

JOSIANE COSTA RIANI

**UTILIZAÇÃO DE RESINAS DE TROCA-IÔNICA EM EFLUENTES DE
GALVANOPLASTIA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de Doutor em
Engenharia

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Professor Titular Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo

2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência do seu orientador..

São Paulo, 26 de julho de 2008.

Josiane Costa Riani

Jorge Alberto Soares Tenório

FICHA CATALOGRÁFICA

Riani, Josiane Costa

Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia/J.C.Riani—São Paulo, 2008.

121 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**1. Troca iônica 2. Efluentes 3. Galvanoplastia
4. Resinas 5. Adsorção I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

Aos meus pais, Arleto e Estefânia, pelo amor e compreensão e aos meus irmãos, Fabiana, Alexandre, Joselyto e José Divino pela confiança que depositaram em mim durante todo esse tempo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que existe.

Aos mestres pelos ensinamentos.

Ao meu orientador, Professor Jorge Alberto Soares Tenório, por ter me recebido no seu grupo de pesquisa e pela paciência e orientação na conclusão deste trabalho.

Ao professor Aldo Tonso e José Paulo do Departamento de Engenharia Química da USP, por ter cedido o laboratório para realização de parte dos experimentos.

À equipe do Núcleo de Tratamento de Resíduos e Reciclagem, Mishene, Adriana, Vivian, Viviane, Reinaldo, Jean e Márcia pela amizade.

Aos funcionários do Departamento de Metalurgia, Clélia, Gilberto, Rubens e Lívio pelo apoio e amizade.

Ao Professor Versiane Albis Leão da Universidade Federal de Ouro Preto, por ter cedido o laboratório para realização de parte dos experimentos.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP por financiar meu doutorado.

À minha família colombiana, Diana, Héctor, Sofia e Marcelo pela amizade e compreensão.

Ao Abel pelo grande apoio e força prestados nesta etapa final e principalmente pelo carinho no decorrer desses anos.

À minha grande amiga Andréa Vidal pelo carinho, paciência e ajuda na conclusão do meu trabalho.

*“Viva como se fosse morrer amanhã,
aprenda como se fosse viver para sempre”*

Mahatma Gandhi

RESUMO

A crescente industrialização acompanhada do uso de metais pesados nos processos industriais nas últimas décadas resultou num aumento da contaminação do meio ambiente, principalmente em ambientes aquáticos. Assim, sendo a água um recurso natural de suma importância para a vida, métodos de tratamento de efluentes tornam-se indispensáveis para empresas geradoras de efluentes. O objetivo desse trabalho é a utilização de um sistema de troca iônica constituído por micro-colunas de resinas catiônicas e aniônicas para adsorção de metais pesados de soluções industriais, visando à recirculação de água de lavagem de processos de galvanoplastias. As resinas utilizadas são: Amberlyst 15 WET e Amberlyst A-21; Dowex Marathon C e Dowex Marathon A; Purolite C-150 e Purolite A-850. Também se avalia a eluição dos íons metálicos nas resinas em questão. O efeito que a temperatura possui na eluição é avaliado para as resinas catiônicas, Purolite C-150 e Dowex Marathon C. A cinética e a termodinâmica de adsorção do cromo trivalente e do zinco são avaliados. A metodologia consiste em realizar experimentos de adsorção e eluição em colunas de troca-iônica e experimentos de adsorção em batelada para análise da cinética e termodinâmica dos íons presentes em solução. Os resultados mostram que a qualidade da água após a adsorção nos três sistemas propostos está de acordo com os valores permitidos pela Resolução CONAMA 357/05. Analisando os resultados da eluição nas resinas se verifica que o aumento da temperatura favorece a remoção de íons presentes nos sítios de troca da resina, com exceção do cromo trivalente. As reações de troca-iônica dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} seguem os modelos de reação pseudo-segunda ordem. A natureza das reações de troca-iônica do cromo trivalente nas resinas estudadas é exotérmica e a do zinco é endotérmica.

ABSTRACT

The increasing industrialization carried out with the use of heavy metal in industrial processes over the last decades resulted in increasing environmental contamination, mainly in aquatic environments. Thus, as water is an extremely important natural resource for life, effluent treatment methods become essential for effluent generating companies. This work aims at using an ionic exchange system made of micro-columns of both cationic and anionic resins for heavy metals adsorption of industrial solutions, for the recirculation of wastewater from electroplating processes. The resins used are: Amberlyst 15 WET and Amberlyst A-21; Dowex Marathon C and Dowex Marathon A; Purolite C-150 and Purolite A-850. An evaluation of the metallic ions elution is also carried out for such resins. The effect of temperature on the elution is assessed for cationic resins, Purolite C-150 and Dowex Marathon C. The adsorption kinetics and thermodynamics for trivalent chrome and zinc are assessed. The methodology consists of carrying out experiments of adsorption and elution in ion exchange columns and experiments of adsorption by batch for both kinetic and thermodynamic analyses of ions present in the solution. The results show that the water quality after the adsorption in all three systems proposed is in accordance with the values allowed by the CONAMA 357/05 Resolution. By analyzing the results of the elution in the resins, one can observe that the temperature increase favors the removal of ions present in resin-exchange sites, except for the trivalent chrome. The reactions of ionic exchange of Cr^{3+} and Zn^{2+} ions follow the models of pseudo-second order reaction. For the resins analyzed, the nature of ionic exchange reactions of the trivalent chrome is exothermic and of the zinc is endothermic.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	20
3.	REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1.	A indústria de Galvanoplastia.....	21
3.2.	Efeitos dos contaminantes gerados numa galvanoplastia.....	24
3.3.	Normas e padrões de qualidade ambiental	26
3.4.	Métodos de tratamentos de efluentes de galvanoplastias.....	27
3.5.	Troca iônica.....	28
3.5.1.	Resinas de troca-iônica.....	29
3.5.2.	Tratamento de soluções contendo metais pesados através de resinas de troca-iônica.....	33
3.5.3.	Cinética de troca-iônica	35
3.5.4.	Isoterma de Langmuir.....	39
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1.	Materiais.....	43
4.2.	Coleta e caracterização da solução de galvanoplastia.....	44
4.3.	Avaliação da qualidade da água tratada pelos sistemas de troca-iônica	44
4.4.	Avaliação do efeito da temperatura na eluição das resinas catiônicas	46
4.5.	Efeito do tipo de estrutura da resina no carregamento dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+}	47
4.6.	Avaliação da cinética de adsorção da troca-iônica.....	48
4.7.	Avaliação da termodinâmica de adsorção da troca-iônica dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+}	49

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1.	Caracterização da solução de galvanoplastia	51
5.2.	Avaliação da qualidade da água tratada pelos sistemas de troca-iônica	52
5.3.	Efeito da temperatura na eluição das resinas catiônicas Dowex Marathon C e Purolite C-150	61
5.4.	Efeito do tipo de estrutura da resina no carregamento dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+}	67
5.5.	Avaliação da cinética da troca-iônica dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} nas resinas	77
5.6.	Isotermas de troca-iônica	83
5.7.	Avaliação da termodinâmica das reações de troca-iônica.....	99
6.	CONCLUSÕES	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
	APÊNDICE A – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C à temperatura de 25°C	110
	APÊNDICE B – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C à temperatura de 50°C	111
	APÊNDICE C – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C à temperatura de 70°C	112
	APÊNDICE D – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150 à temperatura de 25°C	113
	APÊNDICE E – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150 à temperatura de 50°C	114
	APÊNDICE F – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150 à temperatura de 70°C	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias-primas empregadas no revestimento das peças em indústrias de galvanoplastias e suas principais aplicações	22
Tabela 2 – Concentração dos efluentes de uma galvanoplastia	24
Tabela 3 – Características gerais das resinas da Dow Chemical Company	43
Tabela 4 – Características gerais das resinas da Rohm and Haas Company	43
Tabela 5 – Características gerais das resinas da Purolite do Brasil.....	43
Tabela 6 – Concentrações das soluções preparadas para os experimentos de análise da afinidade dos íons pelos sítios de troca da resina	47
Tabela 7 – Caracterização da solução industrial na Amostragem 1.....	51
Tabela 8 – Concentração de contaminantes nas amostras de água de lavagem	52
Tabela 9 – Qualidade da água tratada nos experimentos realizados com os sistemas de troca-iônica e os limites permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 para lançamento de efluentes	53
Tabela 10 – Concentração dos íons metálicos nas resinas após adsorção da solução contaminante.....	54
Tabela 11 – Concentração da solução de galvanoplastia e qualidade média da água após tratamento nos sistemas de troca-iônica Dowex e Purolite e os limites permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 para lançamento de efluentes	62
Tabela 12 – Concentração metálica na fase da resina Dowex Marathon C.....	62
Tabela 13 – Concentração metálica na fase da resina Purolite C-150.....	63
Tabela 14 – Constantes da equação pseudo segunda-ordem para as resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150, pH $2,50 \pm 0,05$, temperatura ambiente	76

Tabela 15 – Constantes da equação pseudo segunda-ordem para as resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150, pH $2,50 \pm 0,05$, temperatura ambiente	82
Tabela 16 – Parâmetros da equação de Langmuir para a troca-iônica do Cr^{3+} com o Na^+ da resina Dowex Marathon C	85
Tabela 17 – Parâmetros da equação de Langmuir para a troca-iônica do Zn^{2+} , com o Na^+ da resina Dowex Marathon C	88
Tabela 18 – Parâmetros da equação de Langmuir para a troca-iônica do Cr^{3+} , com o Na^+ da resina Purolite C-150.....	92
Tabela 19 – Parâmetros da equação de Langmuir para a troca-iônica do Zn^{2+} , com o Na^+ da resina Purolite C-150.....	96
Tabela 20 – Entalpia de troca-iônica dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} nas resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes	23
Figura 2 – Exemplo de uma estrutura de resina com matriz de poliestireno	30
Figura 3 – Exemplo de uma estrutura de resinas com matriz poliacrílica	30
Figura 4 – Estrutura de resinas	31
Figura 5 – Estrutura de resinas aniônicas	32
Figura 6 – Estrutura de resinas catiônicas	32
Figura 7 – Representação esquemática dos experimentos de adsorção	45
Figura 8 – Representação esquemática dos experimentos de eluição das resinas, catiônicas e aniônicas	46
Figura 9 – Perfil de eluição do cromo hexavalente nas resina aniônicas, Purolite A 850, Dowex Marathon A e Amberlyst A-21, à temperatura ambiente	55
Figura 10 – Porcentagem de eluição do cromo hexavalente nas resinas Dowex Marathon C, Purolite C-150 e Amberlyst A-21, à temperatura ambiente	56
Figura 11 – Perfil de eluição da resina catiônica Purolite C-150, temperatura ambiente	57
Figura 12 – Perfil de eluição da resina catiônica Dowex Marathon C, temperatura ambiente	57
Figura 13 – Perfil de eluição da resina catiônica Amberlyst 15 WET, temperatura ambiente	58
Figura 14 – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina catiônica Purolite C-150, temperatura ambiente.....	59

Figura 15 – Porcentagem de eluição íons metálicos na resina catiônica Dowex Marathon C, temperatura ambiente.....	59
Figura 16 – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina catiônica Amberlyst 15 WET, temperatura ambiente	60
Figura 17 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 25°C	63
Figura 18 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 50°C	64
Figura 19 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 70°C	64
Figura 20 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 25°C	65
Figura 21 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 50°C	66
Figura 22 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 70°C	66
Figura 23 – Carregamento relativo da resina Purolite C-150, concentração inicial Zn: 400mg.l ⁻¹ e Cr: 50mg.l ⁻¹ , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml	68
Figura 24 – Carregamento relativo da resina Purolite C-150, concentração inicial Cr: 100mg.l ⁻¹ e Zn: 50mg.l ⁻¹ , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml	69
Figura 25 – Carregamento relativo da resina Purolite C-150, concentração inicial Cr: 400mg.l ⁻¹ e Zn: 100mg.l ⁻¹ , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml	69
Figura 26 – Carregamento relativo da resina Dowex Marathon C, concentração inicial Zn: 400mg.l ⁻¹ e Cr: 50mg.l ⁻¹ , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml	70
Figura 27 – Carregamento da resina Dowex Marathon C, concentração inicial Cr: 100mg.l ⁻¹ e Zn: 50mg.l ⁻¹ , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml	71

Figura 28 – Carregamento relativo da resina Dowex Marathon C, concentração inicial Zn: 100mg.l ⁻¹ e Cr: 400mg.l ⁻¹ , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml	71
Figura 29 – Carregamento relativo de cromo trivalente nas resinas tipo gel e macroporosa, na concentração inicial de 400mg.l ⁻¹	73
Figura 30 – Carregamento relativo de zinco nas resinas tipo gel e macroporosa, na concentração inicial de 400mg.l ⁻¹	73
Figura 31 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cr ³⁺ na resina Purolite C-150. condições: Cr: 400mg.l ⁻¹ e Zn: 70mg.l ⁻¹ , temperatura ambiente e pH 2,5 ± 0,1	74
Figura 32 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cr ³⁺ na resina Dowex Marathon C. condições: Cr: 400mg.l ⁻¹ e Zn: 70mg.l ⁻¹ , temperatura ambiente e pH 2,5 ± 0,1	75
Figura 33 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Zn ²⁺ na resina Purolite C-150. condições: Zn: 400mg.l ⁻¹ e Cr: 50mg.l ⁻¹ , temperatura ambiente e pH 2,5 ± 0,1	75
Figura 34 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Zn ²⁺ na resina Dowex Marathon C. condições: Zn: 400mg.l ⁻¹ e Cr: 50mg.l ⁻¹ , temperatura ambiente e pH 2,5 ± 0,1	76
Figura 35 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr ³⁺ na resina Dowex Marathon C (condições: concentração inicial Cr ³⁺ = 400mg.l ⁻¹ , quantidade de resina = 1ml e pH = 2,5 ± 0,1)	77
Figura 36 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr ³⁺ na resina Purolite C-150 (condições: concentração inicial Cr ³⁺ = 400mg.l ⁻¹ , quantidade de resina = 1ml e pH = 2,5 ± 0,1)	78
Figura 37 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Zn ²⁺ na resina Dowex Marathon C (condições: concentração inicial Zn ²⁺ = 400mg.l ⁻¹ , quantidade de resina = 1ml e pH = 2,5 ± 0,1)	78

Figura 38 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Zn^{2+} na resina Purolite C (condições: concentração inicial $Zn^{2+} = 400mg.l^{-1}$, quantidade de resina = 1ml e $pH = 2,5 \pm 0,1$)	79
Figura 39 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cr^{3+} na resina Dowex Marathon C. Condições: $400mg.l^{-1}$, temperatura de $25^{\circ}C$ e $pH 2,5 \pm 0,1$	80
Figura 40 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cr^{3+} na resina Purolite C-150. Condições: $400mg.l^{-1}$, temperatura de $25^{\circ}C$ e $pH 2,5 \pm 0,1$	81
Figura 41 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Zn^{2+} na resina Dowex Marathon C. Condições: $400mg.l^{-1}$, temperatura de $25^{\circ}C$ e $pH 2,5 \pm 0,1$	81
Figura 42 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Zn^{2+} na resina Purolite C-150. Condições: $400mg.l^{-1}$, temperatura de $25^{\circ}C$ e $pH 2,5 \pm 0,1$	82
Figura 43 – Ajuste do modelo de Langmuir para o cromo trivalente, na resina Dowex Marathon C	84
Figura 44 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de $30^{\circ}C$	85
Figura 45 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de $40^{\circ}C$	86
Figura 46 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de $50^{\circ}C$	86
Figura 47 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de $60^{\circ}C$	87
Figura 48 – Ajuste do modelo de Langmuir para o zinco, na resina Dowex Marathon C	88

Figura 49 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 30°C	89
Figura 50 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 40°C	90
Figura 51 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 50°C	90
Figura 52 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 60°C	91
Figura 53 – Ajuste do modelo de Langmuir para o cromo trivalente, na resina Purolite C-150	92
Figura 54 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de 30°C	93
Figura 55 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de 40°C	94
Figura 56 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de 50°C	94
Figura 57 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de 60°C	95
Figura 58 – Isoterma de adsorção de Langmuir para o zinco, na resina Purolite C 150.....	95
Figura 59 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de 30°C	97
Figura 60 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de 40°C	97
Figura 61 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de 50°C	98

Figura 62 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de $60^{\circ}C$	98
Figura 63 –van't Hoff para a troca-iônica do Cr^{3+} na resina Dowex Marathon C.....	100
Figura 64 – van't Hoff para a troca-iônica do Cr^{3+} na resina Purolite C-150.....	100
Figura 65 – van't Hoff para a troca-iônica do Zn^{2+} na resina Dowex Marathon C....	101
Figura 66 – van't Hoff para a troca-iônica do Zn^{2+} na resina purlolite C-150.....	102

1. INTRODUÇÃO

A água, um recurso natural de suma importância para a manutenção da vida em nosso planeta, é também indispensável para as diversas atividades criadas pelo ser humano, tais como: transporte, geração de energia, processamento de alimentos, processos industriais bem como transporte e assimilação de efluentes, sendo este último o fim menos nobre para a água (MIERZWA, 2002).

Tal como propõe a Agenda 21¹, as indústrias devem considerar a gestão ambiental como uma de suas prioridades e gerir de maneira ética as atividades produtivas. Devem adotar medidas relacionadas à diminuição da geração de resíduos sólidos e descarte de efluentes em corpos hídricos, e principalmente incentivar processos de uso sustentável dos recursos naturais, incluindo principalmente o bom manejo da água.

A crescente industrialização, acompanhada do uso de metais pesados nos processos industriais nas últimas décadas, resultou num aumento da contaminação do meio ambiente, principalmente na contaminação de águas superficiais, pelo lançamento de efluentes com níveis elevados desses elementos.

Os metais pesados possuem a capacidade de se acumular na flora e na fauna, causando problemas aos seres vivos e ao meio ambiente (ALMEIDA e BOAVENTURA, 1997).

As principais atividades geradoras de efluentes contaminados com metais pesados estão nas indústrias de extração metálica, fabricações de metais, acabamento de superfícies, chamada galvanoplastia, tintas e pigmentos, curtumes, fungicidas e ainda a manufatura de baterias (RENGARAJ *et al.*, 2001). Entre estas atividades, destacam-se as galvanoplastias, principalmente as de pequeno porte,

¹ “A Agenda 21 é um plano de ação para ser adotado global, nacional e localmente, por organizações do sistema das Nações Unidas, governos e pela sociedade civil, em todas as áreas em que a ação humana impacta o meio ambiente. Constitui-se na mais abrangente tentativa já realizada de orientar para um novo padrão de desenvolvimento para o século XXI, cujo alicerce é a sinergia da sustentabilidade ambiental, social e econômica, perpassando em todas as suas ações propostas. Contendo 40 capítulos, a [Agenda 21 Global](#) foi construída de forma consensuada, com a contribuição de governos e instituições da sociedade civil de 179 países, em um processo que durou dois anos e culminou com a realização da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD), no Rio de Janeiro, em 1992, também conhecida por Rio 92. Disponível em: www.mma.gov.br”.

visto que são responsáveis por uma parcela considerável de contaminação de águas por lançamento de efluentes em sua maioria sem tratamento.

A galvanoplastia é o processo de deposição metálica em peças por meio de banhos químicos e eletroquímicos, seguidos de lavagens. Os efluentes gerados nesse processo podem causar danos ao meio ambiente por conterem teores de metais pesados acima dos limites que a legislação permite. O reúso das águas de lavagem tem a finalidade de minimizar a demanda de água de mananciais e diminuir a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgotos ou rios (VALENZUELA, 1999).

Os principais contaminantes presentes em galvanoplastias são: cromo, níquel, cobre, zinco, cádmio, prata, pois devido às suas características, são os mais comumente usados nos revestimentos. No presente estudo, escolheu-se trabalhar com um efluente contendo cromo, pois a maioria das empresas galvânicas do estado de São Paulo realiza esse tipo de recobrimento, e em decorrência disso, acarreta uma geração substancial desse contaminador para o meio ambiente.

Dentre os tratamentos de efluentes contendo cromo, destacam-se: redução e precipitação, troca-iônica, adsorção, osmose reversa e outros processos envolvendo membranas. Alguns destes métodos apresentam algumas desvantagens com relação ao alto custo operacional além da geração de lama residual. Como exemplo, pode ser citado o método de adsorção em carvão ativado, um processo que tem sido examinado como alternativa tecnológica. Ranganathan (2000) obteve 63% de remoção de cromo hexavalente de soluções sintéticas a pH 3,0, utilizando carvão ativado como adsorvente. Resultados semelhantes foram obtidos por Sharma e Forster (1996). Porém, o uso do carvão requer algumas práticas onerosas para a sua reutilização, como a reativação térmica e eluição à temperatura acima de 60°C, além de apresentar contaminação por produtos orgânicos durante a operação.

Kozlowski e Walkowiak (2002) estudaram a remoção de cromo hexavalente por meio de membranas. Os autores observaram que cromo (VI) pode ser removido de soluções aquosas pelo transporte através de membranas de inclusão poliméricas (PIM), reduzindo a concentração de cromo (VI) das soluções aquosas de 1,0 para 0,0028mg.l⁻¹ (KOZLOWSKI e WALKOWIAK, 2002). Entretanto, este processo demanda um custo de operação, principalmente no caso das etapas que envolvem a

filtração, já que é a etapa com maior custo de energia. Desta maneira, esse processo se torna pouco viável para as empresas que geram grandes quantidades de efluentes ou para pequenas empresas como é o caso da maioria que realiza eletrodeposição de cromo.

O tratamento de efluentes de galvanoplastia por meio da tecnologia de resinas de troca-iônica viabiliza o reuso de água de lavagem no processo industrial, o que implica conseqüentemente numa economia de água limpa. As resinas, por apresentarem uma diversidade de características físico-químicas, tais como tipo de matriz, grupo de troca, porosidade, proporcionam versatilidade na escolha para determinada aplicação.

O presente trabalho tem como foco o tratamento de efluentes de galvanoplastia contendo cromo por meio de sistemas de resinas de troca-iônica. Sua motivação considera o grande número de pequenas indústrias localizadas na cidade de São Paulo. A maioria dessas empresas realiza a eletrodeposição, principalmente de cromo, e conseqüentemente gera efluentes com altos teores desse metal. O tratamento mais comumente empregado é o de precipitação por meio de reagentes químicos. A precipitação gera um resíduo perigoso, conhecido como lama galvânica, que deve ser disposto em aterro classe I.

2. OBJETIVOS

No presente trabalho, foi realizado um estudo da utilização de um sistema de resinas de troca-iônica para tratamento de efluentes de galvanoplastia contendo cromo. Foram utilizados dois diferentes efluentes. O primeiro consiste de um efluente real obtido junto a uma indústria galvânica. O segundo é um efluente sintético, elaborado para realização de ensaios de cinética e termodinâmica. Os principais objetivos deste estudo são:

- Avaliar a qualidade da água tratada nos três sistemas de resinas de troca-iônica comerciais (Dowex Marathon C e Dowex Marathon A; Purolite C-150 e Purolite A-850; Amberlyst 15 WET e Amberlyst A-21);
- Conhecer os perfis de eluição dos íons metálicos Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} nas resinas contaminadas com solução de galvanoplastia;
- Avaliar o efeito da temperatura na eluição dos íons metálicos nas resinas carregadas com solução de galvanoplastia;
- Avaliar o comportamento da adsorção dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} nas resinas catiônicas, Purolite C-150 e Dowex Marathon C, em diferentes concentrações em solução;
- Estudar a cinética e a termodinâmica de adsorção dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} nas resinas catiônicas, Purolite C-150 e Dowex Marathon C.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. A indústria de Galvanoplastia

A galvanoplastia é um ramo da indústria metal-mecânica dedicada ao tratamento de superfícies metálicas ou plásticas com diversos elementos, como: cádmio, cobre, níquel, estanho, ouro, prata, cromo ou zinco, mediante processos químicos ou eletrolíticos (PASQUALINI, 2004). Entre os objetivos da galvanoplastia podem-se destacar: proteção contra corrosão, embelezamento, aumento da durabilidade, melhoramento de propriedades superficiais (resistência, espessura, condutividade, lubrificação) (OLIVEIRA, 1990).

As indústrias de galvanoplastia são de grande importância no contexto da economia de um país, analisada tanto pela diversidade de aplicação de seus produtos como pelos aspectos sociais especificamente relacionadas à mesma. Contudo, é imprescindível a atenção quanto aos efeitos que seus despejos industriais podem causar ao meio ambiente e à saúde humana (OLIVEIRA, 1990).

O processo industrial basicamente é dividido em duas etapas: limpeza da peça e aplicação da camada metálica. A limpeza da peça tem como objetivo a perfeita deposição das camadas galvânicas. Esta etapa é subdividida em desengraxamento (solventes orgânicos, sais e detergentes, soluções alcalinas), que tem como finalidade eliminar os óleos e graxas da superfície da peça, e decapagem (ácidos e álcalis), que remove a camada oxidada da peça. Em seguida, a peça é lavada com água para remover contaminantes remanescentes das operações anteriores (OLIVEIRA, 1990).

