



Universidade de São Paulo
Escola Politécnica

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT-594 Trabalho de Formatura II

**Tratamento de efluentes de galvanoplastia por
resinas de troca iônica.**

Daniel Balicas Sancristobal

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

Agradecimentos

Quero registrar aqui meus sinceros agradecimentos às pessoas que me apoiaram durante a elaboração deste trabalho, especialmente:

Ao Professor e amigo Jorge Tenório pela colaboração; amizade e confiança criadas e fortalecidas ao longo deste ano;

Ao Professor Alcídio Abrão pela paciência e colaboração na realização dos experimentos;

Ao pessoal do projeto Gálio: Rosendo, Reinaldo, Sônia e Pedro, pela paciência e pela amizade criada durante a breve convivência que tivemos;

Aos meus pais, Maria Inês e Angel, pelo amor e apoio dado ao longo destes vinte e três anos;

E, às empresas que forneceram os materiais para a realização dos experimentos; à Metalúrgica Esteves, à Rotocrom- Rotogravuras e Cromeação e a Rohm and Haas Química.

Índice

ÍNDICE	1
1. INTRODUÇÃO TEÓRICA	2
1.1 GALVANOPLASTIA	3
1.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONVENCIONAL.....	10
1.2.1 MÉTODOS PARA ECONOMIA DE ÁGUA	11
1.2.2 PRECIPITAÇÃO DO LODO GALVÂNICO	15
1.2.2.1 <i>Redução de cromatos em meio ácido</i>	16
1.2.2.2 <i>Redução de cromatos em meio neutro e alcalino</i>	17
1.3 TROCA IÔNICA	18
1.3.1 MATERIAIS DE TROCA IÔNICA	19
1.3.1.1 <i>Trocadores Inorgânicos</i>	20
1.3.1.2 <i>Trocadores Orgânicos</i>	20
1.3.2.2.1 <i>Estrutura química das resinas de troca iônica</i>	24
1.3.3 TÉCNICAS DE TROCA IÔNICA	28
1.3.4 EQUILÍBRIO DA TROCA IÔNICA	28
1.3.5 CINÉTICA DA TROCA IÔNICA	31
1.3.6 CURVAS DE “BREAK-THROUGH” (BT)	33
1.4 TROCA IÔNICA APLICADA À GALVANOPLASTIA	35
2. OBJETIVO	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 ESCOLHA E OBTENÇÃO DAS RESINAS	39
3.2 SOLUÇÕES UTILIZADAS	40
3.3 PREPARAÇÃO DO EQUIPAMENTO	41
3.4 OPERAÇÃO DO SISTEMA	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5. CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. Introdução Teórica

A indústria de tratamento de superfície trabalha , na sua grande maioria, com metais pesados . Os efluentes resultantes deste processo possuem elevada concentração destes metais, em especial o cromo, que se apresenta na forma de cromo trivalente ou na forma de ácido crômico (hexavalente).

O tratamento convencional destes efluentes gera uma espécie de lama (lodo galvânico) que é considerado resíduo sólido de classe 1, ou seja o resíduo sólido de maior toxicidade; necessitando de manejo e armazenamento especiais. Porém, nem todas as indústrias dispõem de recursos ou mesmo de boa vontade para dar a devida atenção a estes dejetos.

A troca iônica é uma técnica que permite o tratamento dos efluentes de galvanoplastia sem que haja a geração destes rejeitos (lodos galvânicos), permitindo ainda que se reutilize a água, operando-se em um ciclo fechado das águas de lavagem. Além de permitir a recuperação dos metais empregados no processo.

Desse modo o emprego desta técnica representa economia para as empresas, uma vez que poderão recircular a água utilizada e não terão que arcar com os custos do manejo do lodo galvânico. Além de minimizar o impacto que este tipo de indústria causa ao meio ambiente.

1.1 Galvanoplastia

A deposição de cromo é utilizada na sua grande maioria com fins decorativos, devido à suas propriedades, pode-se destacar entre elas a sua cor branca azulada. Sua alta reflectibilidade (65% no espectro visual) aliada a uma grande resistência ao embaçamento destaca o cromo entre os metais de tratamento de superfície. Possui também excelente resistência à corrosão devido ao fato de não reagir quimicamente com a umidade, oxigênio ou outros contaminantes presentes na atmosfera. Boa durabilidade e resistência a arranhadura são importantes fatores na seleção do cromo para acabamento final de peças como maçanetas de automóveis. Uma grande variedade de metais pode ter acabamento com cromo. Aço, Zamak, plástico, alumínio entre outros. O depósito de cromo pode variar de 2mm em utensílios domésticos a mais 100 mm em depósitos de cromo duro. A figura 1 mostra alguns exemplos de peças recobertas com cromo.



Figura 1: Exemplos de peças recobertas com cromo decorativo⁽⁷⁾

O tratamento de cromo duro tem o objetivo de endurecer superfícies que estão sujeitas a esforços mecânicos, de forma a aumentar sua resistência ao desgaste.

Antes de realizar a deposição do cromo propriamente dita, a peça pode sofrer algum tipo de pré-tratamento, mecânico ou químico e eletrolítico. O pré-tratamento mecânico pode ser um jateamento, esmerilhamento, polimento ou tamboreamento sobre a peça. O pré-tratamento químico e eletrolítico, que geralmente ocorre após o tratamento mecânico, é feito o desengraxamento e/ou decapagem, para permitir a perfeita deposição no tratamento com cromo.

Na deposição de cromo com fins decorativos, a peça pode ainda receber uma camada de cobre e outra de níquel ou apenas uma de níquel para melhorar a aderência da camada de cromo e dureza da superfície.

Os componentes básicos de uma instalação de deposição eletrolítica estão esquematizados na figura 2. A letra A indica os anodos (insolúveis) , feitos de ligas de chumbo com antimônio ou estanho. As peças a serem cromadas estão indicadas pela letra B, sendo suspensas na solução de cromo através de ganchos que são conectadas ao barramento catódico, que está ligado ao retificador indicado pela letra C.

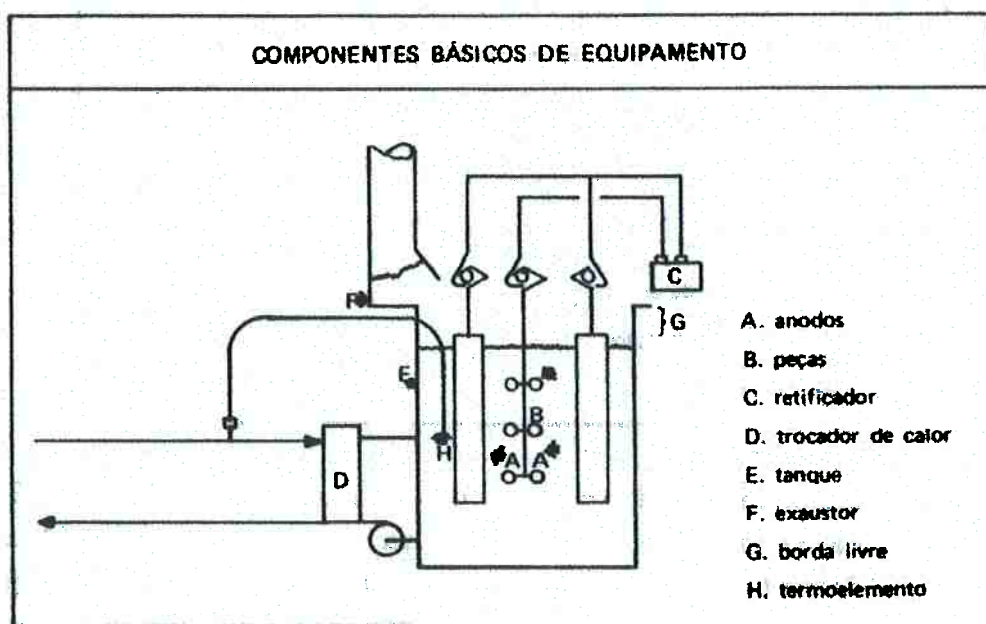


Figura 2: Componentes básicos de equipamento de galvanoplastia⁽⁷⁾

A temperatura não deve variar mais que 1°C, propiciando, assim, um maior controle da deposição. As instalações maiores geralmente são equipadas com um trocador de calor, letra D. Devido à alta densidade de corrente é normal que ocorra um resfriamento da solução, desse modo a solução é bombeada através do trocador de calor e retorna ao tanque, aquecida ou resfriada, passando por um termoelemento, letra H.

O tanque, letra E, é feito de plastisol ou ferro revestido de PVC. A letra F mostra o exaustor que é conectado a um ventilador ou a um separador para evitar que os vapores de ácido crômico escapem na atmosfera e contaminem os tanques com outras soluções. A distância do nível da solução para o topo do tanque, letra G, deve ser mantida para entre 15 e 20 cm para o perfeito funcionamento do sistema de exaustão.

A solução do banho de cromo consiste em uma solução relativamente concentrada de um composto conhecido como ácido crômico, CrO_3 , dissolvido em água com uma pequena quantidade de catalisador. Quando dissolvido em água o CrO_3 forma o composto H_2CrO_4 que é o verdadeiro ácido crômico que dissocia em íons cromato, CrO_4 , e íons hidrogênio H^+ . O composto chamado de ácido crômico, CrO_3 , é na verdade anidrido ácido crômico ou trióxido de cromo⁽³⁾. A nomenclatura usual, “ácido crômico”, será adotada neste trabalho.

Com a contínua adição de ácido crômico na água, a solução fica mais concentrada e as moléculas de H_2CrO_4 combinam para formar o composto dicromato ácido e água. O dicromato ioniza formando íons cromato e hidrogênio. Estas reações são apresentadas na figura 3.

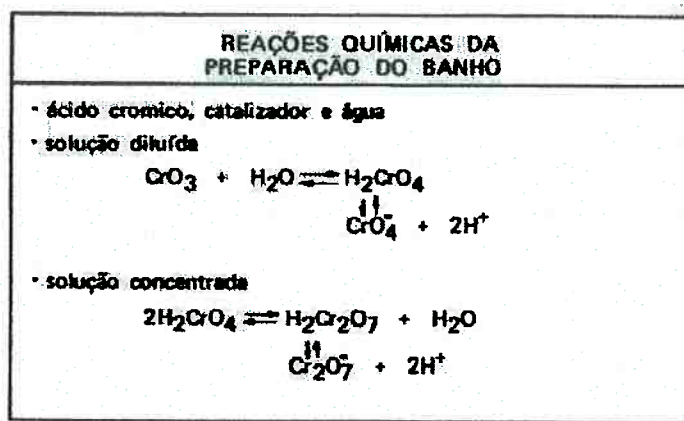


Figura 3: reações químicas da preparação do banho⁽⁷⁾

O mecanismo de deposição de cromo será explicado partindo dos íons dicromato formados na dissolução de CrO_3 .

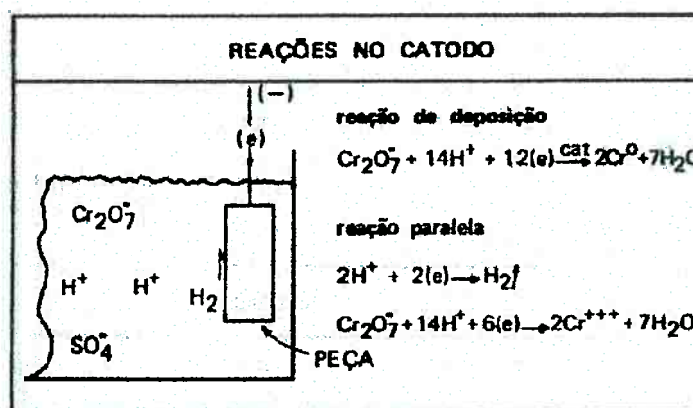


Figura 4: Reações no catodo⁽⁷⁾

As reações no catodo estão representadas na figura 4. Na primeira reação, chamada de reação de deposição, o íon dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, combina-se com 14 íons de hidrogênio e 12 elétrons, na presença do catalisador (íon sulfato), para formar dois átomos de cromo metálico mais sete moléculas de água. Esta é a reação desejada para a deposição do cromo.

Paralelamente ocorrem mais duas reações: A primeira, bem simples, combina dois íons hidrogênio para formar H_2 gasoso que se desprende conforme indicado na reação. Esta é responsável por 80 a 90% da energia consumida no processo de deposição do cromo⁽⁷⁾.

A segunda, é uma reação indesejada, na qual ocorre a formação de dois íons de cromo trivalente, Cr^{3+} , a partir da combinação do íon dicromato com 14 íons hidrogênio e 6 elétrons. Felizmente a concentração de íons de cromo trivalente é controlada no anodo.

No anodo, ocorrem as reações representadas na figura 5. Este quadro mostra o anodo de chumbo envolto por gás oxigênio da solução, contendo íons hidroxila (OH^-) e cromo trivalente Cr^{3+} .

