção superior a 20 kcal/mol
A quantidade adsorvida depende mais do elemento adsorvido do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do elemento adsorvido do que do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade alta
Adsorção apressiável somente abaixo do ponto de ebulição do elemeto adsorvido	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção em monocamadas
Dessorção Fácil	Dessorção difícil ou acompanhada de transformações químicas

Fonte: LADEIRA, 1.990.

A modelagem do equilíbrio de sistemas de adsorção de espécies metálicas solúveis em materiais adsorventes pode ser desenvolvida com base nas isotermas de adsorção iônica, que relaciona as quantidades adsorvidas por unidade de adsorvente, à temperatura

constante. Os dados experimentais obtidos são testados em equações representativas de modelos típicos de adsorção iônica encontrados na literatura, como, por exemplo, as equações de Langmuir, Freundlich e outros (LADEIRA, 1.990; LADEIRA et al. 2.004). Caso haja coincidência ou similaridade na comparação do comportamento da isoterma experimental com a teórica, tem-se a evidência da identificação do modelo teórico do sistema em questão.

2.3.1. Isoterma de Adsorção

Geralmente é possível classificar todo o fenômeno de adsorção envolvendo superfícies sólidas em adsorção física e química (quimisorção).

A adsorção física ocorre por forças intermoleculares envolvendo dipolos permanentes induzidos e interações quadrupolo entre adsorvente e espécie a ser adsorvida (adsorbato). Envolvem forças de Van der Waals ou forças de valência secundária. Quimisorção, por outro lado, envolve uma interação química com transferência de elétrons entre adsorventes e adsorbato. As espécies adsorvidas são ligadas por forças de valência que são as mesmas que ligam os átomos numa molécula (HILL, 1.977).

A capacidade de um adsorvente para um soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. Em sistemas simples, pode-se traçar uma curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida. Essas curvas, dependentes da temperatura, são chamadas de isotermas de adsorção. Há vários tipos de isotermas, existindo vários mecanismos e equações propostas (RUTHVEN, 1.984).

Uma isoterma simples, com alguma base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (soluto diluído) é a isoterma de Langmuir. A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção, e que presume-se corresponder à formação de uma monocamada. Este tipo de comportamento é esperado para quimisorção.

A isoterma de Langmuir corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizado onde são feitas as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície, chamadas “sítios de adsorção”;

- A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície, independentemente da presença ou da ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada;
- A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

2.3.1.1. Adsorção em Leito Fixo

Devido à própria inconveniência e os custos relativamente altos para o transporte contínuo das partículas sólidas, quando se realiza operações em estado estacionário, é freqüentemente utilizado a adsorção em leito fixo. O estado estacionário é caracterizado quando existe um movimento contínuo de ambos, fluido e adsorvente, através do equipamento, a uma taxa constante, sem que haja mudanças na composição em qualquer ponto do sistema.

A operação em leito fixo é freqüentemente mais econômica, e trata-se basicamente de passar a solução em presença de um leito contendo os sólidos adsorventes (TREYBAL, 1.955). Esta técnica é amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos como, por exemplo, na descoloração de óleos vegetais e purificação de proteínas.

Curva de Ruptura (*breakthrough*)

Se uma solução contendo inicialmente um soluto que se deseja recuperar for mantida em contato de modo contínuo, com um leito de adsorvente inicialmente livre de soluto, e se for monitorada a concentração do soluto na saída do leito, em função do tempo ou volume, obtém-se uma curva na forma mostrada na Figura 4, denominada de curva de ruptura (*breakthrough*). Inicialmente, a camada de adsorvente situa na parte superior do leito que, adsorve a solução rápida e efetivamente, reduzindo, assim, a concentração do soluto na saída da coluna.

Na Figura 6, também temos a distribuição de adsorbato no leito é indicado pela proximidade das linhas horizontais. O efluente está saindo praticamente livre de soluto (primeira situação na Figura 4). Nesta situação, a camada superior do leito está praticamente saturada e a adsorção ocorre em uma zona de adsorção (Z_{ad}) relativamente estreita, na qual a concentração muda rapidamente. Mantendo-se o fluxo da solução, a zona de adsorção (Z_{ad}) move-se descendente como uma onda, a uma taxa ordinariamente muito mais lenta que a velocidade linear do fluido através do leito.

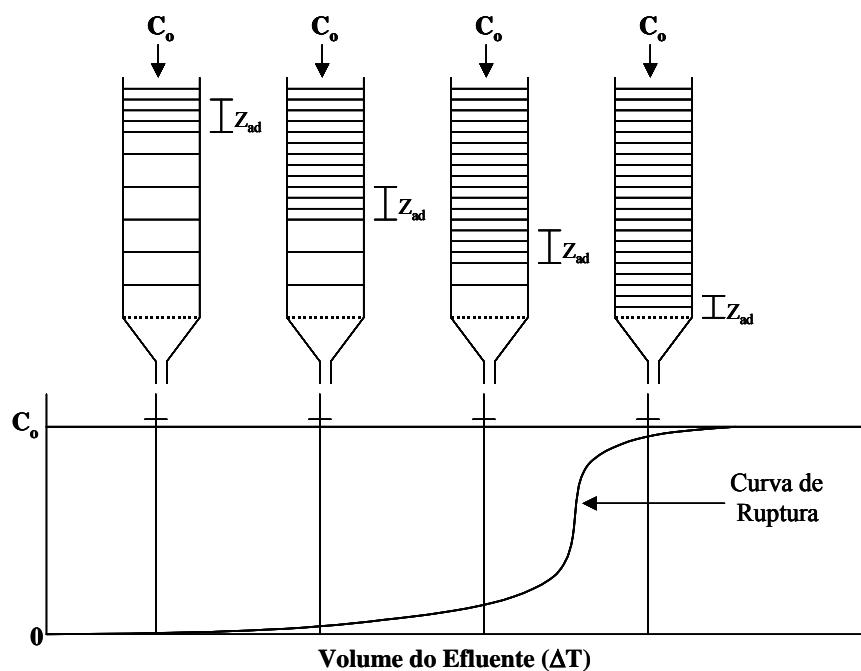


Figura 4: Demonstração da passagem do fluido através do leito e curva de ruptura; fonte: FORTES, 2.003.

Em um certo tempo, caracterizado pela segunda situação na Figura 4, praticamente metade do leito encontra-se saturado com o soluto, porém a concentração no efluente é ainda substancialmente zero. Quando a zona de adsorção (Z_{ad}) alcançar a parte inferior do leito, e a concentração do soluto no efluente aumentar sensivelmente, o sistema é dito “início da ruptura” (breakthrough), conforme mostrado na terceira situação da Figura 6. Neste momento a concentração do soluto no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção (Z_{ad}) passa através do fundo do leito e a concentração do soluto iguala-se

substancialmente ao valor da concentração na solução inicial (C_0). Prosseguindo com o escoamento, pouca adsorção ocorrerá, desde que, para propósitos práticos, o leito está em equilíbrio com a solução alimentadora.

A taxa atual e o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação e a altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura (breakthrough). Via de regra, o tempo de ruptura (breakthrough) diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação.

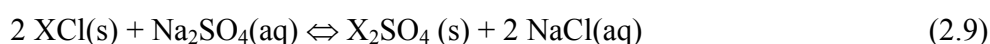
2.4. PROCESSO DE TROCA IÔNICA

O processo de troca iônica é o intercâmbio reversível de íons entre uma fase sólida (trocador de íons) e uma solução, onde o trocador de íons, que é insolúvel com a solução, possui uma rede de cargas elétricas positivas ou negativas (HARLAND, 1.994). Trocadores iônicos, por definição, são materiais sólidos insolúveis que carrega cátions e ânions intercambiáveis. Estes íons podem ser trocados por uma quantidade estequiometricamente equivalente de outros íons de mesma carga. Quando a matriz é carregada de íons positivos, o trocador é chamado de aniônico, já que este pode trocar ânions com os íons a serem adsorvidos. Da mesma forma, o trocador catiônico é capaz de trocar cátions com os íons a serem adsorvidos.

A reação de uma troca catiônica típica pode ser representada como:



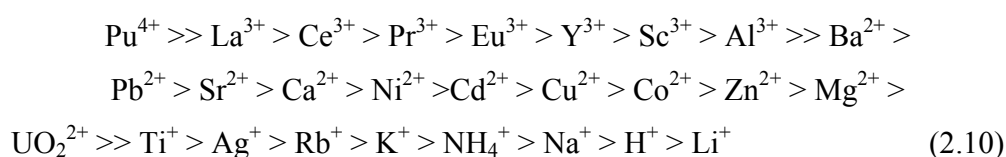
E a reação de uma troca aniônica pode ser representada como:



Onde X representa a unidade estrutural do trocador iônico, as indicações (s) e (aq) representam as fases encontradas no meio, significando a fase sólida e a fase aquosa, respectivamente (HELFFRICH, 1.995).

Nos materiais usados para troca iônica, a capacidade total de adsorção é definida através do número de sítios ativos disponíveis para troca e é expressa em equivalentes de íons trocáveis por grama de trocador iônico seco ou intumescido. A capacidade operacional ou efetiva é expressa em gramas ou equivalentes de íon trocável por litro de trocador iônico intumescido, e representa a fração da capacidade total de troca efetivamente utilizada, que é obtida em dadas condições experimentais. De acordo com CORTINA et al. 1.996; o processo é reversível e de alta seletividade na remoção de espécies iônicas dissolvidas.

Existem outras propriedades importantes para a seletividade dos trocadores iônicos, tais como força eletrostática e raio iônico dos íons. Conforme descrito por HARRIS, 1.999; os trocadores de íons favorecem a ligação de íon de maior carga, raio hidratado diminuído e polarizabilidade* aumentada (* Polarizabilidade refere-se à capacidade de deformação da nuvem eletrônica de um íon pelas cargas próximas a ele. A deformação da nuvem eletrônica induz à formação de um dipolo no íon. A atração entre o dipolo induzido e as cargas vizinhas aumenta a ligação do íon com a resina). Uma ordem geral razoável de seletividade dos cátions pelo extrator é a seguinte:



A reação 2.10 pode ser colocada em qualquer direção, mesmo que o Na^+ esteja ligado mais fortemente que a espécie M^+ . A lavagem de uma coluna contendo Na^+ com um excesso substancial de M^+ trocará o Na^+ pelo M^+ . A lavagem da coluna carregada de M^+ com Na^+ irá convertê-la a forma original; a maior afinidade do trocador iônico pelo Na^+ do que pelo M^+ está relacionada ao raio hidratado do sódio que é menor (HARRIS, 1.999).

De acordo com HABASHI, 1.993; os tipos de grupos ligados à matriz classificam os trocadores iônicos em ácidos e básicos, e em fortes e fracos. Os trocadores iônicos ácidos e básicos fortes são aqueles completamente ionizados em grande faixa de pH, enquanto que

os trocadores iônicos ácidos e básicos fracos são aqueles em que o grau de dissociação é influenciado pelo pH. Assim devido a este fato, a capacidade destes trocadores variam em função do pH.

A fim de se obter um trocador mais seletivo à uma certa espécie de íons-contrários, foram desenvolvidas as resinas do tipo quelante. Este tipo de resina é um trocador catiônico caracterizado por uma preferência específica por certos cátions, devido à incorporação de grupos que formam complexos altamente estáveis com estes.

O equilíbrio de troca iônica é alcançado quando um trocador de íons é colocado em contato com uma solução eletrolítica que contém íons-contrários, os quais são diferentes daqueles do trocador. O equilíbrio pode ser descrito pela obtenção da isoterma de troca iônica. Essa isoterma é uma representação gráfica que, em princípio, abrange todas as condições experimentais possíveis, a uma dada temperatura. No caso de sistemas multicomponentes pode ser também descrito por certos parâmetros, tais como o fator de separação, o coeficiente de seletividade ou o coeficiente de distribuição, que variam com as condições experimentais.

Uma isoterma de troca iônica mostra a variação da composição química das espécies associadas a um trocador em função das condições experimentais. Podem ser usados vários meios para se representar esta isoterma. Geralmente, a fração iônica equivalente de um dado íon-contrário no trocador é representada graficamente em função da fração iônica equivalente deste íon em solução, enquanto as demais variáveis são mantidas constantes. O fator de separação expressa a preferência de um trocador iônico por um dos íons-contrários presentes na solução. Este fator é conveniente para aplicações práticas como, por exemplo, no cálculo do desempenho de uma coluna de troca iônica. Já o coeficiente de seletividade é mais utilizado para estudos teóricos, visando descrever o equilíbrio de troca iônica. Este coeficiente pode aumentar com a diluição da solução; além disto, se um trocador iônico apresentar seletividade, o coeficiente torna-se dependente da fração equivalente.

Grande parte das operações de troca iônica é conduzida em colunas. Estas podem ser usadas para a substituição, remoção e separação de íons. A troca iônica em coluna apresenta condições favoráveis para uma completa remoção de um dado íon de interesse (resina com íon A). A solução aquosa percola o leito de resinas poliméricas em seguidos

contatos com novas camadas de trocadores, cujas partículas ainda estão completamente na forma inicialmente preparada para a adsorção (resina com íon B), como pode ser visto na Figura 5. Desta forma, pode-se dizer que, na coluna, a solução passa automaticamente por uma série de equilíbrios. As zonas a, b e c são, respectivamente: zona exaurida, zona de troca iônica e zona não convertida (HELFFERICH, 1.995).