Após a limpeza, a peça é submetida ao revestimento metálico, que varia conforme sua aplicação. Os revestimentos mais utilizados nas galvanoplastias nacionais estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Matérias-primas empregadas no revestimento das peças em indústrias de galvanoplastias e suas principais aplicações (OLIVEIRA, 1990)

Metal	Finalidade	Matérias-primas
Cromo	Dureza e resistência ao desgaste Embelezamento da peça	Ácido sulfúrico Anidrido de ácido crômico
Níquel	Proteção à peça, além de proporcionar uma base para cromeação	Sulfato de níquel Cloreto de níquel Sais de amônia
Zinco	Resistência à corrosão Embelezamento da peça	Sulfato de zinco Cloreto de zinco Ácido bórico Sais de alumínio Cloretos de zinco, sódio e alumínio Óxidos ou cianeto de zinco Hidróxido de sódio
Cádmio	Resistência à corrosão Embelezamento da peça	Óxido ou cianeto de cádmio em cianeto de sódio
Cobre	Embelezamento da peça	Sulfato de cobre Ácido sulfúrico Tiouréia e umectantes Fluorborato de cobre Ácido borofluídrico Ácido bórico Cianeto de sódio Cianeto de cobre

As águas contaminadas provenientes do processo produtivo das indústrias galvanicas originam-se de uma série de operações resultantes das etapas de preparo e recobrimento das peças com os diferentes metais. A etapa responsável pela maior contribuição na geração de efluentes líquidos é a etapa de revestimento metálico eletrolítico, que além das etapas de lavagem, necessita de descargas esporádicas do conteúdo dos banhos eletrolíticos (OLIVEIRA, 1990).

Os efluentes de uma galvanoplastia podem ser classificados em quatro categorias (BRAILE et al² apud ROCHA, 1982):

- Efluentes ácidos (soluções de ácido sulfúrico, nítrico e fluorídrico) contendo cromo (tóxicos);

² BRAILE, P. M. et al. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais, CETESB, São Paulo, 1979.

- Efluentes ácidos isentos de cromo, contendo outros metais (cobre, zinco, cádmio, níquel (tóxicos));
- Efluentes alcalinos (sais de sódio, zinco e potássio, emulsionantes orgânicos e detergentes sintéticos) contendo cianetos (ânions tóxicos);
- Efluentes alcalinos isentos de cianeto, contendo outros ânions (hidróxidos, silicatos – ânions tóxicos).

A Figura 1 apresenta as etapas de um processo clássico de galvanoplastia.

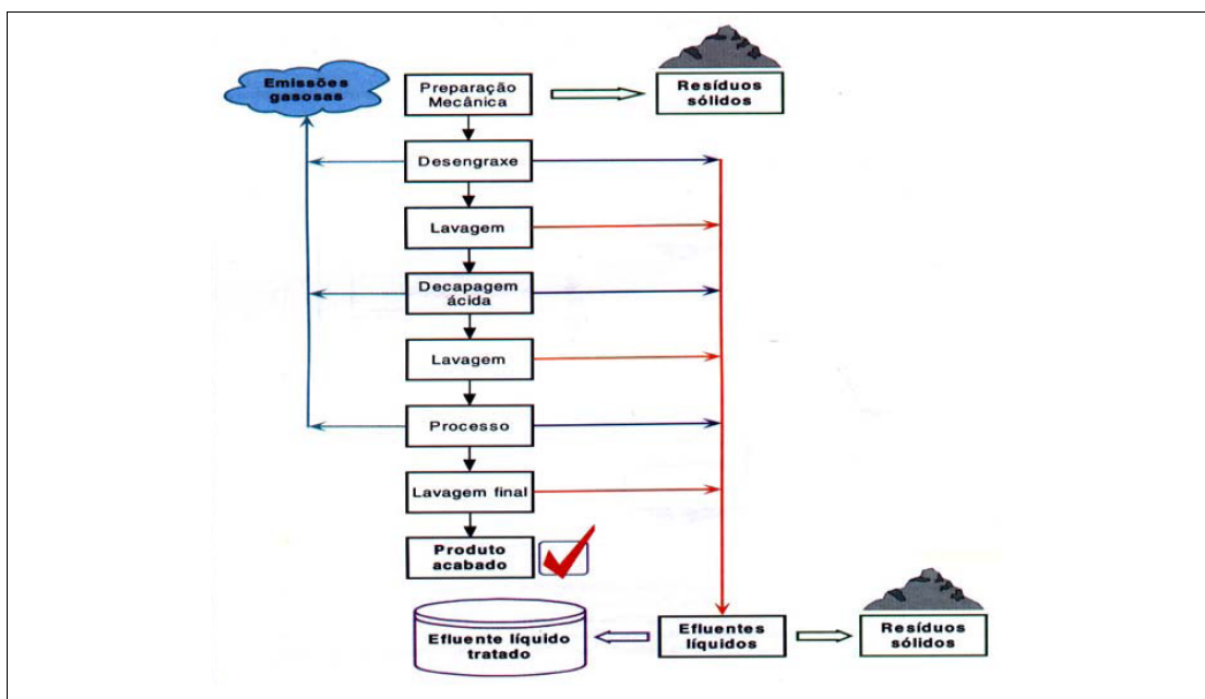


Figura 1 – Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes (PASQUALINI, 2004)

Na Tabela 2, estão mostrados de uma forma geral, alguns dos componentes dos efluentes de uma galvanoplastia e suas respectivas concentrações.

Tabela 2 – Concentração dos efluentes de uma galvanoplastia (BRAILE et al apud ROCHA, 1982)

Contaminantes	Concentração em mg.l ⁻¹
Cianetos nos resíduos alcalinos	20-30
Cromo hexavalente	50-500
Cromo trivalente	30-60
Cobre	12-330
Ferro	02-20
Níquel	0-25
Zinco	0-80

O tratamento comumente aplicado nas galvanoplastias, principalmente as de pequeno porte e que utilizam revestimento com cromo, resume-se na redução do cromo hexavalente à sua forma trivalente em meio fortemente ácido e subsequente precipitação em meio alcalino dos metais presentes na solução. O lodo resultante das estações de tratamento de efluentes galvânicos tem consistência líquida ou semi-sólida que tipicamente contém em sua composição teores de sólidos de 0,5% a 5%, dependendo da quantidade de agente neutralizante e/ou floculante empregado na precipitação química dos poluentes e da perda de metais durante o próprio processo industrial (OLIVEIRA, 1990).

O lodo gerado da precipitação química dos efluentes conhecido como lama galvânica é classificado segundo a NBR 10.004:2004, como resíduo perigoso e deve ser disposto em aterro classe I. Devido às exigências na legislação, formas de tratamento que visam a redução ou eliminação da geração do lodo galvânico em processos de tratamento são estudadas nos últimos anos.

3.2. Efeitos dos contaminantes gerados numa galvanoplastia

As principais fontes de contaminação de metais pesados em ambientes aquáticos são as indústrias de galvanoplastia, os curtumes, as empresas de fabricação de baterias, fabricação de fungicidas e tinturas. O despejo de efluentes em corpos d'água, na sua maioria sem tratamento, causou um aumento da contaminação das águas superficiais nos últimos anos (PARSONS, 2002).

Segundo Guimarães³ apud Rocha (1982) a ação de um poluente é dependente da sua concentração na água, da sua toxicidade específica para o ser humano, da susceptibilidade de cada indivíduo, bem como da sua ação na fauna e na flora aquáticas. O potencial poluidor em termo de toxicidade dos contaminantes de uma galvanoplastia, por exemplo, é especialmente prejudicial à atividade microbiológica que ocorre nos corpos d'água ou mesmo nas estações de tratamento de efluentes (ROCHA, 1982).

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas (BARAL e ENGENLKEN, 2002). A maioria do cromo em água superficial está na forma de material particulado ou depositado no sedimento. Algumas partículas podem permanecer como matéria suspensa e posteriormente ser depositadas nos sedimentos. O cromo entra no ar, na água e no solo principalmente através do cromo trivalente, e o cromo hexavalente é formado como resultado de processos naturais e atividades antropogênicas (BARAL e ENGENLKEN, 2002).

Estudos (GODET et al., 1996, MOUNT e HOCKETT, 1999) mostram que o cromo hexavalente possui efeitos danosos à saúde humana, sendo considerado cancerígeno, e também tóxico para a vida aquática. Assim o controle deste íon em efluentes é essencial. A absorção de cromo (VI) pode causar sérios problemas para saúde humana, como lesões na mucosa nasal, rinite, laringite, sinusite. Com a continuidade da exposição, leva à bronquite, pneumonia, podendo provocar alterações hepáticas e renais além de poder causar câncer de trato respiratório (GODET et al., 1996, MOUNT e HOCKETT, 1999).

No homem e em animais, o cromo trivalente é um nutriente essencial que desempenha papel importante no metabolismo da glicose, gorduras e proteínas. Acredita-se que a forma biologicamente ativa do complexo de cromo (III) orgânico facilite a interação da insulina com seus receptores celulares (BARAL e ENGENLKEN, 2002). O cromo (III) que está presente na maioria dos efluentes de eletrodeposição é reconhecido como menos tóxico do que o Cr (VI). Entretanto, exposições a grandes quantidades de cromo trivalente podem causar alergias (BARAL e ENGENLKEN, 2002).

³ Guimarães, F. P. Veiculação Hídrica das Doenças In Curso de Epidemiologia e Profilaxia das Doenças de Veiculação Hídrica, IES – SURSAN, Rio de Janeiro, 13 a 15 de fevereiro de 1967.

O cobre ocorre geralmente nas águas em concentrações inferiores a $20\mu\text{g.l}^{-1}$. Maiores teores são decorrentes de sua utilização como algicida, do lançamento de despejos industriais e do desgaste de canalização de cobre. Concentrações elevadas são danosas para os organismos aquáticos, podendo ocasionar problemas de fígado no homem (LEMES, 2001).

O níquel é um elemento utilizado na produção de várias ligas, na fabricação de moedas, magnetos, baterias de acumulação. A ingestão de sais solúveis pode provocar alergia, náuseas, vômitos, diarreia e desordem respiratória (LEMES, 2001).

O zinco é um elemento essencial para o crescimento, porém, em concentrações superiores a $5,0\text{mg.l}^{-1}$, confere sabor à água e certa opalescência às águas alcalinas. A ação tóxica do zinco é semelhante à do níquel (ROCHA, 1982).

3.3. Normas e padrões de qualidade ambiental

A legislação ambiental brasileira através dos órgãos federais e estaduais estabelece padrões de qualidade dos corpos hídricos, bem como padrões para lançamento de efluentes, que devem ser seguidos pelas indústrias geradoras de efluentes em seus processos (MIERZWA, 2002).

Na década de 70, surgiram as primeiras legislações para regulamentar o uso e os padrões de qualidade da água. Na esfera Federal, a Portaria MINTER nº GM 0013 de 15/01/76 inicialmente regulamentou a classificação dos corpos de água superficiais, com os respectivos padrões de qualidade e os padrões de emissão para efluentes (LEMES, 2001).

No Estado de São Paulo, estes padrões foram fixados pelo Decreto nº 8.468, de 08/09/76, que regulamentou a lei nº 997, de 31/05/76, que dispõe sobre a preservação e o controle da poluição do meio ambiente. Esse decreto define a classificação das águas interiores situadas no território do Estado de São Paulo, segundo os usos preponderantes. Também são prescritos padrões de qualidade das águas de acordo com sua classe e padrões de emissão para efluentes líquidos de qualquer natureza (LEMES, 2001).

Em 1986, a Portaria GM 0013 foi substituída pela Resolução nº 020 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece nova classificação para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas do Território Nacional. São definidas nove classes, segundo os usos preponderantes a que as água se destinam (LEMES, 2001). Em 2005, ocorreu a reformulação da Resolução CONAMA 020 para a Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, que regulamenta a classificação dos corpos d'água e os padrões de qualidade para os efluentes industriais.

3.4. Métodos de tratamentos de efluentes de galvanoplastias

O tratamento convencional dos efluentes gerados numa galvanoplastia consiste na mistura dos efluentes dos diferentes banhos eletrolíticos, com ajuste de pH para precipitação química. A neutralização das águas residuárias e a precipitação dos metais pesados são realizadas com uma solução de soda cáustica ou água de cal, sendo que a última é utilizada quando se pretende precipitar simultaneamente sulfatos, fluoretos e fosfatos (OLIVEIRA, 1990). Sua aplicação é desaconselhável em função da formação da lama galvânica e também da existência de outras tecnologias com resultados superiores.

Processos alternativos têm sido desenvolvidos para diminuir os problemas encontrados no tratamento convencional de efluentes. Tais problemas surgem porque efluentes galvânicos contêm compostos que interagem com os metais dissolvidos e interferem na precipitação dos mesmos como hidróxidos metálicos (OLIVEIRA, 1990). Dentre os métodos alternativos de tratamento pode-se citar: o processo sulfeto de remoção de cromo e outros metais, a adsorção, o tratamento por troca-iônica e o tratamento por osmose reversa e a evaporação.

O tratamento de efluentes empregado pelas empresas de galvanoplastia de pequeno porte que utilizam cromo como banho de revestimento metálico é a redução do cromo hexavalente a cromo trivalente e subsequente precipitação em meio alcalino. Os processos utilizados para redução do cromo variam de acordo com o processo e os agentes redutores são os dióxidos de enxofre, o bissulfito ou metassulfito de sódio e o sulfato ferroso (OLIVEIRA, 1990).

Na primeira etapa do tratamento, o pH é mantido abaixo de 3,0 adicionando-se ácido sulfúrico. A segunda etapa consiste em elevar o pH do líquido até próximo de 9,0, ponto ótimo de precipitação do cromo trivalente, com soda cáustica ou cal hidratada (OLIVEIRA, 1990).

A remoção de cromo de efluentes pode ser realizada pela precipitação com sais de bário para precipitação do cromato de bário insolúvel. A desvantagem deste método é a necessidade de rigoroso controle na adição de cloreto de bário, um produto altamente tóxico. Desta forma, a destinação do lodo deve seguir os critérios de disposição de resíduos perigosos (OLIVEIRA, 1990).

3.5. Troca iônica

As primeiras tentativas de aplicação da troca-iônica para a recuperação de metais ocorreram na recuperação de cobre de efluentes da indústria do latão e de prata dos rejeitos de indústrias de filmes fotográficos. O urânio foi o primeiro metal a ser recuperado de soluções através do processo de troca-iônica (HABASHI, 1993).

O processo de troca-iônica aplicado ao tratamento de efluentes consiste na remoção de íons indesejáveis, que são substituídos por uma quantidade equivalente de espécies iônicas que apresentam um menor potencial de perigo, presentes em uma matriz sólida insolúvel (HABASHI, 1993). Uma reação de troca-iônica pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa). Desta maneira, para um trocador iônico MA^+ , onde cátions A^+ são os íons trocados em solução aquosa pelos cátions B^+ , a troca-iônica pode ser representada pela equação (1) (TENÓRIO e ESPINOSA, 2001):



A Equação (1) representa uma reação de troca catiônica, onde M^- é o grupo funcional da resina. Os cátions A^+ e B^+ são chamados contra-íons e os íons presentes em solução tendo a mesma carga da matriz são chamados co-íons. Os

cátions B^+ podem representar no efluente os íons de Cr (III), Zn, Cu e Ni e os demais cátions presentes em solução. É necessário que a eletroneutralidade nessas reações seja mantida (TENÓRIO e ESPINOSA, 2001).

Similarmente, tem-se que outro processo é uma reação de troca aniônica, que pode ser representado pela Equação 2. Neste caso, os ânions B^- , representam os íons de cromo (VI).



A troca-iônica pode ser realizada sob condições de equilíbrio, isto é, um certo volume de solução é contatado com uma certa quantidade de resina e agitado por um tempo suficiente até que o equilíbrio seja atingido. Tais condições de carregamento dos íons na resina são caracterizadas pelo coeficiente de distribuição K_d , definido por (HABASHI, 1993):

$$K_d = \frac{C_{i-resina}}{C_{i-solução}} \quad (3)$$

onde $C_{i-resina}$ é a concentração dos íons metálicos na fase da resina e $C_{i-solução}$ é a concentração dos íons metálicos na fase aquosa. Quanto maior o valor de K_d , maior a afinidade da resina pelos íons metálicos (HABASHI, 1993).

3.5.1. Resinas de troca-iônica

Diferentes tipos de resinas de troca-iônica podem ser produzidos de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca, bem como, características físico-químicas. Resinas baseadas em poliestireno, uma das matrizes mais utilizadas, são produzidas pela polimerização de estireno. Este polímero tem uma estrutura linear e na presença de divinil-benzeno (DVB), uma estrutura com ligações cruzadas é

formada. O teor deste componente confere o grau de copolimerização, *cross-linking*, da estrutura da resina (HABASHI, 1993).

As resinas base forte são classificadas em tipo I e II. As resinas tipo I são as que contêm grupos benziltrimetil amônio, visto que as com o grupo benzildimetiletanolamônio são resinas do tipo II. As resinas tipo I são usadas para remoção total de ânions incluindo ácido fraco (sílica). As resinas tipo II são menos básicas do que as do tipo I, mas ainda são capazes de remover todos os ânions (HABASHI, 1993). A Figura 2 mostra uma estrutura de uma resina com matriz de poliestireno.

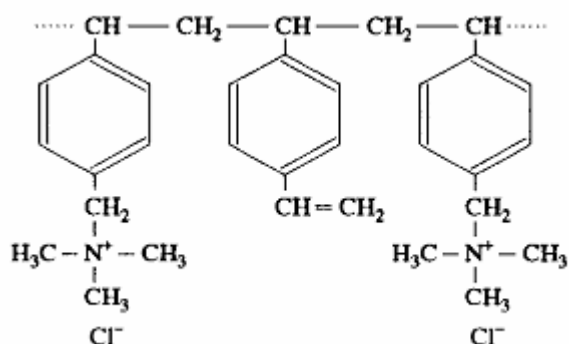


Figura 2 – Exemplo de uma estrutura de resina com matriz de poliestireno (BUCHARD, 1979)

Outro tipo de matriz é formado pela polimerização do acrilato, metacrilato ou acrilonitrilo. Ambos podem ser copolimerizados com divinil-benzeno (DVB). A resina é produzida em um modo similar às resinas de poliestireno. A Figura 3 representa uma estrutura de uma resina com matriz poliacrílica (HABASHI, 1993).

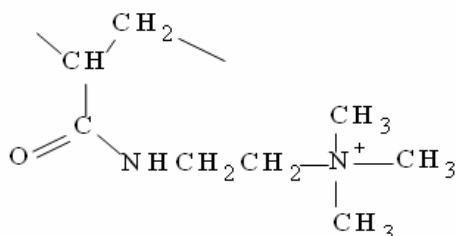


Figura 3 – Exemplo de uma estrutura de resinas com matriz poliacrílica (BUCHARD, 1979)

A presença do grupo carbonila e amina secundária na estrutura tornam essas resinas mais hidrofílicas do que as resinas de poliestireno devido à possível formação de ligações de hidrogênio desses grupos com as moléculas de água (HABASHI, 1993).

Um aumento na quantidade de divinilbenzeno (DVB), isto é, no grau de *cross-linking*, produz resinas menos elásticas. As resinas com alto teor de DVB, isto é, 10-12% são mais resistentes a condições de oxidação. Outra característica a ser observada é que a velocidade de troca é menor para altos valores de *cross-linking*, ou seja, a mobilidade dos íons é menor dentro do leito da resina. Devido a essas razões resinas são usualmente produzidas com um teor de 8% de DVB (HABASHI, 1993).

Quando as resinas são produzidas na presença de compostos que não são polimerizados com o DVB, como o heptano, ácidos saturados, C₄-C₁₀ ou poliestireno com baixa massa molecular, existe a formação de canais dentro do leito da resina. A presença destes canais produz resinas com alta porosidade. Estas resinas são chamadas de macroporosas enquanto que as resinas produzidas na ausência destes compostos são chamadas microporosas ou tipo gel (HABASHI, 1993). A Figura 4 apresenta um esquema de resinas macroporosas e microporosas.

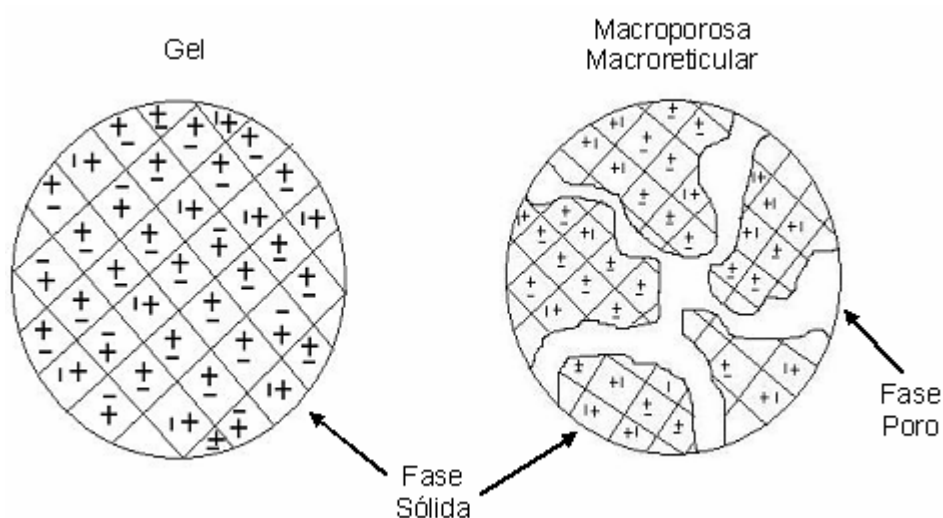


Figura 4 – Estrutura de resinas (WHEATON e LEFEVRE, 2000)

Nas aplicações industriais, o processo de troca iônica é realizado quando se faz que o efluente líquido passe através de um leito estacionário, formado por resinas de troca-iônica. Em função dos íons que estão sendo substituídos, as resinas são denominadas aniônicas quando realizam a troca entre ânions (íons com carga negativa) e catiônicas quando realizam troca de cátions (íons com carga positiva). As Figuras 5 e 6 apresentam estruturas de resinas aniônicas e catiônicas respectivamente.

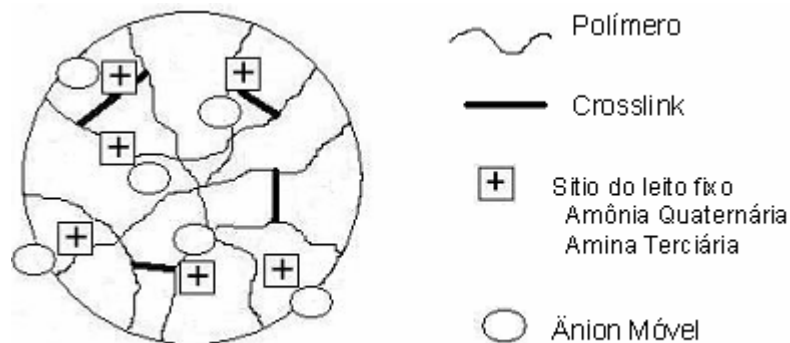


Figura 5 – Estrutura de resinas aniônicas (WHEATON e LEFEVRE, 2000)

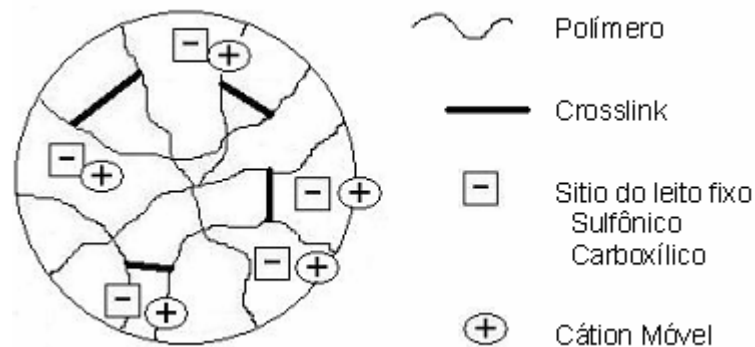


Figura 6 – Estrutura de resinas catiônicas (WHEATON e LEFEVRE, 2000)

3.5.2. Tratamento de soluções contendo metais pesados através de resinas de troca-iônica

A seleção de um sistema constituído por duas resinas de troca-iônica para recuperação e posterior eluição de cromo de soluções sintéticas foi proposto por Tenório e Espinosa (2001) com o objetivo de avaliar a eficácia e eficiência de dois sistemas. Os sistemas utilizados foram: sistema I: Amberlite IR 120 (resina de troca catiônica, ácido forte) e Amberlite IRA-420 (resina de troca aniônica, base forte); sistema II: Amberlite IR 120 (resina de troca catiônica ácida forte) e Amberlite IR 67RF (resina de troca aniônica, base fraca). Foram utilizadas duas soluções com concentrações de cromo (VI) de $2,8\text{mg.l}^{-1}$ e $6,0\text{mg.l}^{-1}$. Os resultados mostraram que tais sistemas podem ser usados no tratamento de efluentes industriais de eletrodeposição, sendo possível recircular água de processo e recuperar cromo. O sistema I apresentou problemas na eluição do cromo retido, sendo que os melhores resultados foram obtidos para o sistema II (TENÓRIO e ESPINOSA, 2001).