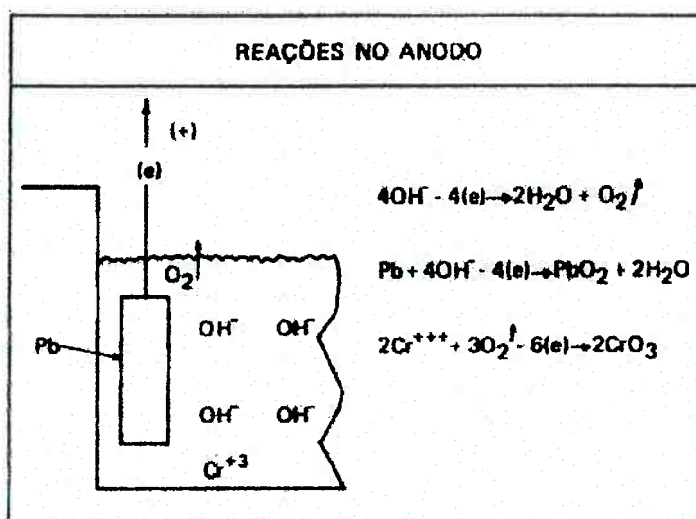


Figura 5: Reações no anodo⁽⁷⁾

Na primeira equação 4 íons hidroxila perdem quatro elétrons, formando 2 moléculas de água e uma molécula de gás oxigênio. Grande parte da energia para passagem da corrente elétrica é consumida nesta reação.

A segunda reação mostra o chumbo metálico reagindo com 4 íons hidroxila e perdendo 4 elétrons formando peróxido de chumbo na superfície do anodo, mais duas

moléculas de água. Apesar de não consumir muita energia esta reação é primordial para a ocorrência de terceira reação, pois, sem o peróxido de chumbo na superfície do anodo o cromo trivalente não seria reoxidado para ácido crômico. A terceira equação mostra três moléculas de gás oxigênio reagindo com dois íons de cromo trivalente com a perda de 6 elétrons (esta reação provavelmente acontece com oxigênio nascente quando é formado na superfície anódica). Esta reação mantém o equilíbrio, formação - eliminação do cromo trivalente.

A película de peróxido de chumbo formada durante a reação eletrolítica, reage com a solução de cromo assim que termina a operação de deposição formando uma película de cromato de chumbo (amarela) nos anodos que permanecem em solução⁽⁷⁾.

Se algum dos anodos apresentar essa cor amarela ou laranja durante o processo ou imediatamente após o trabalho, significa que efetivamente não trabalha. Podendo ter como causa⁽⁷⁾:

1. Contato deficiente entre o gancho do anodo e o barramento
2. Deficiente contato interno entre o gancho e o anodo
3. Anodo mal dimensionado não permitindo o fluxo de corrente
4. O anodo pode estar em curto-circuito com algum condutor submerso

Esta condição pode ser solucionada removendo o anodo e realizando a limpeza de barramentos, ganchos e anodos.

A solução do banho pode ser de dois tipos⁽³⁾:

1. Baixa Concentração

CrO_3 248 g/l

SO_4 2,48 g/l

Relação $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 100$

As vantagens desse tipo de banho são:

- Baixo custo de montagem
- Maior velocidade de deposição
- Menor gasto com água residuária

2. Alta Concentração

CrO₃ 405 g/l

SO₄ 4,05 g/l

Relação CrO₃ : SO₄ = 100

As vantagens desse tipo de banho são:

- Menor voltagem de operação
- Menor sensibilidade a contaminações
- Melhor cobertura ou penetração.

A operação deve ser dirigida sob as seguintes condições⁽³⁾⁽⁷⁾:

1. Temperatura variando entre 32 e 49°C, ficando normalmente em 43°C, no cromo decorativo. No caso do cromo duro a temperatura fica na faixa dos 55°C
2. Densidade de corrente variando entre 5 e 25 A/dm², normalmente é usada a densidade de 7 A/dm² para a temperatura de 43°C, no cromo decorativo. Ficando entre 25 e 75 A/dm², geralmente 50 A/dm², no cromo duro.
3. Voltagem entre 4 e 12 volts, dependendo do circuito elétrico.

Após a operação de deposição, um pouco da solução do banho permanecerá sobre a peça, a qual precisa ser removida através de lavagem. A quantidade de solução, introduzida ou carregada, depende de vários fatores. Os mais importantes são⁽³⁾:

1. A forma e colocação das peças nas gancheras (bordas, furos e lugares ocultos).

2. O tempo de espera entre um estágio e outro
3. Concentração, temperatura, viscosidade, ou tensão superficial da solução.
4. Filmes que restam sobre a superfície metálica.

1.2 Tratamento de efluentes convencional

Conforme citado no tópico anterior, a lavagem corrente tem com objetivo remover da peça a camada de banho que ficou aderida à mesma. Esta lavagem dilui os restos de banho arrastados e removendo os mesmos por ação mecânica.

O volume de água utilizada nesta parte do processo pode ser muito elevado, devido ao fato de que muitas galvanotecnias utilizam uma vazão elevada para promover a turbulência necessária ao tratamento.

Há uma série de procedimentos, na sua maioria de fácil aplicação, que permitem uma grande economia de água sem prejudicar a eficiência da lavagem, pelo contrário, em muitos casos há uma sensível melhora neste tipo de operação.

Além disso, a economia de água permite a construção de estações de tratamento menores, o que implica em menores investimentos em infra-estrutura e redução dos custos de produção, já que a redução no consumo de água em 1 m³/h pode representar uma economia de cerca de R\$ 12.000,00 reais por ano.

Os métodos para economia de água devem ser implantados após um estudo da concentração máxima admissível de contaminantes em cada tanque.

1.2.1 Métodos para economia de água

1. **Orifícios Limitantes:** Estes orifícios determinam para cada diâmetro a vazão máxima de passagem de água, desde que a pressão da linha seja mantida acima de um valor determinado para o tanque em questão. O uso deste tipo de dispositivo impede que haja um aumento da vazão acima do valor máximo de cada orifício, mesmo que o registro de admissão de água seja totalmente aberto.

2. **Conduktivímetros Economizadores:** Um condutivímetro é colocado imerso no tanque de lavagem, o qual é regulado para comandar a abertura da válvula de admissão de água sempre que a condutividade estiver acima do valor estabelecido.

3. **Agitação:** A agitação mecânica ou através de insuflamento de ar é recomendada em conjunto com outros métodos para a economia de água. Podendo assim diminuir a vazão de água, uma vez que a turbulência é produzida independentemente do volume de água que é admitido no tanque.

4. **Pecas e Gancheiras:** A mudança na disposição das peças na gancheira pode resultar em uma sensível redução no arraste do banho de cromo, associado a isso recomenda-se que a gancheira deve ficar suspensa por 15 a 30 segundos antes de passar ao tanque seguinte para que o completo escoamento do líquido de volta para o tanque.

5. **Lavagens Simples e Multiplas:** A mudança no *lay-out* dos tanques de lavagem ou ainda a adoção de algumas técnicas na alimentação de água fresca pode propiciar uma grande economia de água. Essas técnicas consistem na adoção de lavagens em cascata e lavagens em *skip* (ligação entre os tanques de lavagem da decapagem e do desengraxe) que permitem uma grande redução no consumo de água sem alteração na qualidade da lavagem. As figuras 6,7 e 8 representam as técnicas convencional, cascata e skip, respectivamente.

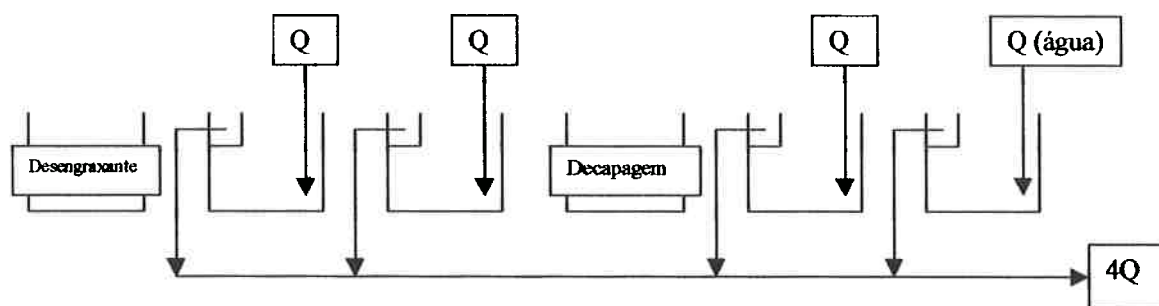


Figura 6: Sistema de lavagem convencional⁽¹¹⁾

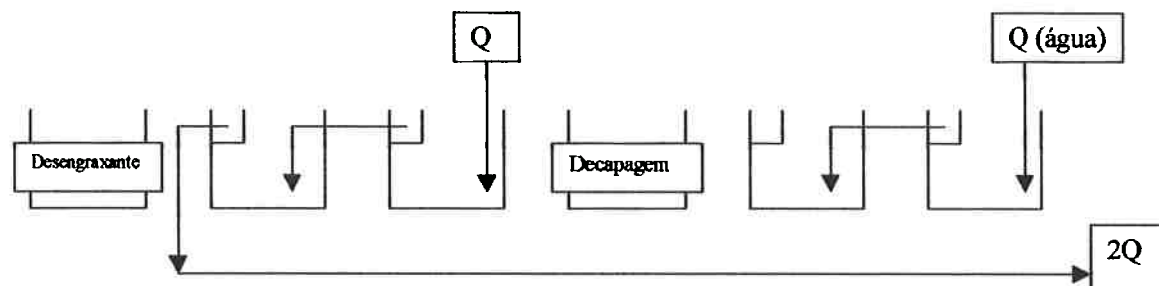


Figura 7: Sistema de lavagem em "cascata"⁽¹¹⁾

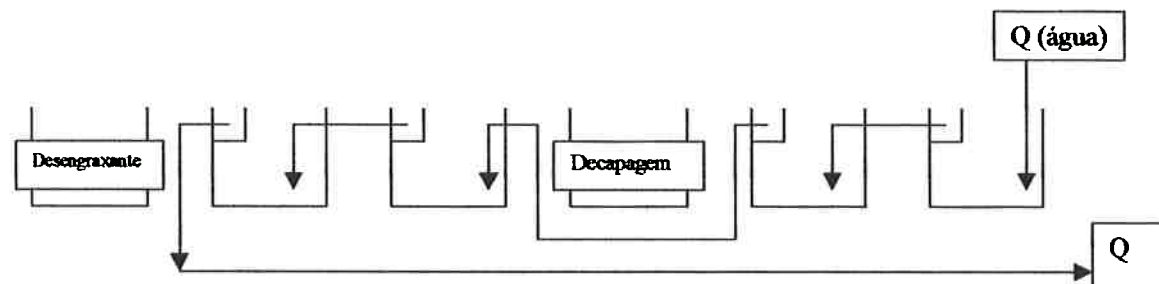


Figura 8: Sistema de lavagem em "skip"⁽¹¹⁾

O sistema de lavagem em cascata permite que o consumo de água seja reduzido pela metade sem que haja redução na vazão por tanque. O sistema em *skip* é ainda mais econômico, permite a redução em $\frac{1}{4}$ no consumo de água. Além de permitir que as águas de lavagem ácidas, após a decapagem, sejam utilizadas para neutralizar a alcalinidade gerada pelo arraste dos tanques de desengraxe. Colaborando para evitar o desbalanceamento da acidez do banho de decapagem, pois evita o arraste de alcalis.

Através das técnicas citadas e do cálculo da taxa de lavagem "R" que relaciona a vazão e o *drag-out* (arraste dos metais dissolvidos) ocasionado pelo arraste de líquido

tornou-se possível reduzir substancialmente o consumo de água, sem ônus para o processo.

A seguir será dado um exemplo que mostra de forma clara a redução do consumo de água através da adição do processo de lavagens múltiplas:

Deseja-se obter uma concentração de 5 ppm de Cr^{6+} na última lavagem em uma planta de cromo decorativo. Teremos:

$$R = \frac{Q}{Do}, \quad Ci = \frac{Co}{R^i} \text{ e} \quad Q = R \times Do, \text{ onde}$$

- i , número de lavagens

- Co , concentração do banho

- Do , drag-out

- R , taxa de lavagem

Sendo conhecidos os seguintes valores,

Concentração de H_2CrO_4 , $Co = 300 \text{ g/l}$

Concentração admissível, $Ci = 5 \text{ ppm}$

Drag out, $DO = 2 \text{ l/h}$

Assim,

$$Co = 300 \text{ g/l de } \text{H}_2\text{CrO}_4 = 132,2 \text{ g/l } \text{Cr}^{6+}$$

$$R^i = \frac{Co}{Ci} = \frac{132,2}{0,005} = 26440$$

$$Q = R \times Do = R \bullet 2 \text{ l/h}$$

Para $i = 1$, teremos $R^1 = 26440$

$$Q = R \times Do = R \bullet 2l / h = 52880l / h$$

Para $i = 2$, teremos $R^2 = 26440$

$$R = \sqrt{26440} \cong 163$$

$$Q = R \times Do = R \bullet 2l / h = 326l / h$$

Para $i = 3$, teremos $R^3 = 26440$

$$R = \sqrt[3]{26440} \cong 30$$

$$Q = R \times Do = R \bullet 2l / h = 60l / h$$

Através deste exemplo fica explícito que a adoção da lavagem múltipla gera uma enorme economia de água independente de qualquer outro mecanismo para o mesmo fim.