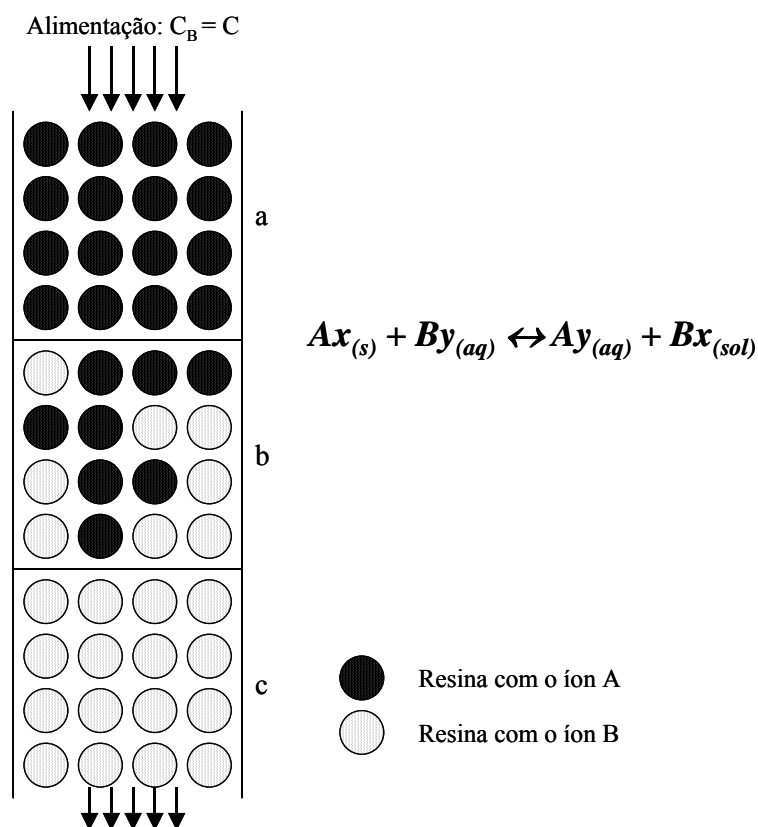


Figura 5: Esquema simplificado de operação em uma coluna de troca iônica, com a reação que ocorre na coluna; fonte: HELFFERICH, 1.995.

Pode-se observar que, quando a solução é alimentada pela primeira vez na coluna, ocorre a troca de todos os íons B por A em uma zona relativamente estreita no topo do leito. A solução agora contendo o eletrólito AY percola através da parte inferior da coluna sem maiores alterações em sua composição. Como a solução de alimentação continua sendo alimentada, as camadas do topo do leito são constantemente expostas a uma solução nova de íons B. Por fim, as camadas são completamente convertidas na forma B e perdem sua eficiência, tornando-se esgotadas (região a).

A zona na qual a troca iônica ocorre é conseqüentemente deslocada corrente abaixo. Após algum tempo, esta zona atinge o fundo da coluna. Este momento é chamado de “breakthrough point”, pois a concentração dos íons B começa a aumentar no efluente de descarga da coluna. A operação em coluna é normalmente interrompida neste ponto ou imediatamente antes. Depois, é feita a regeneração da mesma com uma solução contendo íons A.

A capacidade de utilização da coluna é elevada quando o “breakthrough point” for bem definido, isto é, quando as zonas de limite entre A e B permanecerem pequenas. A clareza do limite entre ambos os íons depende do equilíbrio, da taxa de troca iônica e das condições de operação.

O equilíbrio de troca iônica é favorável quando B (íon de interesse presente na alimentação) é preferido pelo trocador, caso contrário o equilíbrio não é favorável. Se o íon B for fortemente preferido, poucos estágios serão necessários para a remoção total do íon e o limite entre as zonas será bem definido. Ter um equilíbrio favorável ou não pode resultar em diferentes formas de curva de adsorção, de acordo com HELFFERICH, 1995. Pode-se observar na Figura 6, o esquema de adsorção quando o íon B tem maior (Caso I) ou menor (Caso II) afinidade com o trocador iônico e as respectivas curvas de adsorção características (FORTES, 2003).

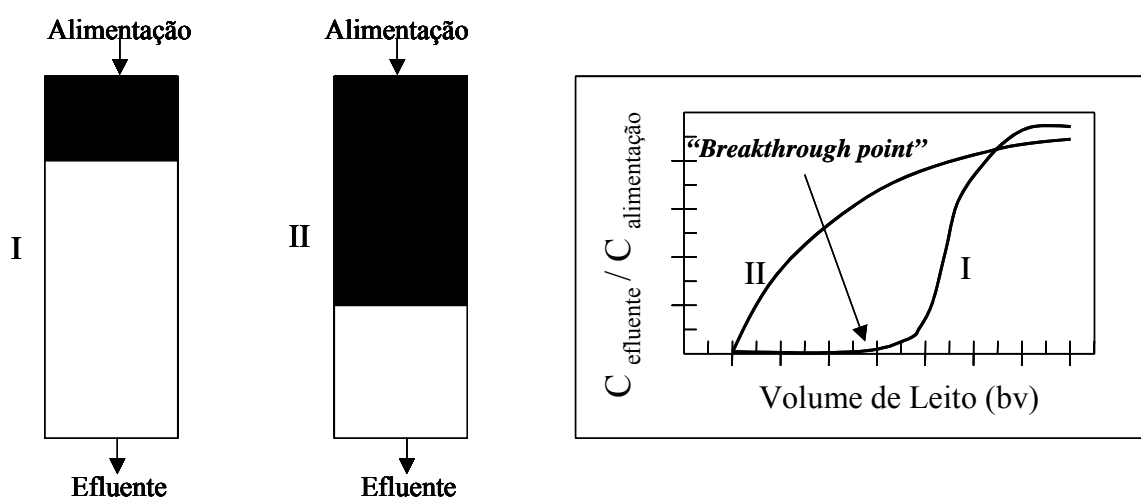


Figura 6: Adsorção do íon metálico B em material na forma iônica A; fonte: FORTES, 2.003.

Na situação I, o íon metálico B apresenta elevada afinidade pela resina, com uma zona de troca iônica bem definida. Já na situação II, o íon metálico B tem baixa afinidade, resultando em uma extensa zona de troca iônica (KRATOCHVIL, 1.997; DINIZ, 2.000).

Uma etapa importante na operação em coluna é a eluição do íon retido na resina. A eluição é a dessorção provocada por um fluxo de líquido passado através da resina carregada, visando à regeneração da resina. É desejável que a afinidade de um íon por um trocador seja tal que este íon possa ser dessorvido. Caso contrário, pode ocorrer o envenenamento da resina devido ao seu uso prolongado nos ciclos de adsorção/eluição iônica, reduzindo, assim, a sua capacidade de troca iônica, conforme comentado por HELFFERICH, 1.995.

2.5. TIPOS DE TROCADORES IÔNICOS

Os trocadores iônicos são encontrados em diferentes formas e estruturas, podendo ser naturais ou sintéticos, com melhores ou piores propriedades de troca iônica. Entre os trocadores existentes na literatura estão os carvões comuns ou ativados; minerais tais como os zeólitos e aluminossilicatados; materiais sintéticos, tais como géis de hidróxido de zircônio e estanho, e, principalmente, as resinas de troca iônica.

Todos estes materiais possuem uma estrutura principal constituída de uma matriz com cargas elétricas fixas e íons contrários móveis. Apesar disso, os vários tipos de materiais mostram diferenças marcantes no comportamento dos íons. Dentre estes trocadores iônicos, o mais utilizado são as resinas de troca iônica (DINIZ, 2.000).

2.5.1. Trocadores Inorgânicos

De acordo com MELOAN, 1.999; foi o filósofo inglês Roger Bacon (1.561-1.626) quem observou, por volta do ano de 1.600, que águas salinas passadas em porções de terras por algumas vezes perdiam seu sabor salgado. Entretanto, os químicos agrícolas H. S. M.

Thompson e J. T. Way foram os responsáveis pela descoberta da troca iônica, em meados de 1.850, utilizando colunas de solos alimentadas por uma solução de sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e cloreto de potássio KCl. Neste ensaio, notaram que a amônia e o potássio eram adsorvidos e o cálcio do solo era liberado da coluna na forma de sulfato de cálcio CaSO_4 e cloreto de cálcio CaCl_2 .

Industrialmente, a aplicação da troca iônica iniciou na Alemanha em 1.905, através do uso de zeólitas sintéticas no abrandamento de águas. Os silicatos de alumínio das zeólitas, presentes em cadeias, formam cavidades interconectadas por canais, onde os cátions são mais ou menos móveis, originando a possibilidade de serem trocados por outros. Além da troca iônica, algumas zeólitas exibem sorção devido à estrutura regular com canais e cavidades geometricamente bem definidas, sendo capazes de absorver e rejeitar espécies polares ou apolares de acordo com o raio iônico ou tamanho molecular. Além dos silicatos de alumínio, outros compostos inorgânicos têm uso potencial na troca iônica como fosfatos e óxidos de ferro e alumínio.

Segundo GRIMSHAW e HARLAND, 1.975; os trocadores inorgânicos são utilizados na maioria das aplicações da troca iônica, mesmo sendo limitados devido à falta de estabilidade química. Além disso, possuem grandes vantagens econômicas quando comparados aos trocadores orgânicos.

2.5.2 - Trocadores Orgânicos

Entre os trocadores orgânicos, o carvão tratado com ácido sulfúrico foi a primeira substância orgânica natural que apresentou propriedade de troca iônica. De acordo com GRIMSHAW e HARLAND, 1.975; estes carvões são denominados sulfonados por produzirem grupos ácido sulfônicos na matriz de hidrocarbonetos possibilitando a troca de cátions e íons hidrogênio em soluções. Acreditava-se que o carvão iria substituir os trocadores inorgânicos, porém em alguns experimentos realizados observou-se que o carvão apresentou baixa estabilidade e menor capacidade de troca iônica. Mesmo assim, foram muito utilizados em processos de desmineralização e abrandamento de águas.

O químico B.A. Adams propôs ao químico orgânico E. L. Holmes, em 1935, a idéia de fabricar um polímero orgânico trocador de íons. Eles prepararam as primeiras resinas trocadoras totalmente sintéticas através da condensação polimérica do fenol com formaldeído em ácido clorídrico como catalisador. Estas resinas tinham pouca estabilidade e baixa capacidade de troca iônica.

G.F. D’ALELIO, em 1.944, produziu o copolímero estireno-DVB em rede cruzada incorporado com o grupo funcional iônico, ácido sulfônico. O produto obtido foi um ácido forte que trocava seus íons hidrogênio por outros cátions. “Esta foi a primeira resina preparada na rede polimérica estireno-DVB com o grupo funcional ácido sulfônico”, conforme citado por MELOAN, 1999. Esta resina é classificada como catiônica fortemente ácida por ser totalmente ionizável, tanto na forma de ácido como de sal, sendo utilizável em qualquer intervalo de pH.

Existem também resinas com outros grupos funcionais como o carboxílico (-COOH) e o fenólico (-OH) e são classificadas como catiônicas fracamente ácidas por apresentarem baixo grau de ionização na forma ácida sendo adequadas apenas em soluções com pH acima de 7.

Um trocador aniônico pode ser obtido inicialmente tratando o polímero com éter clorometílico, seguindo-se a reação do produto com amina terciária, tal como a trimetilamina. O produto é um cloreto de amônio quaternário, uma base forte, que pode trocar seus íons cloreto por outros ânions. O poliestireno clorometilado é o ponto de partida para outros trocadores aniônicos. Ao condensá-lo com amônia e eliminação de HCl, resulta em produtos que são bases fracas úteis em pH abaixo de 7 para a remoção de ânions.

Depois do poliestireno, os polímeros acrílicos são os mais importantes em processos de troca iônica, porém, por serem menos rígidos que os polímeros à base de estireno, são inadequados para operações em coluna.

Na Tabela 4 apresentam-se alguns grupos funcionais que podem ser adicionados a polímeros em suas ordens de atividade (MELOAN, 1.999).

Tabela 4: Cátions e ânions trocadores mais comuns, presentes em resinas de troca iônica.

Tipo de Seletividade da Resina	Cátions trocadores	Ânions trocadores
Forte	$R-SO_3^-H^+$	$R-N^+(CH_3)_3, Cl^-$
	$R-COO^-H^+$	$R-N^+(CH_3)_2CH_2OH, Cl^-$
	$R-CH_2SO_3^-H^+$	$R-N^+R_2H, Cl^-$
	$R-O^-H^+$	$R-N^+RH_2, Cl^-$
Fraco	$R-SH^+$	$R-N^+H_3, Cl^-$

Fonte: MELOAN, 1.999.