No trabalho de Rengaraj et al. (2001) duas resinas de troca catiônica tipo gel, ambas com grupo ácido sulfônico (resinas SKN1 e IRN77), foram avaliadas quanto à capacidade de adsorção de cromo. Os experimentos foram conduzidos em agitadores mecânicos, contatando-se 300mg de resina em 100ml de solução sintética com concentração inicial de cromo de 100mg.l^{-1} . Os resultados obtidos pelos autores mostraram que essas resinas são capazes de recuperar cerca de 90% do cromo presente na solução aquosa proposta (RENGARAJ et al., 2001).

Gode e Pehlivan (2003) realizaram experimentos de adsorção de cromo (III), em batelada, nas resinas Chelex 100 e Lewatit TP 207, ambas macroporosas e com o grupo ácido iminodiacético. Foram utilizadas soluções sintéticas com concentrações de cromo variando de 10^{-4} a 10^{-3}mol.l^{-1} . Os experimentos foram realizados em agitador mecânico, com 0,2g de resina em contato com 30ml de solução de cromo trivalente por duas horas. Os resultados mostraram uma recuperação de cromo de 80-95% depois de duas horas de contato (GODE e PEHLIVAN, 2003).

Yalçın e Apak (2004) propuseram a utilização da resina Amberlite XAD-4 funcionalizada com ácido maléico para adsorção seletiva de íons Cr(III) de uma

solução sintética com concentração de $1000\mu\text{g.l}^{-1}$. Os experimentos foram conduzidos em uma bureta de vidro de volume de 25ml e diâmetro de 1cm, sendo utilizado 3g de resina com uma altura de leito de 12cm. A solução foi passada através da coluna a uma vazão de 4ml.min^{-1} para adsorção (YALÇIN e APAK, 2004). Os resultados mostraram que a resina recuperou cerca de 100% do cromo depois de passados 20 ciclos de solução de alimentação através da coluna (YALÇIN e APAK, 2004).

Alguacil et al. (2004) realizaram um estudo sobre a adsorção de cromo (III) na resina Amberlite IR-120 em coluna. Os ensaios contínuos, em coluna, utilizaram 1g de resina numa coluna de capacidade de 5ml. A concentração inicial em solução foi de 1g.l^{-1} e o fluxo de solução de $8\text{cm}^3/\text{min}$ foi passado através da coluna por uma bomba peristáltica. Os autores mostram que cerca de 100% de cromo foi removido da resina após 30 minutos (ALGUACIL et al., 2004).

Experimentos de absorção em batelada de cromo hexavalente em resinas macroporosas contendo o grupo funcional amina terciária foram realizados por Gode e Pehlivan (2005). Os experimentos de batelada utilizaram soluções sintéticas, com concentrações de cromo hexavalente de 20 a 100mg.l^{-1} em contato com quantidades de resina que variaram de 0,2 a 1,0g. Os efeitos que o pH, a concentração inicial de cromo, tempo de agitação, a quantidade de resina e a temperatura exercem sobre a adsorção de cromo foram estudados (GODE e PEHLIVAN, 2005). Os autores observaram que o carregamento de cromo hexavalente na resina amplia com o aumento da concentração inicial em solução. Foi constatado que a adsorção máxima de cromo (VI) ocorre em pH 5,0 e que o aumento da temperatura causa uma diminuição da adsorção (GODE e PEHLIVAN, 2005). À medida que se aumenta a quantidade de resina, a eficiência de adsorção aumenta. A adsorção de cromo (VI) pelas resinas é rápida, ou seja, já nos primeiros 15 minutos foi atingida uma remoção de 90-95%, sendo que o equilíbrio ocorreu dentro dos 30 minutos de contato resina-solução (GODE e PEHLIVAN, 2005).

3.5.3. Cinética de troca-iônica

A cinética das reações de troca-iônica entre um sistema sólido-líquido tem sido largamente estudada nos últimos anos. A troca-iônica é considerada como uma redistribuição estatística de íons entre o trocador e fase líquida, com a velocidade de troca usualmente controlada pela resistência de transferência de massa no sólido, líquido ou ambos. A cinética de troca-iônica pode ser descrita pela lei de Fick (Eq. 3), com a velocidade de reação dependendo do gradiente de concentração iônica no respectivo meio (KOCAOBA *et al.*, 2003).

$$J_i = -D \cdot \text{grad}C_i \quad (3)$$

onde J_i é o fluxo da espécie i , D é o coeficiente de difusão e C_i é a concentração da espécie i .

A troca-iônica ocorre em três etapas consecutivas, sendo que a etapa mais lenta determina a velocidade de troca global do processo. São as seguintes etapas (HABASHI, 1993):

- Difusão através da camada limite de Nernst. O aumento da concentração da solução externa tem um considerável efeito na taxa. Além disso, aumentando a agitação no processo em batelada ou aumentando a taxa de alimentação na operação em coluna aumenta-se a velocidade de reação.
- Difusão através da partícula da resina. Na maioria dos casos de troca-iônica, essa é a etapa que determina a velocidade de reação. O coeficiente de difusão dos íons dentro da resina é menor se comparado com o mesmo na solução aquosa, e eles diminuem com o aumento da carga iônica. Os íons volumosos possuem uma maior dificuldade na difusão através da estrutura de rede da resina se comparado com os íons menores. Para resinas com alto grau de ligação cruzada, a velocidade de troca é menor se comparada com as resinas com um menor grau de ligação cruzada.

- Reação de troca ou reação química na vizinhança dos grupos de troca (HABASHI, 1993).

Estudos recentes mostraram que o fenômeno de transferência de massa, em ambas as fases líquida ou sólida, possui um papel importante na determinação do comportamento cinético desses sistemas (KOCAOBA *et al.*, 2003). A troca química na carga fixa é usualmente assumida ser tão rápida para afetar a velocidade de troca global, que nenhuma modificação química ocorre durante a troca (KOCAOBA *et al.*, 2003).

A adsorção de um íon metálico de uma fase líquida para uma fase sólida pode ser considerada como uma reação reversível de primeira ordem com um estado de equilíbrio estabelecido entre as duas fases (HAMADI *et al.*, 2001). O equilíbrio heterogêneo entre a solução (cromo trivalente, zinco) e a resina de troca-iônica pode ser expressa como:



onde k_1 é a constante da reação direta e k_2 é a constante da taxa de reação reversa (dessorção).

Se a é a concentração inicial do íon (soluto) e x é a quantidade transferida da fase líquida (solução) para a fase sólida (resina) num tempo t , desta maneira,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = k(a-x) \quad (5)$$

ou,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \quad (6)$$

onde k é a taxa de reação global. Como k_1 e k_2 são, respectivamente, as taxas de reação direta e reversa, respectivamente, a velocidade de reação pode ser expressa como,

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x \quad (7)$$

Se X_e representa a concentração do íon metálico no equilíbrio, tem-se $k_1(a - X_e) - k_2X_e = 0$, porque sob estas condições de equilíbrio,

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{ou} \quad k_c = \frac{X_e}{a - X_e} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (8)$$

onde K_c é a constante no equilíbrio, substituindo os dados obtidos da equação (8),

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)[X_e - x] \quad (9)$$

A equação (9) está na forma $dx/dt = k(a - x)$. Desta forma, integrando a equação, obtém-se,

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{X_e}{X_e - x} \quad (10)$$

A equação (10) pode ser escrita da seguinte forma,

$$\ln(1 - U_t) = -(k_1 + k_2)t = -kt, \quad (11)$$

onde $U_t = x / X_e$ e k é a constante de reação global. Assim,

$$k = k_1 + k_2 = k_1 + \frac{k_1}{k_c} = k_1 \left[1 + \frac{1}{k_c} \right]. \quad (12)$$

U_t pode ser calculado usando a expressão,

$$\frac{C_{A(0)} - C_{A(t)}}{C_{A(0)} - C_{A(e)}} = \frac{x}{X_e} = U_t \quad (13)$$

onde $C_{A(0)}$ é a concentração inicial dos íons metálicos, $C_{A(t)}$ a concentração dos íons metálicos no tempo t e $C_{A(e)}$ a concentração dos íons metálicos no equilíbrio. U_t é chamado de fração dos íons metálicos atingida no equilíbrio (RENGARAJ e MOON, 2002).

A cinética de adsorção também pode ser descrita pela equação irreversível de pseudo-primeira-ordem, segundo Ho e McKay (MAKAY e HO, 1998 apud HAMADI *et al.*, 2001) e Namasivayam e Kardivelu (NAMASIVAYAM e KARDIVELU, 1999 apud HAMADI *et al.*, 2001),

$$\frac{dq}{dt} = K_1'(q_e - q) \quad (14)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido pela resina no equilíbrio (mg.ml^{-1}), q é a quantidade de soluto adsorvido em um determinado tempo (mg.ml^{-1}) e K_1' é a constante de adsorção.

A equação diferencial deste modelo fornece o modelo de reação pseudo-segunda-ordem,

$$\frac{dq}{dt} = K_2'(q_e - q)^2 \quad (15)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido pela resina no equilíbrio (mg.ml^{-1}), q é a quantidade de soluto adsorvido em um determinado tempo (mg.ml^{-1}) e K_2' é a constante de adsorção. Integrando a Eq. 15 para as condições $t = 0$ a $t > 0$ e $q = 0$ a $q > 0$, e rearranjando para obter a equação linear, segue,

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2'q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (16)$$

3.5.4. Isoterma de Langmuir

As isotermas de Langmuir são ferramentas úteis para a descrição e comparação da adsorção de metais pesados por diferentes resinas (GODE e PEHLIVAN, 2006), assim é proposto no presente trabalho utilizar as isotermas de Langmuir. Tais isotermas apresentam o carregamento metálico por unidade de massa de adsorvente, q , para uma concentração de soluto no equilíbrio na solução, C_e (GODE e PEHLIVAN, 2006). As isotermas de adsorção descrevem, à temperatura constante, o equilíbrio da troca-iônica entre a fase líquida (solução) e a fase sólida (adsorvente) numa reação de troca-iônica.

3.5.4.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir pode ser aplicado para adsorção numa superfície completamente homogênea que considera insignificante a interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo assume energia de adsorção uniforme na superfície de contato resina-solução. A isoterma de Langmuir é dada por (GODE e PEHLIVAN, 2006):

$$q_e = \frac{q_{sat} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

onde, q_e ($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) é a quantidade de íon metálico adsorvido no equilíbrio, K_L ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$) é a constante de Langmuir e q_{sat} ($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) é a quantidade de íon metálico saturado num dado equilíbrio e C_e ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) é a concentração de íon metálico no equilíbrio.

O tratamento de Langmuir assume que a adsorção máxima depende do nível de saturação de uma monocamada das moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente, que a energia de adsorção é constante e que não existe transmigração de moléculas de adsorbato na superfície plana (GODE e PEHLIVAN, 2006).

3.5.4.2. Efeito da temperatura

Não somente o calor de adsorção é envolvido nas reações de troca-iônica, mas também a temperatura, o inchamento, a solvatação e, em alguns casos, a dissociação dos pares iônicos ou complexos na resina. Usualmente, a dependência da adsorção com a temperatura é pequena. Nos casos de adsorção fortemente específica, o coeficiente de temperatura tende a ser negativo, isto é, a adsorção é menor em altas temperaturas (HELFFERICH, 1995).

A adsorção é geralmente favorecida por interações específicas entre o soluto e a matriz, os grupos iônicos fixos ou contra-íons de trocadores iônicos, e desfavorecida pelo efeito *salting out*, solubilidade da espécie na fase aquosa, causada pelos contra-íons e grupos iônicos fixos. As interações específicas podem surgir em inúmeros casos, particularmente da similaridade estrutural do soluto e do trocador iônico e da formação de moléculas complexas de soluto com os contra-íons. Ambas as interações específicas e *salting out* tornam-se mais fortes quanto maior for o grau de copolimerização do trocador iônico e menor temperatura (HELFFERICH, 1995).

Em geral, a dependência com a temperatura no equilíbrio está relacionada com a mudança de entalpia que acompanha a reação. Altas temperaturas

desfavorecem a reação que ocorre com evolução do calor. A dependência do equilíbrio da troca-iônica pode ser definida pela equação de van't Hoff (HARLAND, 1994),

$$\frac{d(\ln K_L)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (18)$$

onde T é a temperatura absoluta (K), R é constante dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e K_L é a constante termodinâmica no equilíbrio e ΔH° é a variação de entalpia da troca-iônica.

De acordo com a concepção de Langmuir, reações de troca-iônica com entalpia em torno de $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ são consideradas do tipo fisio-adsorção, e são do tipo quimio-adsorção as reações com valores de entalpia em torno de $200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (JUANG *et al.*, 2005).

A dependência com a temperatura no equilíbrio da troca-iônica é usualmente menor. De qualquer modo, a troca-iônica pode ser seguida por outros processos com consideráveis mudanças de entalpia. A troca catiônica de uma resina na forma H^+ com uma base tal como NaOH é um típico exemplo,



Aqui, o calor de neutralização ($13,7\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) é liberado na reação consecutiva. Tais sistemas são afetados pelas mudanças de temperaturas (HELFFERICH, 1995).

Na maioria dos casos, a seletividade resulta de processos de associação ou agregação como formação de complexos no trocador iônico ou na solução, formação de par iônico, solvatação. Esses processos são usualmente desfavorecidos pelo aumento da temperatura. Ainda, a seletividade pode diminuir

com o aumento da temperatura. Exceções podem ser encontradas em sistemas que envolvem contra-íons de diferentes valências (HELFFERICH, 1995).

Em soluções comuns, o coeficiente de difusão torna-se maior com o aumento da temperatura. O aumento na mobilidade com a temperatura é maior em trocadores iônicos do que em soluções aquosas comuns (energia de ativação de difusão em resinas de troca-iônica padrões está entre 25 a 45kJ.mol⁻¹, quando se compara com 12 a 25kJ.mol⁻¹ em soluções). Ou seja, com o aumento da temperatura, as interações específicas ou eletrostáticas tornam-se mais fracas, a matriz torna-se mais flexível e os íons tornam-se mais lentos porque a solvatação é reduzida (HELFFERICH, 1995).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

As resinas utilizadas nos experimentos foram resinas comerciais, gentilmente fornecidas pelos fabricantes Dow Chemical Company, Rohm and Haas Company e Purolite do Brasil. Nas Tabelas 3 a 5, são mostradas as propriedades das resinas.

Tabela 3 – Características gerais das resinas da Dow Chemical Company (informativo da resina)

Características	Dowex Marathon C	Dowex Marathon A
Forma iônica	Na ⁺	OH ⁻
Grupo funcional	Ácido sulfônico	Amônio quaternário
Matriz	Poliestireno	Poliestireno
Estrutura	Gel	Gel
Faixa de pH	0 - 14	0 - 14
Capacidade (eq/l)	2,0	1,0
Temperatura de trabalho (°C)	+25 - +120	+25 - +60

Tabela 4 – Características gerais das resinas da Rohm and Haas Company (informativo da resina)

Características	Amberlyst 15-WET	Amberlyst A-21
Forma iônica	H ⁺	Base livre (OH ⁻)
Grupo funcional	Ácido sulfônico	Amina terciária
Matriz	Poliestireno	Poliestireno
Estrutura	Macroporosa	Macroporosa
Faixa de pH	0 - 14	0 - 14
Capacidade (eq/l)	1,7	1,25
Temperatura de trabalho (°C)	+25 - +120	+25 - +100

Tabela 5 – Características gerais das resinas da Purolite do Brasil (informativo da resina)

Características	Purolite C-150	Purolite A-850
Forma iônica	Na ⁺	Cl ⁻
Grupo funcional	Ácido sulfônico	Amônio quaternário
Matriz	Poliestireno	Poliacrílica
Estrutura	Macroporosa	Gel
Capacidade (eq/l)	1,8	1,25
Faixa de pH	0 - 14	0 - 14
Temperatura limite (°C)	140	40

4.2. Coleta e caracterização da solução de galvanoplastia

Para realizar os experimentos de adsorção e de eluição foi utilizada uma solução real fornecida por uma empresa de galvanoplastia localizada na cidade de São Paulo. Na empresa, são tratadas peças de Zamac em banhos de cromo, de níquel e de cobre. Durante a etapa experimental, foram coletadas 5 amostras de 50 litros cada, a partir das soluções da primeira água de lavagem da linha do cromo. Inicialmente foi feita uma caracterização geral da primeira amostragem de solução através da técnica de espectroscopia de absorção atômica, AA. Porém, para cada experimento realizado, foi feita uma caracterização prévia, também via análise por absorção atômica, da solução de trabalho. O pH e a condutividade das amostras foram determinados.

4.3. Avaliação da qualidade da água tratada pelos sistemas de troca-iônica

Os experimentos preliminares de adsorção foram realizados utilizando-se as soluções coletadas na galvanoplastia. Nesses experimentos, foram empregues os três sistemas de resinas de troca-iônica, listados nas Tabelas 3 a 5.

Esta etapa foi dividida em duas seções, uma para avaliar a qualidade da água tratada nos três sistemas de resinas de troca-iônica propostos e a outra seção foi realizada com a finalidade de conhecer os perfis de eluição dos íons presentes nas resinas provenientes da solução de galvanoplastia. Nesta etapa, foi realizada a eluição tanto das resinas catiônicas como aniônicas, à temperatura ambiente.

Os experimentos foram conduzidos em um sistema de micro-colunas, com um leito de 20ml de resina, onde a solução contaminada, amostra da primeira água de lavagem da linha do cromo, foi passada em fluxo descendente de $15\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, por meio de uma bomba peristáltica (Milan). Foi passado através do sistema um total de 1000ml de solução contaminada.

O pH e a condutividade das amostras foram medidos imediatamente ao término dos ensaios. Para todos os experimentos, a concentração dos metais estudados (cromo, zinco, níquel e cobre) nas soluções, após tratamento, foi

determinada por meio da espectrometria de absorção atômica. A Figura 7 mostra um esquema dos ensaios de adsorção.

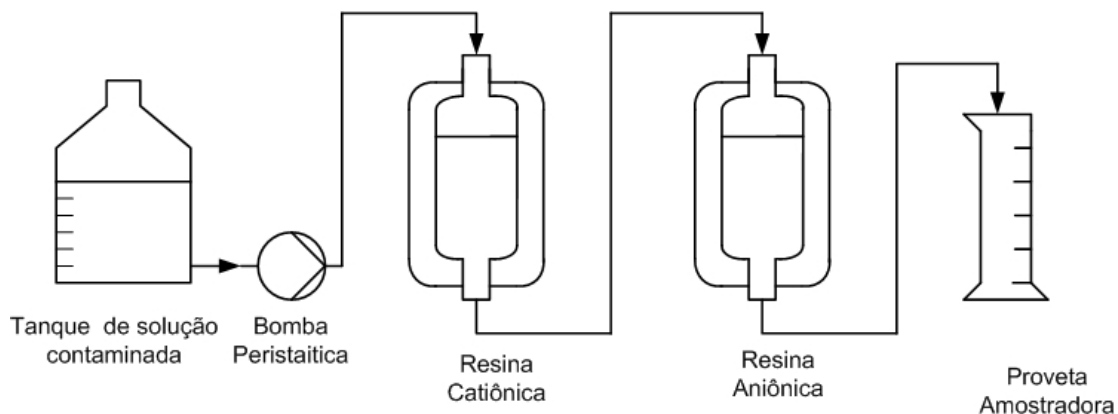


Figura 7 – Representação esquemática dos experimentos de adsorção

A partir dos resultados dos experimentos preliminares, pôde-se avaliar a qualidade da água tratada, de acordo com a Resolução CONAMA 357/05, nos diferentes sistemas de resinas de troca-iônica e propor dois sistemas a serem testados no presente trabalho.

Para os experimentos da segunda seção, também foi utilizado os sistemas de micro-colunas, com leito de 20ml de resina. A eluição foi feita a uma vazão de $4\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ com as soluções de $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de H_2SO_4 para as catiônicas e $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de NaOH para as aniônicas. A figura 8 mostra um desenho esquemático da etapa de eluição das resinas.

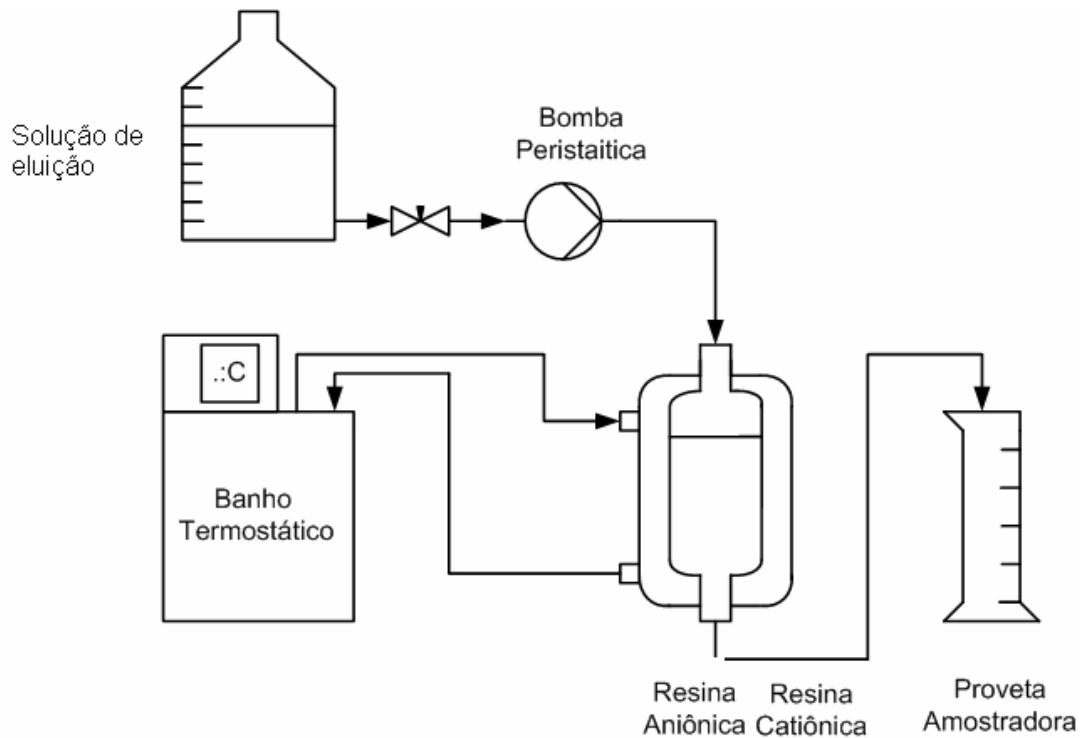


Figura 8 – Representação esquemática dos experimentos de eluição das resinas, catiônicas e aniônicas

4.4. Avaliação do efeito da temperatura na eluição das resinas catiônicas

Os experimentos de eluição foram conduzidos em uma micro-coluna contendo as resinas catiônicas Purolite C-150 e Dowex Marathon C carregadas com a solução real de galvanoplastia proveniente da linha do cromo. Foi passado um volume de 1000ml de solução contaminada, através de um leito de 20ml de resina, a uma vazão de adsorção de $15\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Posteriormente, a resina foi regenerada com uma solução de eluição preparada a partir de H_2SO_4 (99%, Casa Americana) para uma concentração final de $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Os experimentos de eluição foram conduzidos em uma micro-coluna, nas temperaturas de 25°C , 50°C e 70°C , sendo que a água de aquecimento da coluna foi recirculada por um banho termostático (Quimis), mantendo a temperatura constante na coluna. A solução de eluição foi passada, por meio de uma bomba peristáltica, em fluxo descendente de $4\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram passados através da coluna um total de 25 volumes de leito, ou seja, 250ml de solução de eluente. A coleta das amostras foi realizada de seguinte maneira: as duas primeiras amostras tiveram um volume de 20ml, as três seguintes, um volume de 30ml e as últimas, um volume de 40ml, num

total de nove amostras para os 250ml de eluente. Cada amostra foi submetida à análise dos metais através de espectrometria de absorção atômica. Para cada uma das resinas utilizadas, tal procedimento foi repetido três vezes, uma para cada temperatura de trabalho escolhida.