6. Tanque de Recuperação (Do): Também conhecido como tanque de *drag-out*, é geralmente posicionado após o banho, sendo de maior importância em processos que utilizam metais preciosos, nos quais existe o interesse econômico de se recuperar metais valiosos, que serão carregados pelas peças (por exemplo, banhos de ouro e prata). A figura 9 mostra um sistema de lavagem contendo o tanque de recuperação. Este tanque, em geral, não possui canaleta ou válvula de drenagem e é inicialmente enchido com água limpa, onde, durante o processo, são coletados os líquidos contendo os íons metálicos dissolvidos, que são arrastados pelas peças provenientes do estágio anterior. Durante a produção, a concentração dos metais, C_X , no tanque de recuperação tende a aumentar em função dos valores de *drag-out*, em l/h, e, no limite, tenderá a aproximar-se da concentração C_o do banho de processo.

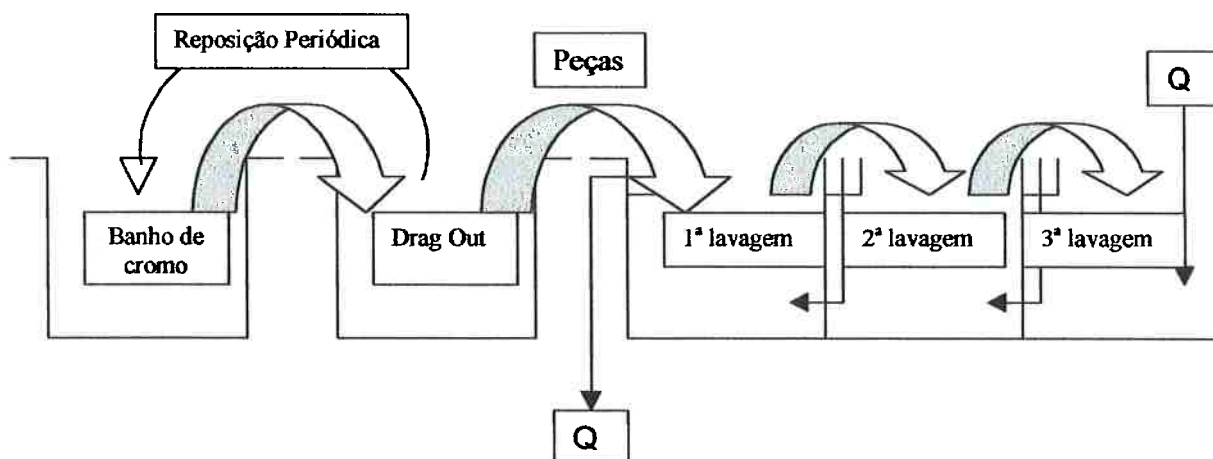


Figura 9: Sistema de lavagem contendo tanque de recuperação

Normalmente, além das perdas devido ao arraste, o banho de processo também sofre perdas devido ao aquecimento e consequente evaporação e, é prática comum restabelecer-se o nível do líquido no tanque de processo pela reposição com a solução contida no tanque de recuperação. A parcela de líquido retirada do tanque de recuperação é repostada com água limpa.

A adoção de tanque de recuperação após o banho de processo, além de diminuir a concentração dos poluentes, permite a recuperação parcial de metais dissolvidos, que seriam normalmente carregados e perdidos nas águas de lavagem subsequentes.

1.2.2 Precipitação do lodo galvânico

A precipitação do lodo galvânico é feita através da redução de cromatos a cromo trivalente (Cr^{3+}) e posterior alcalinização da solução, que resultam na formação e precipitação do hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). O lodo galvânico é o precipitado formado a partir da precipitação de hidróxidos e carbonatos formados a partir dos metais presentes na solução, entre eles o cromo.

A redução de cromatos pode ser feita em meio ácido, por meio de reação com sulfito $[\text{NaHSO}_3]$ ou metabissulfito de sódio $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5]$ e também pode ser obtida em meio neutro e alcalino por reação com hidrossulfito de sódio $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$. A vantagem de se usar hidrossulfito torna-se maior quando os despejos apresentarem pH próximo a neutro ou mesmo alcalino, pois dispensa-se a acidificação (e posterior neutralização que gera gasto de alcali) que seria necessária com o uso do sulfito ou metabissulfito de sódio. A desvantagem do hidrossulfito está em seu custo mais elevado, e em sua menor estabilidade à degradação, principalmente após a sua diluição em água⁽¹¹⁾.

Quando o volume a tratar é grande, e a concentração de cromatos é baixa, o tratamento em meio alcalino é o mais adequado, pois conforme citado anteriormente, dispensa a acidificação e posterior alcalinização da massa líquida. Sob concentrações muito altas de cromatos, o tratamento com hidrossulfito pode não ser viável, pois resulta na formação de um precipitado gelatinoso muito volumoso, o que pode exigir a diluição do despejo.

1.2.2.1 Redução de cromatos em meio ácido

A redução em meio ácido se dá na faixa de $\text{pH} < 3,0$. A $\text{pH} 3,0$, a reação leva cerca de 30 minutos, e a $\text{pH} 2$ é praticamente instantânea. Porém, se o pH da solução estiver acima de 3,0, é desnecessário gastar-se mais ácido para reduzi-lo até 2,0, uma vez que a solução sofrerá um ajuste do pH em etapa posterior⁽¹¹⁾.

Para promover o ajuste do pH deve-se retirar um litro de amostra, medir o pH e adicionar à amostra ácido sulfúrico ou equivalente, lentamente até se obter pH menor ou igual a 3,0. A seguir, deve-se calcular o volume de ácido necessário para ajustar o pH de todo o volume, multiplicando a quantidade de ácido utilizada em um litro pelo volume

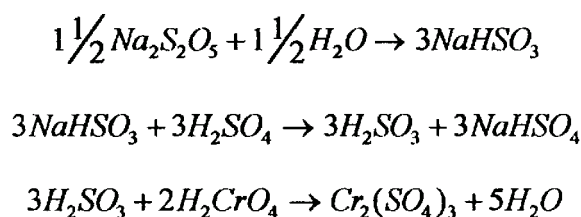
contido no tanque de tratamento. Caso não seja obtido o pH desejado, faz-se a correção pela adição de mais ácido.

A seguir é determinada a concentração de cromatos para que se possa calcular a quantidade de reagente a ser adicionada. Este cálculo é realizado observando as seguintes proporções⁽¹¹⁾:

$$\frac{2CrO_4}{1} \equiv \frac{3NaHSO_3}{1,345} \equiv \frac{1,5Na_2S_2O_5}{1,228}$$

Desse modo, se utilizarmos o metabissulfito de sódio, o reagente mais estável, a quantidade adicionada é calculada da seguinte maneira: $Q(Na_2S_2O_5) = \text{mg/l } CrO_4 \times 1,228 \times \text{volume do tanque}$.

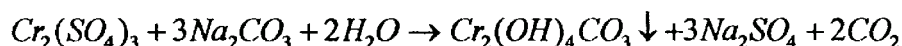
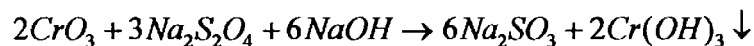
Após a adição do reagente, deve-se deixar em agitação por 30 minutos, e verificar se todo o cromo foi reduzido de hexa para trivalente. O que pode ser verificado pela ausência de cromatos. Esta redução pode ser representada pelas seguintes equações⁽⁴⁾⁽¹¹⁾:



1.2.2.2 Redução de cromatos em meio neutro e alcalino

A redução em meio neutro ou alcalino se dá melhor com pH na faixa de 7,0 a 8,3, o reagente usado é o hidrossulfito de sódio ($Na_2S_2O_4$). O ajuste do pH deve ser feito com uma solução alcalina contendo 1Kg de Soda cáustica($NaOH$), 2Kg de Na_2CO_3 (barrilha) e 15l de água. Deve-se adicionar esta solução até a obtenção do pH desejado. Determinar a concentração de cromato para o cálculo da quantidade de reagente a ser utilizada. Este cálculo se é feito da seguinte maneira: $Q(Na_2S_2O_4) = \text{mg/l } CrO_4 \times 2,25 \times \text{volume do tanque}$ ⁽¹¹⁾.

Caso a quantidade de reagente não tenha sido suficiente deve-se adicionar mais até que todo o cromo tenha sido reduzido de hexa para trivalente. Esta redução é representada pelas equações abaixo⁽⁴⁾⁽¹¹⁾:



Após a redução dos cromatos, é necessário a realização de uma operação de ajuste do pH (neutralização), que tem por objetivo propiciar as condições ótimas para a precipitação dos hidróxidos e carbonatos dos íons metálicos presentes, para permitir sua remoção posterior por decantação e/ou filtração. Dependendo das misturas presentes, o cromo poderá ter sua precipitação ideal na faixa de pH de 7,9 a 8,3⁽¹¹⁾.

Os hidróxidos e carbonatos precipitados têm a mesma natureza daqueles formados na redução de cromatos em meio neutro ou alcalino, que podem ser vistos nas equações acima.

1.3 Troca Iônica

Uma reação de troca iônica pode ser definida como um intercâmbio reversível de íons entre uma fase sólida (o trocador iônico) e uma fase líquida (solução). Assim, se for considerado um trocador iônico M^-A^+ , onde os cátions A^+ são os íons de troca, colocado em uma solução aquosa contendo cátions B^+ , a reação de troca iônica que se sucederá pode ser representada pela equação⁽⁶⁾:



A equação (1) representa uma reação de troca catiônica, onde o M^- é o complemento aniônico fixo do trocador iônico M^-A^+ , que é chamado simplesmente de

ânion fixo. Os cátions A^+ e B^+ são chamados de íons opostos (*counter-ions*) e os íons, cuja carga é a mesma do ânion fixo, presentes na solução são chamados de co-ions. Da mesma forma é possível realizar reação de troca aniônica que podem ser representadas pela equação (2):



O fato mais importante a ser observado nestas reações é que a eletroneutralidade é preservada, seja no trocador iônico ou na solução aquosa⁽⁵⁾. Indicando que a troca dos íons opostos ocorre em equivalentes.

1.3.1 Materiais de Troca Iônica

Os trocadores iônicos podem ser de dois tipos, inorgânicos e orgânicos. Atualmente, as resinas sintéticas são os materiais mais utilizados nas aplicações de troca iônica, porém, ainda existem aplicações que utilizam outros tipos de materiais.

Um trocador iônico ideal deve apresentar as seguintes características⁽⁶⁾:

1. Uma estrutura hidrofílica de forma regular e reprodutível
2. Capacidade de troca iônica efetiva e controlada
3. Elevada taxa de troca
4. Estabilidade química
5. Estabilidade física (resistência mecânica e resistência à abrasão)
6. Estabilidade térmica
7. Tamanho de partícula coerente e área de superfície efetiva compatível com as necessidades para aplicações em larga escala.

1.3.1.1 Trocadores Inorgânicos

Os trocadores inorgânicos foram os primeiros a ser utilizados, silicatos e aluminosilicatos naturais eram os constituintes destes materiais. Os primeiros trocadores catiônicos comerciais foram preparados fundindo misturas de feldspato, caulim e componentes similares com óxidos de sódio e potássio. Posteriormente, materiais com propriedades superiores foram produzidos combinando óxidos do grupo IV com óxidos dos grupos V e VI⁽²⁾. Poucos tipos de trocadores inorgânicos sintéticos foram produzidos, pois estes materiais foram perdendo espaço para as resinas orgânicas sintéticas. Hoje em dia os trocadores inorgânicos têm pouca importância no tratamento de efluentes.

1.3.1.2 Trocadores Orgânicos

Os trocadores orgânicos podem ser considerados como substâncias sólidas contendo certos grupos ativos ou ionogênicos e trocáveis. Por exemplo, grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ (fenólico), NH_2 e derivados. Estes grupamentos devem estar firmemente ligados à estrutura do material sólido. Entre os trocadores orgânicos naturais pode-se citar o agar, a celulose e os carvões. Porém, os trocadores naturais apresentam certas deficiências, como por ex. a falta de estabilidade e a pequena capacidade de troca, e não podem ser usados de forma segura a se obter os resultados esperados. Diante disso surgiram os materiais sintéticos, as resinas, que atendem com sucesso às características requeridas aos trocadores iônicos.