A falta de seletividade das resinas de troca iônica convencionais levou ao desenvolvimento de uma nova classe de trocadores mais seletivo e específicos à uma espécie de íon-contrário. Foram desenvolvidas então, as resinas do tipo quelante, que são trocadores catiônicos caracterizados por uma preferência específica a certos cátions, devido à incorporação de grupos que formam complexos altamente estáveis com estes cátions (WALTON e ROCKLIN, 1.990).

As resinas variam em dois tipos devido à constituição do seu grupo matricial. O tipo gel consiste de cadeias individuais interconectadas onde os tamanhos dos canais e poros, muito pequenos, são determinados pela distância entre cadeias individuais de polímeros. O tipo macroporosa é formada por dezenas de microgrãos conectados entre si, formando uma estrutura de alta resistência mecânica no formato de esferas opacas, diferente das esferas do tipo gel que são brilhantes e transparentes.

Resinas quelantes são, em geral, copolímeros coordenados covalentemente em cadeias laterais que contêm um ou múltiplos átomos doadores, que podem formar ligações coordenadas com a maioria dos metais.

Além dos poliestirenos e acrílicos, muitas outras estruturas poliméricas são disponíveis para a troca iônica, com uso mais restrito e específico, a exemplo dos polímeros hidrofílicos usados em análises bioquímicas e os polímeros quelantes usados em remoção de metais pesados de águas e efluentes líquidos.

Devido às interações do tipo coordenação, tais resinas são muito seletivas para os metais sob a forma de cátions (II), tais como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} do que para os metais alcalinos (Na^+ e K^+) e alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), como descrito por SENGUPTA, 1991.

2.5.3 - Trocadores Naturais – Bioadsorção

VOLESKY e HOLAN, 1.995; definiram o processo de bioadsorção de duas formas:

- bioacumulação, utilizando células vivas, envolvendo ou não o metabolismo das mesmas;
- bioadsorção, empregando biomassa morta com remoção passiva, baseada na composição química da célula.

Portanto, aplica-se o termo bioadsorção para o processo de acumulação de metais junto à parede celular, um processo independente do metabolismo. O processo de remoção e recuperação de metais através do uso de materiais bioadsorventes é fundamentalmente um processo de contato sólido-líquido, com ciclos de captura de espécies metálicas e ciclos de dessorção destas espécies.

A bioadsorção não é baseada em um único mecanismo. Ela consiste em vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e o seu processamento. Segundo TRUJILLO et al. 1.991; dentre os principais bioadsorventes utilizados em tratamentos de efluente, destacam-se as algas, fungos, leveduras e bactérias.

A possibilidade do uso de biomassa na bioadsorção dos metais pesados elimina o problema da toxicidade causadas por eles, outro fator importante é relacionado aos aspectos econômicos de suprimento de nutrientes e manutenção de cultura que são pequenos comparados a outras técnicas possíveis de purificação.

Como a bioadsorção é uma reação físico-química entre os íons metálicos carregados positivamente ou negativamente no efluente com os grupos aniônicos ou catiônicos da superfície celular, espera-se que a captação metálica seja fortemente influenciada pelas condições experimentais tais como temperatura e pH. Além disso, segundo GASPAR, 2.003; é possível que os grupos receptivos do biadsorvente sejam específicos a certos metais.

2.6. REMOÇÃO DE ZINCO E METAIS ASSOCIADOS POR RESINAS DE TROCA IÔNICA

SIMPSON e LAURIE, 1999; estudaram o equilíbrio da adsorção de alguns íons metálicos bivalentes (Cu, Co, Fe, Cd, Pb, Ni e Zn) em resinas quelantes e impregnada. Para os experimentos, foram utilizadas diversas resinas com os seguintes grupos funcionais: ácido iminodiacético, amônio fosfônico, acetato de poliamida carboxílico e a resina impregnada com DEHPA^a.

Com a finalidade de verificar a seletividade de adsorção dos metais nestas resinas, foram realizados testes utilizando soluções com diferentes concentrações dos metais de interesse. As soluções aquosas foram preparadas a partir de cloreto de zinco, cloreto de cobre, cloreto de chumbo e cloreto de cobalto, além da utilização de um efluente industrial rico em zinco, que contém outros metais como chumbo, cobre, cádmio e níquel.

Os pesquisadores SIMPSON e LAURIE, 1999; também examinaram, inicialmente, o equilíbrio da capacidade de adsorção utilizando duas soluções, onde a primeira continha zinco e cobre, e a segunda zinco e chumbo. Assim, definiram as resinas, com melhor seletividade para o zinco, sendo a Lewatit[®] OC1026 e Purolite[®] C160, em ambos os experimentos. Já para o efluente industrial, as resinas que apresentaram melhores resultados de adsorção dos metais foram: Purolite[®] S930 e Lewatit[®] OC1026.

CORTINA et. al., 1996; através de estudos com resinas impregnadas, tentaram identificar como os íons metálicos se ligam a estas resinas. Nos trabalhos desenvolvidos, os metais avaliados foram o zinco, cobre e cádmio, sendo que, em 1.994, foram utilizadas

soluções à base de sais de nitrato, em 1.995 utilizaram os sais à base de cloretos e nos trabalhos executados em 1996 foram utilizados ambos os sais citados anteriormente.

As resinas impregnadas utilizadas nos trabalhos foram: Amberlite[®] XAD2 (1.994, 1.995 e 1.996) e a Lewatit[®] TP807'84 (1.996). Os coeficientes de distribuição foram determinados em função do pH, concentração das soluções na fase aquosa e em relação das resinas. Nos estudos realizados em 1.995, juntamente com a resina Amberlite[®] XAD2, foi utilizada uma resina com o óxido tri-n-octilfosfônico, que foi denominada de Amberlite[®] XAD2-DEHPA-TOPO.

Os dados foram analisados graficamente usando o método da análise da inclinação e numericamente usando o programa LETAGROP-DISTR. A análise dos resultados mostrou que a extração destes íons metálicos pode ser explicada supondo a formação de complexos dos metais na fase das resinas. A partir das curvas de adsorção, os autores mostraram que os complexos formados e observados nos estudos Metal-ligante foram ML_2 , onde o ligante L, mesmo apresentando estrutura diferente, demonstrou comportamento semelhante.

Utilizando um efluente proveniente do processo de extração de níquel e cobalto, ALMEIDA et al. 2.004; estudaram a capacidade de carregamento da resina Amberlite[®] IRC748. Verificou-se que a resina apresentou boa eficiência na retenção dos íons metálicos contidos no efluente tratado, permitindo que esta água seja reutilizada ou descartada sem prejuízos ao meio ambiente.

As concentrações de alimentação do níquel e cobalto utilizados foram de 23,9mg/L e 14,6mg/L, respectivamente. Na parte experimental do trabalho, a saturação da resina não ocorreu devido à baixa vazão em que foi operado o sistema no laboratório e as baixas concentrações dos metais. O rendimento obtido em todo o processo da resina (carregamento/regeneração) foi de 69%. Mesmo assim, o processo de troca iônica apresentou viabilidade no polimento final do efluente.

Além dos estudos de remoção de metais presentes em águas por resinas de troca iônica, outras linhas de pesquisas recentes apontam o uso de carvão ativado, aluminas, entre outros. Estudos com carvão vegetal e carvão de osso tem despertando grande interesse nas pesquisas realizadas nas diversas áreas, devido à capacidade de adsorção de variados íons metálicos.

Nos estudos realizados por KO et al. 2.004; foi utilizado o carvão de osso Brimac 216, 20x60 Mesh Tyler nos ensaios de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cu(II), Zn(II) e Cd(II) em soluções sintéticas binárias, em pH 5 pela adição de ácido sulfúrico. Neste trabalho, os autores destacaram a excelente adsorção de cobre frente aos outros metais cádmio e zinco. O cádmio não foi adsorvido pelo carvão e o zinco apresentou uma lenta cinética de adsorção, o que possibilitou obter, no final do processo, um concentrado de cobre relativamente puro.

UÇER, et al. 2.005; avaliaram a adsorção de íons de cobre, cádmio, zinco, manganês e ferro em carvão ativado imobilizado com ácido tânico. Foram avaliadas a influência do pH, tempo de contato e capacidade de adsorção dos íons. Os experimentos foram realizados em colunas e determinadas a porcentagem de adsorção de cada íon. A variação do pH na solução foi de 2,0 a 7,0; o tempo de contato entre o adsorvente/adsorbato variou de 20 a 150 minutos e a massa de carvão ativo utilizado no experimento variou de 0,02 a 2,0 gramas. Verificou-se que a seletividade de adsorção obedeceu a seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Os trocadores inorgânicos naturais como a pedra calcária, dolomita, zeólitas e gibbsita têm recebido destaque no tratamento de águas devido ao baixo custo desses materiais e alta resistência ao fluxo nas colunas e filtros testados.

PENA et al., 2.001; estudaram a adsorção do zinco em uma alumina adsorvente obtida pela ativação térmica da gibbsita Bayer. Os estudos foram realizados em três temperaturas diferentes (30°C, 50°C e 70°C) e em dois valores de pH (3,7 e 6,0). Desta forma, foi medida a capacidade de adsorção da alumina, determinando a massa do cátion retida sobre a massa do adsorvente (mg/g), sendo as concentrações do cátion determinada por espectrometria de absorção atômica.

A alumina foi preparada através da ativação térmica, durante uma hora a 450oC, cujas características apresentadas foram: tamanho médio das partículas 128,9 µm; área específica 161 m²/g; volume total 178,8 µL; diâmetro médio dos poros 4,4 nm e volume de microporos 51,7 µL. As soluções utilizadas tinham concentrações iniciais de 30, 100, 200, 400, 800 e 1.200 mg/L de zinco, preparadas a partir do sal de cloreto de zinco.

Ajustaram-se os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais através de regressão não-linear, podendo ser utilizados na predição de dados de equilíbrio da adsorção para o sistema em estudo.

Analisando as isotermas de adsorção, verificou-se um aumento na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura e do pH da solução. PENA et al. 2.001; definiram que estes resultados sugerem um aumento na taxa de transferência de massa com o aumento da temperatura e uma competição entre prótons e cátions pelos sítios de superfície da alumina adsorvente. Verificou-se, ainda, através de testes de dessorção, a possibilidade de recuperação da alumina que se mostrou viável, sendo facilmente recuperada.

SOUZA et al. 2001; avaliaram a adsorção dos íons cobre, níquel e cádmio em solução aquosa sobre uma alumina obtida por ativação a 550oC. O estudo foi realizado submetendo 1 g da alumina ao contato de 100 mL da solução contendo os cátions, sob agitação a 30oC, variando o tempo de contato alumina/solução.

Soluções dos íons foram preparadas a partir de sais de sulfato, na concentração de 200 mg/L, além da utilização de cada cátion no estudo separadamente, também foi estudado uma solução mista contendo os três íons. A capacidade de adsorção foi determinada a partir da diferença entre as concentrações inicial e final de cada solução, podendo, assim, avaliar o comportamento cinético de cada cátion.

A partir das curvas de adsorção, verificou-se que a seletividade de adsorção no estudo em questão obedeceu a seguinte ordem: $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, tanto para os ensaios realizados individuais para cada íon quanto para a mistura destes.

BOSCO et al. 2.005; realizaram estudos sobre a troca iônica da escolesita, uma zeólita natural do Brasil, para ser aplicada na purificação de águas contaminadas com metais pesados. Os experimentos foram realizados em batelada, estudando-se a influência do pH e da temperatura na adsorção de manganês, níquel, cromo e cádmio, sendo as concentrações de cada um desses metais fixadas em 50 mg/L. A retenção máxima destes metais ocorreu em valores de pH em torno de 6, e a ordem decrescente de adsorção dos metais foi $Cr > Mn > Cd > Ni$. A retenção máxima de manganês presente na solução foi de 75%. Estudos da cinética de adsorção mostraram que a elevação da temperatura em 35°C aumenta a capacidade de carregamento de manganês em 32%.

CAPÍTULO 3

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. ESCOLHA DO EFLUENTE A SER ESTUDADO

Nos primeiros levantamentos realizados junto à empresa Votorantim Metais - Unidade Juiz de Fora, foram amostrados vários efluentes intermediários e final do processo que estão apresentados na Tabela 5, juntamente com suas respectivas vazões médias.

Foram selecionados 10 pontos que receberam a descrição PC (Ponto de Coleta) seguida de dois algarismos, na seqüência 01 a 10. Na Tabela 6 são apresentados os resultados das análises de caracterização química dos referidos efluentes.

Primeiramente, em virtude das vazões e das concentrações dos principais constituintes, alguns destes efluentes já foram descartados automaticamente, por serem considerados de menor importância, não apresentando vantagem de tratamento, ou por mostrarem dificuldade de coleta.

Para alguns dos efluentes não se recomenda o tratamento através do processo de troca iônica proposta, tendo em vista os elevados teores dos metais constituintes. Nestes casos, outras técnicas são mais indicadas, como, por exemplo, a extração por solventes.

Tabela 5: Efluentes produzidos pela Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, com suas descrições e vazões.