4.5. Efeito do tipo de estrutura da resina no carregamento dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+}

Nesta etapa, foi avaliado o comportamento da adsorção dos íons metálicos, bivalentes e trivalentes em diferentes concentrações em solução, sendo analisados a afinidade dos mesmos pelas resinas catiônicas com estrutura macroporosa e tipo gel. O efluente utilizado nos experimentos era constituído de quatro íons, três deles são bivalentes (Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) e um trivalente (Cr^{3+}), optou-se por estudar o comportamento da adsorção dos íons Zn^{2+} e Cr^{3+} nas resinas. O zinco foi escolhido, porque está presente na água de lavagem da linha do cromo, pois todas as peças tratadas são de Zamac, desta forma, haverá a presença do mesmo no efluente.

Para avaliar a competitividade pelos sítios da resina, foram preparadas três soluções sintéticas mistas contendo os dois metais de interesse: cromo trivalente e zinco, sendo cada uma mais concentrada num determinado metal. As soluções foram preparadas a partir da solubilização de cloreto de cromo hexahidratado ($\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Vetec) e sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, Casa Americana) em água destilada. As concentrações das soluções preparadas estão apresentadas na Tabela 6. O pH de todas as soluções foi ajustado com H_2SO_4 para $2,50 \pm 0,10$.

Tabela 6 – Concentrações das soluções preparadas para os experimentos de análise da afinidade dos íons pelos sítios de troca da resina

Solução	Zinco, mg.l^{-1}	Cromo trivalente, mg.l^{-1}
A	400	50
B	50	100
C	100	400

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, em batelada, agitador mecânico, e escolheu-se analisar os seguintes tempos de adsorção: 5, 10, 30, 60, 120 e 240 minutos. Para cada tempo predeterminado, foi preparado um *erlenmeyer*, onde foi colocado 1ml de resina em contato com 100ml de solução de adsorção. Todos os *erlenmeyers* foram submetidos à agitação. Ao final de cada tempo de adsorção, o *erlenmeyer* correspondente era retirado do agitador mecânico, a mistura resina-solução era imediatamente filtrada e a fase aquosa reservada para posterior análise visando à determinação de seus teores de cromo trivalente e zinco.

4.6. Avaliação da cinética de adsorção da troca-iônica

Nesta etapa foi avaliada a cinética de adsorção do cromo trivalente e do zinco em resinas com estrutura macroporosa e tipo gel.

Os experimentos sobre a cinética de adsorção foram realizados utilizando-se as soluções sintéticas produzidas previamente para este propósito. As resinas utilizadas nesta etapa foram a Purolite C-150 e a Dowex Marathon C.

As soluções sintéticas foram preparadas com um único metal de interesse, cromo trivalente e zinco, produzidas a partir da solubilização de cloreto de cromo hexahidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Vetec) e sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, Casa Americana) em água destilada, com concentração inicial de 400mg.l^{-1} .

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, em agitador mecânico, colocando-se 1ml de resina em contato com 100ml de solução em *erlenmeyers*. A adsorção em função do tempo foi avaliada através da retirada das amostras a 5; 10; 30; 60; 120 e 240 minutos, da seguinte maneira: para cada tempo de adsorção, 1ml de resina era contatado com 100ml de solução em *erlenmeyer*. O pH da solução foi ajustado com NaOH e/ou HCl para $2,50 \pm 0,05$. Ao final de cada tempo de adsorção, cada *erlenmeyer* era retirado do agitador mecânico sendo que a mistura resina-solução era filtrada e a fase aquosa reservada para análise por absorção atômica de seus teores de cromo trivalente e de zinco.

4.7. Avaliação da termodinâmica de adsorção da troca-iônica dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+}

Nesta etapa, foram obtidas as isotermas de adsorção dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} em função da concentração inicial de solução, através do modelo de Langmuir, nas resinas Dowex Marathon C (tipo gel) e Purolite C-150 (macroporosa). Os experimentos foram efetuados com as soluções sintéticas previamente preparadas para este propósito. Para construir as isotermas, foram usadas cinco concentrações diferentes, que variaram de 220 a 830mg.l^{-1} , a escolha das concentrações de trabalho se baseou na concentração da solução de galvanoplastia (490mg.l^{-1}), o objetivo foi trabalhar com soluções menos e mais concentradas em relação à solução real. As temperaturas utilizadas nos experimentos foram de 30°C , 40°C , 50°C e 60°C .

As soluções sintéticas foram preparadas com um único metal de interesse, zinco ou cromo trivalente, a partir da solubilização do cloreto de cromo hexahidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Vetec) e sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, Casa Americana) em água destilada, com as seguintes concentrações: 220, 300, 380, 460 e 830mg.l^{-1} . O pH da solução inicial foi ajustado para 2,50 - 3,00 com adição de gotas de HCl e/ou NaOH diluídos.

Os experimentos foram realizados em agitador mecânico, com controle de temperatura, e, para todas as soluções sintéticas de diferentes concentrações, foram colocados em contato 1ml de resina e 100ml de solução em *erlenmeyers*, durante um tempo de 24 horas. Este procedimento foi repetido para cada uma das quatro temperaturas de trabalho. Ao final das 24 horas, cada *erlenmeyer* era retirado do agitador mecânico, a mistura resina-solução era filtrada e a fase aquosa reservada para posterior análise via absorção atômica de seus teores de zinco e de cromo trivalente.

A quantidade de cromo trivalente e de zinco na fase da resina no equilíbrio, q_e (mg.l^{-1}), foi obtida de acordo com a equação (JUANG *et al.*, 2005),

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{v} \quad (21)$$

onde C_o e C_e são as concentrações, iniciais e no equilíbrio (mol.l^{-1}) em solução, respectivamente, V é o volume de solução (l) em contato com a resina e v é o volume de resina (ml).

Para cálculo das isothermas de troca-iônica, foi usado o modelo de Langmuir (GODE e PEHLIVAN, 2006),

$$q_e = \frac{q_{sat} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (22)$$

onde, q_e é a quantidade de íon metálico adsorvido no equilíbrio (mg.ml^{-1}), K_L (l.mg^{-1}) é a constante de Langmuir, q_{sat} é a quantidade de íon metálico saturado no equilíbrio (mg.ml^{-1}) e C_e é a concentração de íon metálico no equilíbrio (mg.l^{-1}).

A equação (22) pode ser escrita da seguinte forma,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{sat}} C_e + \frac{1}{q_{sat} K_L} \quad (23)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da solução de galvanoplastia

Inicialmente, foi feita uma caracterização geral da primeira amostragem da solução industrial, primeira água de lavagem da linha do cromo, apresentada na Tabela 7. Esta primeira caracterização foi realizada para se conhecer a ordem de grandeza das concentrações dos metais presentes nas soluções. O pH e a condutividade da solução foram 1,75 e $4,89\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 7 – Caracterização da solução industrial na Amostragem 1

Contaminantes	Solução – primeira água de lavagem (<i>drag out</i>), $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Níquel	3,70
Cromo total	509,00
Cromo trivalente	34,00
Cromo hexavalente	475,00
Zinco	26,00
Cobre	23,00
Sódio	13,40
Chumbo	<0,01
Cádmio	0,04
Alumínio	0,06
Mercúrio	<0,01
Cianeto	<0,01
Dureza (CaCO_3)	9,00

Como esperado, a amostra era concentrada em cromo, contendo também outros metais com menor concentração (Cu, Zn e Ni). As concentrações de níquel e de cobre presentes nesta solução são devidas ao arraste dos mesmos quando as peças passam pela linha do níquel e do cobre. A concentração de zinco é devido às peças banhadas serem de Zamac.

Posteriormente, foram realizadas outras quatro amostragens na indústria, sendo as soluções coletadas utilizadas nos experimentos com as resinas. Para cada amostragem realizada, também foram analisadas as concentrações metálicas nas

soluções. Não houve uma variação significativa de concentração de solução de uma amostragem para outra.

5.2. Avaliação da qualidade da água tratada pelos sistemas de troca-iônica

Esta etapa foi dividida em dois estágios, um para avaliar a qualidade da água tratada nos três sistemas propostos e o outro para conhecer os perfis de eluição dos íons presentes nas resinas após adsorção da solução de galvanoplastia. Nesta etapa, foi realizada a eluição tanto das resinas catiônicas como aniônicas, à temperatura ambiente.

A Tabela 8 mostra as concentrações metálicas da solução de galvanoplastia antes do tratamento. A condutividade e o pH da solução foram $4\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 2,15, respectivamente.

Tabela 8 – Concentração de contaminantes nas amostras de água de lavagem

Contaminantes	Água de lavagem de galvanoplastia, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Cobre	23,00
Zinco	26,00
Níquel	3,67
Cromo Total	495,00
Cromo hexavalente	460,00
Cromo trivalente	35,00

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, em micro-colunas de troca-iônica. A vazão de alimentação usada foi de $15\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e o volume de leito das resinas foi de 20ml. O volume de água tratada nos experimentos foi de 1000ml.

A qualidade da água após tratamento nos sistemas propostos (Purolite, Dowex e Rohm and Haas) e os limites para lançamento de efluentes dispostos pela Resolução CONAMA 357/05 estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Qualidade da água tratada nos experimentos realizados com os sistemas de troca-iônica e os limites permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 para lançamento de efluentes (Tabela X, pág. 21)

Contaminantes	Sistema Purolite, mg.l ⁻¹	Sistema Dowex, mg.l ⁻¹	Sistema Rohm and Haas, mg.l ⁻¹	CONAMA 357/05, mg.l ⁻¹
Cobre	0,26	0,02	0,14	1,0
Zinco	0,21	0,01	0,02	5,0
Níquel	0,14	0,14	0,10	2,0
Cromo Total	0,35	0,40	0,35	0,5
Cromo trivalente	0,03	0,05	0,05	-
Cromo hexavalente	0,32	0,35	0,30	-

A qualidade da água após a adsorção nos três sistemas propostos está de acordo com os valores permitidos pela Resolução CONAMA 357/05. Assim, esta água pode ser descartada em rios ou ser recirculada no processo. Sendo esta última uma opção ambientalmente correta, pois além de gerar uma economia para a empresa, evitaria o descarte de efluente no meio ambiente.

A condutividade média do efluente em todos os experimentos foi reduzida de 4mS.cm⁻¹ para 2μS.cm⁻¹, sendo que o pH passou de 2,50 para 6,50.

Sapari *et al.* (1996) realizaram experimentos de adsorção de zinco e cromo provenientes de efluentes de eletrodeposição nas resinas (Amberlite IR-120 e Dowex 2X4), ambas com estrutura tipo gel. Os autores fizeram uma mistura desses efluentes e chegaram numa solução com concentração de zinco, cromo total e cromo hexavalente de 7,36mg.l⁻¹, 8,25mg.l⁻¹ e 7,77mg.l⁻¹, respectivamente. Foi observado pelos autores que cerca de 100% de remoção para o zinco e o cromo foi alcançada.

Tenório e Espinosa (2001) realizaram experimentos com soluções industriais, contendo cromo hexavalente na sua composição. Os autores utilizaram duas soluções, com concentrações de cromo hexavalente e cromo total de 2,8mg.l⁻¹ e 5,6mg.l⁻¹ (solução 1) e 6,0mg.l⁻¹ e 12,0mg.l⁻¹ (solução 2), respectivamente. A remoção de cromo hexavalente foi feita em sistemas de resinas de troca-iônica (Rohm and Haas), tipo gel.

Os autores observaram que após o tratamento das soluções contaminadas em sistema de troca-iônica, a concentração de cromo hexavalente foi diminuída de

6,0mg.l⁻¹ para 0,3mg.l⁻¹ ao final do processo (TENÓRIO e ESPINOSA, 2001). No presente trabalho a concentração de cromo hexavalente foi diminuída de 490mg.l⁻¹ para 0,35mg.l⁻¹, no sistema com resinas tipo gel. Esses resultados indicam que resinas de troca-iônica são capazes de tratar efluentes em variadas concentrações de contaminantes.

Foram realizados por Kocaoba e Akcin (2005) experimentos para remoção de cromo trivalente e cádmio utilizando a resina Amberlite IR-120 (matriz de poliestireno, tipo gel). Os ensaios foram conduzidos colocando-se em contato 0,1g de resina com 50ml de solução sintética com concentração de 2 a 50mg.l⁻¹ para cromo trivalente e cádmio. Foi verificado pelos autores que a adsorção máxima foi de 93,4% para o cádmio e 90,27% para o cromo. Comparando os resultados dos autores com os do presente trabalho, nota-se que os sistemas propostos no presente trabalho também são eficientes no tratamento de efluentes contendo zinco e cromo.

Para realização do segundo estágio foram utilizadas as soluções de 1mol.l⁻¹ de H₂SO₄ para eluição das resinas catiônicas e 1mol.l⁻¹ de NaOH para eluição das resinas aniônicas. A escolha dos eluentes foi de acordo com as instruções dos catálogos das resinas. A concentração foi usada de acordo com valores típicos sugeridos pela literatura (SAPARI *et al.*, 1996). A vazão de eluição utilizada foi 4ml.min⁻¹, controlada por uma bomba peristáltica.

As quantidades dos íons metálicos, q_e (mg.ml⁻¹), nas fases da resina após tratamento, foi obtida de acordo com a equação (21), e estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Concentração dos íons metálicos nas resinas após adsorção da solução contaminante

Contaminantes	Sistema Purolite, mg.ml ⁻¹	Sistema Dowex, mg.ml ⁻¹	Sistema Rohm and Haas, mg.ml ⁻¹
Cobre	1,137	1,149	1,143
Zinco	1,2895	1,2995	1,299
Níquel	0,1765	0,1765	0,1785
Cr(III)	1,73	1,748	1,7475
Cr(VI)	22,95	22,977	22,978

Os perfis de eluição do cromo hexavalente (concentração metálica de cromo hexavalente em função do volume de eluente consumido) nas resinas estudadas estão apresentados na Figura 8.

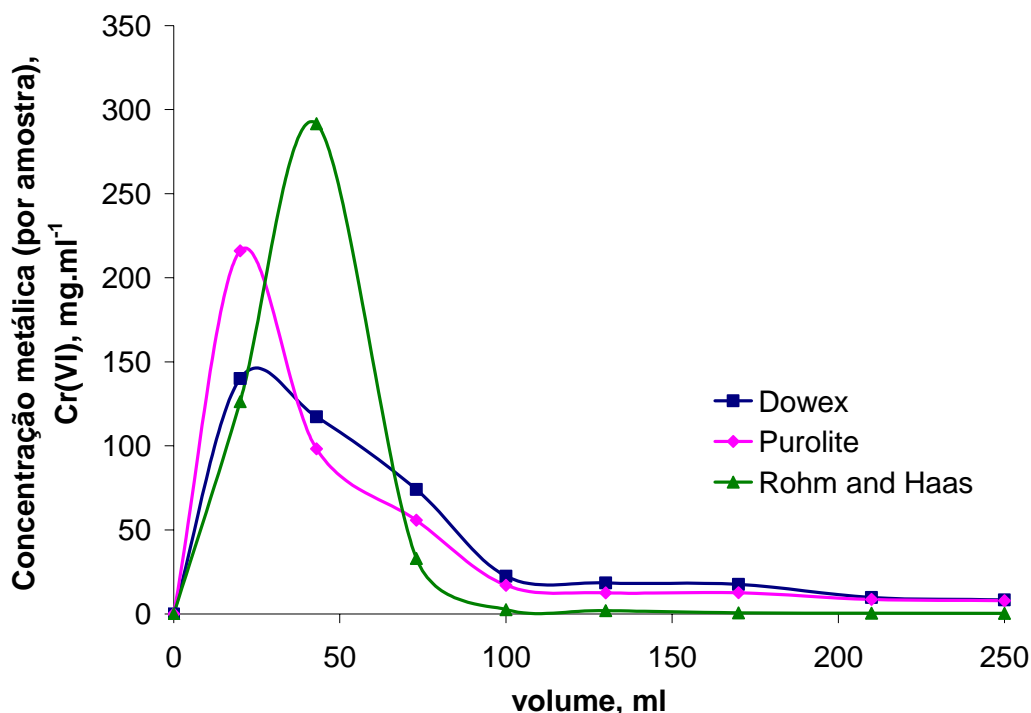


Figura 9 – Perfil de eluição do cromo hexavalente nas resina aniônicas, Purolite A 850, Dowex Marathon A e Amberlyst A-21, à temperatura ambiente

Analisando os perfis de eluição do cromo hexavalente nas três resinas aniônicas, nota-se uma rápida eluição na resina Amberlyst A-21 (Rhom and Haas) se comparada com as outras resinas em questão, Purolite C-150 e Dowex Marathon C. Esse fato pode ser atribuído ao tipo de matriz da resina Amberlyst ser macroporosa, esse tipo de matriz possui uma alta área superficial o que facilita o processo de troca-iônica (ALDRICH, 2002) se comparado com resinas tipo gel.

A porcentagem de remoção do cromo hexavalente nas resinas está apresentada na Figura 10.

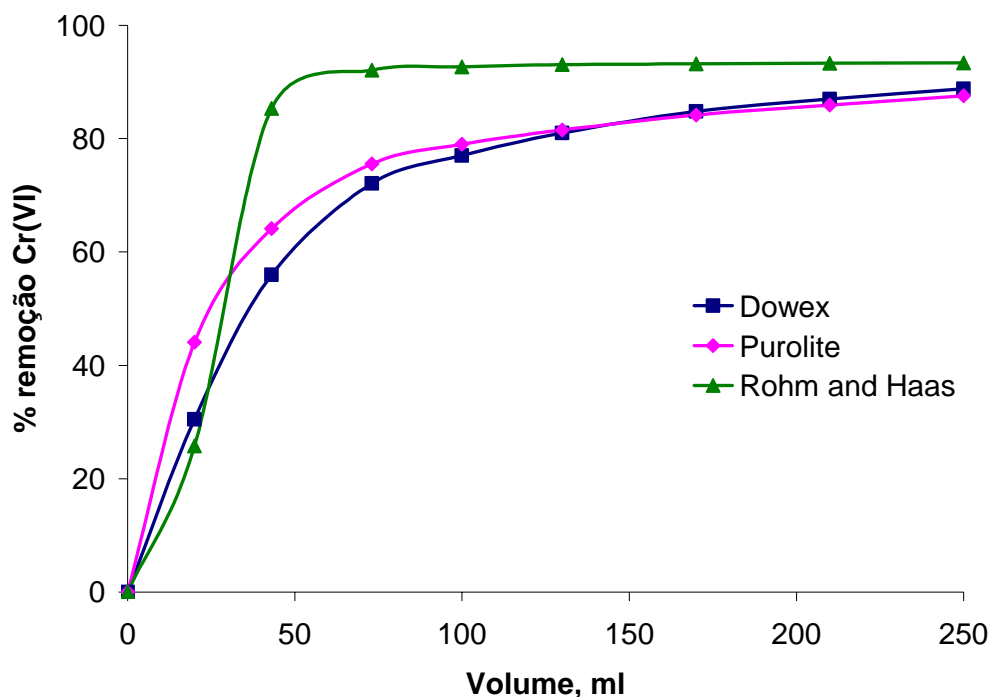


Figura 10 – Porcentagem de eluição do cromo hexavalente nas resinas Dowex Marathon C, Purolite C-150 e Amberlyst A-21, à temperatura ambiente

Analisando as porcentagens de eluição do cromo hexavalente nas três resinas aniônicas, observa-se que a resina Amberlyst A-21 elui cerca de 90% do íon nos primeiros dois volumes de eluente (70ml), enquanto que as resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150, eluem cerca de 80% com o mesmo volume de eluente. Este fato sugere que esses sistemas de troca-iônica alcançam uma redução no volume do efluente a ser tratada de 15 vezes, ou seja, no presente caso, o volume de solução contaminada era de 1000ml e foi reduzido para 70ml. Esta é uma vantagem de se trabalhar com sistemas de troca-iônica, as resinas possuem a capacidade de concentrar soluções em volumes menores facilitando assim o destino final do efluente.

A concentração dos íons metálicos em função do volume de eluente, para as resinas catiônicas estudados está apresentada nas Figuras 11 a 13.

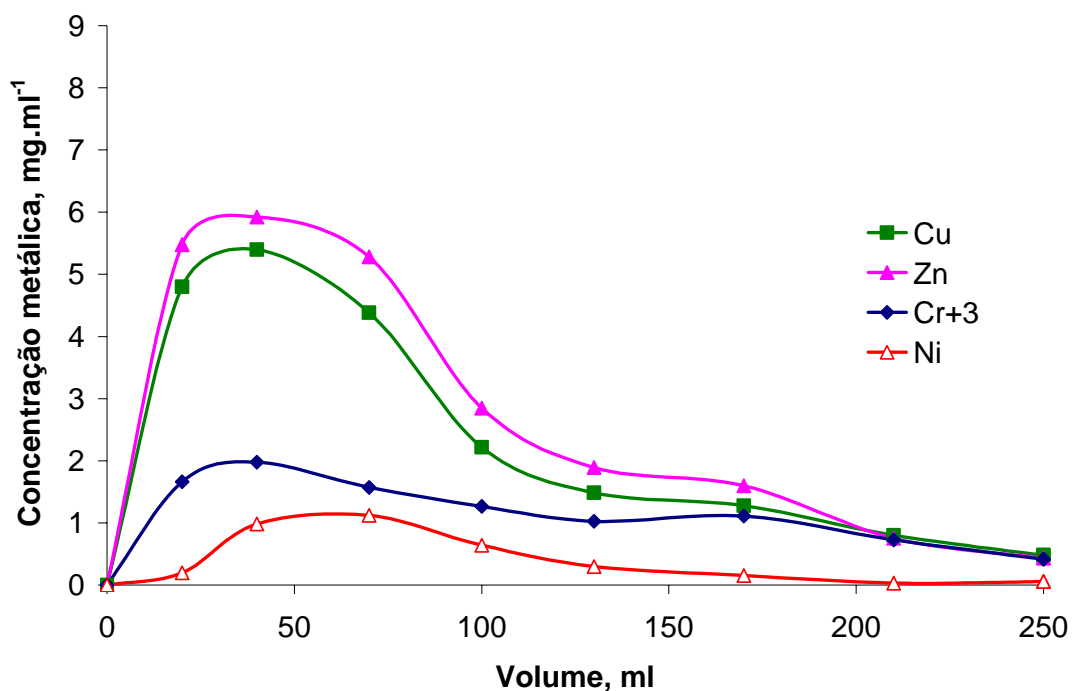


Figura 11 – Perfil de eluição da resina catiônica Purolite C-150, temperatura ambiente

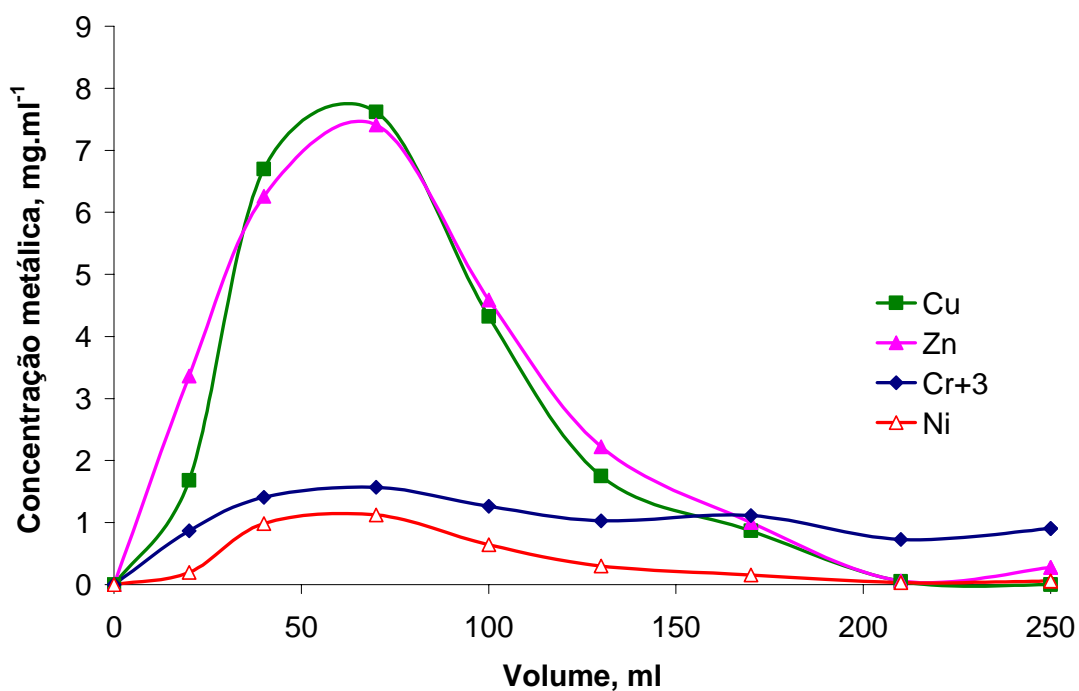


Figura 12 – Perfil de eluição da resina catiônica Dowex Marathon C, temperatura ambiente

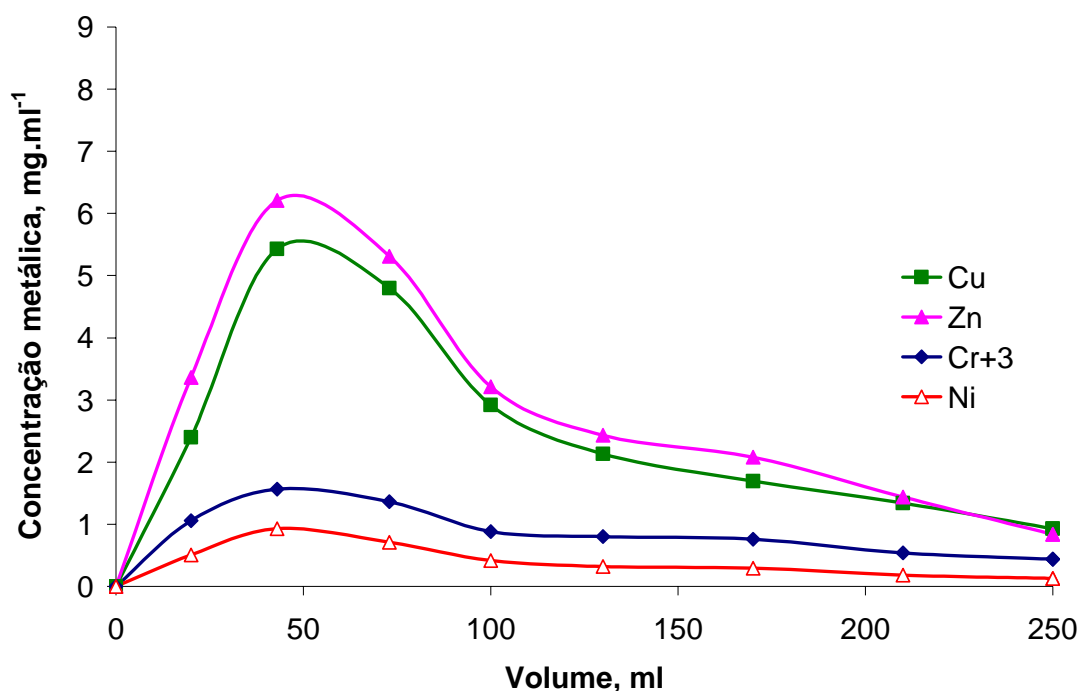


Figura 13 – Perfil de eluição da resina catiônica Amberlyst 15 WET, temperatura ambiente

Quando se analisa a eluição da resina Purolite C-150 (Figura 11), verifica-se que a dessorção do zinco e do cobre é mais rápida se comparada com a dessorção dos íons de níquel e de cromo. A baixa eluição do cromo trivalente na resina Purolite C-150 pode ser atribuída à alta afinidade deste íon por esta resina. Esta afinidade foi confirmada nos experimentos de adsorção de zinco e de cromo nas resinas Purolite C-150 e Dowex Marathon C onde apresentou o maior carregamento relativo.