As resinas modernas são hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas, contendo grupos ionizados. A estrutura fundamental da resina pode ser considerada como um íon grande, permeável, insolúvel, que não difunde, obtido na forma de um polímero de rede cruzada tridimensionalmente. Esta estrutura está associada

a um íon oposto, de carga oposta, menor, de livre ação para migrar para dentro e para fora da estrutura cruzada da resina sob condições de troca iônica⁽¹⁾.

Esta rede tridimensional e irregular de cadeias de macromoléculas de hidrocarbonetos, na maioria dos casos, consiste de um copolímero de estireno-divinilbenzeno (DVB), podendo ser também copolímeros de DVB-DVB e de estireno-estireno. A figura 10 mostra uma representação esquemática da síntese de um copolímero de estireno-divinilbenzeno (DVB):

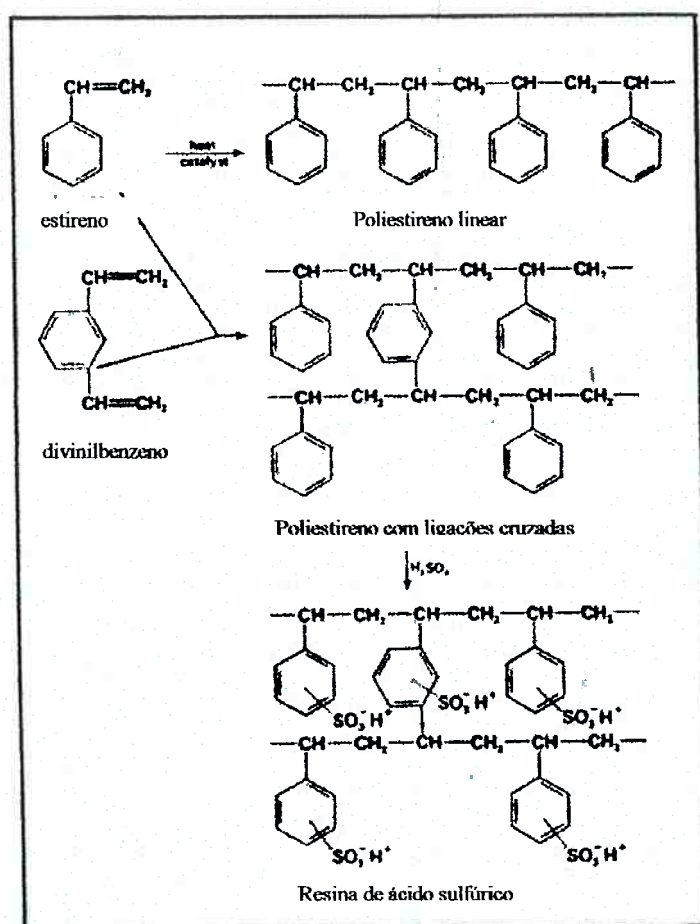


Figura 10: Síntese de um copolímero estireno-divinilbenzeno⁽⁶⁾

A porcentagem de DVB na resina é um fator muito importante, pois ela controla o número de ligações cruzadas presentes na resina. Polímeros com menos de 0,1% de DVB são solúveis. Aumentando a porcentagem de DVB a solubilidade das resinas diminui,

diminuindo também a porosidade e o inchamento, porém, há um aumento da rigidez. As resinas comerciais possuem de 8 a 12% de DVB⁽²⁾.

A estabilidade química nas resinas catiônicas está diretamente relacionada à ligação carbono-carbono, sendo geralmente muito estáveis. Possuem elevada resistência a ácidos, hidróxidos, agentes oxidantes e solventes orgânicos. Já as resinas aniônicas têm sua estabilidade relacionada às ligações carbono-nitrogênio. Estas são mais sujeitas à decomposição que as catiônicas⁽¹⁾.

Resinas do tipo gel - foram as primeiras a ser desenvolvidas, as resinas podem ter uma estrutura formada por um emaranhado de cadeias devido à presença de elevado número de ligações cruzadas ou mais aberta quando as ligações cruzadas estão em menor número. Estas resinas apresentam a propriedade de aumentar de volume quando imersas em água, tendo uma distribuição homogênea da mesma na matriz, como pode-se ver na figura 11.

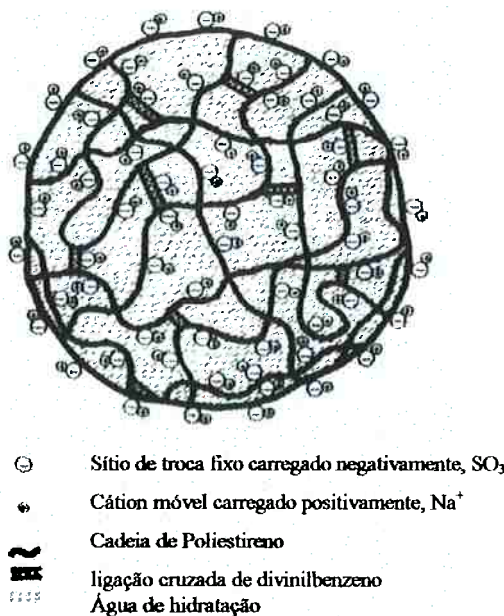


Figura 11: Representação esquemática de uma resina tipo gel fortemente ácida⁽⁵⁾

A propriedade de inchar está ligada à presença de ligações cruzadas consequentemente ligada à presença de DVB.

Porém tais ligações são um obstáculo à movimentação dos íons, sendo esta melhor em estruturas com menor número de ligações cruzadas ou quando estão inchadas. Por outro lado, quanto menor o número de ligações cruzadas menor a resistência física e à ambientes oxidantes; deve-se então encontrar uma situação intermediária que possibilite a melhor combinação possível destas propriedades.

Resinas Macrorreticulares - Estas resinas possuem macroporos na matriz provenientes do método pelo qual tais resinas são sintetizadas. O polímero é precipitado em forma de microesferas que se formam em torno do solvente, após terminada a síntese, o solvente é retirado permanecendo uma estrutura porosa em seu lugar. A figura 12 mostra uma representação esquemática de uma resina macrorreticular.

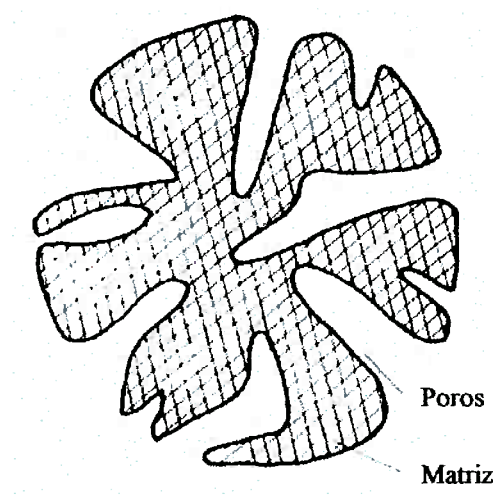


Figura 12: Representação esquemática de uma resina macrorreticular⁽²⁾

Quando imersa em água pode-se notar uma estrutura com duas fases, uma região homogênea que contém a matriz e água e outra onde a água preenche os vazios entre as regiões homogêneas.

Desse modo a movimentação dos íons dentro de resina é facilitada, porém, devido à estrutura heterogênea, há um número menor de sítios de troca e é necessário um maior volume de reagentes para efetuar a regeneração da resina.

1.3.2.2.1 Estrutura química das resinas de troca iônica

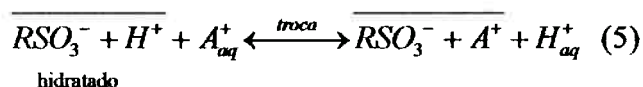
As propriedades das resinas de troca iônica são determinadas pelos grupos de troca iônica presentes nas mesmas. Em geral as resinas podem ser divididas em dois grupos⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾.

-Trocadores catiônicos- Composto por resinas que contém grupos de ácidos fortes ou fracos. Estas resinas podem ser chamadas de: Resina catiônica “forte” ou “fraca”

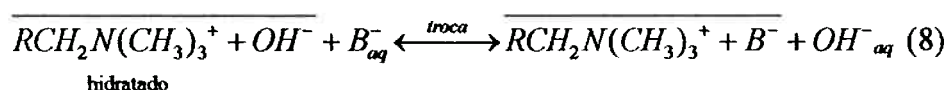
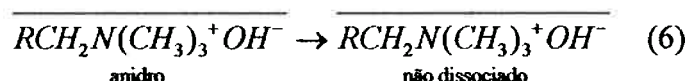
- Trocadores aniônicos- Composto por resinas que contém grupos de bases fortes ou fracas. Estas resinas podem ser chamadas de: Resina aniônica “forte” ou “fraca”

Grupos fortemente Ácidos ou Básicos - Os termos ácidos fortes ou bases fortes provém da teoria de Arrhenius que significa que estes se dissociam completamente fornecendo hidrogênio (H^+) ou hidroxila (OH^-) livres, porém tais dissociações só serão notadas se houver troca iônica com a solução externa à resina, já que os íons dissociados permanecem na matriz (da mesma). As equações 3-8⁽⁵⁾ ilustram os passo deste processo de dissociação de um cátion forte (ácido sulfônico) e um ânion forte (hidróxido de amônio quaternário), a barra indica a fase da resina e as letras A^+_{aq} e B^-_{aq} indicam os íons presentes na solução submetida à troca iônica.

Cátion fortemente ácido (R- copolímero da matriz)

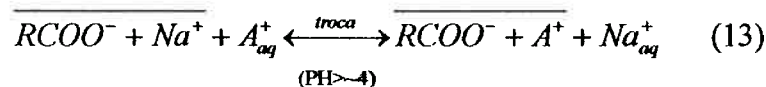
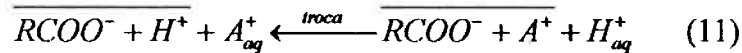
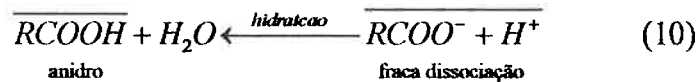


Ânion fortemente básico (R- copolímero da matriz)

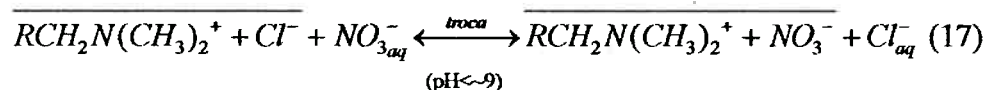
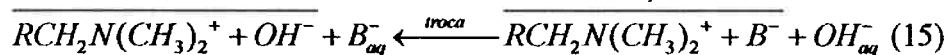


Grupos fracamente ácidos - Este tipo de resina é representado pelo grupo do ácido carboxílico que é fracamente ionizado. O grau de dissociação é fortemente dependente do pH da solução externa, devido a isso a realização de troca iônica com sais neutros causa a liberação de íons H^+ que deslocam o equilíbrio no sentido de se combinarem novamente com a resina, não havendo troca iônica significativa.

Porém a neutralização com soluções alcalinas fortes resulta na formação de sais que de acordo com a teoria teriam grande dissociação, podendo agora ser considerado um trocador iônico forte. As reações de 9-13⁽⁶⁾ ilustram o fenômeno descrito:



Grupos fracamente básicos - Da mesma forma que os ácidos fracos, as bases fracas tem baixa dissociação e qualquer variação na concentração de hidroxilas desloca o equilíbrio no sentido das restauração da forma não dissociada. Porém, quando é feita a neutralização com uma solução muito ácida, o sal resultante se torna um forte trocador iônico. O procedimento é descrito nas equações 14-17⁽⁵⁾:



As curvas de titulação são dados de extrema importância na seleção da resina adequada para uma dada aplicação. A titulação da resina deve ser considerada em duas etapas: 1) reação de troca e 2) reação de neutralização. As curvas de titulação das resinas evidenciam estes dois estágios, que podem ser exemplificados nas equações 18 e 19⁽¹⁾:

1.3.3 Técnicas de Troca iônica

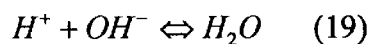
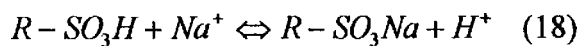
As operações de troca iônica podem ser realizadas de duas maneiras⁽¹⁾⁽⁸⁾:

1. **Operações em copo (batch):** Este método é pouco utilizado, uma vez que permite usar apenas uma pequena porcentagem da capacidade de troca da resina, pois, o equilíbrio é rapidamente atingido. Porém, este procedimento é muito importante para a determinação dos coeficientes de distribuição (K_d). Este coeficiente é definido como o número de miliequivalentes (meq) do íon fixado na resina por grama de resina seca, dividido pelo número de meq deste íon por milímetro de solução após o equilíbrio. É portanto, uma medida direta da extensão de troca pelo qual o íon é removido da solução pelo trocador.
2. **Operações em coluna:** É o método mais utilizado, pois se obtém um elevado número de equilíbrios consecutivos, como se a solução atravessasse uma série de copos. Esta operação na prática é muito simples, pois, apesar das limitações impostas pelo K_d em cada etapa simples, o resultado final é muito satisfatório, uma vez que à medida que a solução avança na coluna encontra milhões de sítios de troca que não foram utilizados.