PONTOS	DESCRIÇÃO	Vazão (m ³ /h)
PC 01	Retorno da água ao afluente.	210
PC 02	Over do E-12 (Recuperação de Zinco).	60
PC 03	Over da Barragem dos Peixes.	130
PC 04	Dreno do fundo da Barragem dos Peixes.	3
PC 05	Bacia de Contenção.	240
PC 06	Água da Ustulação.	35
PC 07	Bacia de Equalização.	200
PC 08	Solução de Sintonamento.	6
PC 09	Filtrado da 2 ^a filtração da Jarosita.	8
PC 10	Trincheira do dreno da Barragem.	12

Tabela 6: Caracterização parcial com alguns parâmetros dos efluentes.

Parâmetros	Efluentes - Concentrações (mg/L)									
	PC 01	PC 02	PC 03	PC 04	PC 05	PC 06	PC 07	PC 08	PC 09	PC 10
Zinco	20	30	240	140	220	160	220	7000	24000	30
Cálcio	910	490	600	470	28	18	380	820	2920	55
Magnésio	<0,001	230	1410	4740	13	<0,001	310	400	430	58
Sulfato	2650	2720	2720	3480	600	1750	1830	43100	35900	170
Mangânes	<0,001	310	<0,001	106	112	3	47	1120	3760	23
Potássio	8	4,5	20	250	1,8	0,6	8	44	46	4,3
Cloreto	35	20	30	18	15	120	40	90	32	<10
Ferro	<0,001	<0,001	<0,001	40	<0,001	8	<0,001	2910	5400	8

Dentre os pontos amostrados, o que apresentou melhores características para o estudo proposto foi o PC 07, sendo esta amostra coletada do efluente líquido final gerado pelo processo industrial. Assim, a amostra utilizada nos experimentos, disponibilizada pela empresa Votorantim Metais - Unidade Juiz de Fora, foi retirada do ponto denominado de Bacia de Equalização. Na Figura 7, tem-se uma visão parcial desta referida bacia. Esta solução representa todo efluente gerado pela planta industrial que é coletado e encaminhado para a Bacia de Equalização e distribuído para o tratamento final de neutralização com cal. Com o tratamento deste efluente, obtém-se uma parte sólida e outra líquida, denominada de “Efluente Tratado”, que é lançada em um corpo receptor. A parte sólida gerada é retirada do fundo do decantador, filtrada e encaminhada para o local de disposição adequado.



Figura 7: Foto parcial da Bacia de Equalização da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, Local de coleta da amostra selecionada.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA BACIA DE EQUALIZAÇÃO (BE)

O metal de maior interesse avaliado na seleção da amostra é o zinco, que pode ser reciclado para o processo e, assim, minimizar o impacto sobre o meio ambiente. Em seguida, foi feita uma caracterização completa da amostra selecionada para o estudo. Na Tabela 7, são apresentados os resultados da concentração do zinco e outros elementos, bem como o pH da amostra a ser investigada.

Importante ressaltar que o trabalho foi desenvolvido por um período longo. Sendo assim, foram utilizadas duas amostras com caracterização diferente, não foi realizada uma caracterização da primeira amostra tão detalhada como na segunda, sendo que na primeira amostra a concentração de zinco foi de 120 mg/L.

Tabela 7: Caracterização química detalhada da amostra do efluente coletado na BE.

Parâmetros	Concentrações (mg/L)
Zinco	220
Cálcio	380
Magnésio	310
Sulfato	1830
Manganês	47
Potássio	8
Cloreto	40
Fluoreto	< 0,01
Ferro	2,67
Cobre	1,78
Cobalto	0,14
Chumbo	1,94
Níquel	<0,001
Cádmio	24,60
Arsênio	1,10
Estrôncio	380
Alumínio	1,50
pH	1,98

Dentre os parâmetros monitorados na Bacia de Equalização e com limites para lançamento conforme a CONAMA 357/2005, o zinco, cobre, chumbo e cádmio, apresentaram concentrações acima dos limites permitidos ao lançamento, com concentrações 44; 3,6; 2,0 e 123 vezes superior ao permitido, respectivamente.

Os valores de pH das amostras da alimentação e geradas no processo foram determinadas utilizando-se um eletrôdo Metrohm ISE AG-CH-9101 da Herisau acoplado ao pHmetro DIGIMED modelo DM-21.

As concentrações dos metais constituintes das amostras foram determinados através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica com chama induzida, utilizando o método de rotina com curva de calibração em 3 e 4 pontos. Os equipamentos utilizados foram: espectrômetro de absorção atômica GBC modelo 932-AA e VARIAN modelo

AA240FS. Esta técnica analítica apresenta uma alta precisão para a faixa de concentração dos principais elementos presentes.

De acordo com VOGEL, 1981; nessa técnica, a solução amostrada é aspirada para dentro do combustor em forma de névoa. A energia térmica da chama excita alguns átomos que absorvem as radiações do elemento provindas da lâmpada do cátodo. A extensão da absorção é proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama.

Os íons fluoretos foram determinados através da técnica de potenciometria, íon seletivo, sendo a curva padrão traçada em 420 nm, usando sal de bário.

3.3. PROCEDIMENTOS PARA A SELEÇÃO DOS TROCADORES IÔNICOS

Foram utilizados adsorventes diversos, mais apropriados para a remoção dos metais zinco e cádmio, entre outros presentes na solução em estudo. Foram selecionados alguns trocadores iônicos tais como: resinas de troca iônica; compostos orgânicos como carvão ativo, compostos inorgânicos como as zeólitas, além de uma amostra de biomassa. A escolha destes materiais foi feita com base nas informações da literatura e disponibilidade no mercado. Particularmente, a seleção da resina foi realizada em virtude da estrutura e força do grupo funcional.

Nas Tabelas 8 e 9 estão indicados os vinte e dois trocadores iônicos utilizados no trabalho, sendo que na primeira tabela estão as resinas e, na segunda, os demais adsorventes.

Tabela 8 : Resinas de troca iônica utilizada nos experimentos para seleção.

Resina	Fabricante	Tipo	Grupo Funcional
Purolite [®] S950	Purolite	Quelante	Ácido aminofosfônico
Diaion [®] CR11	Mitsubishi chemical	Quelante	Ácido iminodiacético
Lewatit [®] TP207	Bayer	Quelante	Ácido iminodiacético
Amberlite [®] IRC748	Rohm & Haas	Quelante	Ácido iminodiacético
Lewatit [®] OC1026	Bayer	Levextrel	DEHPA ^a
Amberlite [®] IR120	Rohm & Haas	Catiônica	Sulfonado
Purolite [®] S930	Purolite	Quelante	Ácido iminodiacético
Ionac [®] SR5	Sybron Chemicals	Quelante	Ácido iminodiacético
Ionac [®] SR12	Sybron Chemicals	Quelante	Ácido di-fosfônico
Amberlite [®] GT73	Rohm & Haas	Quelante	Ácido iminodiacético
Ionac [®] C249	Sybron Chemicals	Quelante	Ácido iminodiacético

Tabela 9: Outros materiais utilizados nos experimentos de seleção.

Material	Estrutura - Forma	Fornecedor
Zeolita	Esfera Z Calcinada	CDTN*
Zeolita	Esfera Z não Calcinada	CDTN*
Caulim	Esfera C Calcinada	CDTN*
Caulim	Esfera C não Calcinada	CDTN*
Alumina	Esfera A Calcinada	CDTN*
Alumina	Esfera A não Calcinada	CDTN*
Biomassa	Pulverizada	CDTN*
Zeólita	Pulverizada	IPEN*
Zeólita	Pulverizada	PETROBRÁS - Rejeito
Carvão Ativo	Pulverizado	BONECHAR - Brasil
Carvão Ativo	Granulado	BONECHAR - Brasil

* Estes materiais foram cedidos por pesquisadores destas instituições.

O desempenho dos trocadores iônicos e dos demais materiais adsorventes foi avaliado com base na capacidade de adsorção de zinco e demais metais de interesse, sua seletividade ao zinco, baixa remoção de cálcio e magnésio presentes como impurezas típicas na solução. Os testes iniciais de adsorção foram realizados em bancada, à temperatura ambiente (25 a 30 °C), utilizando 0,2g do trocador iônico em 100mL da solução.

O adsorvente e a solução eram colocados em um erlenmeyer e mantidos sob agitação, durante 24 horas, a agitação foi controlada com equipamento apropriado denominado de “shaker”, conforme sistema apresentado na Figura 8. O intervalo de tempo utilizado para a agitação de 24 horas foi obtido através dos levantamentos realizados nas literaturas, sendo assim não foi realizado teste para determiná-lo.

Para controle do rendimento da adsorção, foi coletada uma amostra da fase aquosa, após cada teste, para determinação das concentrações de zinco e demais metais presentes na solução, pela técnica de absorção atômica.

Outro fator importante avaliado nestes experimentos foi à estabilidade de cada trocador iônico, tendo em vista que o sistema aquoso em estudo é altamente agressivo e que deve atender a uma aplicação prática em um sistema contínuo. Um dos parâmetros que garantem a estabilidade do adsorvente é a granulometria do adsorvente que deve permanecer invariável.

3.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS

Os experimentos foram realizados, primeiramente, em escala de bancada, onde foram avaliados diversos trocadores iônicos, dentre eles as resinas de troca iônica, zeólitas, carvão ativo e a biomassa. Após selecionar os melhores trocadores iônicos, foram realizados os ensaios contínuos em colunas verticais.

3.4.1. Ensaios em Bancada

Nos ensaios em bancada, a unidade experimental foi constituída por frascos do tipo “erlenmayer” de vidro borossilicato com capacidade nominal de 150 mL dispostos em um agitador tipo “shaker”, modelo IKA 250 basic (Alemanha). Para medição de volumes, foi utilizada vidraria de laboratório de melhor precisão. A massa do material testado foi pesado em balança de precisão Sartobras (SARTORIUS BASIC), modelo BA210S. Na Figura 8 é apresentada a fotografia ilustrativa da unidade experimental empregada.



Figura 8: Foto ilustrativa da unidade experimental, sistema em bancada.

3.4.2. Ensaios Contínuos

Os ensaios contínuos foram realizados utilizando-se uma coluna de vidro borossilicato com 10 mm de diâmetro e 400 mm de altura (bureta de 50 mL). As resinas poliméricas foram colocadas no interior da coluna, formando um leito fixo sustentado por lã de vidro. A solução portadora dos íons era adicionada no leito da resina em um percurso descendente, alimentada por uma bomba peristáltica Marteflex, fabricada pela Cole Parmer. Esta bomba apresenta variações mínimas de vazões, o que garante a estabilidade ao processo. Uma foto ilustrativa do conjunto experimental empregada neste sistema contínuo é apresentada na Figura 9.



Figura 9: Foto ilustrativa da unidade experimental, sistema contínuo.

3.5. CONDICIONAMENTO QUÍMICO DOS TROCADORES IÔNICOS

Antes de se iniciar os testes de adsorção dos metais nos trocadores iônicos, foi feita uma investigação experimental para verificar a influência do tipo de condicionamento químico sobre a capacidade de adsorção e estabilidade no meio.

Os ensaios de condicionamento visaram obter informações sobre a estabilidade dos trocadores iônicos em um meio fortemente ácido e o nível de atividade química obtida em cada trocador. Este condicionamento consistiu da imersão de uma amostra de cada trocador em uma solução com as mesmas características ácidas da solução, de forma que ocorresse a ativação e a estabilidade volumétrica para seu uso posterior nos testes de bancada. Em outras palavras as ativações nas resinas foram feitas de modo que os íons livres Na^+ ligados ao grupo funcional ativo fossem trocados, inicialmente, por íons H^+ , sendo as principais etapas neste condicionamento a lavagem, conversão química e secagem.

Para a etapa de lavagem, foi utilizada água destilada. A conversão química foi feita através do contato da resina lavada com solução de ácido sulfúrico. A faixa de concentração ácida foi baseada na acidez encontrada na solução.

Todos os testes realizados para o estudo do condicionamento químico dos trocadores iônicos foram conduzidos em batelada, sendo avaliados, também, os tempos de contato entre a solução ácida e os adsorventes.

Os adsorventes foram lavados e secos de duas formas: com a retirada somente do excesso de água destilada da etapa de lavagem utilizando-se filtração a vácuo, e na estufa com circulação forçada de ar, por 24 hs, em temperatura de 30 ± 5 °C (estufa modelo G-314D, marca Quimis[®], Brasil).

Na ativação química, todas as resinas apresentadas foram submetidas ao contato com ácido sulfúrico 2,0 mol/L por 2 horas, e em seguida, lavados com água destilada. Onde as resinas Purolite[®] S950, Purolite[®] S930, Ionac[®] SR5 e Ionac[®] SR12 não foram mais utilizadas, tendo em vista que não seriam mais fabricadas, dada a sua baixa comercialização.

3.6. ADSORÇÃO E ELUIÇÃO DOS METAIS

Após selecionar o(s) trocador(es) iônico(s) que demonstraram os melhores resultados nos experimentos em bancada, este(s) foram selecionados para a utilização no sistema contínuo.

Visando obter um líquido que possa ser reutilizado no processo industrial, optou-se por testar duas resinas em série. A primeira coluna foi preenchida com a resina quelante Amberlite[®] IRC748, onde esta tinha a finalidade de adsorver principalmente zinco e cádmio e a segunda com a catiônica IR-120 que por sua vez iria reter principalmente os metais alcalinos como cálcio e magnésio presentes no meio.