O mesmo comportamento é observado na eluição das resinas Dowex Marathon C e Amberlyst 15 WET (Figuras 12 e 13), ou seja, a dessorção dos íons de zinco e de cobre são mais rápidas se comparadas com a eluição do níquel e do cromo trivalente. Esse fato indica que essas resinas tendem a possuir uma maior afinidade pelos íons de níquel e de cromo trivalente se comparados com os demais íons em solução.

Se for comparada a eluição dos íons metálicos nas três resinas estudadas, observa-se que a resina tipo gel, Dowex Marathon C, possui uma dessorção mais rápida quando comparada com a eluição das resinas macroporosas.

A porcentagem de eluição para as resinas Purolite está mostrada nas Figuras 14 a 16.

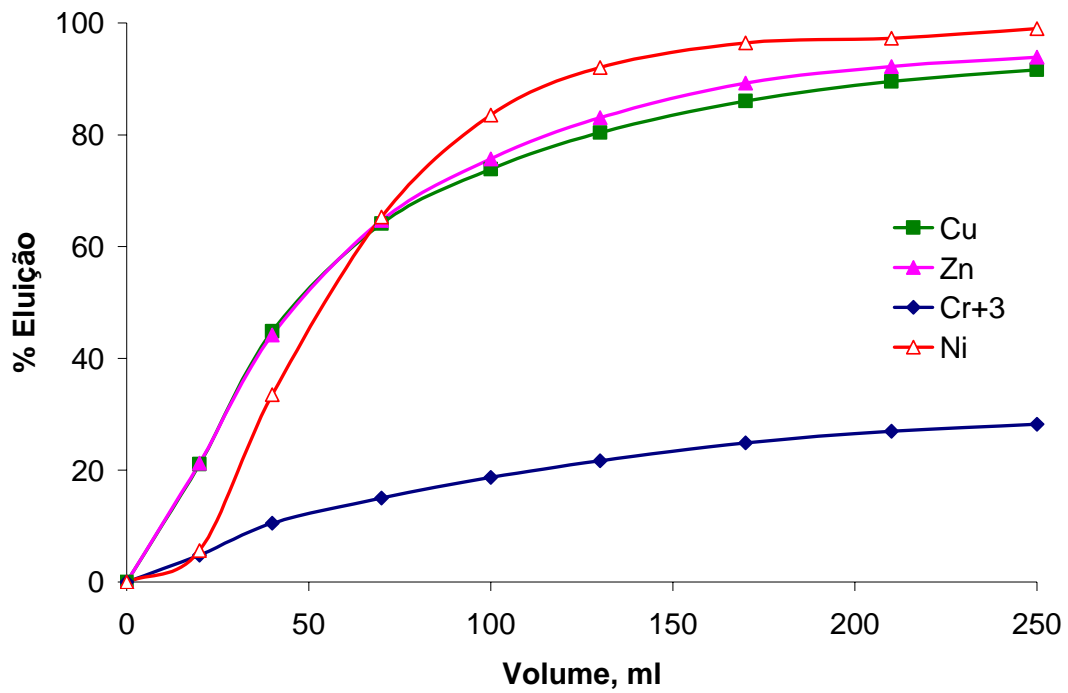


Figura 14 – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina catiônica Purolite C-150, temperatura ambiente

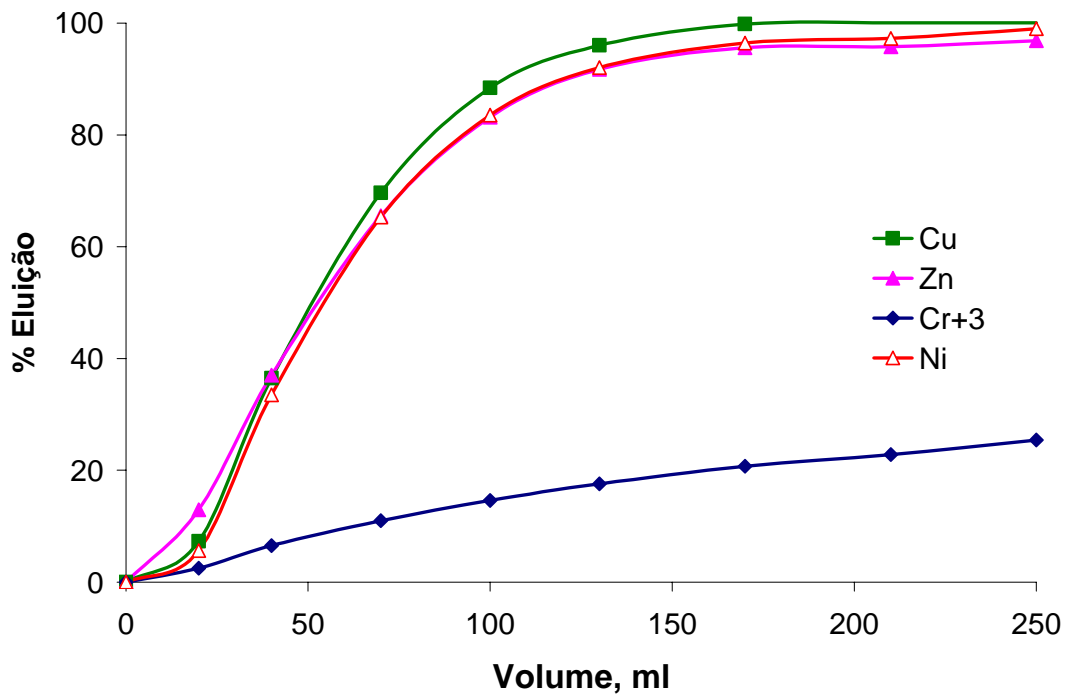


Figura 15 – Porcentagem de eluição íons metálicos na resina catiônica Dowex Marathon C, temperatura ambiente

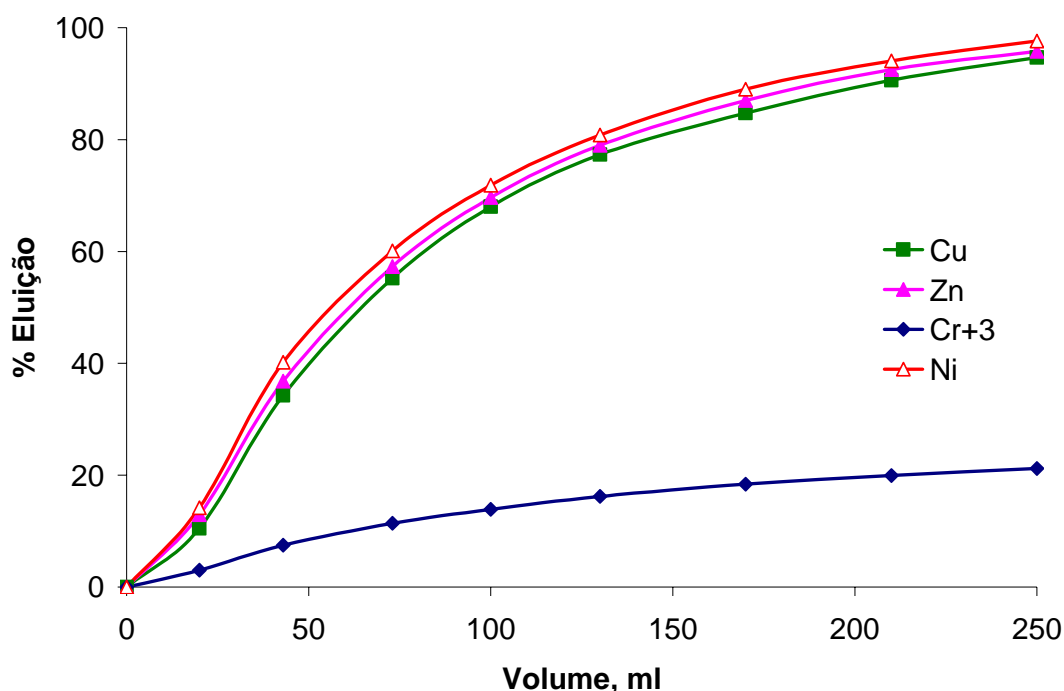


Figura 16 – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina catiônica Amberlyst 15 WET, temperatura ambiente

A eluição da resina Purolite C-150 (Figura 14), mostra que o zinco, o cobre e o níquel alcançam uma recuperação de 65% depois de passados 70ml de eluente através da resina, e ao final de 170ml de eluente passados através da coluna a recuperação é em torno de 90% para o cobre e o zinco e 95% para o níquel. O cromo trivalente atinge depois de 70ml de eluente uma remoção de 15% e depois de 170ml passa para 25% de recuperação.

Os resultados dos experimentos de eluição da resina Dowex Marathon C (Figura 15), mostram que o cobre atinge uma recuperação de 70% e o zinco e o níquel alcançam uma recuperação de 65% depois e passados 70ml de eluente através da resina. Nota-se que depois de 170ml de eluente passado através da coluna de resina a recuperação de cobre foi de 100% e do zinco e do níquel foi de 95%. Por outro lado, o cromo atinge uma recuperação de 10% depois de passados 70ml de eluente através da resina e atinge cerca de 20% de recuperação ao final de 170ml de eluente.

A recuperação do zinco e do cobre (Figura 16) na resina Amberlyst 15 WET, após passados 70ml de eluente através da coluna é de 55% e o níquel atinge cerca de 60% no mesmo volume de eluente. Ao final de 170ml de eluente passados

através da coluna o zinco e o cobre atingem cerca de 85% de recuperação e o níquel 90%. Por outro lado, o cromo atinge 10% de remoção depois de 70ml e depois de 170ml de eluente passados pela coluna de resina alcança cerca de 20% de remoção.

Analisando a eluição das resinas catiônicas, nota-se que a resina Amberlyst 15 WET possui uma eluição mais lenta se comparada com as outras resinas. Em todos os casos, o cromo trivalente teve uma eluição em torno de 20% de remoção. Este fato indica que a interação do cromo trivalente nos sítios de troca da resina é maior se na presença dos íons de zinco, cobre e níquel, isso conduziu numa eluição mais lenta deste íon.

No presente trabalho, foi proposto estudar o comportamento da eluição e adsorção das resinas carregadas com solução real e usar os reagentes sugeridos pelo fabricante, uma vez que em trabalhos futuros sugere-se o uso de novos reagentes para eluição do cromo trivalente.

Após avaliação da qualidade da água nos experimentos de adsorção optou-se por trabalhar com as resinas da Dowex Chemical e Purolite do Brasil. O objetivo da escolha era analisar dois tipos de sistemas, ou seja, um sistema de resina para tratamento comum de água (Sistema Dowex) comparado com um sistema de resina fabricado para tratamento de efluentes industriais (Sistema Purolite). A opção pelo sistema Purolite foi aliado ao fato de terem um custo menor quando comparadas com às do fabricante Rohm and Haas Company, sendo ambos os sistemas fabricados para tratamento de efluentes industriais.

5.3. Efeito da temperatura na eluição das resinas catiônicas Dowex Marathon C e Purolite C-150

Nesta etapa, estudou-se apenas a eluição das resinas catiônicas Dowex Marathon C e Purolite C-150, pois o objetivo foi avaliar o comportamento da dessorção dos íons metálicos em resinas com matriz tipo gel e macroporosa. Os experimentos foram realizados em sistema constituído por micro-colunas, às temperaturas de 25, 50 e 70°C. A solução de eluição utilizada foi 1mol.l⁻¹ de H₂SO₄, solução indicada no catálogo dos fabricantes.

As resinas foram previamente carregadas com os íons metálicos provenientes da solução de galvanoplastia, através do sistema de micro-colunas, em uma vazão de $15\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Para cada experimento de eluição, foi feito um novo experimento de adsorção. Desta forma, pode-se comparar a dessorção dos íons presentes nos sítios de troca das resinas. O objetivo de utilizar a solução real nesta etapa foi verificar o comportamento dos íons presentes na indústria e avaliar a dessorção dos mesmos em diferentes temperaturas.

A Tabela 11 mostra a concentração da solução de galvanoplastia e a qualidade média da água após tratamento nos dois sistemas de resinas de troca-iônica estudados.

Tabela 11 – Concentração da solução de galvanoplastia e qualidade média da água após tratamento nos sistemas de troca-iônica Dowex e Purolite e os limites permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 para lançamento de efluentes (Tabela X, pág. 21)

Contaminantes	Solução de galvanoplastia, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	Sistema Dowex, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	Sistema Purolite, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	CONAMA 357/05, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Cobre	20,80	0,03	0,27	1,0
Zinco	22,65	0,05	0,23	5,0
Níquel	3,90	0,17	0,13	2,0
Cromo total	520,00	0,50	0,50	0,5
Cr(III)	36,77	0,05	0,09	-
Cr(VI)	483,23	0,45	0,41	-

As Tabelas 12 e 13 apresentam a concentração dos íons metálicos nas resinas após a adsorção com solução de galvanoplastia, bem como as temperaturas utilizadas na eluição das mesmas.

Tabela 12 – Concentração metálica na fase da resina Dowex Marathon C

Temperaturas de eluição, °C	Cromo (III), $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ resina	Cobre, $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ resina	Níquel, $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ resina	Zinco, $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ resina
25	1,75	0,995	0,1835	1,12
50	1,801	0,988	0,1825	0,998
70	1,7955	0,995	0,1825	0,985

Tabela 13 – Concentração metálica na fase da resina Purolite C-150

Temperaturas de eluição, °C	Cromo (III), mg.ml ⁻¹ resina	Cobre, mg.ml ⁻¹ resina	Níquel, mg.ml ⁻¹ resina	Zinco, mg.ml ⁻¹ resina
25	1,808	1,028	0,1785	1,157
50	1,834	1,043	0,18	1,174
70	1,75	1,026	0,1775	0,985

As Figuras 17 a 19 mostram os perfis de eluição da resina Dowex Marathon C nas três temperaturas propostas.

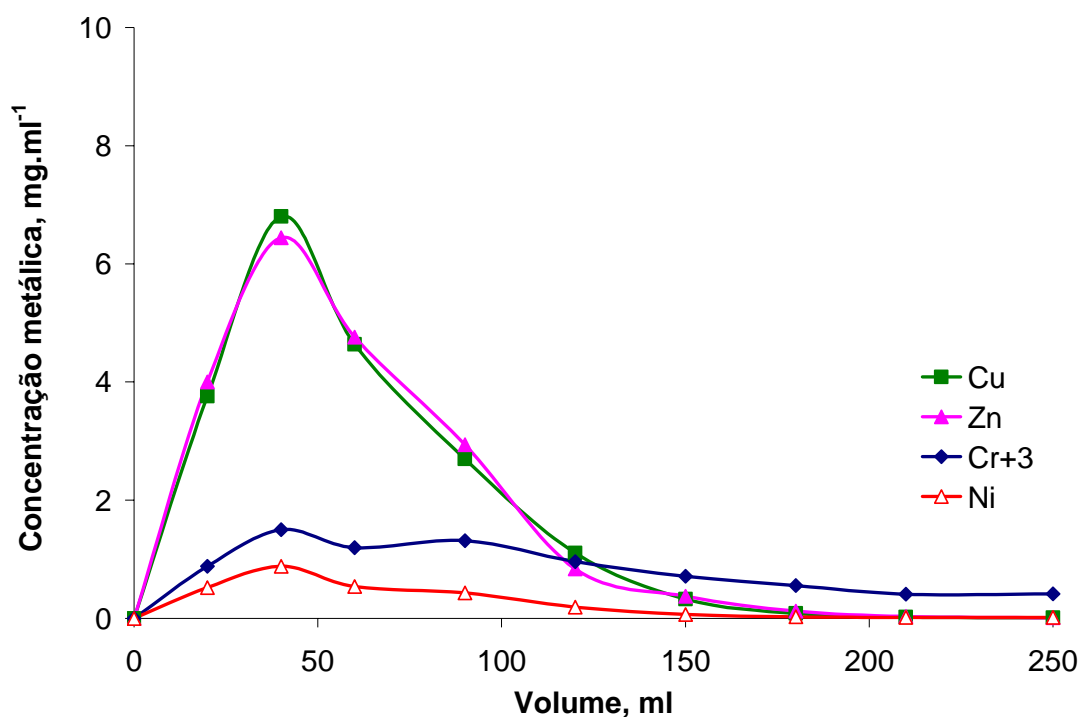


Figura 17 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 25°C

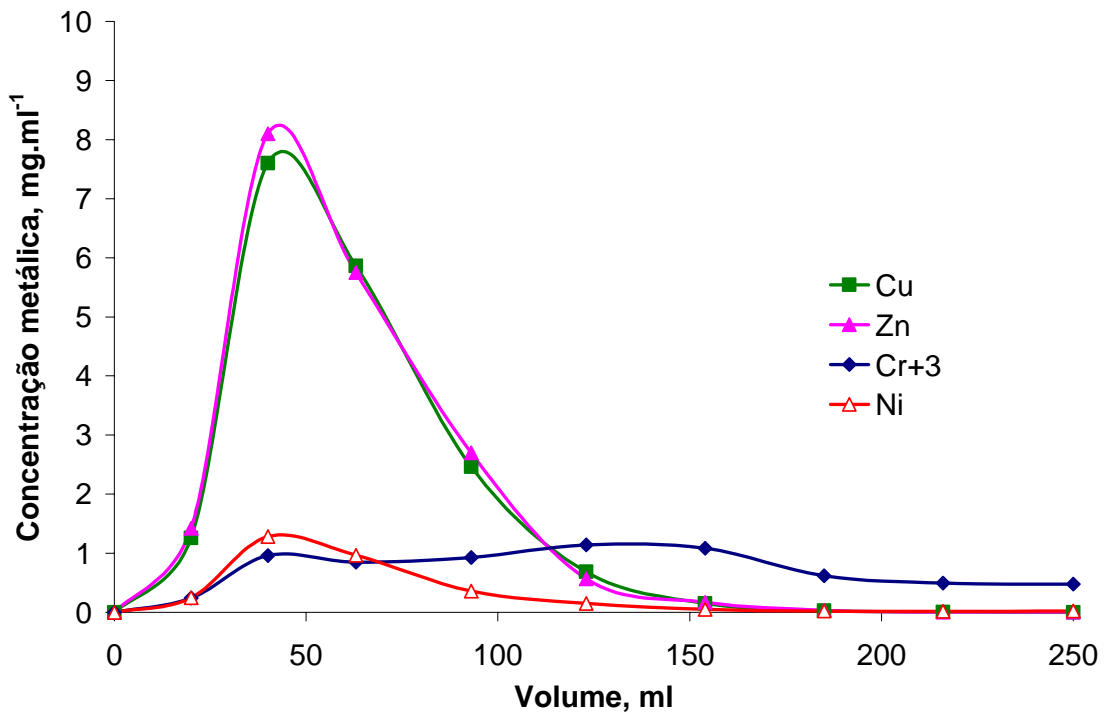


Figura 18 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 50°C

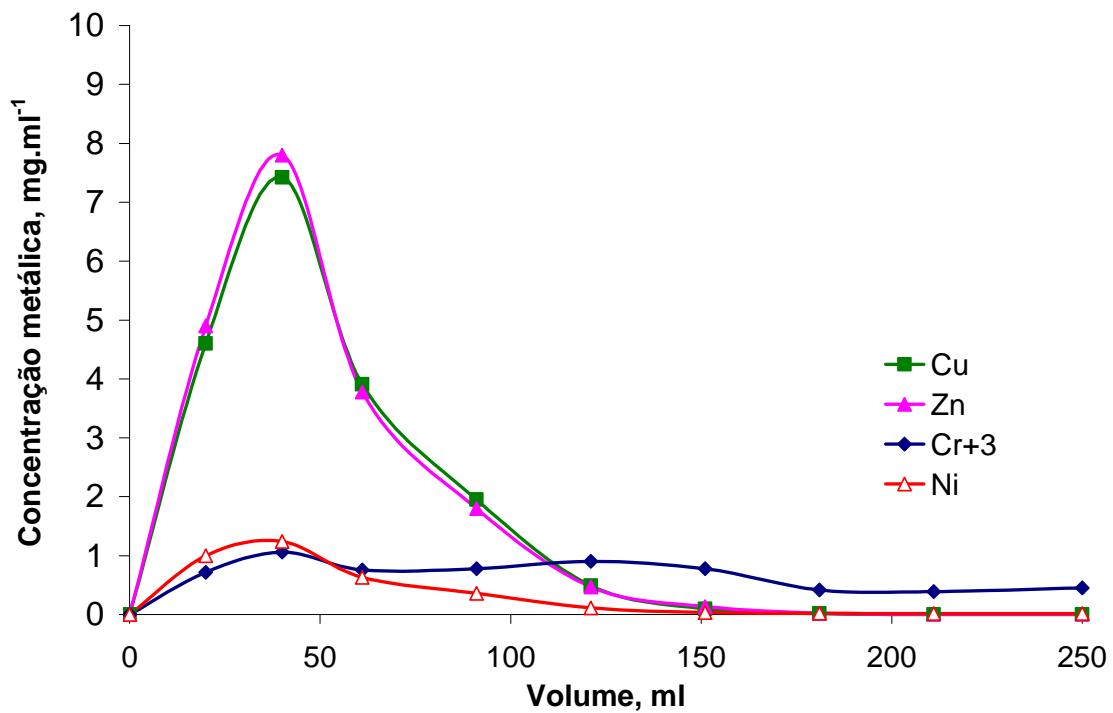


Figura 19 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 70°C

Analisando os perfis de eluição da resina Dowex Marathon C (Figuras 17 a 19) nota-se que o aumento da temperatura favorece a remoção dos íons de zinco e de cobre, quando aumenta a temperatura de 25°C para 50°C, o aumento da

temperatura para 70°C não causa mudança significativa na eluição dos íons em questão.

As Figuras 20 a 22 mostram os perfis de eluição da resina Purolite C-150 nas três temperaturas propostas.