1.3.4 Equilíbrio da troca iônica

O processo de troca iônica, conforme descrito na equação (1), é reversível e com íons de mesma carga o coeficiente de seletividade K defini-se por:

$$K_A^B = \frac{[M^- B^+][A^+]}{[M^- A^+][B^+]}, \quad (20)$$



O equilíbrio da troca iônica afeta levemente a titulação e responde pela diferença entre as curvas de titulação da resina e do seu monômero correspondente. As figuras 13 e 14 mostram as curvas de titulação para os tipos de resinas citados anteriormente.

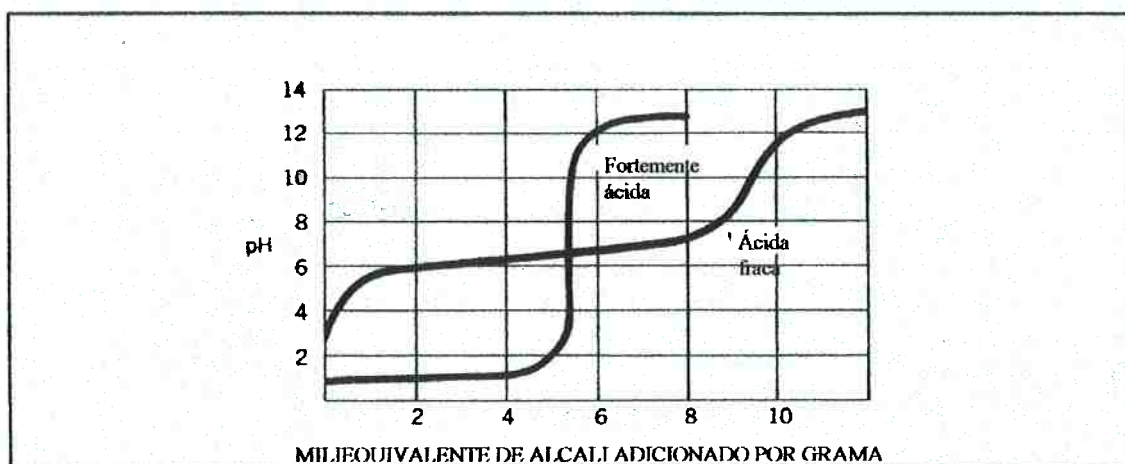


Figura 13: Curvas de titulação para resinas catiônicas⁽⁸⁾

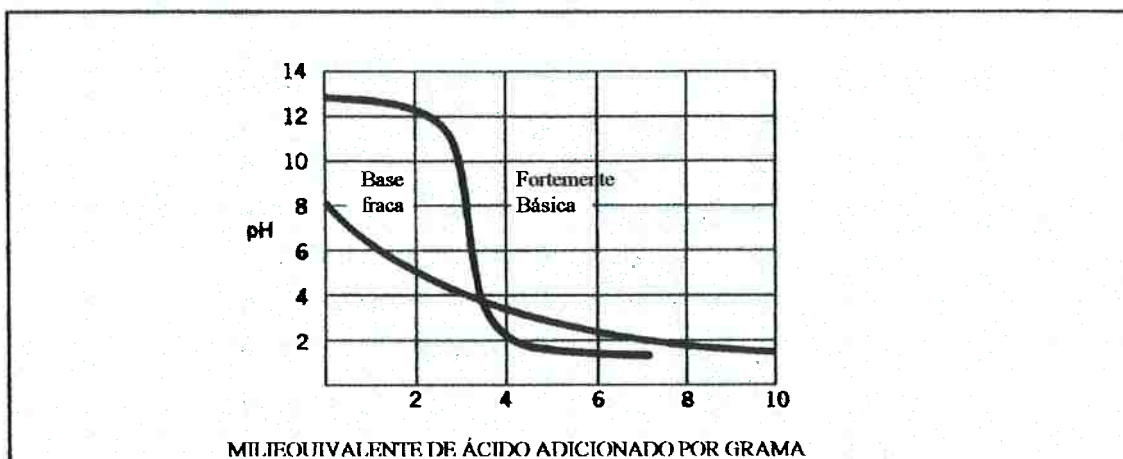


Figura 14: Curvas de titulação de resinas de troca aniônica⁽⁸⁾

onde os termos entre colchetes representam as concentrações dos íons A e B na resina ou na solução. Os valores dos coeficientes de seletividade são obtidos experimentalmente e proporcionam um guia a respeito das afinidades relativas entre os íons e uma certa resina. Assim, se $K_A^B > 1$, a resina evidencia preferência pelos íons B, enquanto que se $K_A^B < 1$ a sua preferência recai nos íons A; o conceito aplica-se a trocas iônicas e catiônicas⁽¹⁰⁾.

Na tabela 1 estão resumidas as seletividades relativas das resinas de poliestireno fortemente ácidas e fortemente básicas, com cerca de 8% de DVB, frente a íons com carga unitária. Deve-se observar que as seletividades relativas para certos íons podem variar com a modificação da densidade de ligações cruzadas na resina; por exemplo, com uma resina com 10% de DVB, as seletividades relativas para os íons Li^+ e Cs^+ são 1,00 e 4,15, respectivamente⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾.

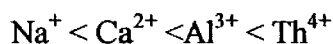
Tabela 1: Seletividade relativa de cátions e ânions⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾

Cátion	Seletividade Relativa	Ânion	Seletividade Relativa
Li^+	1,00	F^-	0,09
H^+	1,26	OH^-	0,09
Na^+	1,88	Cl^-	1,00
NH_4^+	2,22	Br^-	2,80
K^+	2,63	NO_3^-	3,80
Rb^+	2,89	I^-	8,70
Cs^+	2,91	ClO_4^-	10,0

Tem importância fundamental o grau em que um íon é absorvido preferencialmente em relação a outro íon. Este grau determinará a facilidade com que duas ou mais substâncias, que formam íons com a mesma carga, poderão ser separadas pela troca iônica e, a facilidade com que os íons poderão ser removidos, subsequente, da resina. Os fatores que determinam a distribuição dos íons inorgânicos entre uma resina de troca iônica e uma solução incluem:

1. Natureza dos íons permutantes

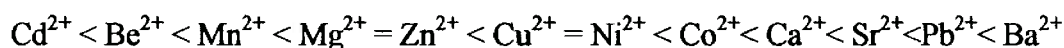
(a) Em concentrações aquosas baixas, e nas temperaturas ambientes, o grau da troca aumenta com o aumento da carga dos íons permutantes⁽¹⁰⁾, ou seja,



(b) Em condições semelhantes, e com carga constante, o grau de troca dos íons com carga unitária cresce com a diminuição do tamanho do cátion hidratado⁽¹⁰⁾



enquanto no caso de íons com carga dupla o tamanho iônico é um fator importante mas há também a influência da dissociação incompleta dos sais destes cátions⁽¹⁰⁾



(c) Com resinas trocadoras aniônicas fortemente básicas, o grau de troca dos ânions com carga unitária varia com o tamanho do íon hidratado de maneira semelhante ao que foi dito sobre os cátions. Em soluções diluídas, os ânions multicarregados são em geral absorvidos preferencialmente.

(d) Quando um cátion em solução estiver sendo trocado por um íon de carga diferente, a afinidade relativa do íon de maior carga cresce em proporção direta com a diluição. Assim, para trocar um íons de carga alta, na resina trocadora, por um outro íon de carga baixa, na solução, o aumento de concentração favorecerá a troca, enquanto que se o íon de carga baixa estiver na resina trocadora e o íon de carga alta na solução, a troca será favorecida pelas diluições mais altas.

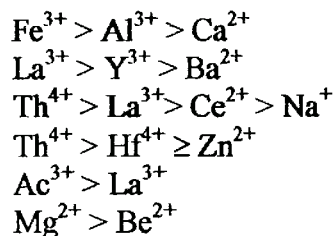
2. Natureza da resina trocadora de íons.

A absorção de íons depende da natureza dos grupos funcionais da resina e da densidade de ligações cruzadas. À medida que a densidade de ligações cruzadas aumenta, as resinas se tornam mais seletivas diante de íons de diferentes tamanhos (o volume do

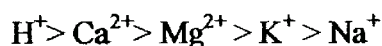
íons inclui o da água de hidratação); o íon que tiver menor volume hidratado será usualmente absorvido preferencialmente.

A ordem qualitativa de afinidade de algumas das resinas mais comumente disponíveis mercado é⁽²⁾:

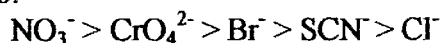
Resina de ácido sulfônico:



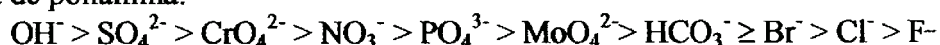
Resina de ácido carboxílico:



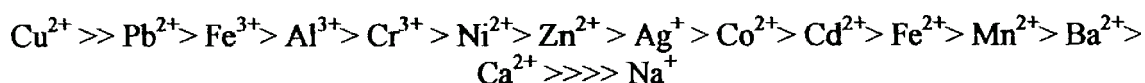
Resina de amônio quaternário:



Resina de poliamina:



Resina quelante do tipo ácido imidodiacético:



1.3.5 Cinética da Troca Iônica

O mecanismo de troca iônica é composto das seguintes etapas⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾:

- 1- Difusão dos íons da solução externa para a camada limite junto a resina
- 2- Difusão dos íons através da camada limite
- 3- Difusão dos íons através da matriz da resina até o sítio de troca
- 4- Reação de troca iônica (reação química)
- 5- Difusão dos íons trocados através da resina partindo do sítio de troca até a superfície da resina

6- Difusão dos íons trocados através da camada limite

7- Difusão dos íons trocados na solução externa.

A cinética do processo é controlada pela etapa mais lenta, assim é importante definir em que condições uma etapa em particular será a controladora do processo. Em geral a troca iônica em si (reação química) é a etapa mais rápida do processo, no entanto existem alguns casos envolvendo ligação química ou troca de ligantes nos quais a reação química é a etapa mais lenta do processo, como por exemplo na retirada de íons cromo por resinas quelantes⁽²⁾. Na prática, a difusão de íons através da solução pode ser ignorada uma vez que o fluxo da solução através da resina promove uma mistura rápida dos íons.

Geralmente, apenas duas etapas afetam a cinética da troca iônica⁽¹⁾⁽²⁾:

(1) Difusão dos íons através da camada limite;

(2) Difusão de íons através da partícula da matriz de resina.

Em soluções diluídas (geralmente abaixo de 0,001M), a difusão na camada limite é a etapa controladora, mesmo em soluções com boa agitação a camada ao redor da partícula de resina tem cerca de 10 μ m de espessura. Em soluções mais concentradas (geralmente acima de 0,1M), a difusão através da partícula é a etapa controladora⁽²⁾. Assim, uma vez que a espessura do filme diminui com o aumento do fluxo de água através da resina, para soluções diluídas um aumento da agitação aumentará a cinética. Da mesma forma, a cinética da troca em soluções concentradas poderá ser melhorada apenas se houver aquecimento do sistema ou utilizando uma resina de menor grau de ligações cruzadas. Fica claro que em ambos os casos a cinética pode ser aumentada diminuindo o tamanho da partícula. A velocidade é inversamente proporcional ao raio da partícula quando a difusão na camada limite prevalece, e inversamente proporcional ao quadrado do raio quando a etapa controladora é a difusão na partícula⁽²⁾.

Há alguma exceção para estas regras. Em soluções de pH neutro nas quais resinas de eletrólitos fracos são empregadas na sua forma descarregada, na forma de ácido livre de uma resina de ácido carboxílico ou na forma de uma base livre como uma resina de poliamida, a velocidade da reação depende da concentração do co-íon neutralizador que gera a carga fixa na matriz da resina. (OH^- para as resinas de ácido carboxílico e H^+ para as resinas de poliamida). Uma vez que a concentração destes co-íons em pH 7 é extremamente pequena, a reação de neutralização é a etapa controladora do processo⁽²⁾. Portanto estas resinas devem ser convertidas para a forma carregada para seu uso prático. Por exemplo, para a retirada de metais pesados por uma resina de ácido carboxílico, ou por uma resina quelante do tipo imidodiacético, os grupos ácidos são convertidos primeiro à forma de sal por tratamento alcalino, o qual é chamado de etapa de ativação⁽²⁾.

1.3.6 Curvas de “Break-through” (BT)

Conforme dito anteriormente, a grande vantagem das colunas de troca iônica é o fato de se obter milhares de equilíbrios consecutivos, pois, à medida que a solução avança na coluna encontra novos sítios de troca. O que resulta em condições altamente favoráveis à troca, minimizando as limitações impostas pelo K_d em cada equilíbrio estabelecido.