Na Figura 10, é apresentado o fluxograma esquemático do processo de adsorção proposto para o zinco e metais associados, sendo o material adsorvente condicionado com solução de ácido sulfúrico – pH 1, mantendo-se o nível desta solução cerca de 2 cm acima do leito da resina.

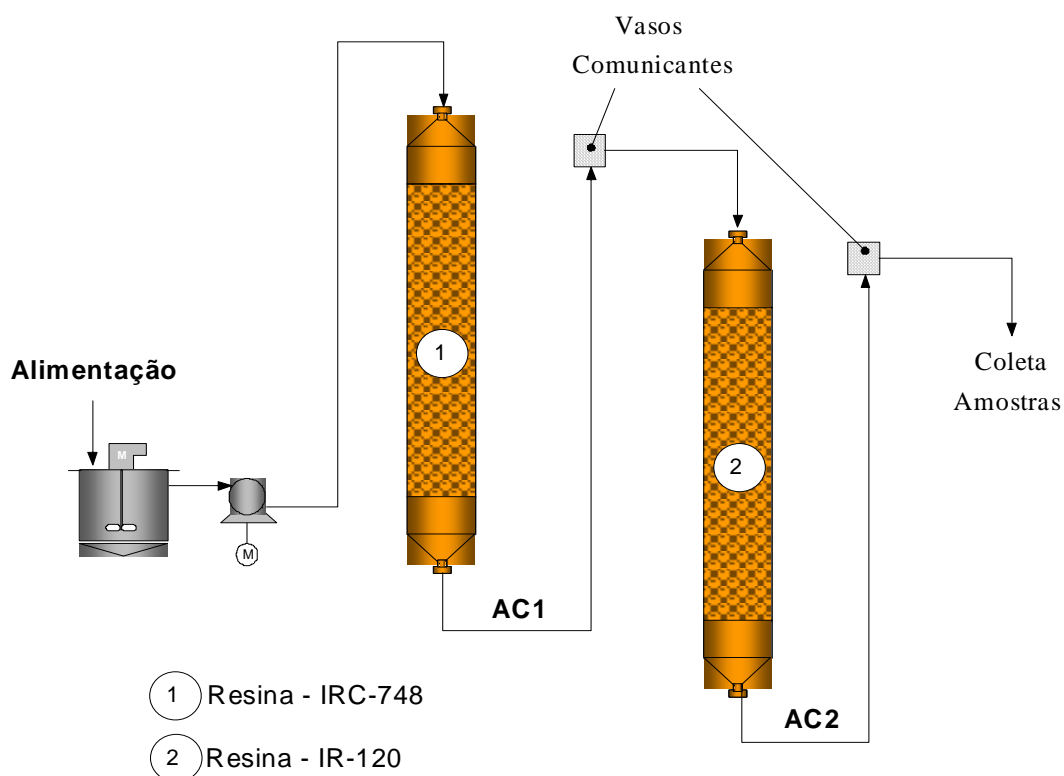


Figura 10: Fluxograma esquemático da etapa de adsorção.

Iniciou-se a alimentação com a solução, mantendo-se uma vazão de 1,5 mL/min. sendo as amostras coletadas para caracterização após duas horas do início da alimentação, estas amostras foram coletadas de hora em hora com a finalidade de se controlar o teste, terminando esta no momento que a concentração na amostra eluída permanecia constante e com valores próximos aos da solução/alimentação.

Para a eluição dos metais adsorvidos na coluna 1, preenchida com a resina Amberlite® IRC748 foi utilizado ácido sulfúrico em duas concentrações (0,1 mol/L e 0,5 mol/L), na tentativa de separar os metais de forma seletiva em função de sua afinidade com a resina.

Na coluna 2 preenchida com a resina Amberlite® IR120 a remoção dos metais foi feita utilizando ácido clorídrico com concentração igual 0,5 mol/L, sendo realizado também um teste de eluição nesta resina com ácido carbônico.

Na Figura 11 tem-se o fluxograma da etapa de eluição, onde pode ser visto o local de armazenamento do reagente a ser utilizado na eluição, a coluna e controle de nível. Onde o líquido de saída foi coletado para caracterização química.

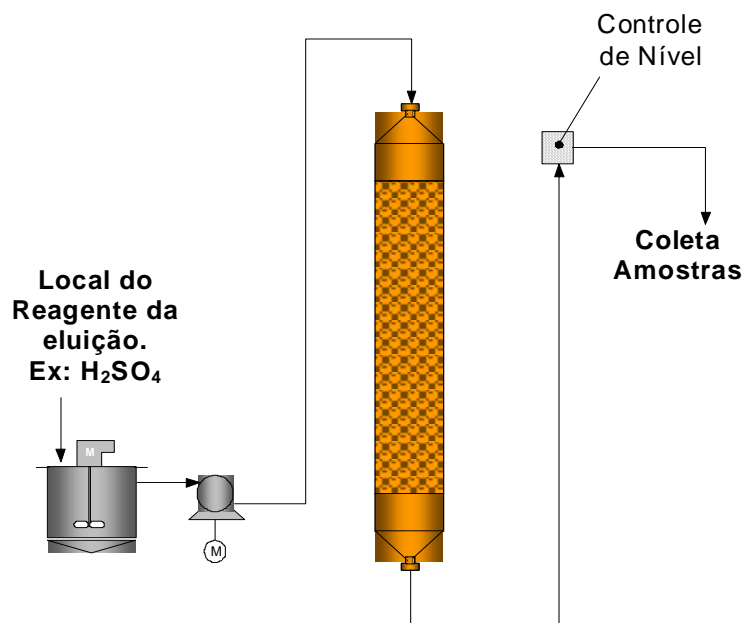


Figura 11: Fluxograma esquemático da etapa de eluição.

CAPÍTULO 4

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das informações coletadas junto à literatura referente à adsorção dos metais zinco, cádmio, cobre, entre outros associados, observou-se a utilização de diversos trocadores iônicos em pesquisas recentes e aplicações industriais.

Assim, no presente trabalho, os experimentos foram realizados empregando-se resinas poliméricas e outros materiais tais como: carvão ativo, zeólitas e biomassa. Estes adsorventes, similares aos identificados na literatura, foram selecionados com o objetivo de estabelecer um procedimento de adsorção e recuperação do zinco e metais associados.

Outro levantamento bibliográfico importante realizado foi referente à possível reutilização da água do efluente, após tratamento no sistema, e que se baseia na redução das concentrações de metais alcalinos em água, principalmente cálcio e magnésio.

Após seleção do material mais apropriado para os sistemas em estudo, foram realizados experimentos em coluna para a possível determinação dos parâmetros operacionais do processo referentes ao tratamento do efluente.

4.1. SELEÇÃO DOS TROCADORES IÔNICOS (ADSORVENTES)

Através dos testes contínuos, foram realizados os levantamentos prévios para a seleção do melhores adsorventes a serem utilizados na adsorção, e eluição dos metais, outro fator avaliado ainda nestes testes foi a estabilidade dos adsorventes perante ambas as etapas. Dos vinte e dois adsorventes utilizados inicialmente alguns foram descartados e não mais foram utilizados, sendo selecionados sete para os trabalhos seguintes.

A meta proposta foi identificar o adsorvente que demonstrasse um bom rendimento na adsorção do zinco e metais associados, porém com baixa ou nenhuma seletividade para os metais alcalinos. Estes metais, cálcio e magnésio, reduzem a capacidade de adsorção da matriz sólida, e na eluição dos metais com ácido sulfúrico formam-se compostos de sulfato

de cálcio e magnésio, não recomendado para o processo, desde que precipitam no leito fixo, reduzindo drasticamente a eficiência do processo.

Desta forma, os trocadores iônicos foram avaliados visando identificar o mais viável, ou seja, o que apresentasse maior rendimento de adsorção, calculado com base na porcentagem adsorvida dos metais zinco, cádmio, chumbo, ferro, cálcio e magnésio. A relação destes adsorventes, bem como os rendimentos obtidos em experimentos de bancada preliminares, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados dos ensaios de adsorção em batelada dos materiais trocadores/adsorvetes (tempo = 24 horas).

Adsorvente	Rendimento de adsorção (%)						
	Zn	Cd	Pb	Fe	Ca	Mg	Mn
IRC748	27	26	86	78	0	1	39
IR120	39	36	71	19	25	34	0
TP207	13	2	42	96	0	0	39
VPOC1026	54	8	28	55	9	10	56
C249	49	46	86	90	64	45	69
Zeólita	2	0	23	0	15	0	40
Carvão de osso	42	42	99	99	0,5	0,5	47

Dentre os adsorventes apresentados na Tabela 10, verificou-se que a resina Amberlite® IRC748 e o carvão de osso mostraram melhor rendimento de adsorção dos metais zinco, cádmio, chumbo e ferro e baixa adsorção de cálcio e magnésio, justificando a escolha destes adsorventes para os testes contínuos em coluna.

A resina Lewatit® TP207 apresentou boa seletividade para adsorção de alguns metais, sendo eles: ferro, chumbo e manganês e a resina Ionac® C249 mostrou boa adsorção para todos os metais, porém ambas as resinas não seriam mais disponibilizadas no mercado.

A resina Amberlite® IR120 apresentou elevados rendimentos de adsorção para quase todos os metais, inclusive o cálcio e magnésio, o que justificou a sua escolha para

continuidade nos experimentos. Foram realizados, então, testes preliminares nas duas diferentes formas: H^+ (protonada) e Na^+ (sódica), para observar se a forma iria influenciar na adsorção dos metais presentes na amostra em estudo.

A Tabela 11 apresenta os rendimentos de adsorção dos metais obtidos utilizando a resina Amberlite® IR120 na forma sódica e protonada. Observa-se que as diferenças estruturais desta resina não causam grandes diferenças nos rendimentos de adsorção, exceto para o cádmio que na forma sódica apresentou um rendimento o dobro.

Tabela 11: Resultados do rendimento em bancada da resina Amberlite® IR120, em sua forma protonada e sódica.

Forma da Resina	Rendimento de adsorção (%)						
	Zn	Cd	Pb	Fe	Ca	Mg	Mn
H^+	48	22	62	45	65	43	46
Na^+	43	46	62	41	58	36	40

O teste realizado para a resina Amberlite® IRC748 apresentou elevados rendimentos de adsorção para os metais zinco, cádmio e chumbo, mostrando baixa seletividade em relação aos metais alcalinos cálcio e magnésio que nesta resina tiveram baixa adsorção. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados deste levantamento realizados para esta resina, nas formas sódica e protonada. Observa-se que a forma natural, sódica, é mais eficiente para remoção dos metais de interesse, não sendo possível inferir o motivo deste fato pela falta de novos testes.

Tabela 12: Resultado do rendimento em bancada da resina Amberlite® IRC748.

Resina	Rendimento de adsorção (%)						
	Zn	Cd	Pb	Fe	Ca	Mg	Mn
H^+	4,5	2,0	87	78	8	5	42
Na^+	31	27	89	80	5	2	39

4.2. ENSAIOS CONTÍNUOS REALIZADOS COM A RESINA AMBERLITE® IRC748 E CARVÃO DE OSSO (BONECHAR)

Com base nos ensaios realizados em bancada foram selecionados os dois adsorventes que apresentaram maior seletividade para o zinco e maiores rendimentos de adsorção: a resina Amberlite® IRC748 e o carvão de osso da Bonechar. Os ensaios contínuos para estes adsorventes foram realizados com base nas condições definidas nos ensaios em bancada. O adsorvente foi acondicionado em uma coluna de vidro (bureta de 50 mL), mantendo um volume de leito igual a 10 mL, com ácido sulfúrico preparado em uma concentração próxima da amostra, ou seja pH=2.

A solução alimentação foi bombeada a uma vazão constante de 1,5 mL/min, em fluxo descendente. O nível do líquido na coluna foi mantido constante, pouco acima do leito, por meio de vasos comunicantes, de forma a manter o adsorvente mergulhado na solução. Amostras do líquido efluente após passar pela resina foram coletadas para análise em períodos previamente estipulados. Na Figura 12, são apresentadas as curvas de adsorção de zinco com a resina Amberlite® IR748 e carvão ativado da Bonechar em função do tempo.