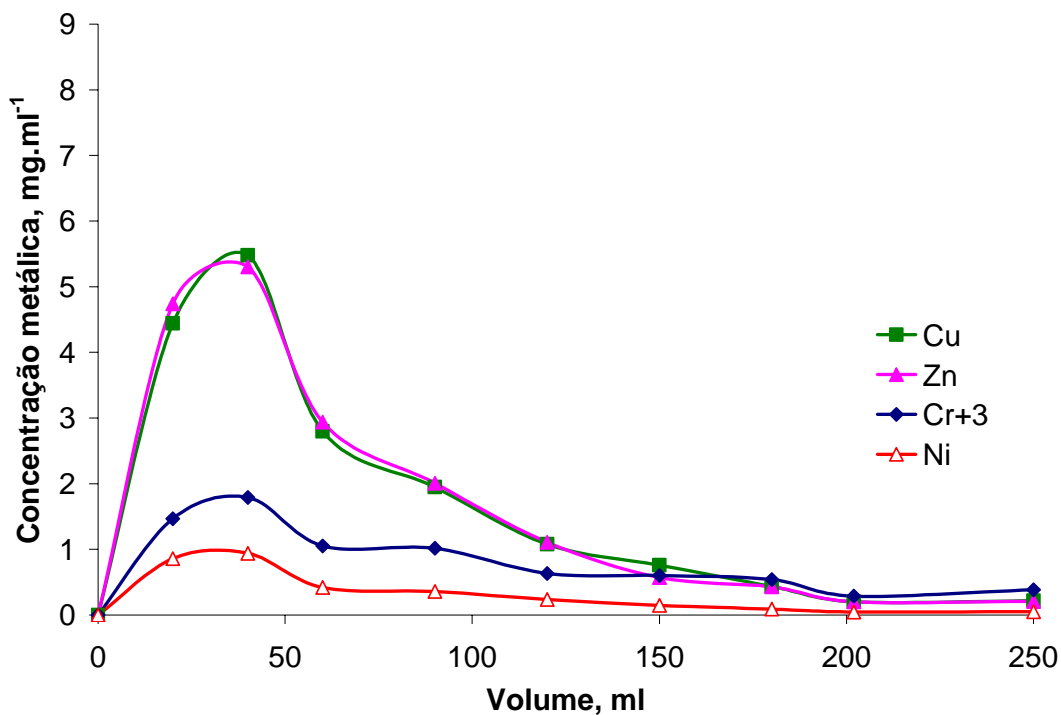


Figura 20 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 25°C

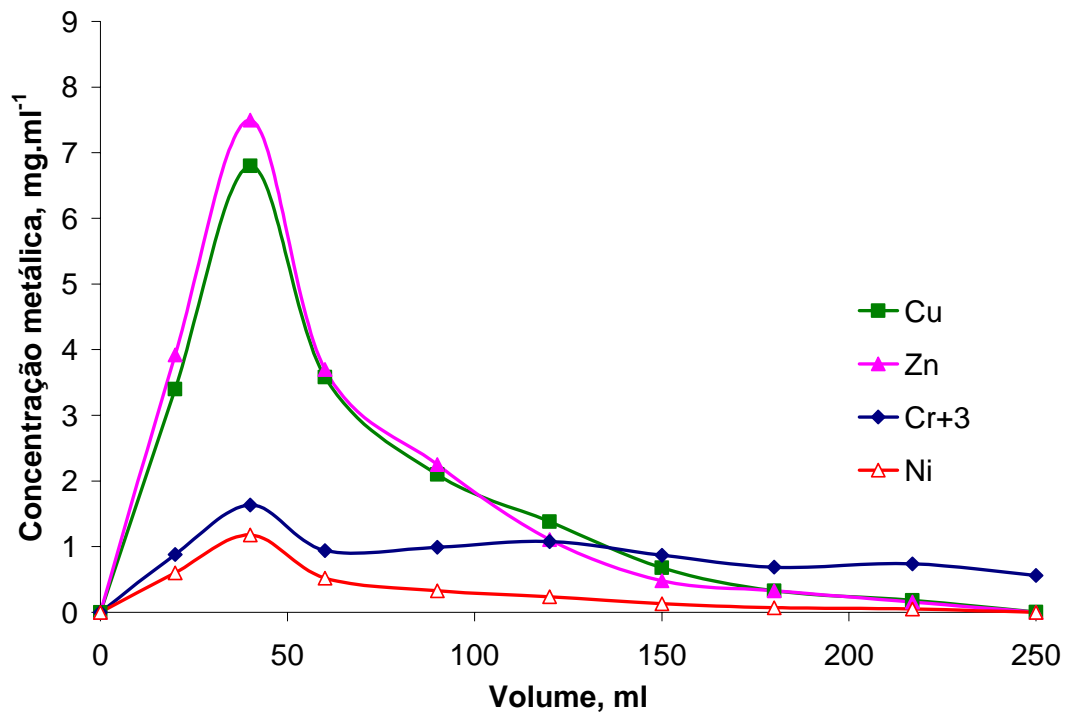


Figura 21 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 50°C

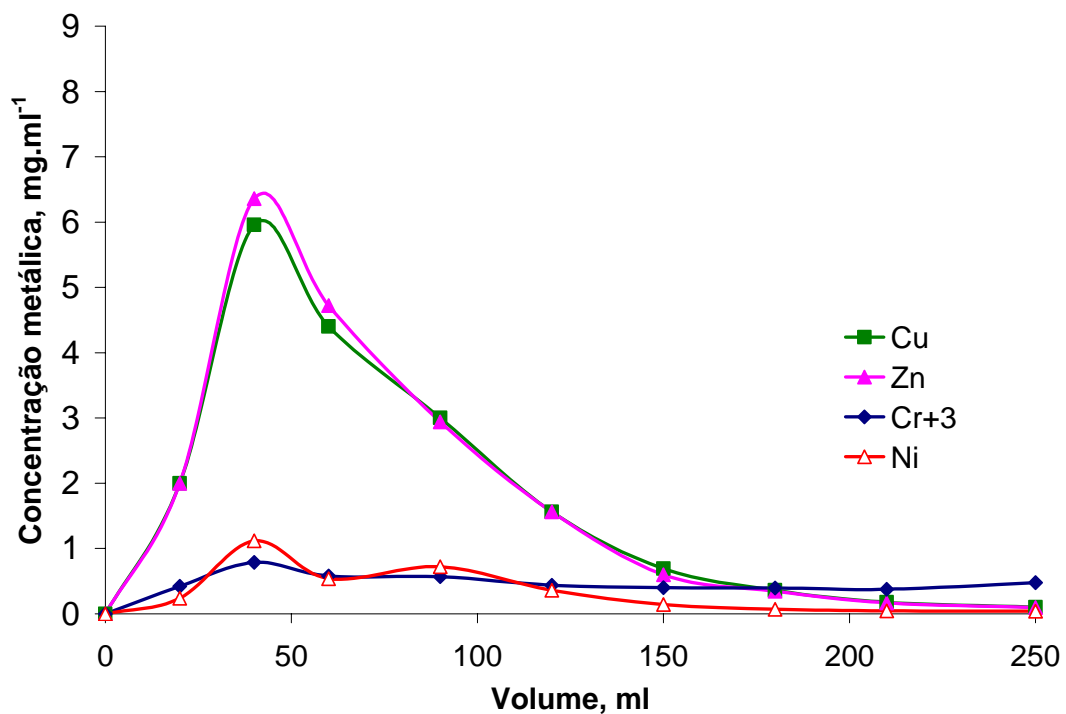


Figura 22 – Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 70°C

A eluição da resina Purolite C-150 (Figuras 20 a 22) segue a mesma tendência do que a resina Dowex Marathon C, ou seja, o aumento da temperatura de 25°C para 50°C favorece a eluição dos íons metálicos, porém quando passa a

temperatura para 70°C não há mudança na remoção dos íons metálicos presentes nos sítios de troca da resina.

Analisando os resultados de eluição da resina Dowex Marathon C (Apêndices A, B e C) observa-se que depois de passados 120ml de solução de eluição pelo leito da resina a porcentagem de recuperação do níquel passou 70% (25°C) para 90% (70°C), a recuperação de zinco passou de 85% (25°C) para 95% (50°C), não tendo uma mudança significativa quando atingiu 70°C. Por outro lado, a remoção de cobre não possui efeito significativo com o aumento da temperatura, ou seja, já na temperatura de 25°C a remoção foi de 95%.

Na eluição da resina Purolite C (Apêndices D, F e G) verifica-se que depois de passados 120ml de solução de eluição pelo leito da resina a porcentagem de remoção do zinco passou de 70% (25°C) para 90% (70°C), o níquel atingiu 75% (25°C) e 80% (70°C). Já o cobre não teve mudança na recuperação com o aumento da temperatura, ou seja, atingiu cerca de 80% na temperatura de 25°C.

Foi observado, em todos os experimentos, que a eluição do cromo trivalente se comparada com a dos outros íons em solução foi lenta, ou seja, atingiu menos que 20% de recuperação depois de passados 120ml de solução de eluição.

Este fato favorece a seletividade dos outros íons na presença do cromo trivalente, ou seja, nas condições propostas pelo presente trabalho, é possível eluir zinco, cobre e níquel separado do cromo trivalente. Um fator que pode explicar a eluição lenta do Cr (III) das resinas pode ser devido a uma maior afinidade da resina por esse íon.

5.4. Efeito do tipo de estrutura da resina no carregamento dos íons Cr³⁺ e Zn²⁺

Nesta etapa é analisada a afinidade que os íons Cr³⁺ e Zn²⁺ possuem pelos sítios de troca das resinas catiônicas, Dowex Marathon C (tipo gel) e Purolite C-150 (macroporosa). Os experimentos para análise da afinidade dos íons Cr³⁺ e Zn²⁺ pelos grupos de troca das resinas foram realizados em batelada, à temperatura

ambiente, em agitador mecânico. Foram utilizadas as soluções sintéticas, as concentrações estão apresentadas na Tabela 6.

As Figuras 23 a 25 apresentam os resultados dos carregamentos relativos (razão da concentração metálica na resina pela concentração metálica inicialmente em solução) em função do tempo, para a resina Purolite C-150.

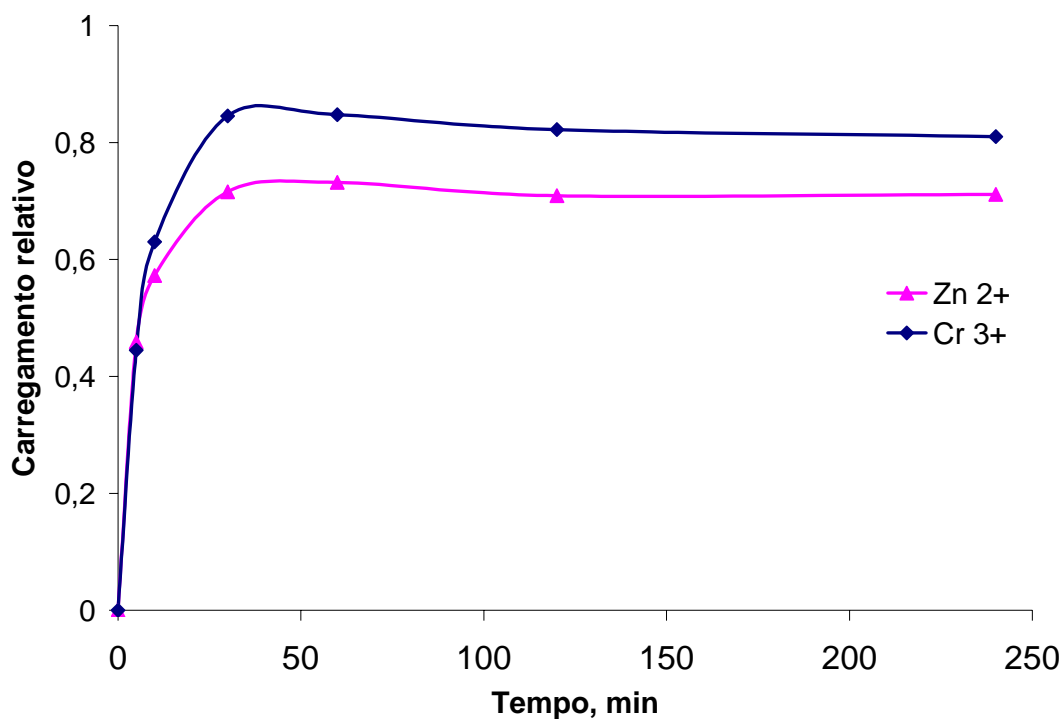


Figura 23 – Carregamento relativo da resina Purolite C-150, concentração inicial Zn: 400mg.l^{-1} e Cr: 50mg.l^{-1} , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml

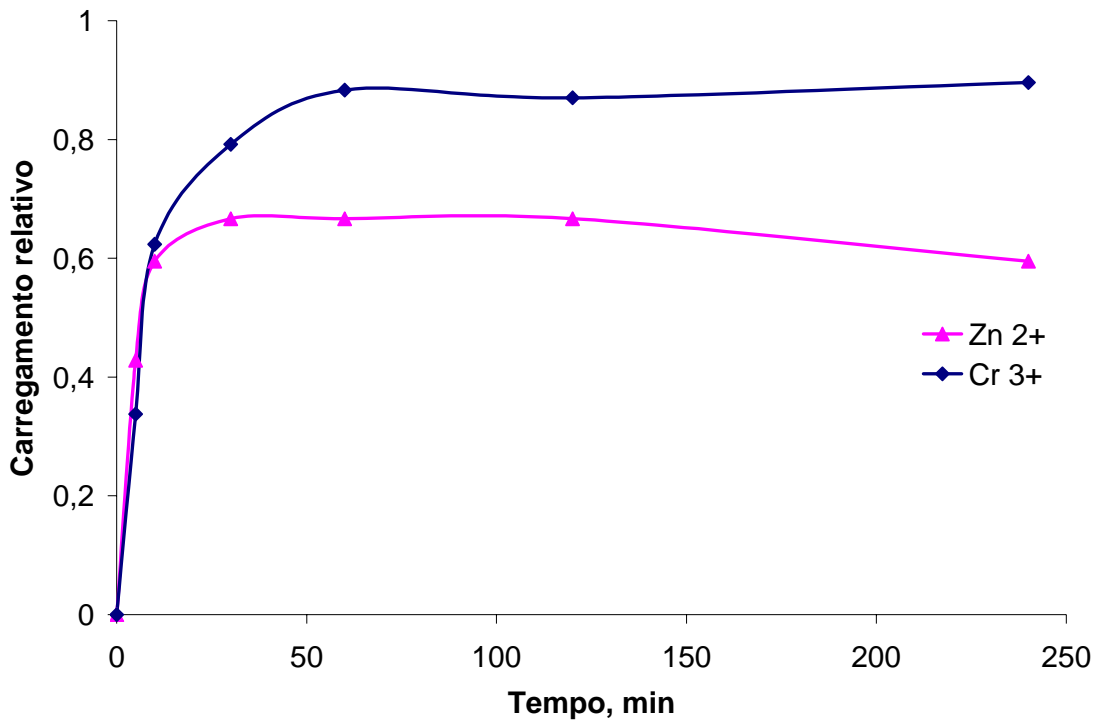


Figura 24 – Carregamento relativo da resina Purolite C-150, concentração inicial Cr: 100mg.l^{-1} e Zn: 50mg.l^{-1} , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml

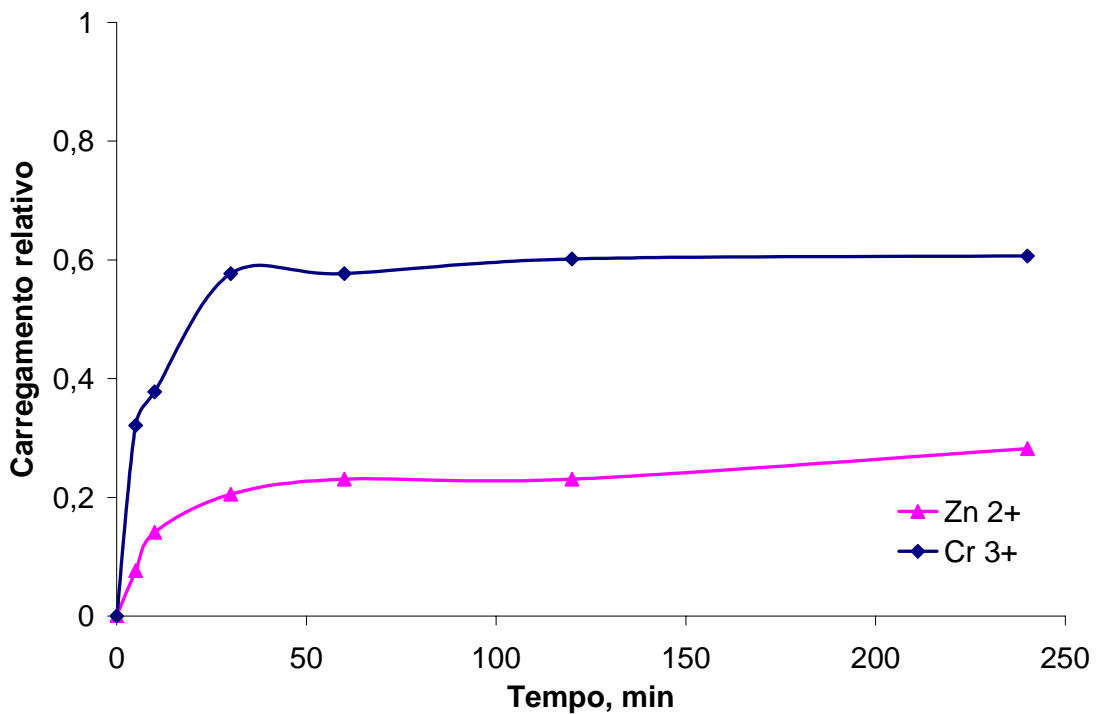


Figura 25 – Carregamento relativo da resina Purolite C-150, concentração inicial Cr: 400mg.l^{-1} e Zn: 100mg.l^{-1} , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml

A resina Purolite C-150 (estrutura macroporosa) apresentou um maior carregamento de cromo trivalente nas concentrações estudadas se comparado com o carregamento de zinco.

À medida que a concentração de cromo trivalente em solução aumenta, nota-se um afastamento das curvas de adsorção, esse fato indica uma maior afinidade dos grupos de troca da resina por esse íon.

As Figuras 26 a 28 apresentam os resultados dos carregamentos relativos em função do tempo, para a resina Dowex Marathon C.

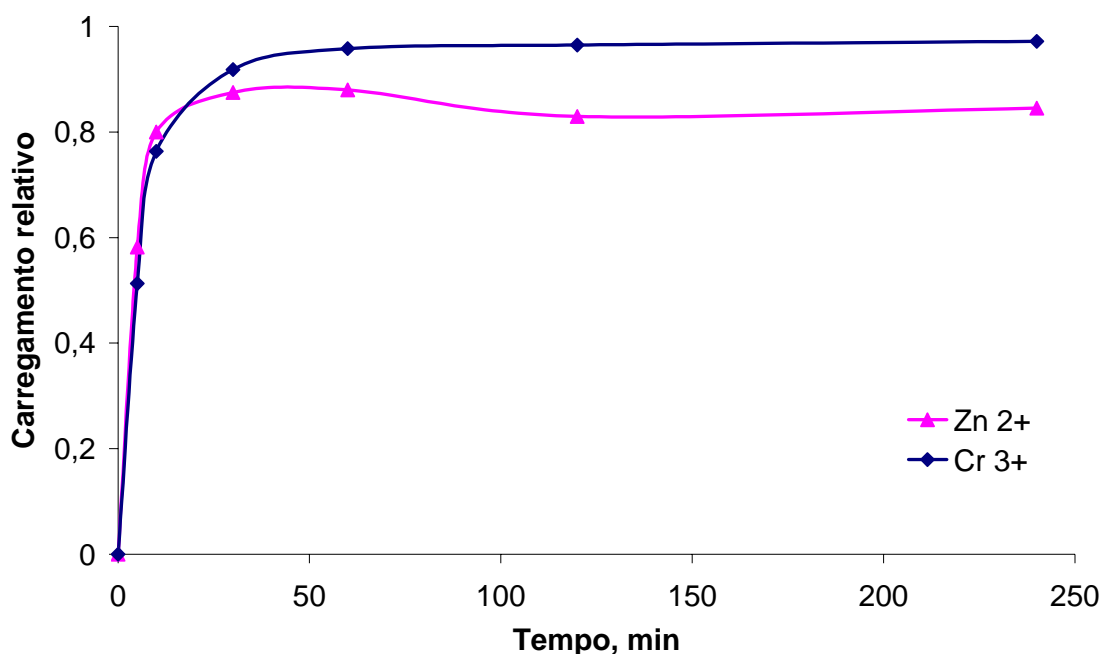


Figura 26 – Carregamento relativo da resina Dowex Marathon C, concentração inicial Zn: 400mg.l^{-1} e Cr: 50mg.l^{-1} , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml

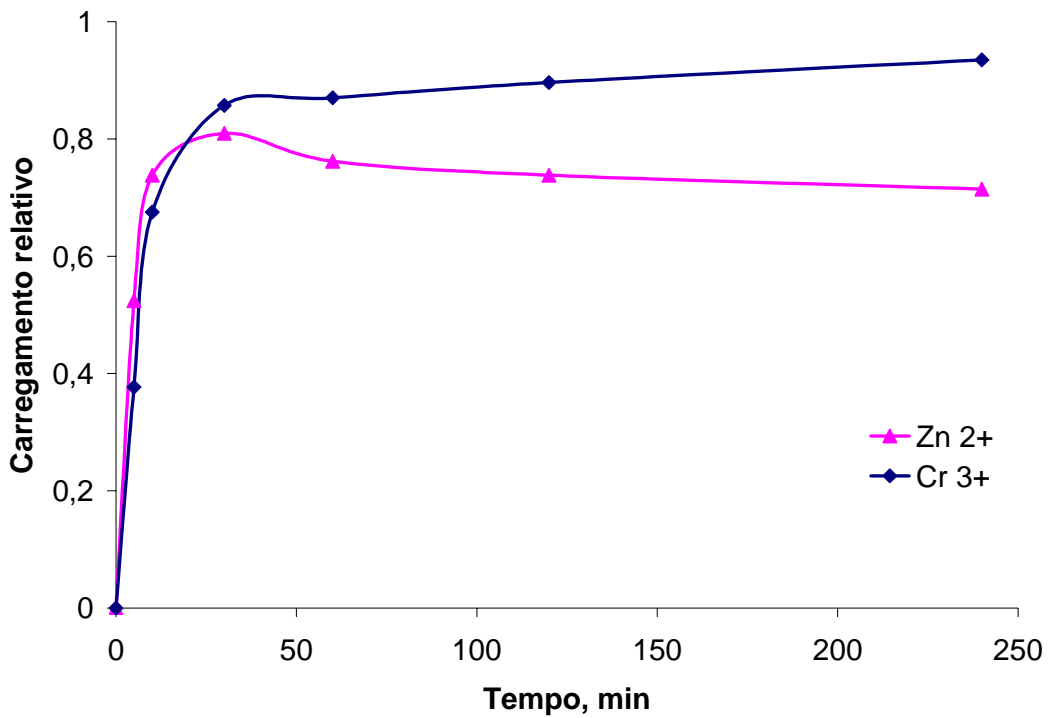


Figura 27 – Carregamento da resina Dowex Marathon C, concentração inicial Cr: 100mg.l^{-1} e Zn: 50mg.l^{-1} , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml

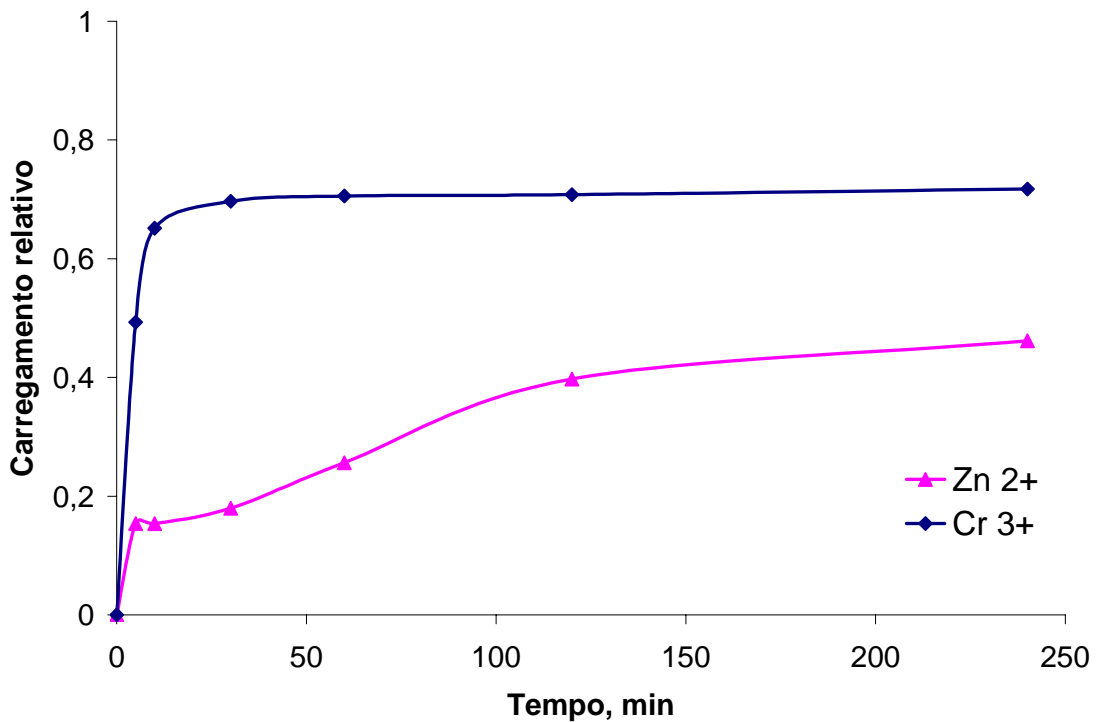


Figura 28 – Carregamento relativo da resina Dowex Marathon C, concentração inicial Zn: 100mg.l^{-1} e Cr: 400mg.l^{-1} , volume de resina: 1ml, volume de solução: 100ml

Nos experimentos realizados com a resina tipo gel (Figuras 26 a 28) foi observado o mesmo fenômeno de afastamento das curvas, ou seja, evidenciando uma maior afinidade dos grupos de troca pelo cromo trivalente.