Considerando uma coluna que contenha uma resina catiônica forte apresentada na forma sódio, R-Na , e como solução de carga uma solução ácida de concentração Co . Após ter sido percolado um certo volume de solução, a parte superior da resina já esgotou sua capacidade de troca, estando na forma R-H , e a concentração do H^+ na solução presente nesta parte da coluna não sofreu alterações. Observando a zona intermediária da coluna ve-se que a resina contém íons Na^+ e H^+ , o mesmo ocorre na solução presente

nesta porção da coluna, sendo que a concentração na solução varia ao longo da coluna, de $CH^+ = C_0$ a $CH^+ = 0$, pois na parte inferior da coluna o efluente está saindo com os íons Na^+ e a coluna ainda está na forma R-Na. A coluna e a curva BT respectiva estão representadas na figura 15.

Continuando a entrada de solução de carga, a coluna ficará saturada em H^+ e este aparecerá no efluente. A primeira detecção de íons H^+ no efluente indica o ponto de *break-through* (ponto de BT) para o hidrogênio. A partir deste ponto a concentração de H^+ cresce até atingir a concentração da solução de carga, enquanto a concentração de Na^+ sofre o processo inverso, diminui até o zero. Pode-se dizer que a coluna está totalmente saturada em H^+ ou “regenerada” na forma de hidrogênio⁽¹⁾.

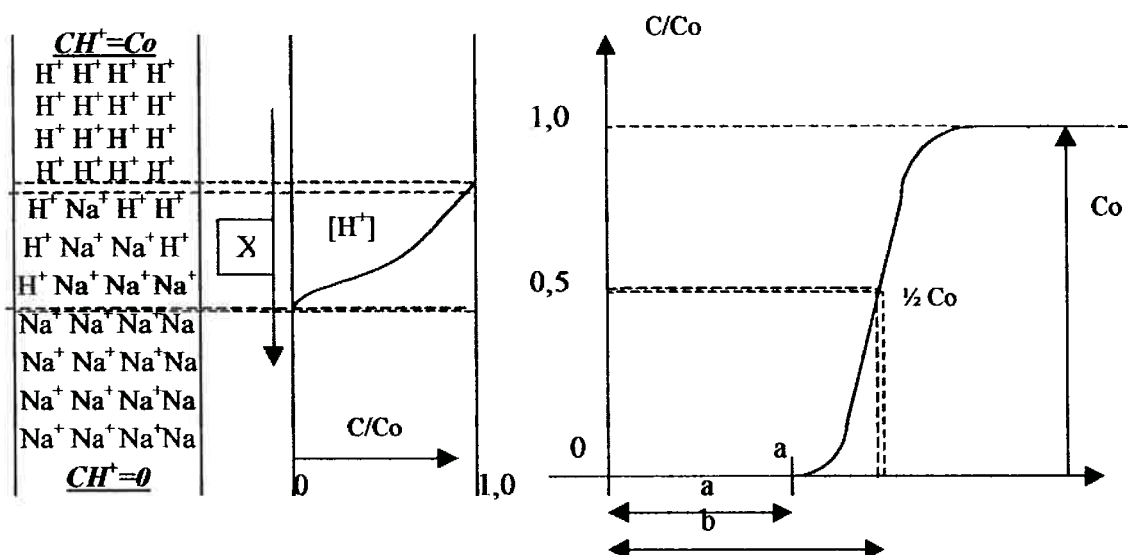


Figura 15: Representação esquemática de uma coluna e sua curva BT⁽¹⁾

Nesta curva de BT típica, o volume a representa a capacidade de BT da coluna para um íon em condições práticas de troca iônica. O volume b representa a capacidade de troca teórica do leito da coluna se a curva de BT for simétrica e o volume b indica apenas aproximadamente a capacidade de troca total da coluna para um determinado íon. Na prática é comum indicar ou escolher, arbitrariamente, um certo valor para o BT⁽¹⁾⁽⁵⁾.

Quando a difenilcarbazida apresentou resultados negativos, foi possível verificar a presença de Cr^{3+} na solução com os mesmos testes, através da oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} . Esta oxidação foi realizada da seguinte maneira: alcalinizou-se a solução através da adição de NaOH, adicionou-se algumas gotas peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e aqueceu-se a solução. Após a oxidação, a solução foi reacidificada para a realização dos testes com difenilcarbazida e peróxido de hidrogênio.

Após a percolação de todo o volume da solução de carga, foi realizada a eluição das resinas para a recuperação dos íons retidos e regeneração das resinas.

A eluição da resina catiônica foi realizada apenas ao final do segundo experimento do segundo sistema, uma vez que a mesma coluna foi utilizada nos dois sistemas. Esta foi realizada com uma solução 2% H_2SO_4 . A eluição das resinas aniônica “forte” e aniônica fraca foi realizada com uma solução 4% NaOH. Não há um volume fixo de solução a ser utilizado na eluição, este procedimento foi realizado até que a solução eluída não apresentasse um resultado negativo no teste da difenilcarbazida.

vazão foi feito utilizando-se um cronômetro, uma proveta de 10ml com um funil. A solução foi recolhida na saída da coluna durante 30s, e o ajuste da vazão foi feito através da pinça de Mohr colocada na mangueira de ligação entre a coluna e a bureta da solução de carga.

Para verificar a eficácia da operação, ou seja, se todo o cromo estava sendo retido pela coluna, foram realizados dois tipos de teste ao final da percolação da solução nas duas colunas, na saída da resina aniônica. Ambos verificavam a presença de cromatos na solução, porém com sensibilidade a diferentes concentrações. O primeiro, era feito com difenilcarbazida, que é classificado como “spot test”, isto é, ao menor sinal de cromato em solução este teste apresenta resultado positivo, sua sensibilidade é de 0,3 mg/l de cromato em solução. Sua preparação foi realizada diluindo-se 0,05g/l de difenilcarbazida em 100ml de álcool etílico, obtendo-se uma solução de concentração 0,5g/l. Para sua realização tomou-se alguns mililitros da solução a ser testada (3 ou 4ml) em um tubo de ensaio e adicionou-se algumas gotas de difenilcarbazida, a solução a ser testada deve estar ácida para que a difenilcarbazida apresente uma coloração violeta na presença de cromato⁽¹⁰⁾. Quando a solução não apresentava a acidez desejada ($\text{pH} < 4$), ácido acético era adicionado para a correção do pH.

Quando este teste apresentava um resultado positivo, o segundo era realizado. O procedimento neste teste é similar ao anterior, tomou-se alguns mililitros da solução a ser testada (3 ou 4ml) em um tubo de ensaio e adicionou-se algumas gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na solução, que apresentaria uma coloração azulada na presença de cromato, caso a concentração de cromatos fosse superior a 5mg/l⁽¹⁰⁾. Esta sensibilidade foi aferida utilizando-se soluções padrão, preparadas através da dissolução de dicromato de potássio em água. Assim, este teste é realizado para uma quantificação aproximada do cromato presente na solução percolada.

Após a montagem dos aparatos, tratou-se da preparação da resina. As resina precisam ser hidratadas antes de serem introduzidas na coluna. Estas hidratações foram feitas colocando-se o volume de resina a ser utilizado (150 ml) em uma proveta e adicionando-se água deionizada até que a superfície do topo da resina fora recoberta; após esta preparação deixou-se a resina descansando por 24 horas.

Após o descanso da resina, realizou-se sua transferência para a coluna da seguinte forma: A resina foi transferida da proveta para um bequer, com o uso de água deionizada (utilizou-se uma piceta para que projetar água, fazendo com que a resina fosse arrastada para o bequer) e deste bequer transferida para a coluna da mesma forma.

Após a transferência para coluna, a resina sofreu uma retrolavagem, que foi feita ligando-se um recipiente, contendo água deionizada, à saída da coluna, fechou-se também o respiro para evitar a entrada de ar e a perda de água. Com a passagem de água contracorrente o leito é suspenso pelo fluxo, permitindo assim a retirada dos finos e ao final da retrolavagem ocorre o assentamento do leito de forma uniforme, sem a presença de bolhas de ar. Para um melhor desempenho a vazão utilizada foi aquela que permitiu a expansão máxima do leito (até o topo da coluna), este procedimento foi realizado até a retirada total dos finos, detectada pela limpidez da água.

3.4 Operação do sistema

Após a montagem e preparação do aparato, foi iniciada a operação do primeiro conjunto, resina catiônica “forte”- resina aniônica “forte”, no qual foram realizadas as percolações das duas soluções apresentadas. Após o termino destas operações, o mesmo procedimento foi aplicado ao segundo conjunto, resina catiônica “forte”- resina aniônica “fraca”, que também recebeu as duas soluções de carga. A solução de carga foi introduzida a vazão de 4 VL/h (volume-leito/ hora), ou seja, 10 ml/min. O controle desta

dupla. A alimentação das colunas com solução de carga ou de eluição foi feita da mesma forma, colocou-se uma bureta de 1000 ml acima de cada leito e a ligação entre eles foi feita utilizando-se mangueiras de borracha, estas também foram colocadas na saída, no “ladrão” e no respiro para que se pudesse fechar ou apenas controlar estes orifícios. Para fechar a mangueira colocada no “ladrão”, utilizou-se uma pinça de Hoffman e para controlar os demais mangueiras, inclusive a de alimentação, pinças de Mohr foram utilizadas, este tipo de pinça permite o controle de vazão na mangueira. A figura 19 mostra o sistema de colunas descrito acima.

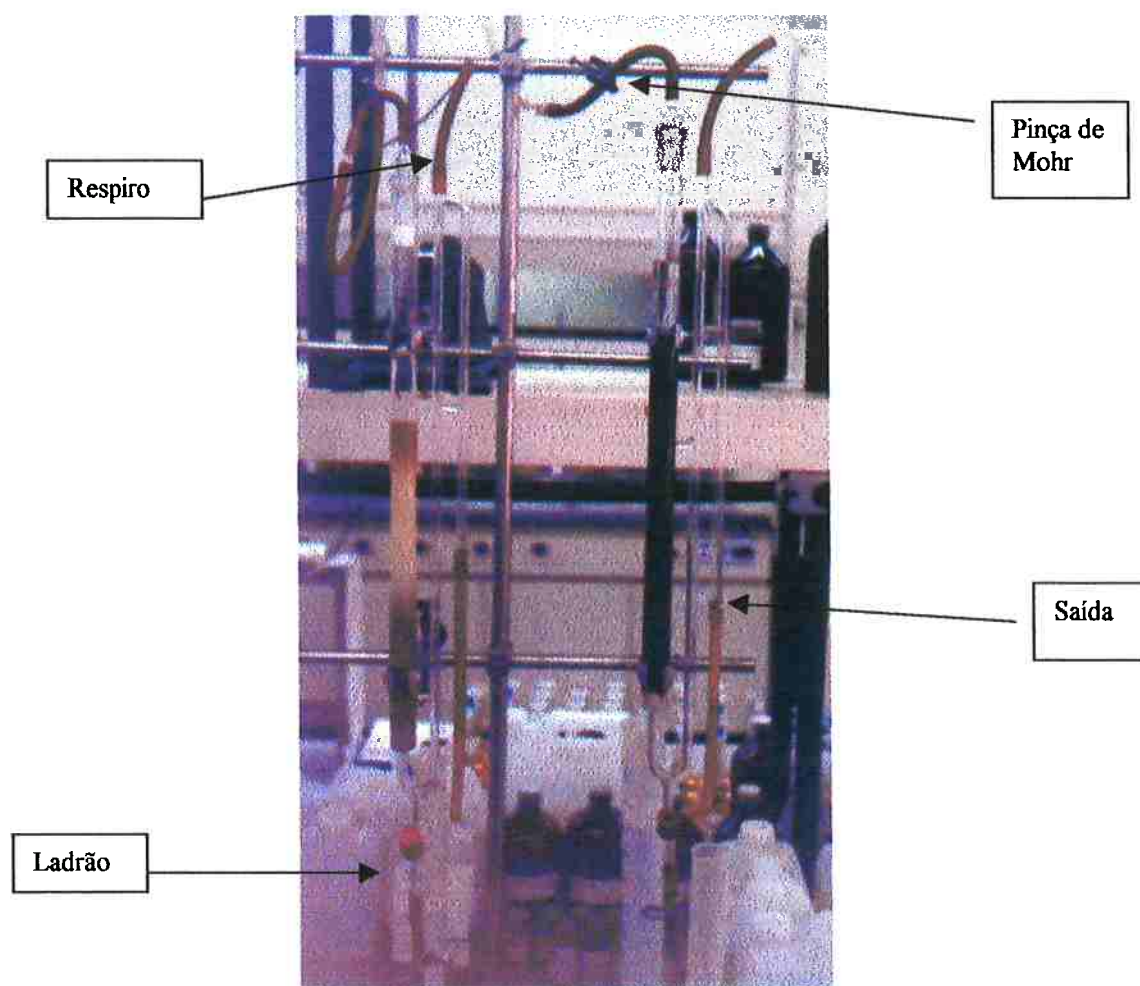


Figura 19: Colunas catiônica (escura) e aniônica (clara)

3.3 Preparação do equipamento

O modelo do sistema de tratamento está representado na figura 18.