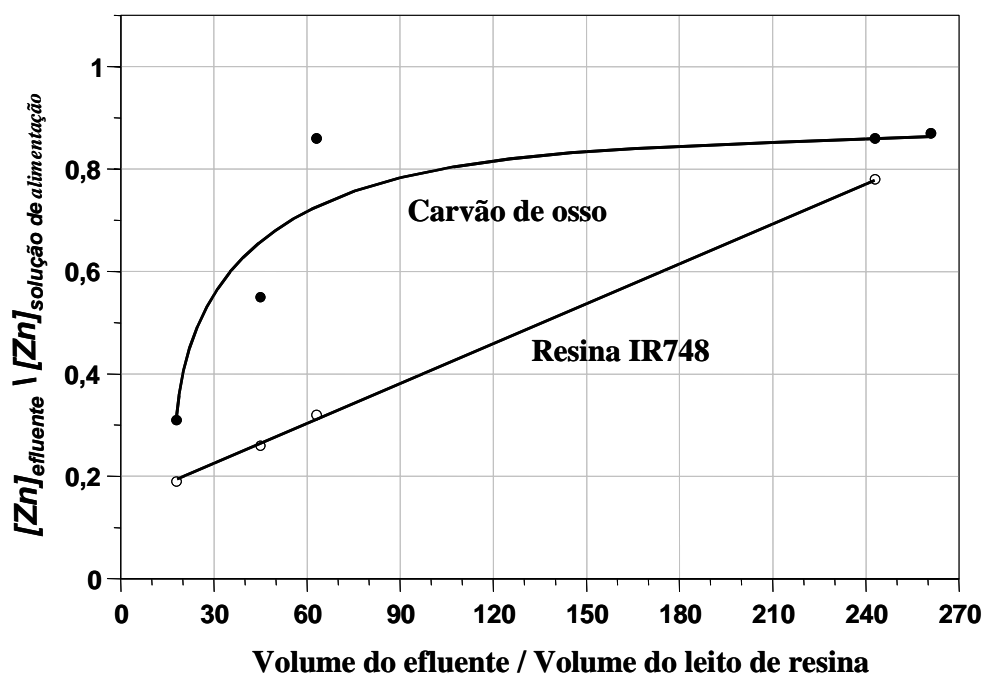


Figura 12: Curvas de adsorção do zinco na resina Amberlite® IRC748 e no carvão de osso na coluna.

Considerando que as condições experimentais foram as mesmas para ambos os adsorventes, observa-se que o carvão de osso “Bonechar” apresentou um rápido carregamento para o metal zinco, ou seja, uma elevada cinética de adsorção, bem superior a apresentada pela resina Amberlite® IRC748, que mostrou adsorção mais lenta para este metal.

A eluição com ácido sulfúrico realizado na coluna com o carvão de osso não apresentou resultados positivos, pois a forte acidez da solução utilizada para a remoção dos metais do adsorvente comprometeu a estrutura do carvão em virtude da formação de sulfato de cálcio proveniente do carvão atacado pelo ácido sulfúrico. Após os ensaios, observou-se uma diminuição dos grãos na coluna, podendo ter ocorrido a obstrução dos sítios ativos.

Na Figura 13, observa-se o resultado de adsorção obtido com a resina quelante IRC748, referente aos metais zinco, cádmio, cálcio, magnésio, manganês, ferro e chumbo.

Tem-se que os metais ferro e chumbo foram quase que completamente adsorvidos pela resina no período do teste realizado ($t = 24$ horas). Esta resina demonstrou, também, alto nível de adsorção para o zinco e cádmio, além de baixa adsorção dos metais cálcio e

magnésio. Nas condições experimentais estudadas não se atingiu o carregamento total da resina pelo zinco, mesmo após processar mais de 200 volumes de leite (bv).

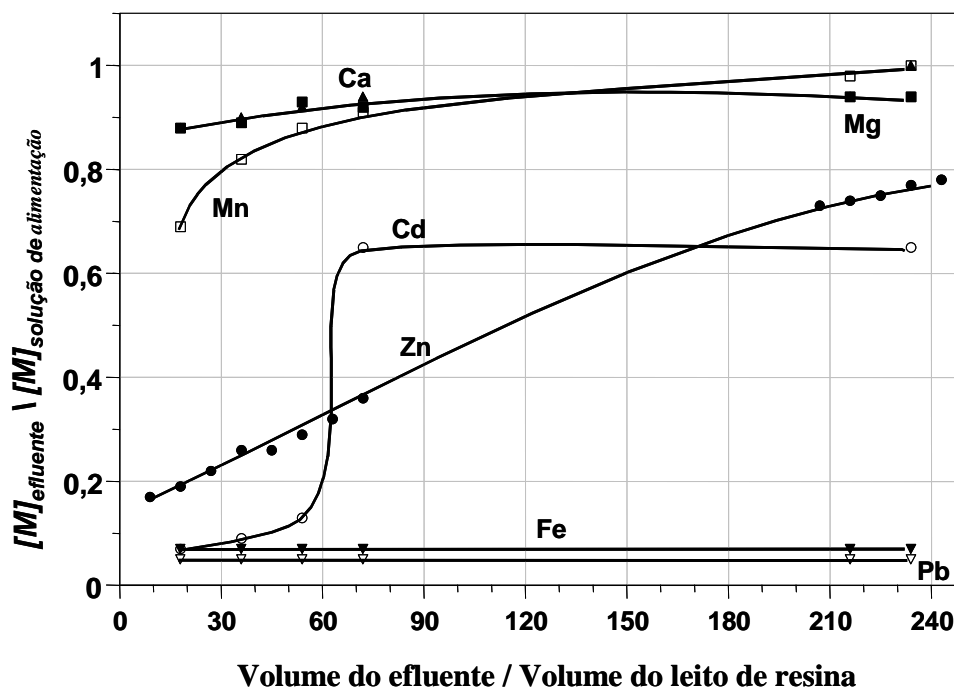


Figura 13: Curvas de adsorção dos metais zinco, cádmio, ferro, chumbo, cálcio, magnésio e manganês obtidos da resina Amberlite® IRC748.

Foram realizados os testes preliminares de eluição com ácido sulfúrico 1,0 mol/L em uma taxa de fluxo de 0,5 mL/min. Da mesma forma que nos ensaios de adsorção, as amostragens do líquido efluente foram coletados periodicamente para acompanhamento do processo. Nesta condição não foi obtido nenhuma seletividade na separação dos metais da resina. O “Breakthrough Point” de adsorção do metal zinco ocorreu em 10 bv, enquanto que, para os demais metais como cádmio, ocorreu próximo aos 20 volumes de leite (bv).

4.2.1. Ensaios de Adsorção e Eluição com a resina Amberlite® IRC748

Visando atingir os limites de saturação da resina com o zinco e cádmio, foram realizados novos ensaios contínuos de adsorção e eluição dos metais utilizando a referida

resina, por um período de duração maior. Como descrito anteriormente, a resina foi acondicionada e estabilizada na coluna, com adição prévia de solução de ácido sulfúrico em pH=2. Para estes ensaios, foi utilizada uma nova amostra recebida da Votorantim Metais, com teor de zinco de 120 mg/L.

Na Figura 14, observa-se que a adsorção de zinco e cádmio tende a estabilizar na resina por volta de trezentos volumes de leito (bv), sendo adsorvidos totalmente até 80 e 215 bv, respectivamente, e logo em seguida começa a ser observada a presença destes metais no efluente liberado pela coluna. Os resultados obtidos para esta amostra foram bem superiores aos apresentados pela amostra anterior.

Nota-se, assim, que a resina mostra uma elevada capacidade de carregamento destes metais em diferentes cinéticas de adsorção.

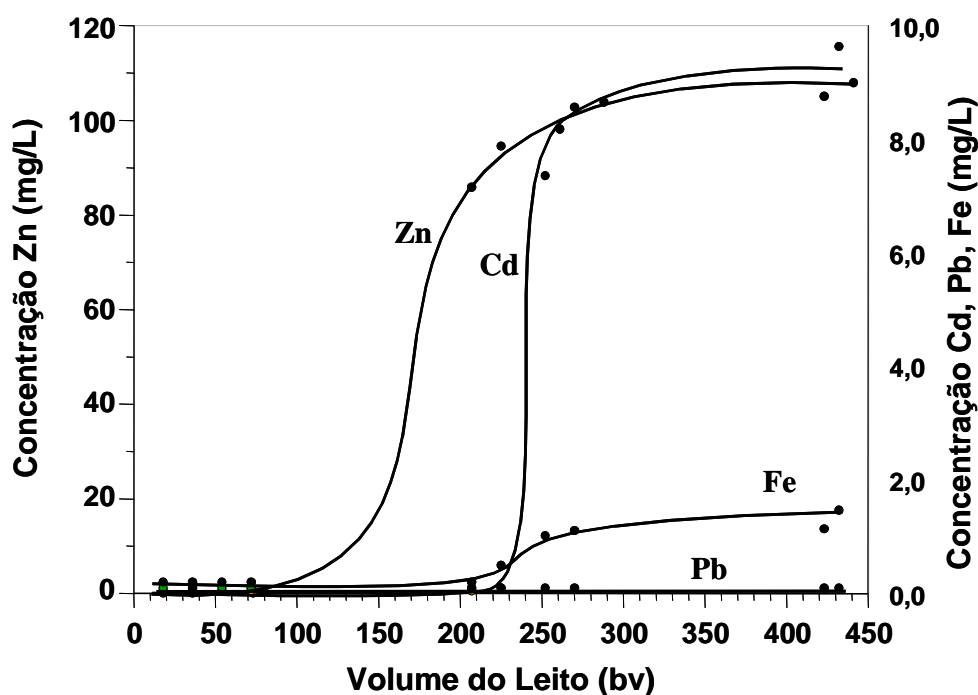


Figura 14: Curvas de adsorção dos metais zinco, cádmio, chumbo e ferro da resina Amberlite® IRC748.

A eluição dos metais, como comentada anteriormente, realizada com ácido sulfúrico 1,0 mol/L, não apresentou seletividade na separação dos metais, sendo todos completamente eluídos por volta de 10 volumes de leito, como pode ser visto na Figura 15.

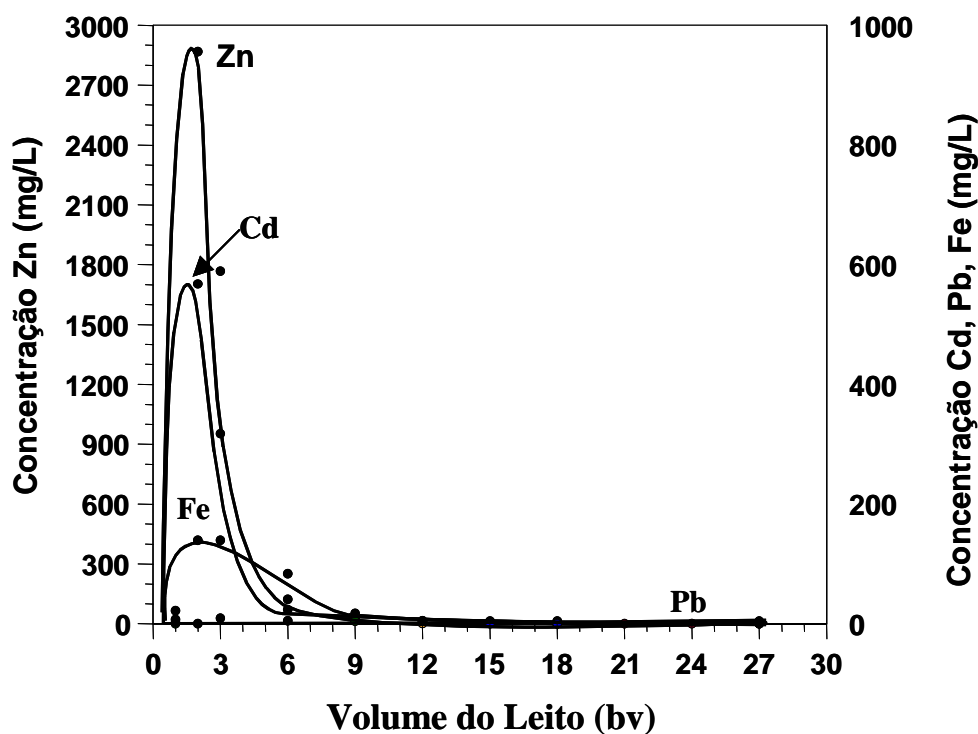


Figura 15: Curvas de eluição dos metais zinco, cádmio, chumbo e ferro da resina Amberlite® IRC748.

4.3. ENSAIOS CONTÍNUOS COM AS RESINAS AMBERLITE® IRC748 E AMBERLITE® IR120 EM SÉRIE

Visando obter uma solução aquosa que possa ser reutilizada no processo industrial, optou-se por testar duas colunas em série. A primeira preenchida com a resina quelante Amberlite® IRC748, com a finalidade de adsorver principalmente zinco e cádmio, e a segunda com a resina catiônica Amberlite® IR-120 tendo maior afinidade por metais alcalinos (cálcio e magnésio). Desta forma, esperava-se uma separação dos metais que poderiam ser reciclados: zinco, cádmio e chumbo, dos metais alcalinos cálcio e magnésio. O fluxograma do sistema de adsorção está apresentado no capítulo 3 (Figura 10).

Inicialmente, a resina foi condicionada com solução de ácido sulfúrico – pH=1, mantendo o nível desta solução cerca de 2cm acima do leito da resina. Em seguida, iniciou-

se a alimentação com a solução, mantendo-se a vazão de 1,5 mL/min.. Após duas horas do início da alimentação, começaram a ser feitas as coletas das amostras, realizadas com intervalos de uma hora.

Para a eluição dos metais adsorvidos na coluna 1 foi utilizado ácido sulfúrico, em diferentes concentrações, visando a remoção seletiva dos metais. Para a remoção dos metais adsorvidos na coluna 2 foi utilizado ácido clorídrico, em uma única concentração. O fluxograma da etapa de eluição está no capítulo 3 (Figura 11).