O carregamento relativo de zinco na resina tipo gel até 25 minutos de adsorção foi maior do que o carregamento de cromo trivalente, para as concentrações de 50 e 100mg.l⁻¹ de cromo em solução. À medida que aumentou o tempo de adsorção o cromo trivalente prevaleceu com uma maior remoção. Porém, em concentrações maiores de cromo trivalente (400mg.l⁻¹), tal fato não foi observado.

Kang *et al.* (2004) realizaram experimentos de adsorção dos íons Cr³⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ na resina amberlite IRN-77, tipo gel. Os experimentos foram conduzidos colocando-se em contato 100ml de solução com concentração de 100mg.l⁻¹ em 0,6g.l⁻¹ de resina, durante 6 horas. Foi observado pelos autores que a adsorção dos íons na resina atingiu o equilíbrio depois de 1 hora de contato (KANG *et al.*, 2004). Os resultados mostraram que a quantidade de Cr³⁺ adsorvida na resina aumentava à medida que a concentração em solução deste íon aumentada, enquanto que o carregamento de Ni²⁺ e Co²⁺ diminuía (KANG *et al.*, 2004). Esse fato indica uma maior afinidade da resina por íons trivalentes se comparado com íons bivalente (Zn²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺).

As Figuras 29 e 30 mostram o carregamento de cromo trivalente e zinco, nas concentrações de 500mg.l⁻¹ nas resinas tipo gel e macroporosa.

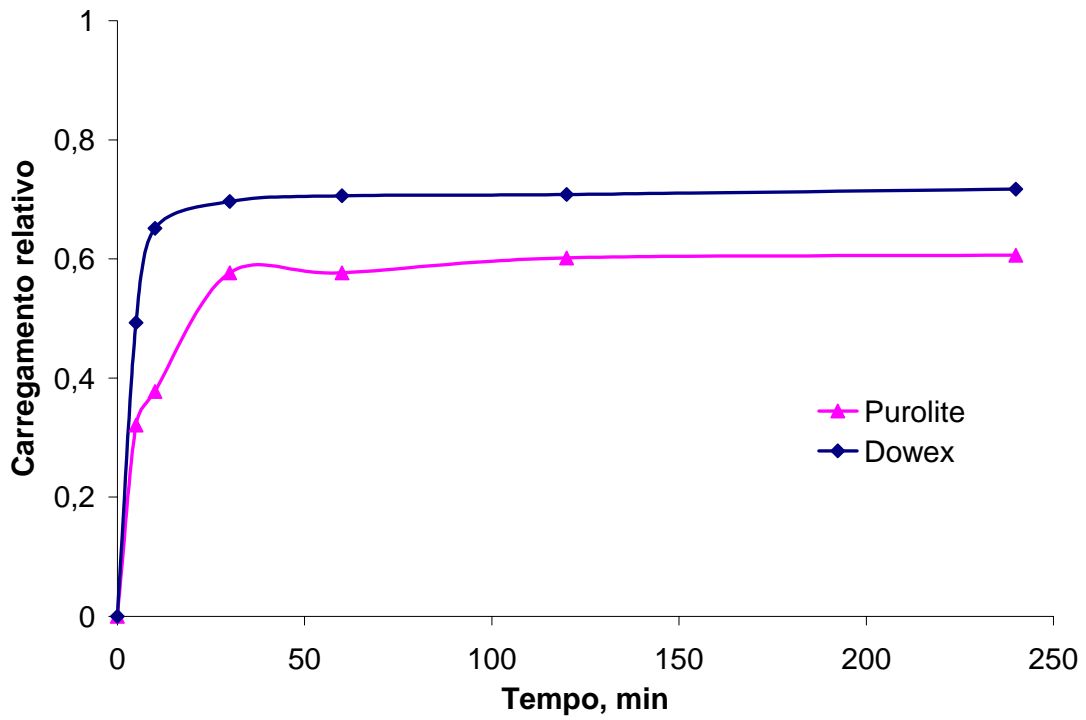


Figura 29 – Carregamento relativo de cromo trivalente nas resinas tipo gel e macroporosa, na concentração inicial de 400mg.l⁻¹

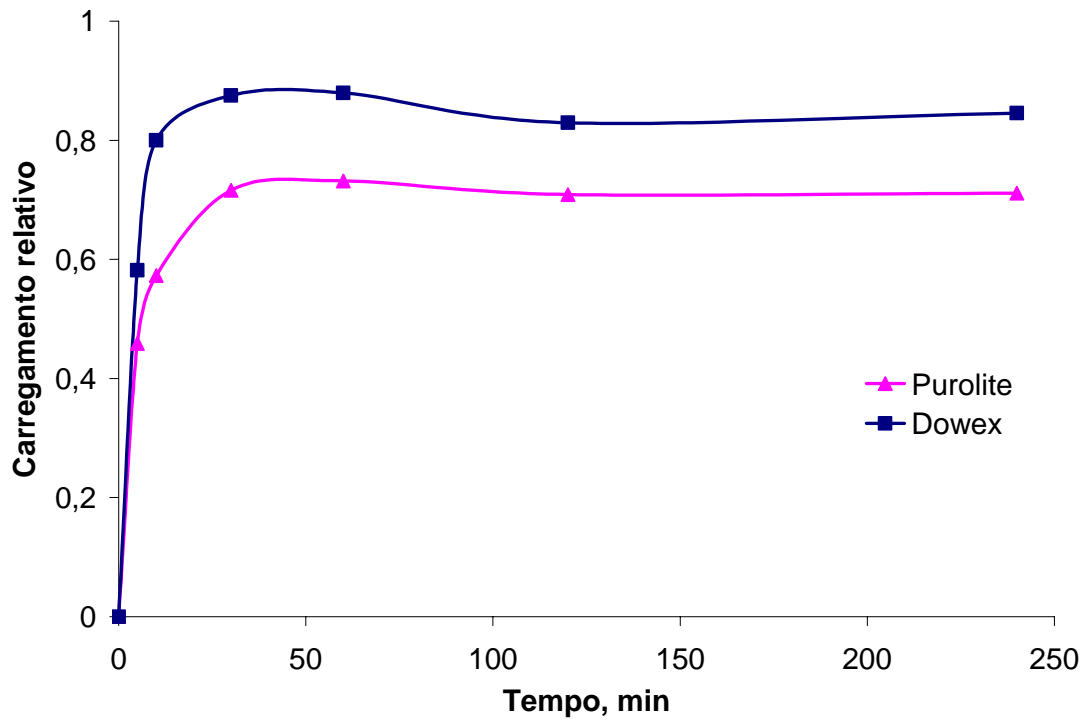


Figura 30 – Carregamento relativo de zinco nas resinas tipo gel e macroporosa, na concentração inicial de 400mg.l⁻¹

A resina tipo gel apresentou um maior carregamento dos íons metálicos (Cr^{3+} e Zn^{2+}) (Figura 29 e 30) se comparado com o carregamento da resina macroporosa. Por exemplo, para uma dada concentração metálica em solução (400mg.l^{-1}), a resina tipo gel removeu cerca de 90% de zinco e 70% de cromo trivalente presentes em solução. Enquanto a resina macroporosa removeu cerca de 70% e 60%, de zinco e cromo trivalente, respectivamente. Resinas macroporosas possuem uma alta área superficial, que facilita o processo, ou melhor, facilita a difusão dos íons. Apesar das limitações difusionais que as resinas tipo gel apresentam, elas possuem uma maior capacidade de troca (Aldrich, 2002). Este fato explica o maior carregamento na resina Dowex Marathon C.

Foi avaliado também a cinética de adsorção dos íons cromo trivalente e zinco, usando as soluções de 400mg.l^{-1} dos íons em solução. As Figuras 31 a 34 mostram as curvas de cinética para as reações de troca-iônica nas resinas tipo gel e macroporosa, calculado a partir do modelo de reação pseudo segunda-ordem (equação 16).

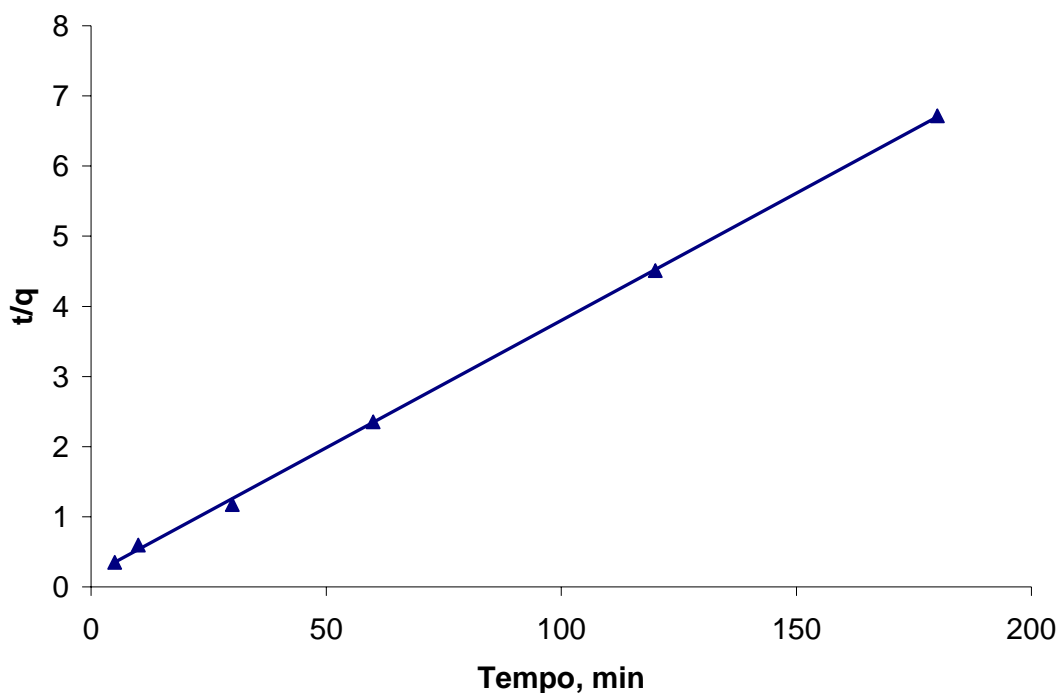


Figura 31 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cr^{3+} na resina Purolite C-150. condições: Cr: 400mg.l^{-1} e Zn: 70mg.l^{-1} , temperatura ambiente e pH $2,5 \pm 0,1$

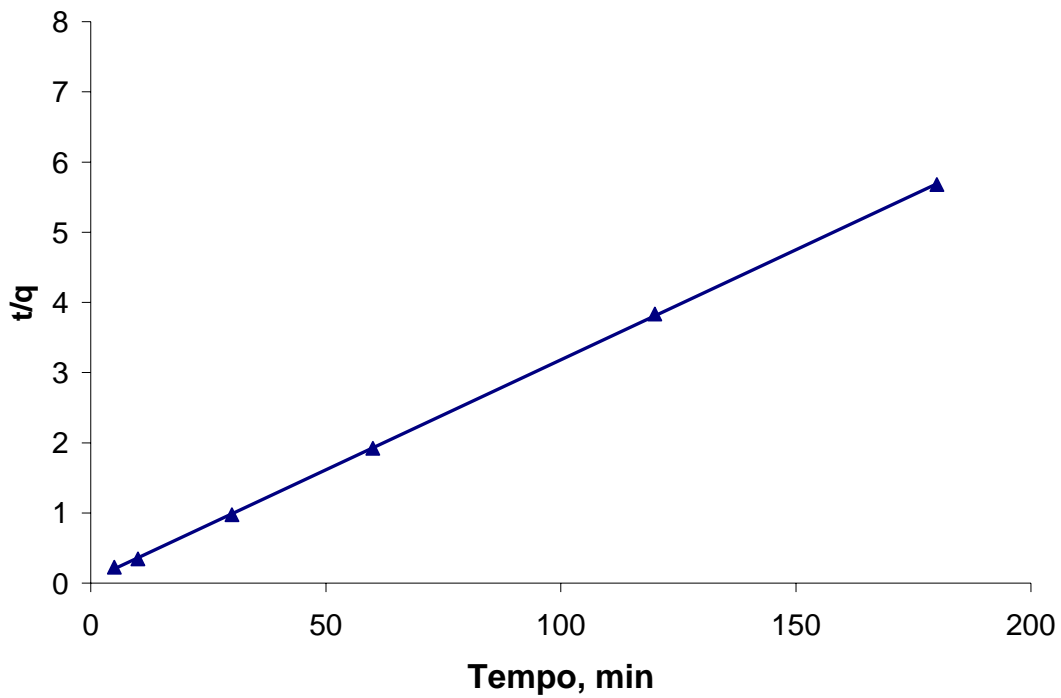


Figura 32 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cr^{3+} na resina Dowex Marathon C. condições: Cr: 400mg.l^{-1} e Zn: 70mg.l^{-1} , temperatura ambiente e pH $2,5 \pm 0,1$

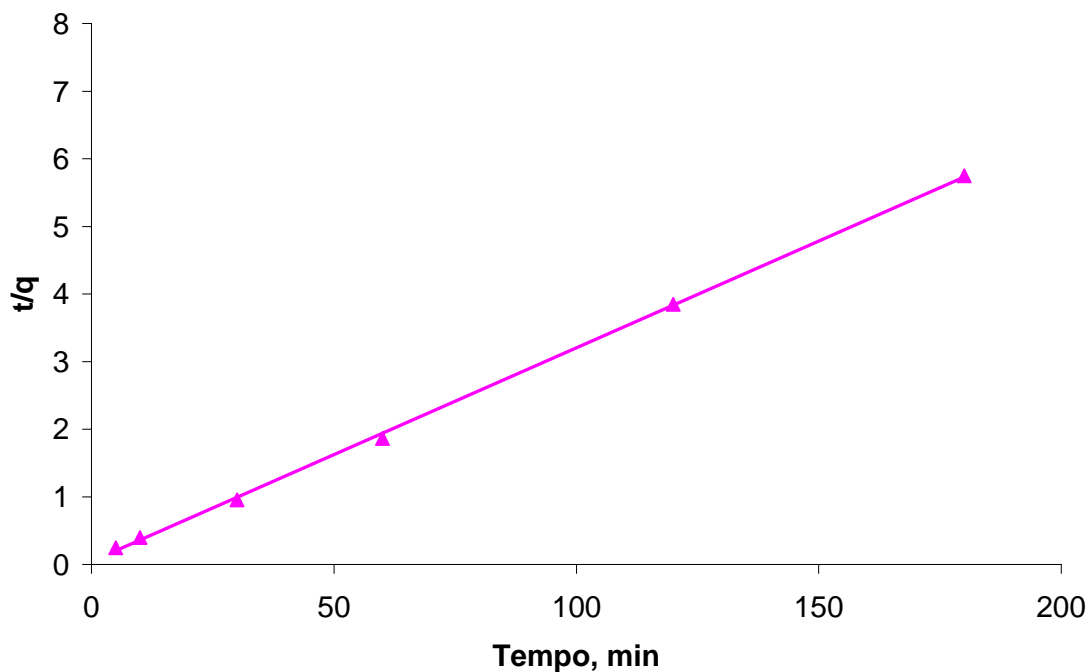


Figura 33 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Zn^{2+} na resina Purolite C-150. condições: Zn: 400mg.l^{-1} e Cr: 50mg.l^{-1} , temperatura ambiente e pH $2,5 \pm 0,1$

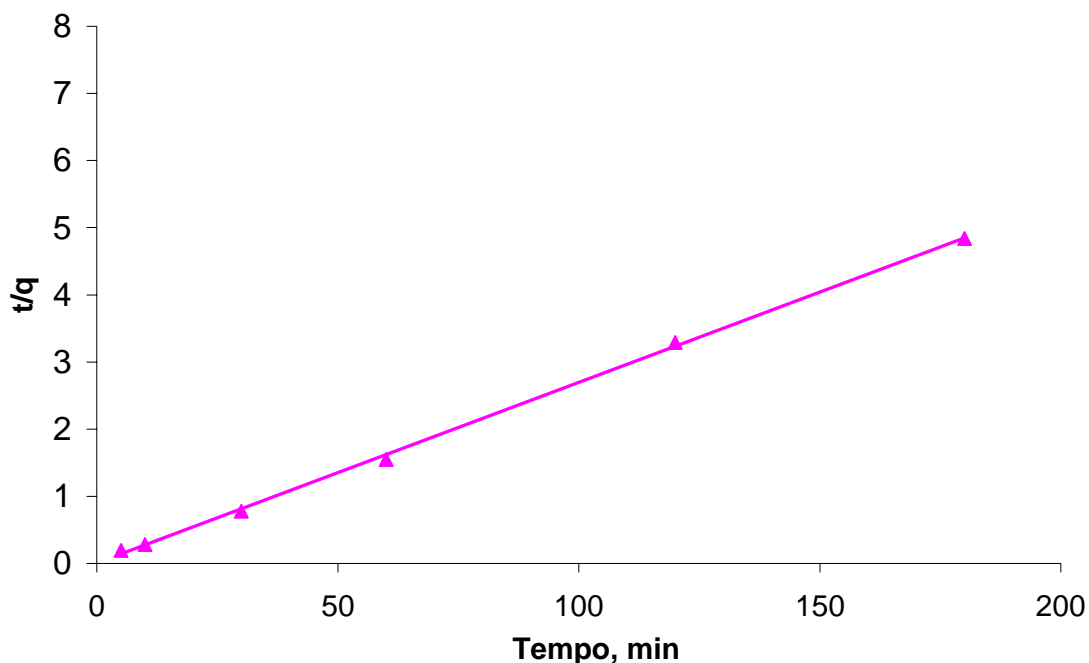


Figura 34 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Zn^{2+} na resina Dowex Marathon C. condições: Zn: $400mg.l^{-1}$ e Cr: $50mg.l^{-1}$, temperatura ambiente e pH $2,5 \pm 0,1$

Os parâmetros K_2 e q_e foram obtidos da curva t/q em função do tempo e estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Constantes da equação pseudo segunda-ordem para as resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150, pH $2,50 \pm 0,05$, temperatura ambiente

Resinas	Íon	$K_2, ml \cdot mg^{-1}$	$q_e, mg \cdot ml^{-1}$	R^2
Dowex Marathon C	Cr^{3+}	0,0199	31,95	0,9999
	Zn^{2+}	0,0916	31,65	0,9993
Purolite C-150	Cr^{3+}	0,0078	27,54	0,9996
	Zn^{2+}	0,0227	31,65	0,9995

Os resultados mostram que a cinética de troca-iônica na resina Dowex Marathon C é maior se comparada à da resina Purolite C-150. Este fato pode ser atribuído ao tipo de matriz da resina Dowex Marathon C, que possui um maior número de sítios de troca se comparado às resinas com matriz macroporosa.

5.5. Avaliação da cinética da troca-iônica dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} nas resinas

Nesta etapa foi avaliada a cinética de adsorção dos íons metálicos, Cr^{3+} e Zn^{2+} , nas resinas com estrutura macroporosa (Purolite C-150) e tipo gel (Dowex Marathon C).

A cinética da troca-iônica é uma característica importante na definição da eficiência de um processo de adsorção. A reação de troca-iônica entre o íon Zn^{2+} e o íon Na^+ presente no sítio da resina pode ser expressa por:



As Figuras 35 a 38 mostram o efeito do tempo de contato na remoção de Cr^{3+} e Zn^{2+} nas resinas catiônicas Purolite C-150 e Dowex Marathon C. Estas figuras apresentam as porcentagens de remoção dos íons metálicos das resinas em função do tempo de adsorção.

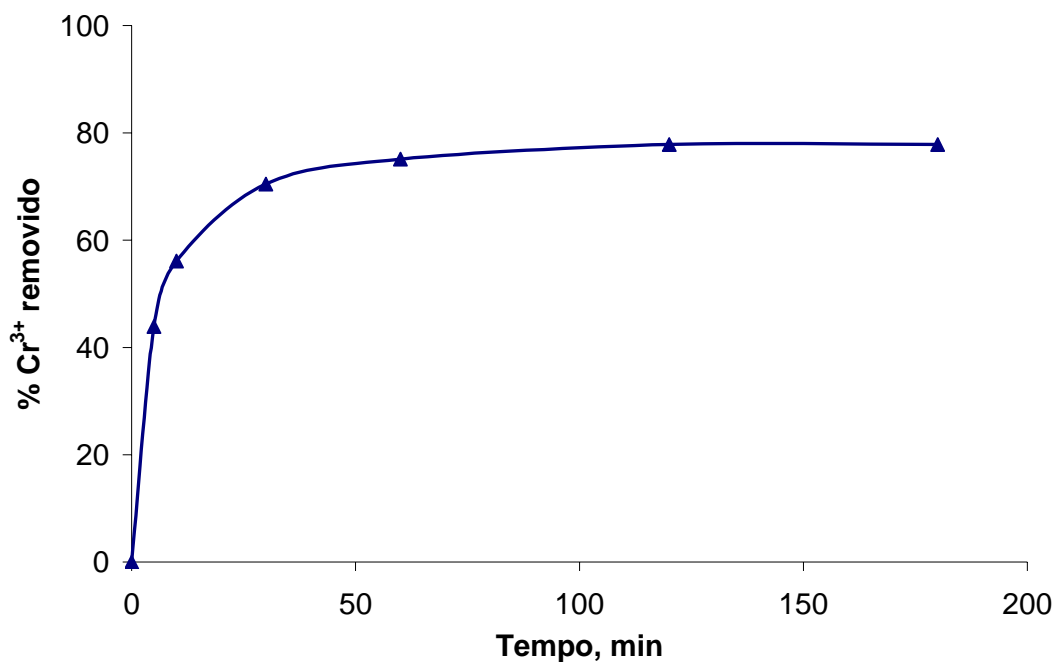


Figura 35 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr^{3+} na resina Dowex Marathon C (condições: concentração inicial $\text{Cr}^{3+} = 400\text{mg.l}^{-1}$, quantidade de resina = 1ml e $\text{pH} = 2,5 \pm 0,1$)

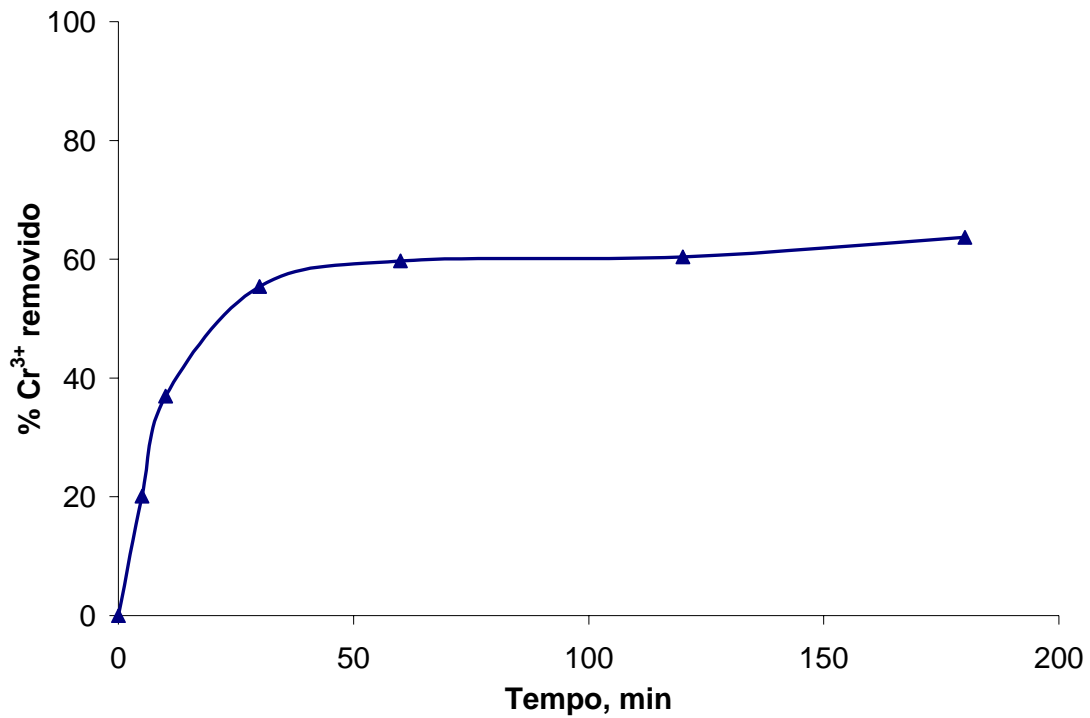


Figura 36 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr³⁺ na resina Purolite C-150 (condições: concentração inicial Cr³⁺ = 400mg.l⁻¹, quantidade de resina = 1ml e pH = 2,5 ± 0,1)