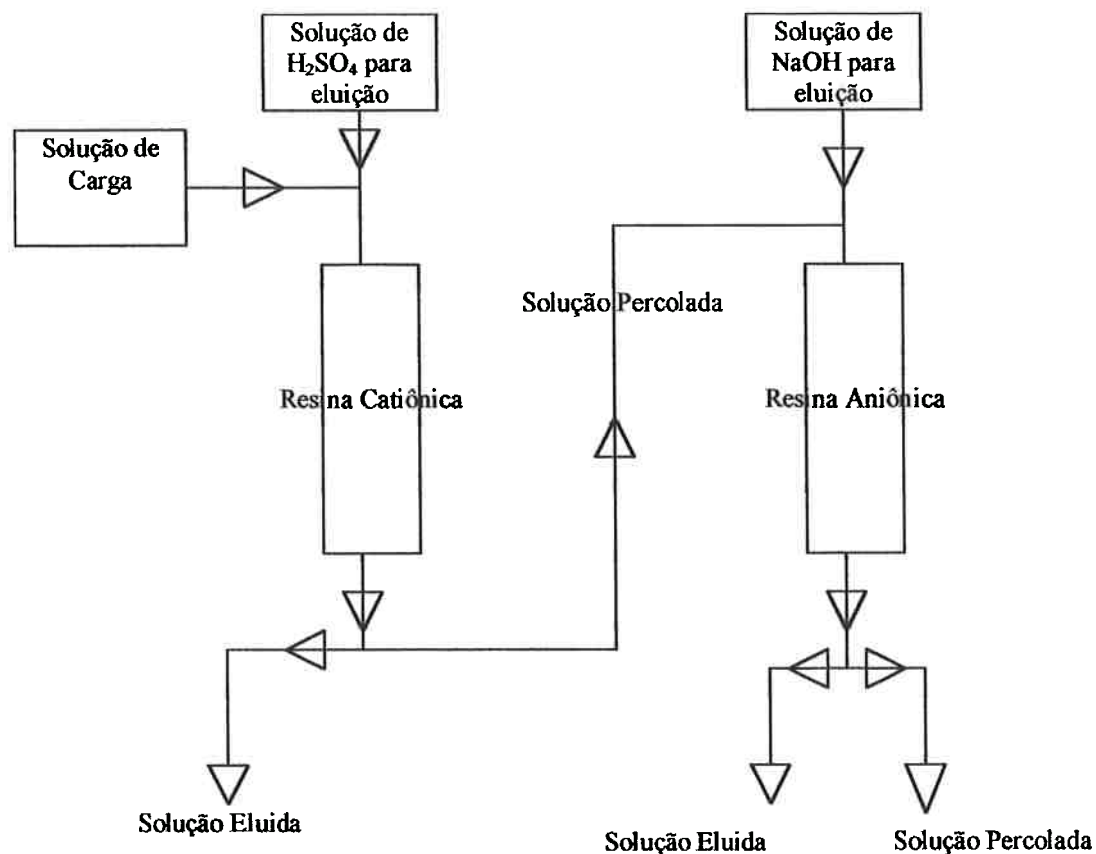


Figura 18: Representação esquemática do equipamento

Para a montagem deste sistema foram utilizadas duas buretas (colunas) com capacidade de 250ml, uma para a resina catiônica e outra para a aniônica. As colunas utilizadas apresentam um sifão na extremidade inferior (saída), com uma torneira na curvatura inferior do sifão (“ladrão”) e um respiro na curvatura superior, e uma tampa de vidro provida de um tubo do mesmo material. Este tipo de bureta tem um melhor desempenho que as convencionais, pois evita que o nível de água ou de solução nunca fique abaixo da superfície do topo do leito da resina. As colunas foram montadas de forma independente, cada uma foi presa a um suporte por uma braçadeira e uma mufa

3.2 Soluções utilizadas

Foram utilizadas duas soluções, as quais foram obtidas junto a duas empresas diferentes.

A primeira solução foi fornecida pela Metalúrgica Esteves, empresa que aplica cromo decorativo em metais, esta solução foi retirada do segundo tanque de lavagem da sua linha de cromeação. Porém, esta solução deve apresentar uma baixa concentração cromo devido ao fato desta empresa já utilizar o sistema de troca iônica.

A segunda solução foi fornecida pela Empresa Rotocrom – Rotogravuras e Cromeação, esta empresa aplica uma camada de cromo duro em cilindros de rotogravura, a solução foi retirada do tanque de tratamento de efluentes que é realizado pelo método tradicional.

3. Materiais e métodos

Para alcançar os objetivos deste trabalho, dividiu-se o estudo nas seguintes etapas:

- Escolha e obtenção das resinas a serem utilizadas
- Obtenção de águas de lavagem junto à empresas de galvanoplastia
- Montagem dos sistemas de troca iônica
- Realização de quatro experiências, duas em cada sistema.

3.1 Escolha e obtenção das resinas.

A escolha das resinas foi feita com base na referência 9 e através de consulta à empresa Rohm and Haas química do Brasil, fabricante das mesma. Resultando na utilização das seguintes resinas:

- Resina catiônica fortemente ácida, AMBERLITE IR 120 Na, do tipo gel com matriz composta do copolímero de estireno-divinilbenzeno.
- Resina aniônica fortemente básica, AMBERLITE IRA 420, do tipo gel com matriz composta do copolímero de estireno-divinilbenzeno.
- Resina aniônica de base fraca, AMBERLITE IRA 67RF, do tipo gel com estrutura acrílica.

Todas as resinas foram cedidas pela empresa Rohm and Hass química do Brasil.

2. Objetivo

Este trabalho tem os seguintes objetivos:

- Verificar a viabilidade técnica de se utilizar resinas de troca iônica para o tratamento das águas de lavagem utilizadas na indústria de galvanoplastia.
- Verificar a eficácia e a eficiência dos dois sistemas de troca iônica possíveis de se utilizar neste processo e comparar seus resultados. Sistema 1: Resina catiônica “forte”- Resina aniônica “forte”. Sistema 2: Resina catiônica “forte”- Resina aniônica “fraca”

Neste caso, a solução contém CrO_3 em concentrações que variam de 10 a 500 mg/l, dependendo da planta em questão, além, das impurezas citadas no caso anterior. Para a purificação deste tipo de água são utilizadas duas colunas, uma com resina de troca catiônica e outra com resina de troca aniônica. A resina catiônica deve ser do tipo fortemente ácida, devido ao baixo pH da solução. A resina aniônica pode ser fortemente básica, que permite a retirada total dos cromatos, porém, requer elevadas concentrações de álcali para a regeneração (ou eluição) devido à grande aderência destes ions à esta resina. As resina fracamente básicas podem ser utilizadas como uma alternativa, pois apesar de não possuírem uma capacidade de retenção tão alta, necessitam de uma menor quantidade de álcali para a sua regeneração. A figura 17 mostra o fluxograma para a purificação das águas de lavagem⁽²⁾.

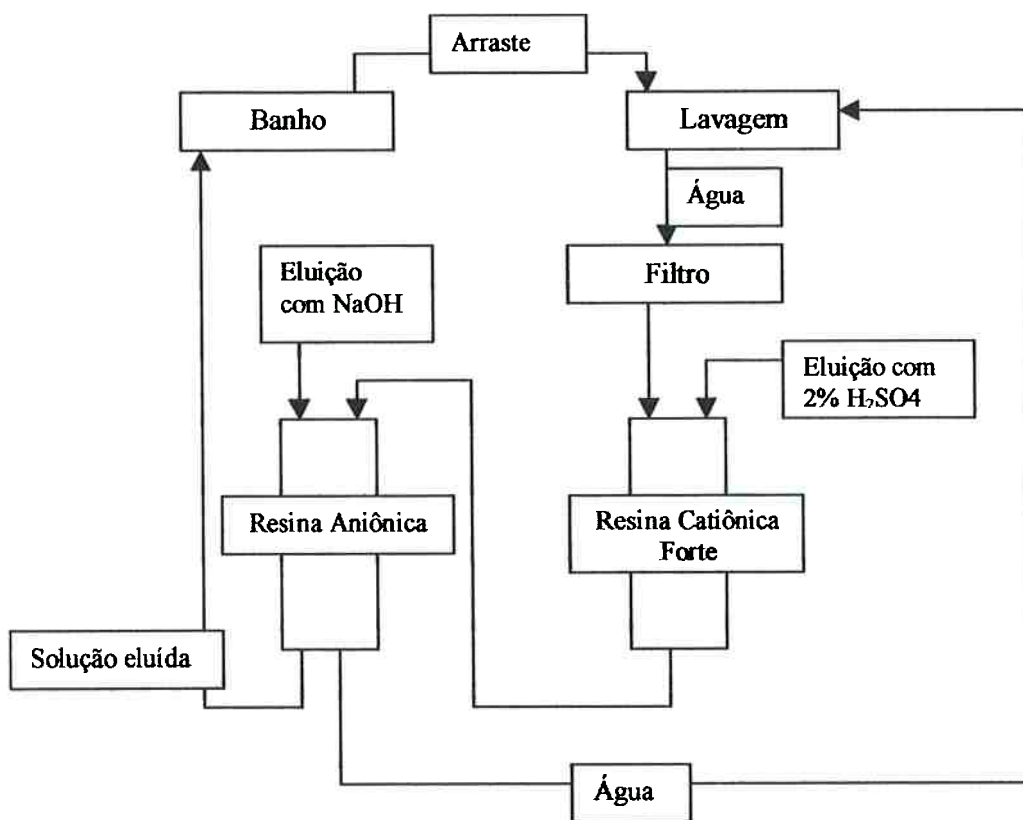


Figura 17: Fluxograma da purificação das águas de lavagem

impurezas podem estar presentes em concentrações que variam de 10 a 25g/l de banho. Como todas as impurezas presentes nestes banhos são cátions, estes podem ser removidos pela utilização de uma coluna contendo uma resina de troca catiônica, que deve ser do tipo fortemente ácida, devido à elevada acidez do banho⁽²⁾.

Porém, devido à solução apresentar um pH muito baixo, normalmente abaixo de 1, é necessário que se realize a diluição do banho até que a concentração de CrO_3 permaneça abaixo de 200g/l. Pois, a elevada acidez pode oxidar a resina e inutilizá-la.

A desvantagem deste método é a necessidade de reconcentrar a solução para que a mesma seja introduzida no banho. Pode-se reconcentrar a solução com a adição de CrO_3 sólido, ou ainda, por evaporação. A figura 16 apresenta o fluxograma para a purificação de banhos⁽²⁾.

No caso das águas de lavagem, o objetivo de seu tratamento é torná-la livre de impurezas, para o seu reuso ou para que estas sejam devolvidas aos leitos fluviais sem danos à natureza⁽²⁾⁽⁴⁾⁽¹¹⁾.

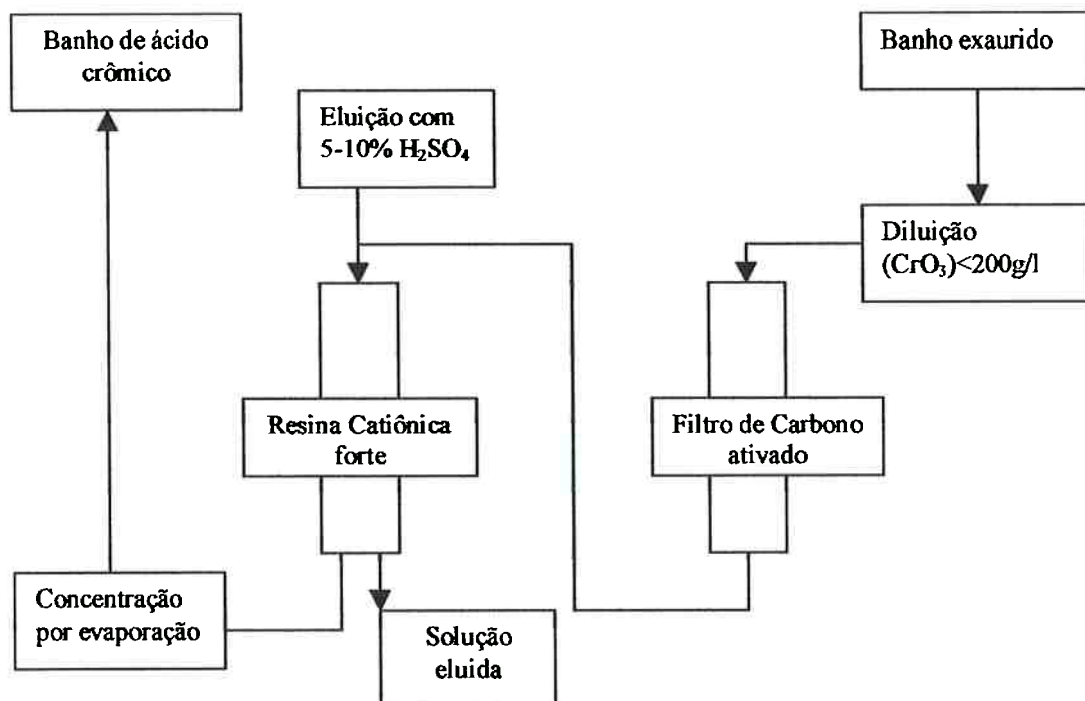


Figura 16:fluxograma da purificação de banhos

Por exemplo, admitir uma solução de carga contendo 200 mg/l de Cr até que no efluente apareça uma concentração de 5mg/l de Cr.