As condições experimentais utilizadas nos ensaios de eluição das colunas foram:

Coluna 1:

Primeira etapa: Ácido Sulfúrico – 0,1 mol/L; vazão de 0,5 mL/min; duração de 10 horas.

Segunda etapa: Ácido Sulfúrico – 0,5 mol/L; vazão de 0,5 mL/min; duração de 10 horas.

Terceira etapa: Ácido Sulfúrico – 1,0 mol/L; vazão de 1,5 mL/min; duração de 1,5 hora.

Os líquidos gerados na primeira e segunda etapas foram coletados em intervalos de trinta minutos, desde o início para caracterização química. Na terceira etapa foi coletado apenas uma amostra para caracterização.

Coluna 2:

Eluição em apenas uma etapa com ácido clorídrico 0,5 mol/L, com uma vazão de 0,5 mL/min.. O líquido gerado nesta etapa foi coletado de meia em meia hora, por 10 horas.

As Figuras 16 e 17, apresentam os resultados das caracterizações químicas dos efluentes coletados das colunas com as resinas Amberlite® IRC748 e IR-120, nos ensaios de adsorção, respectivamente. Nestas figuras, observa-se as curvas de concentração dos principais metais constituintes por volume de leito do efluente alimentação, no anexo 1 estão as Tabelas com os referidos resultados da adsorção.

Observa-se, na Figura 16, que a resina Amberlite® IRC748 carregou com uma baixa quantidade de cálcio e magnésio, mantendo concentrações no efluente praticamente no mesmo patamar da alimentação. Já os metais zinco e cádmio são detectados após 110 volume de leite, e com o passar do tempo a resina vai ficando saturada pelos metais fazendo com que gradativamente as concentrações fiquem iguais a da alimentação.

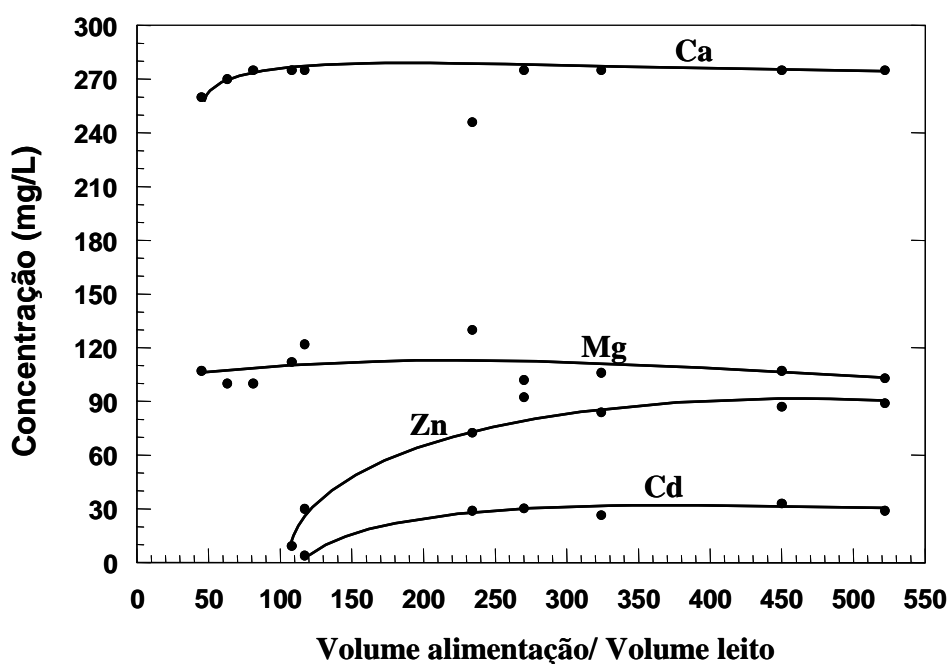


Figura 16: Curvas dos metais após percolação pelo leite da coluna 1 – IRC748, durante extração/adsorção dos metais.

Na Figura 17, a resina Amberlite® IR120, na coluna 2, demonstra o carregamento dos metais presentes na solução alimentação, após passarem pela resina carregada na coluna 1. Observa-se principalmente o carregamento do cálcio e magnésio, uma vez que não foram carregados pela resina anterior. O tempo de saída dos metais zinco e cádmio desta resina ocorre em virtude de sua adsorção na resina anterior.

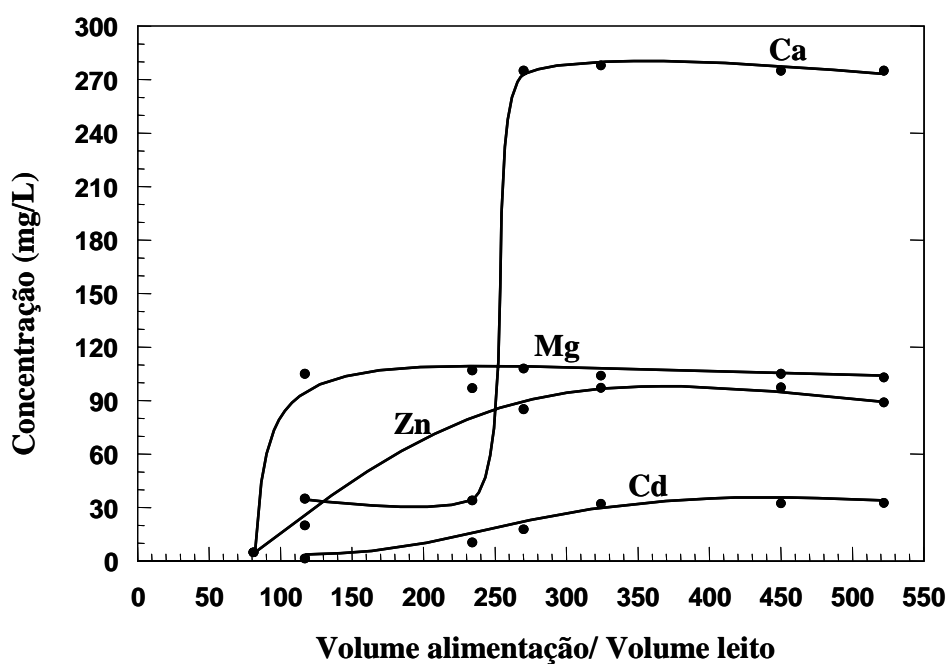


Figura 17: Curvas dos metais após percolação pelo leito da coluna 2 – IR120, durante extração/adsorção dos metais.

Os resultados da eluição dos metais impregnados na resina Amberlite® IRC748, como foi realizada em três etapas são mostrados nas Figuras 18 e 19, as quais representam a eluição com o ácido sulfúrico 0,1 e 0,5 mol/L, respectivamente.

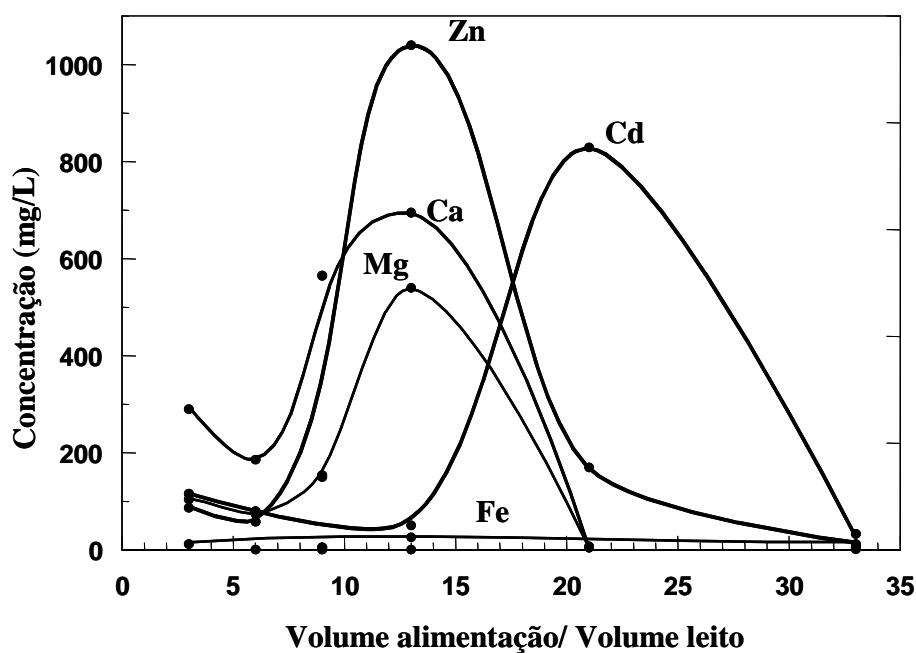


Figura 18: Curvas dos metais após percolação pelo leite da coluna 1 – IRC748, durante eluição com ácido sulfúrico 0,1 mol/L.

Observa-se que a eluição apresenta baixa seletividade de separação dos metais, ocorrendo uma concentração dos metais zinco, cálcio e magnésio após eluição por cerca de 13 volumes de leite, já para o cádmio mostra maior seletividade nestas condições. Praticamente o metal ferro liberou apenas traços nesta primeira solução, sendo eluído da resina após lavagem com ácido sulfúrico 0,5 mol/L, enquanto os demais metais já apresentavam concentrações a nível de traços.

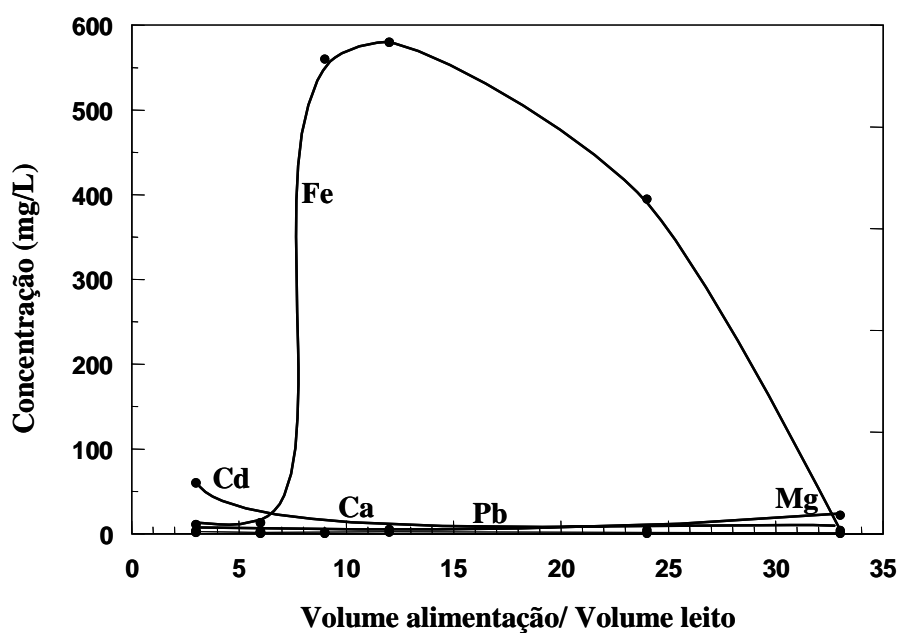


Figura 19: Curvas dos metais após percolação pelo leito da coluna 1 – IRC748, durante eluição com ácido sulfúrico 0,5 mol/L.

A eluição dos metais alcalinos com conseqüente regeneração da resina Amberlite® IR120 foi realizada eficientemente através do ácido clorídrico 0,5 mol/L, como pode ser observado na Figura 20, a seguir, onde as concentrações de cálcio e magnésio chegam próximos a 4.000 mg/L e 1.700 mg/L, respectivamente.

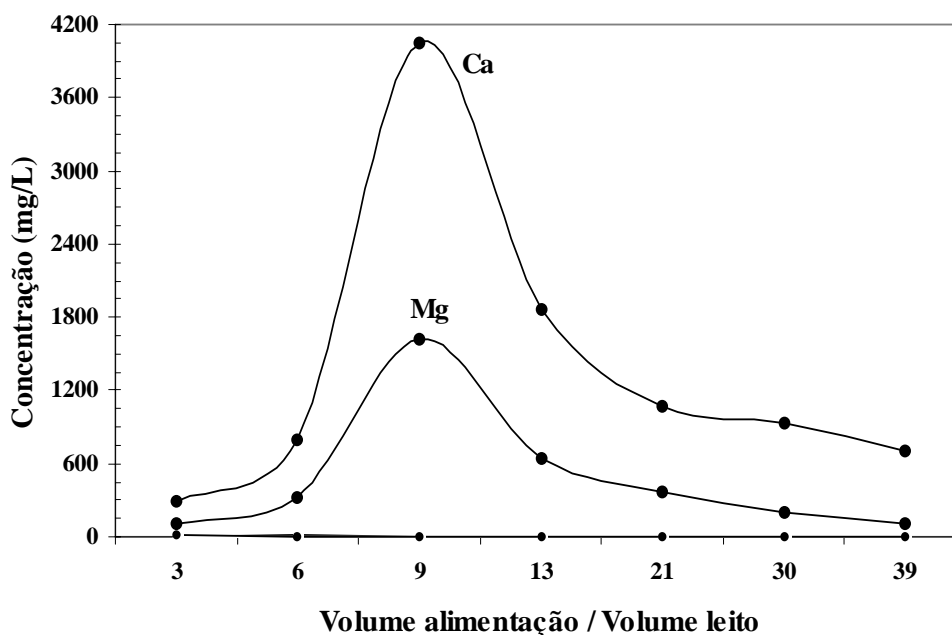


Figura 20: Curvas dos metais cálcio e magnésio na eluição da coluna 2 – IR120, com ácido clorídrico 0,5 mol/L.