A capacidade de BT de uma coluna é geralmente muito influenciada pelo tamanho dos grãos, dimensões da coluna (altura e diâmetro), fluxo da solução influente, temperatura e composição da solução. A capacidade de BT de uma coluna é menor que a capacidade total da coluna e aumenta com a diminuição dos grãos da resina; o equilíbrio é atingido mais rapidamente com grãos menores e as curvas de BT se aproximam mais da forma vertical ideal. Para uma mesma quantidade de resina a capacidade de BT aumenta com o aumento do comprimento ou diminuição do diâmetro da coluna. As capacidades de BT aumentam com a diminuição dos fluxos dentro da coluna. Resinas com maior porcentagem de DVB também contribuem para aumentar a capacidade de BT, quando comparadas com resinas de poros maiores. O aumento da temperatura também contribui para o aumento da velocidade de troca, tornando assim as curvas de BT mais nítidas e aumentando a capacidade de BT. A natureza das soluções influentes também desempenham um papel importante, por exemplo, o aumento da acidez da solução diminui a capacidade de BT de resinas catiônicas⁽¹⁾.

1.4 Troca iônica aplicada à galvanoplastia

A aplicação da troca iônica na galvanoplastia é feita com dois objetivos; renovação de banhos exauridos e purificação das águas de lavagem.

No primeiro caso, trata-se de uma solução contendo cromato em concentrações que variam de 250 até 450 g/l, dependendo do banho . As impurezas mais comuns presentes no banho são: cromo III, ferro, magnésio, alumínio, zinco, cobre e níquel. Estas

4. Resultados e Discussão

As soluções fornecidas pelas empresas foram submetidas a análises e encontrou-se os teores de cromo em solução apresentados nas tabelas 2 e 3. Foi detectada a presença de outros metais em solução, porém devido à sua baixa concentração ($<1\text{mg/l}$) não foram considerados neste estudo. A solução obtida junto a Metalúrgica Esteves apresentou as características contidas na tabela 2:

Tabela 2 : Características da solução fornecida pela Metalúrgica Esteves

Parâmetro	Concentração (ou unidade correspondente)
pH	2,52
Cromo hexavalente (mg/l)	2,8
Cromo Total (mg/l)	$<5,6$

A solução fornecida pela empresa Rotocrom apresentou as características contidas na tabela 3:

Tabela 3: Características da solução fornecida pela Rotocrom

Parâmetro	Concentração (ou unidade correspondente)
pH	2,52
Cromo hexavalente (mg/l)	6,0
Cromo Total (mg/l)	$<12,0$

Não foi possível medir precisamente a quantidade de cromo total presente na solução, porém, conforme a referência 7, a concentração de Cr^{3+} nunca é superior à concentração de Cr^{6+} . Assim, a concentração Cr^{3+} pode ser no máximo, igual à de Cr^{6+} , podemos então afirmar que a concentração de cromo total é no máximo duas vezes a concentração de Cr^{6+} , porém estes valores estão superestimados.

O conjunto resina catiônica “forte”- aniônica “forte” apresentou os seguintes resultados:

A primeira solução, proveniente da Metalúrgica Esteves, após ter sido percolada apresentou as características apresentadas na tabela 4:

Tabela 4 : Características da Solução da Met. Esteves após a percolação no 1º conjunto

Parâmetro	Concentração (ou unidade correspondente)
pH	2,48
Cromo hexavalente (mg/l)	<0,3
Cromo Total (mg/l)	<0,3

O volume total de solução percolada foi de 5l, o que corresponde a aproximadamente 33 volumes-leito. Apenas uma pequena parcela do leito, em ambas as resinas, apresentava mudança em sua cor, essa mudança é resultado da retenção dos íons. Foi realizada a eluição apenas da resina aniônica “forte”-IRA420, para evitar sua oxidação, pois os íons cromo têm forte aderência à resina. Porém, esta não apresentou nenhum resultado, resolveu-se então, devido à pequena quantidade de resina saturada dar continuidade às percolações da segunda solução. A resina catiônica “forte”, IR120, por apresentar uma porção muito pequena com alteração de coloração não sofreu eluição, optou-se por sua realização após a percolação da segunda solução.

A segunda solução, proveniente da empresa Rotocrom, apresentou após a percolação as características mostradas na tabela 5:

Tabela 5: Características da solução da Rotocrom após a percolação no 1º. conjunto

Parâmetro	Concentração (ou unidade correspondente)
pH	2,09
Cromo hexavalente (mg/l)	<0,3
Cromo Total (mg/l)	<0,3

O volume total de solução percolada foi de 5l, o que corresponde a aproximadamente 33 volumes-leito.

A resina catiônica “forte”, IR-120 não foi eluída após a utilização no primeiro conjunto, uma vez que apenas uma pequena fração da mesma, cerca de 20% do leito, apresentava-se com coloração diferente. Indicando que apenas esta fração da coluna havia sido utilizada na percolação destas duas soluções. Optou-se então por realizar a eluição desta resina apenas ao final de todas as experiências, já que as soluções utilizadas na segunda etapa da experiência foram as mesmas e nas mesmas quantidades, assegurando assim que a solução não estaria saturada antes do final da segunda etapa da experiência.

As resinas catiônica “forte”- IR120 e aniônica “forte” IRA-420, apresentaram um bom desempenho na percolação da solução promovendo a retirada de praticamente todo o cromo contido nas duas soluções.

Porém, durante a percolação da segunda solução a resina começou a apresentar uma coloração esverdeada, concluiu-se que isso era uma consequência da eluição realizada após a percolação da primeira solução. A resina após a eluição passou para a forma R-OH, ao se percolar a segunda solução, que possui um pH baixo, a resina continuou trabalhando bem. Mas, o cromo retido na resina sofreu redução, passando a Cr^{3+} , formando o composto $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que precipitou na própria resina, devido à elevada basicidade da mesma.

Para se realizar a eluição desta resina, foi necessário oxidar todo o cromo presente com uma solução de sulfito de sódio de concentração 2,5g/l , após a oxidação realizou-se a passagem de uma solução de H_2SO_4 2%, que solubilizou o precipitado, realizando assim a retirada dos íons cromo presentes na resina, uma vez que a resina voltou a apresentar sua coloração original.

Percebeu-se então que para a utilização desta resina no tratamento de soluções contendo cromo, é necessário que após a eluição da resina ou antes de se utiliza-la pela primeira vez esta seja ambientada com uma solução ácida para que não ocorra o problema citado e a solução eluída possa ser retornada ao banho sem sofrer nenhum tratamento.

Uma outra opção para a realização da eluição desta resina é aumentar a concentração de NaOH, porém, ao se trabalhar em escala industrial, este aumento de concentração gera um aumento de custos operacionais que podem inviabilizar a utilização deste modelo de resina aniônica “forte”, IRA-420.

Mas, para se afirmar que resinas catiônicas fortes não são viáveis neste tipo de tratamento é necessário o estudo de outros modelos, devido a grande quantidade resinas presentes no mercado.

No segundo conjunto, resina catiônica “forte”- aniônica “fraca”, houve uma inversão, a primeira solução a ser percolada foi a solução proveniente da empresa Rotocrom, esta solução após ter sido percolada apresentou as características mostradas na tabela 6.

Tabela 6: Características da solução da Rotocrom após a percolação no 2º. conjunto

Parâmetro	Concentração (ou unidade correspondente)
PH	1,91
Cromo hexavalente (mg/l)	<0,3
Cromo Total (mg/l)	<0,3

O volume total de solução percolada foi de 5l, o que corresponde a aproximadamente 33 volumes-leito. Apesar da inversão na ordem de percolação, a solução não chegou a saturar as colunas, porém, desta vez a região saturada foi maior, fato previsível, uma vez que a concentração desta solução é maior que a solução da

Metalúrgica Esteves. Novamente, optou-se pela eluição das resinas após a percolação da segunda solução.

Após a percolação no segundo sistema a solução proveniente da Metalúrgica Esteves apresentou as características mostradas na tabela 7.

Tabela 7: Características da solução da Metalúrgica Esteves após a percolação no 2º. conjunto

Parâmetro	Concentração (ou unidade correspondente)
pH	2,50
Cromo hexavalente (mg/l)	<0,3
Cromo Total (mg/l)	<0,3

A eluição da resina catiônica, IR-120, foi realizada sem problemas apresentando uma elevada eficiência, uma vez que esta consumiu apenas 10 VL (1500ml) de solução após ter percolado 10 l de cada solução, ou seja, um total de 134 VL, pois esta resina só foi eluída após a utilização nos dois conjuntos.

A retirada dos íons foi total, fato que pôde ser observado ao se comparar o aspecto da resina antes e depois da eluição. A resina antes da eluição apresentava mais da metade de seu leito escurecido, passando da sua cor original, âmbar, para uma coloração quase negra. Após a eluição a resina voltou a apresentar a sua cor original em todo o leito.

A resina aniônica “fraca” IRA-67RF teve um comportamento diferente da aniônica forte IRA-420 na eluição. Esta resina apresentou um excelente desempenho, uma vez que com a aplicação de uma solução igual à utilizada na IRA-420, 4%NaOH, conseguiu retirar todo o cromo retido na resina utilizando-se apenas 4 VL (800ml).

Apesar da grande quantidade de solução percolada, 33 volmes-leito de cada solução, não foi possível realizar a construção de curvas *break-through* devido à baixa concentração das soluções utilizadas, que conforme citado anteriormente, utilizaram uma pequena quantidade do leito da resina durante a troca iônica. Para a construção destas

curvas seria necessário a percolação de grandes volumes das duas soluções, uma vez que as curvas são específicas para cada par solução-coluna.

Devido ao estudo abranger duas soluções e duas resinas, esta construção se tornou impossível, pois o volume disponível não era suficiente para a construção de uma única curva de cada solução. Porém, a não construção destas curvas não prejudicou o estudo, uma vez que os resultados obtidos nas curvas *breakthrough* de uma determinada coluna não podem ser extrapolados para outros tipos de coluna.

Pode-se dizer que o melhor sistema para o tratamento de soluções contendo cromo é o conjunto de resinas catiônica “forte”- aniônica “fraca”. Pois, a quantidade de cromo em solução após a percolação foi o mesmo nos dois tipos de resina aniônica. E, a resina aniônica “fraca” apresentou um resultado muito superior na eluição.

5. Conclusões

A troca iônica é aplicável ao tratamento de efluentes (águas de lavagem) da indústria de galvanoplastia, permitindo o reuso das águas e recuperação do cromo. O que resulta em diminuição dos custos operacionais.

O método é eficaz, pois todas as soluções tratadas apresentaram concentrações de $\text{Cr} < 0,3\text{mg/l}$, independente do sistema utilizado.

O sistema resina catiônica “forte”- resina aniônica “forte” apresentou dificuldades para eluir o cromo retido, o que dificulta sua utilização para estes fins.

O sistema resina catiônica “forte”- resina aniônica “fraca” apresentou excelentes resultados tanto na percolação quanto na eluição. Apresentando-se como o sistema mais apropriado para este tipo de tratamento.

Referências Bibliográficas

1. ABRÃO, A. Operações de Troca iônica. São Paulo; IQUSP, 1976, p. 24-60 (Apostila do curso).
2. BOLTO, B. A. **Wastewater Treatment by ion-exchange**. London; Spon, 1987. p. 4-28, 39-45, 57-63.
3. FOLDES, P. A. **Galvanotécnica prática**. São Paulo, Polígono, 1973. V.1, p. 97-136.
4. FOLDES, P. A. **Galvanotécnica prática**. São Paulo, Polígono, 1973. V.2, p. 489-501.
5. HARLAND, C. E. **Ion-Exchange: Theory and Practice**. 2ª Ed. Crambridge, Royal Society of Chemistry, 1994. P. 27- 63.
6. GRINSHAW, R.W. **Ion-Exchange: Introduction to theory and Practice**. Cambrigde, The Chemical Society, 1975. p.3-30.
7. MILLEN, W.– Banhos de Cromo decorativo. São Paulo, ABTS, 1988. p. 169-189. (Apostila da ABTS)
8. Rohm and Haas Química. Rohm and Haas Ion Exchange – laboratory Guide, 1993. (Guia)
9. SAPARI, N. *et al* Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater, **Desalinisation**, v. 106, p. 419-422, 1996.
10. VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro; Guanabara Koogan, 1992. p. 154-177.
11. ZUGMAN, J. Seminário de tratamento de efluentes na indústria de Tratamento de Superfície. São Paulo, ABTS, 1988. (Apostila da ABTS).