4.4. OUTRO REAGENTE USADO NA REGENERAÇÃO DA RESINA IR120

Em virtude do processo hidrometalúrgico da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora, não poder receber cloreto, e também na tentativa de reduzir os custos na regeneração desta resina foi utilizado o ácido carbônico este reagente para eluição, foi retirado do Processo CARIX que é utilizado na regeneração de resinas impregnadas em sistemas de tratamentos de dureza das águas.

Como extraído da literatura, a redução da dureza no Processo CARIX é da ordem de 40 a 50%, sendo um sistema particularmente eficiente na redução da concentração da dureza, de bicarbonatos, sulfatos e nitratos. Contudo no processo descrito na literatura é utilizada uma resina catiônica fracamente ácida.

Estes testes ainda em fase exploratória demonstram que a resina Amberlite® IR120 utilizada não apresentou bons resultados na eluição com ácido carbônico, isto provavelmente pode ter ocorrido em virtude da resina utilizada ser catiônica de ácido forte.

4.5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO

Os resultados da caracterização química do efluente gerado após tratamento com as resinas se encontra na Tabela 13. Acredita-se que este efluente pode ser reciclado para o processo industrial, tendo em vista que apresenta um baixo teor dos metais presente na solução inicial e baixa dureza. Uma análise mais detalhada de outros elementos não acompanhados neste estudo deve ser realizada para se ter uma melhor avaliação do processo proposto neste estudo.

Tabela 13: Concentrações do efluente final e dos limites da CONAMA 357/2.005.

Elementos	Concentração (mg/L)	
	Efluente Final	Limites CONAMA
Zn	< 0,1	5,0
Cd	< 0,01	0,2
Pb	< 0,01	0,5
Fe	< 0,1	15,0
*Ca	5	-
*Mg	5	-
*SO ₄ ²⁻	320	-

* Estes elementos não possuem valores na CONAMA 357/05 para lançamento de efluentes.

Como pode ser observado na Tabela 13, as concentrações que se alcançou com o tratamento para os elementos zinco, cádmio e chumbo, mais restritivos da legislação apresentados na tabela, estão com concentrações bem inferiores a aquelas determinadas para o lançamento de efluentes em corpo receptor. Podendo, assim, a água ser utilizada na planta industrial da Votorantim Metais – Unidade Juiz de Fora e/ou lançada no corpo receptor.

CAPÍTULO 5

5 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, chegou-se as seguintes conclusões:

- Os ensaios em bancada realizados para a seleção dos adsorventes demonstraram que, para o zinco, tanto as resinas quanto o carvão de osso apresentaram bons resultados de adsorção. As zeólitas e a biomassa não apresentaram resultados satisfatórios na adsorção, provavelmente em virtude do sistema fortemente ácido da solução amostra.
- Dos ensaios em bancada realizados com os diversos trocadores iônicos, sugeriu-se a utilização das resinas Amberlite® IRC748 e Amberlite® IR120 para determinação dos parâmetros operacionais e de processo do sistema de colunas de troca iônica, aplicadas à purificação da solução efluente obtida do processo industrial. Os critérios de seleção basearam na capacidade de extração, disponibilidade de mercado e estabilidade do adsorvente.
- Os ensaios contínuos realizados com as resinas selecionadas e com o carvão de osso apresentaram boa adsorção dos metais de interesse. Na eluição, porém, apenas as resinas demonstraram estabilidade ao meio ácido.
 - ◆ O carvão de osso, durante a adsorção, suportou bem o forte caráter ácido da solução, porém, ao ser submetido à eluição, este apresentou início de decomposição, diminuindo o tamanho dos grãos e obstruindo os sítios ativos em virtude da formação de sulfato de cálcio.

- ◆ As resinas demonstraram suportar o forte caráter ácido da amostra e do sistema de eluição utilizado para remoção dos metais e sua recuperação.
- As concentrações máximas observadas na eluição da resina Amberlite® IRC748 dos metais zinco e cádmio chegaram aos valores de 2.800 mg/L e 600 mg/L, respectivamente.
- Para a remoção do cálcio e magnésio, viabilizando a reutilização do líquido gerado pelo sistema de troca iônica, a utilização da resina catiônica IR-120 na remoção destes metais se mostrou viável, podendo ser regenerada através de ácido clorídrico.
- A eluição dos metais alcalinos e regeneração da resina catiônica Amberlite® IR120 também foi testada utilizando o ácido carbônico de forma similar ao Processo CARIX. Os teste exploratórios realizados, porém, não apresentaram bons resultados, o que pode ser explicado pela característica da resina utilizada, fortemente catiônica.
- Avaliando a qualidade do efluente final obtido com base na concentração dos metais presentes, observou-se que o efluente gerado pela empresa, após tratamento com as resinas de troca iônica, poderá ser utilizado pelo processo industrial, diminuindo, assim, o volume de água a ser captado nos corpos hídricos, e reduzindo, portanto, o impacto do lançamento do efluente tratado, que mesmo estando dentro dos limites estabelecidos pela legislação levam a uma redução na qualidade das águas. Tudo isto implica diretamente em um menor impacto no meio ambiente e menor custo para a empresa. Conclui-se que a utilização do processo de troca iônica na recuperação dos metais e tratamento do efluente industrial é viável. Tecnicamente, podendo o líquido gerado ser reutilizado no processo industrial.

CAPÍTULO 6

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A montagem de uma estrutura de maior porte visando utilizar o sistema de troca iônica aqui mencionado, para a recuperação do metal zinco e outros associados será uma etapa importante na validação e utilização em escala industrial, visto que a vazão do efluente industrial possui grande variação, podendo chegar a uma vazão máxima de 300m³/h.

Deverão ser realizados testes com as resinas por vários ciclos de carregamento e eluição visando identificar o seu possível “envenenamento” em virtude das regenerações e reutilização no tratamento dos efluentes.

Na remoção dos metais alcalinos cálcio e magnésio, a resina Amberlite[®] IR-120 demonstrou alta eficiência. Apesar dos bons resultados obtidos na eluição dos metais adsorvidos por esta resina, feita através do ácido clorídrico, torna-se importante pesquisar reagentes mais baratos para que o processo seja mais atrativo para a empresa. Neste sentido, sugere-se que sejam otimizados os estudos de redução de dureza da água aplicando o processo CARIX, já utilizado industrialmente em outros países.

O pH da amostra deverá ser elevado para valor próximo de 6 e assim poderá ser usada uma resina catiônica fraca no tratamento, e posteriormente na regeneração tentar utilizar o ácido carbônico na eluição dos metais cálcio e magnésio.

Testar outros adsorventes orgânicos baratos que possam ser descartados sem uma utilização ou reutilização, na remoção dos metais, sempre preocupando com a adequação dos efluentes aos limites da legislação.

CAPÍTULO 7

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA R. et al. Recuperação de níquel e cobalto presentes em efluentes de mineração. In: 59^o CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MINERAÇÃO, 2004, São Paulo. São Paulo: Campus, 2004, p. 101-110.

BENEDETTO, J. S. **Recuperação de índio a partir de efluente industrial do minério de zinco**. 1999. 150p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

BOSCO, S. M. D.; JIMENEZ R. S.; CARVALHO, W. A. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 281, p. 424-431, 2005.

BROOKS, C. S. Hydrometallurgical treatment of zinc waste dusts. **Separation science and technology**, New York, v. 30, p. 2055-2073, 1995.

CHAKRAPANI, G.; MURTY, D. S. R., MOHANTA, P. L., RANGASWAMY, R. Sorption of PAR-metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water, **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 63, p. 145-152, 1998.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n.º 357/2005**: classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília 2005. Disponível na Web em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>>.

CORTINA, J.L.; MIRALLES N.; AGUILAR M.; SASTRE A. M.; Distribution studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) with Levextrel resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Lewatit TP807'84), **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 40, p. 195-206, 1996.

CORTINA, J.L.; MIRALLES N.; AGUILAR M.; SASTRE A. M. Study of the distribution equilibria of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) with Solvent impregnated resins containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, **Extraction Ion Exchange**, Amsterdam, v.12, n. 2, p. 371-391, 1994.

CORTINA, J.L.; MIRALLES N.; AGUILAR M.; SASTRE A. M. Solid-liquid extraction studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from chloride media with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus compounds immobilised on to Amberlite XAD2, **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 37, p. 301-322, 1995.

FONSECA, D. C.; PERES, A. E. C. Reaproveitamento de Resíduos Industriais – Estudo de Caso. In: XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, 1998, Águas de São Pedro. **Anais**. São Paulo: Editora, 1998, v.2, p. 97-113.

FORTES, M. C. B. **Purificação de licores de sulfato de índio através de resinas poliméricas de troca iônica**. 2003. 136p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

GRIMSHAW, R. W.; HARLAND, C. E. **Ion Exchange: Introduction to theory and practice**. 29 ed, London: The Chemical Society, 1975, p. 3-61.

GU, B.; KU, Y.; BROWN, G.M. Sorption and Desorption of perchlorate and U(VI) by strong-base anion-exchange resins, **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 39, p. 901-907, 2005.

HABASHI, F. **Handbook of Extractive Metallurgy**. New York: Wiley-VCH, 1997.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 5^o ed., New York: W. H. Freeman and Company, 1999, p. 651-670.

HÖLL; W. H. **Fundamentals of ion exchange**. Karlsruhe: Institute for Technical Chemistry, 2003, p. 86-98.

JACKSON, D. V. Metal recovery from effluents and sludges, **Metal Finishing J.**, CSA: Company Profile, v. 18, 1978, p. 235-242.

KIRK-OTHMER; **Encyclopedia of chemical technology**. 2^a ed., v. 22, Washington, John Wiley & Sons, 1970, p. 555-565.

KO, D. C. K.; CHEUNG, C. W.; CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F., MCKAY, G. Sorption equilibria of metal ions on bone char, **Chemosphere**, England, v. 54, p. 273-281, 2004.

KORN, M. G. A.; JÚNIOR, A. F. S.; JAEGER, H. V.; SILVA, N. M. S.; COSTA, A. C. S. Cooper, zinc and manganese determination in saline samples employing FAAS after separation and preconcentration on Amberlite XAD-7 and Dowex 1X-8 loaded with alizarin, **Red S. Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 212-218, 2004.

LADEIRA, A. C. Q.; CIMINELLI, V. S. T.; PANIAGO, E.B. Mecanismo de adsorção de arsênio trivalente e pentavalente em gibbsita. In: XX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2004, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: ENTMME, 2004, p. 124-133.

LUCAS, B.H.; PRUDHOMME, P. & SLATER M. J. Uranium extraction using a deep fluidized bed of ion exchange resin, **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 8, p. 123-135, 1982.

MELOAN, C. E. **Chemical Separations: principles, techniques, and experiments**. New York: A Wiley - Interscience Publication, 1999, p. 269-275.

PENA, R. S et al. Estudo da adsorção do cátion zinco (II) por uma alumina adsorvente obtida pela ativação térmica da gibbsita bayer. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001, Florianópolis. **Anais**: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001, p. 1501-1513.

ROHM & HASS. **Ion Exchange: Principles and applications**. Edição, Germany: ROHM & HASS, 2001, p. 04-60.

RUAS, A. B. L. et al. Estudo de Processo para Recuperação de Zinco contido em Efluentes Líquidos Industriais. Belo Horizonte, UFMG/ Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, 1997. p. 12-57.

SHUKLA, S.R. et al. Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. **Separation and purification technology**, Amsterdam, v. 47, p. 141-147, 2005.

SIMPSON, C.; LAURIE, S. H. Ion exchange studies on zinc-rich waste liquors, **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 51, p. 335-344, 1999.

SOTO, O. A. J.; TOREM, M. L.; TRINDADE, R. B. E. Palygorskite as a sorbent in the removal of manganese(II) from water mine effluents. In XIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 2005, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: ICHMET, 2005, p. 357-398.

SOUSA, N.M, et al. Avaliação da adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução aquosa sobre uma alumina obtida por ativação térmica de uma gibbsita bayer. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001, Florianópolis. **Anais**: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001, p. 4901-4913.

TRUJILLO, E. M.; JEFFERS, T. H.; FERGUSON, C.; STEVENSON, H. Q. Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass, **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 25, p.1559-1565, 1991.

UÇER, A. ; UYANIK, A. ; AYGUN, S. F. **Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) ions by tannic acid immobilised activated carbon**. Separation and purification technology, New York, v. 47, p 113-118, 2005.

VIEIRA, J. R. M. et al. Zinco, **Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social**, Gerencia Setorial de Mineração e Metalurgia, 1998. Disponível em: <http://www.dndes.gov.br>. Acesso em: 28 de novembro de 2003.

VOGEL, A. **Análise inorgânica quantitativa**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1981.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers**, Washington, v. 11, p.235-251, 1995.

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](#)