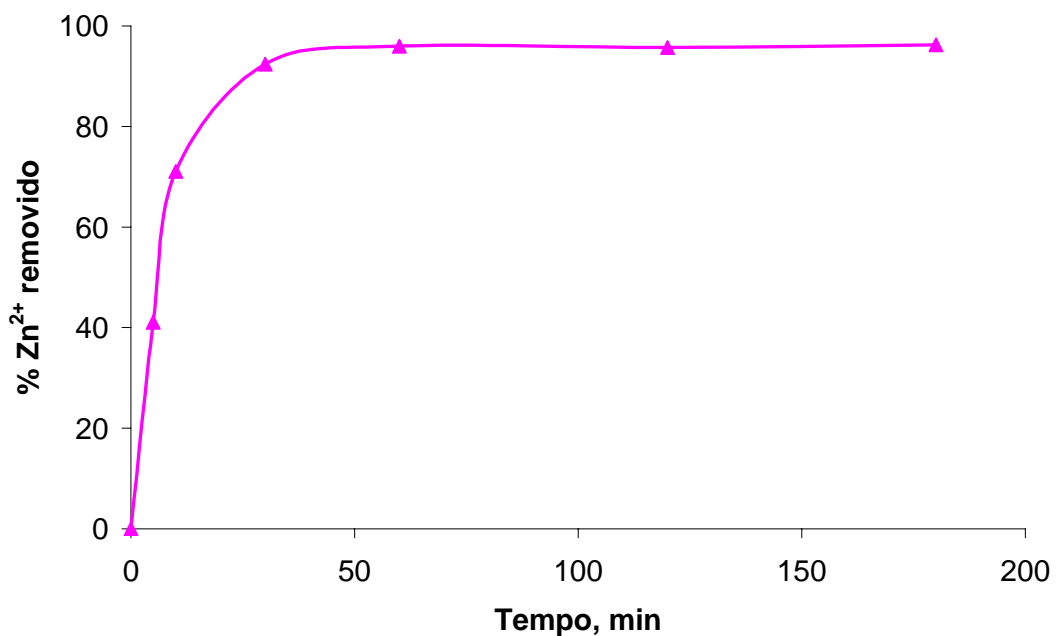


Figura 37 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Zn²⁺ na resina Dowex Marathon C (condições: concentração inicial Zn²⁺ = 400mg.l⁻¹, quantidade de resina = 1ml e pH = 2,5 ± 0,1)

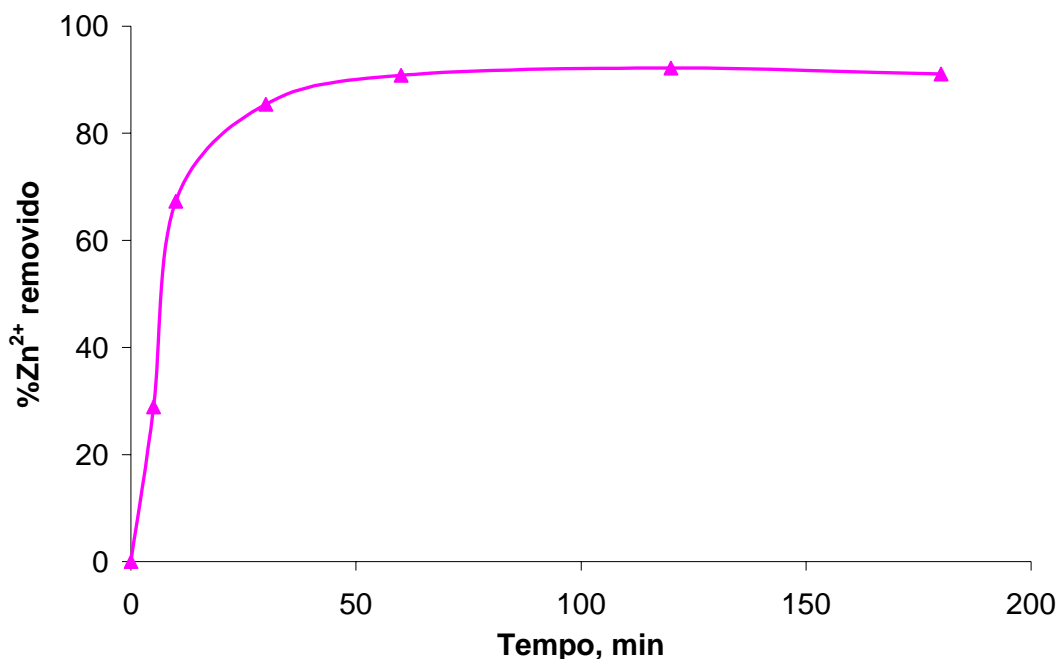


Figura 38 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Zn^{2+} na resina Purolite C (condições: concentração inicial $Zn^{2+} = 400mg.l^{-1}$, quantidade de resina = 1ml e $pH = 2,5 \pm 0,1$)

Analisando os resultados das Figuras 35 a 38 nota-se que a eficiência de remoção aumenta com o tempo em todos os casos estudados. O cromo trivalente alcança o equilíbrio depois de um tempo de contato de 1 hora para as duas resinas, e o zinco alcança o equilíbrio depois de 30 minutos para a resina Dowex Marathon C e 1 hora para a resina Purolite C-150.

Pehlivan e Altun (2006) realizaram experimentos de adsorção de zinco na presença de outros íons bivalentes (cádmio, cobre, níquel, chumbo) na resina Dowex 50W (matriz de poliestireno, tipo gel). Os experimentos foram realizados colocando-se em contato 0,1g de resina com 20ml de solução com concentração metálica de $100mg.l^{-1}$. Os autores observaram que o zinco, o cobre e o chumbo atingiram o equilíbrio depois de 70min de contato com a resina (PEHLIVAN e ALTUN, 2006). No presente trabalho, o equilíbrio para o zinco foi alcançado em 30 minutos.

Os carregamentos dos íons metálicos (Cr^{3+} e Zn^{2+}) foram maiores na resina Dowex Marathon C se comparado com a resina Purolite C-150, este fato pode ser explicado pelo tipo de estrutura da resina Dowex Marathon C, que é uma estrutura

tipo gel e possui um maior número de sítios de troca por unidade de volume se comparado com a resina Purolite C-150, com estrutura macroporosa.

O carregamento metálico em função do tempo aumenta até a saturação, em todos os experimentos. Foi sugerido na literatura (RENGARAJ e MOON, 2002 APUD NAMASIVAYAM *et al.* 1995) que este comportamento seja devido a uma possível cobertura de monocamada de íons metálicos na superfície do adsorvente (resina).

A cinética de adsorção dos íons cromo trivalente e zinco obedece ao modelo pseudo segunda-ordem. A equação diferencial (equação 25) para este modelo foi obtida a partir da equação segundo Ho e McKay (HAMADI *et al.*, 2001) e Namasivayam e Kardivelu (HAMADI *et al.*, 2001). O ajuste cinético calculado a partir do modelo pseudo segunda-ordem para as reações de troca-iônica nas resinas tipo gel e macroporosa estão mostrados nas Figuras 39 a 42.

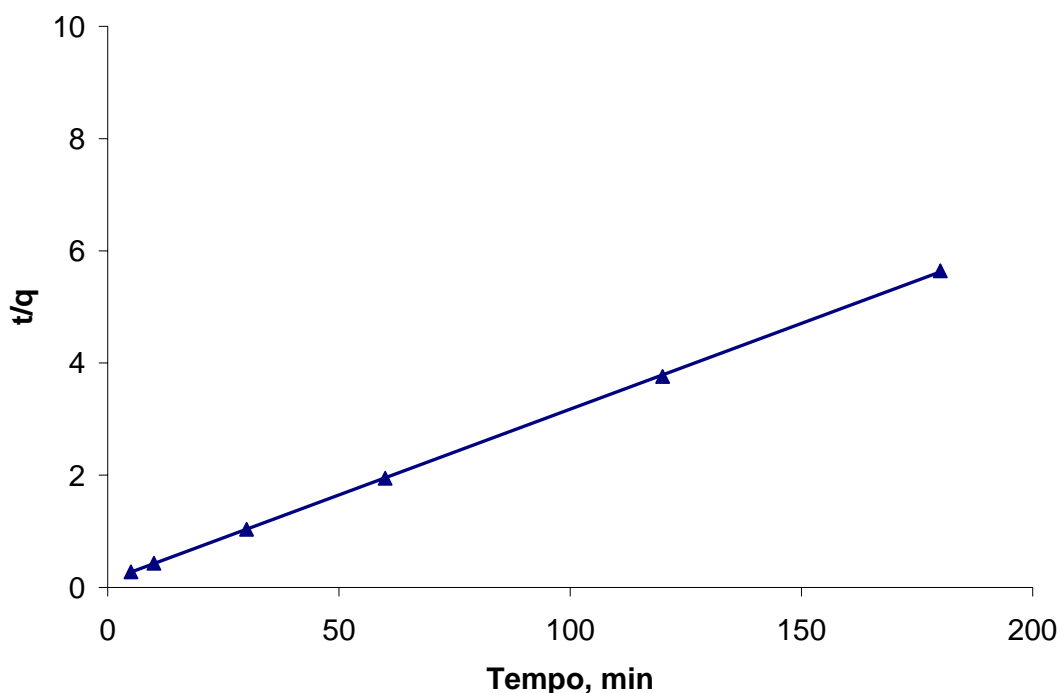


Figura 39 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cr^{3+} na resina Dowex Marathon C. Condições: 400mg.l^{-1} , temperatura de 25°C e $\text{pH } 2,5 \pm 0,1$

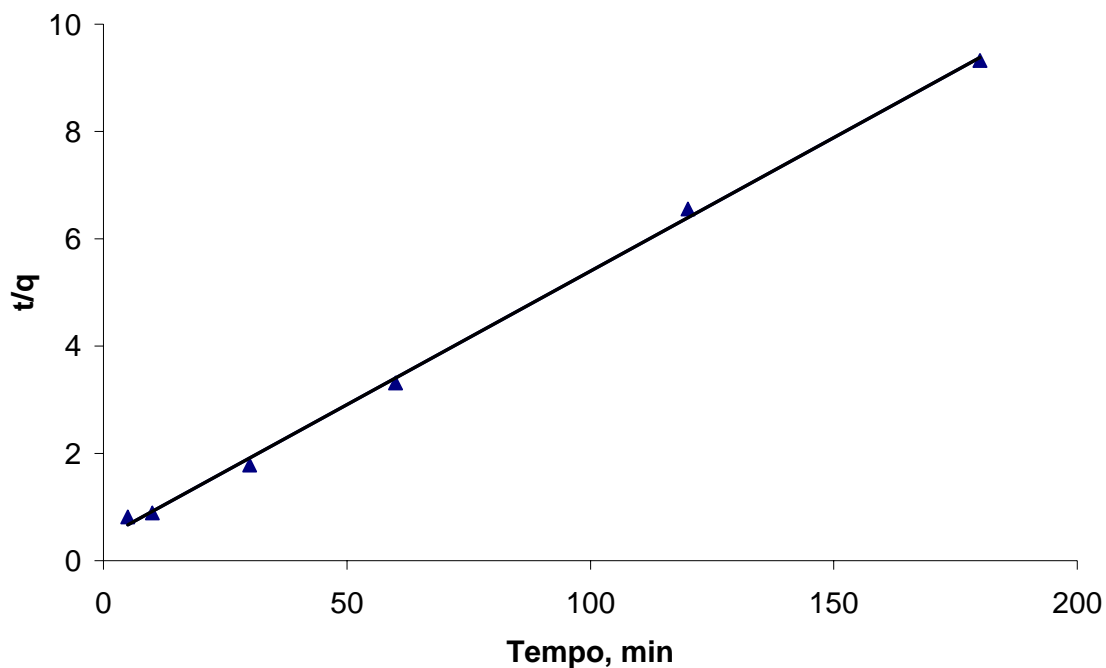


Figura 40 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cr^{3+} na resina Purolite C-150. Condições: 400mg.l^{-1} , temperatura de 25°C e $\text{pH } 2,5 \pm 0,1$

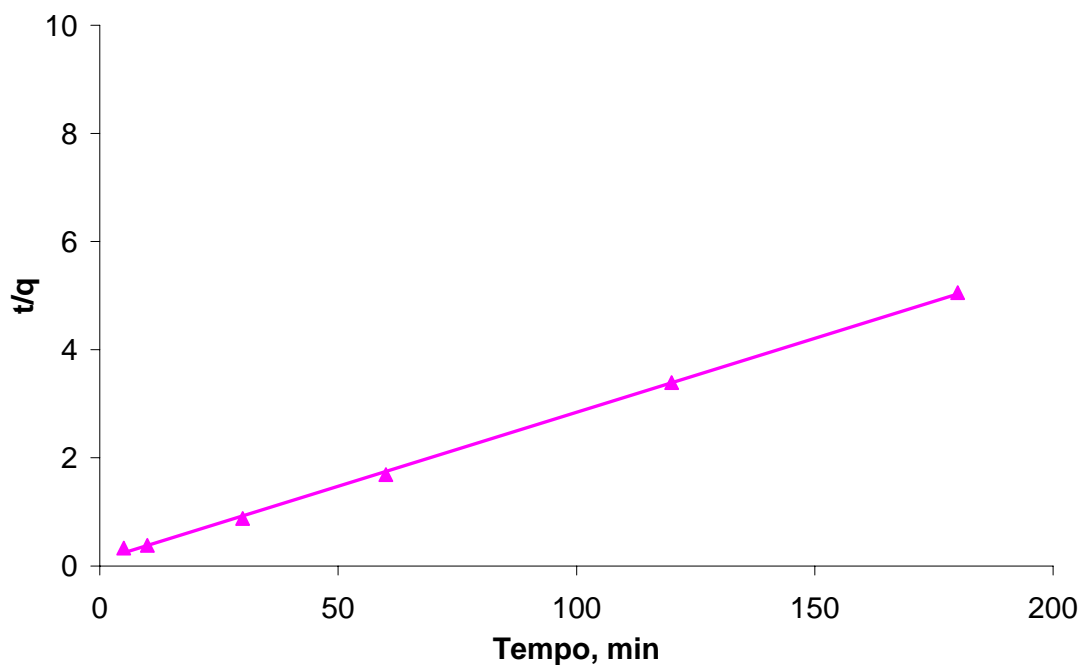


Figura 41 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Zn^{2+} na resina Dowex Marathon C. Condições: 400mg.l^{-1} , temperatura de 25°C e $\text{pH } 2,5 \pm 0,1$

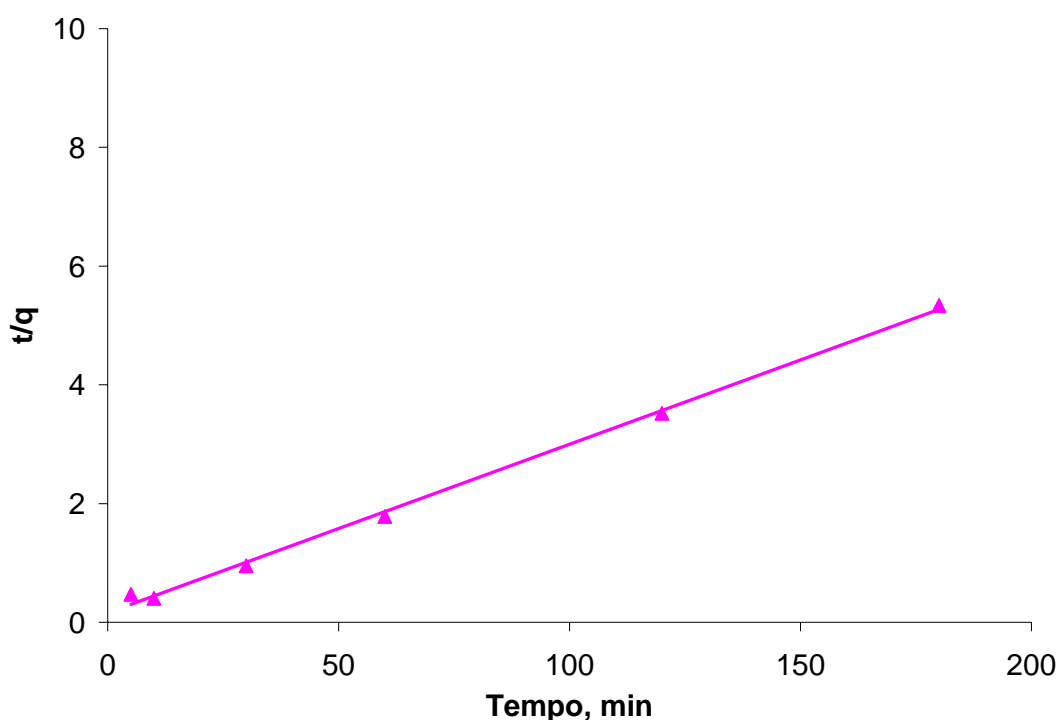


Figura 42 – Cinética de reação reversível pseudo segunda-ordem para a adsorção de Zn^{2+} na resina Purolite C-150. Condições: $400mg.l^{-1}$, temperatura de $25^{\circ}C$ e $pH 2,5 \pm 0,1$

Os parâmetros k_2' e q_e foram obtidos da curva t/q em função do tempo e estão apresentados Tabela 15.

Tabela 15 – Constantes da equação pseudo segunda-ordem para as resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150, $pH 2,50 \pm 0,05$, temperatura ambiente

Resinas	Íon	$K_2', ml.mg^{-1}$	$q_e, mg.ml^{-1}$	R^2
Dowex Marathon C	Cr^{3+}	0,0078	32,68	0,9999
	Zn^{2+}	0,0070	36,50	0,9992
Purolite C-150	Cr^{3+}	0,0059	20,08	0,9987
	Zn^{2+}	0,0050	35,21	0,9978

A cinética de adsorção do cromo trivalente e do zinco na resina Dowex Marathon C é mais rápida se comparada com a da resina Purolite C-150, esse fato pode ser explicado pelo tipo de estrutura, tipo gel, confirmando a tendência observada nos experimentos realizados anteriormente que avaliaram a afinidade dos íons e também a cinética de troca-iônica. Comparando a cinética do cromo trivalente

com a do zinco nas duas resinas estudadas, nota-se que o cromo trivalente possui uma melhor cinética se comparado com o zinco.

Os maiores carregamentos de zinco se comparado com os do cromo trivalente é devido à resina ter capacidade de adsorver mais íons bivalentes por unidade de sítio de troca do que os íons trivalentes.

5.6. Isotermas de troca-iônica

O processo de adsorção dos íons metálicos Cr^{3+} e Zn^{2+} pode ser descrito pelo modelo de Langmuir, que é um modelo típico para descrever o comportamento da troca-iônica dos metais nos sítios de troca das resinas (PEHLIVAN e ALTUN, 2006).

Os experimentos para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados em batelada, utilizando as seguintes temperaturas: 30°C, 40°C, 50°C e 60°C, em agitador mecânico. As soluções utilizadas nos experimentos foram soluções sintéticas previamente preparadas a partir de cromo trivalente e zinco, nas concentrações de 220 a 830mg.l⁻¹.

A Figura 43 apresenta o ajuste ao modelo de Langmuir para o cromo trivalente na resina Dowex Marathon C, nas temperaturas estudadas.

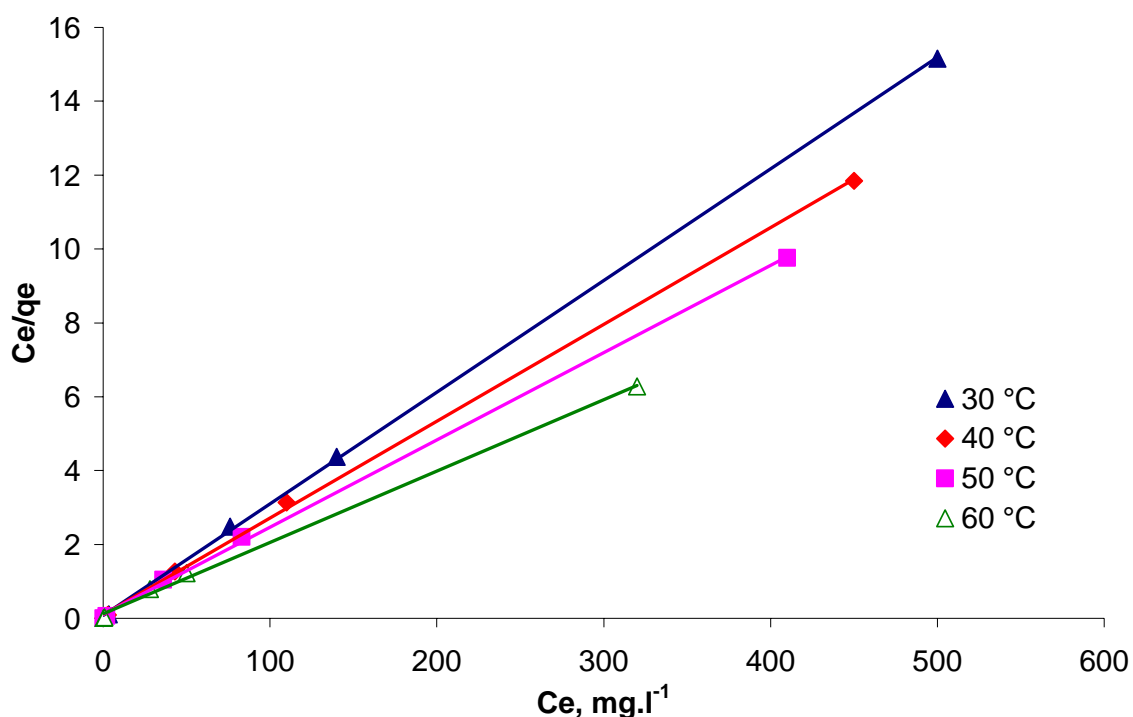


Figura 43 – Ajuste ao modelo de Langmuir para o cromo trivalente, na resina Dowex Marathon C

A Figura 43 indica que a concentração no equilíbrio (C_e) do adsorbato (cromo trivalente) em solução é maior a temperaturas menores e diminui com o aumento da temperatura, isto é, a adsorção de Cr^{3+} na resina Dowex Marathon C é favorecida pelo aumento da temperatura.

Gode e Pehlivan (2006) realizaram experimentos de adsorção de cromo trivalente (10^3 mol.l^{-1}) na resina Lewatit S 100, estrutura macroporosa, semelhante à resina Dowex Marathon C e obtiveram a mesma tendência, ou seja, à medida que temperatura aumenta a quantidade adsorvida de íon aumenta (GODE e PEHLIVAN, 2006).

Os parâmetros K_L e q_{sat} foram obtidos da curva C_e/q_e em função de C_e , os mesmos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros da equação de Langmuir para a troca-iônica do Cr^{3+} com o Na^+ da resina Dowex Marathon C

Temperatura, °C	q_{sat} , $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	K_L , $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2
30	33,11	0,3907	0,9998
40	38,02	0,3623	0,9995
50	42,37	0,2276	0,9993
60	49,50	0,1955	0,9978

Analisando a Tabela 16, nota-se que o aumento da temperatura aumenta a quantidade de cromo trivalente adsorvido na saturação (q_{sat}) e K_L diminui. Estes resultados indicam que a adsorção do cromo trivalente é favorecida pelo aumento da temperatura, pois houve um aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio. Gode e Pehlivan (2006) observaram a mesma tendência quando realizaram experimentos de adsorção de cromo trivalente na resina Lewatit S 100, mesma matriz que a resina Dowex Marathon C. Cavaco *et al.* (2007) também realizaram estudos de adsorção de cromo trivalente em resina tipo quelante, e observaram que à medida que a temperatura aumentava a quantidade adsorvida de cromo na resina aumentava.

As Figuras 44 a 47 mostram as isotermas de troca-iônica do cromo trivalente, nas diferentes temperaturas, para a resina Dowex Marathon C.

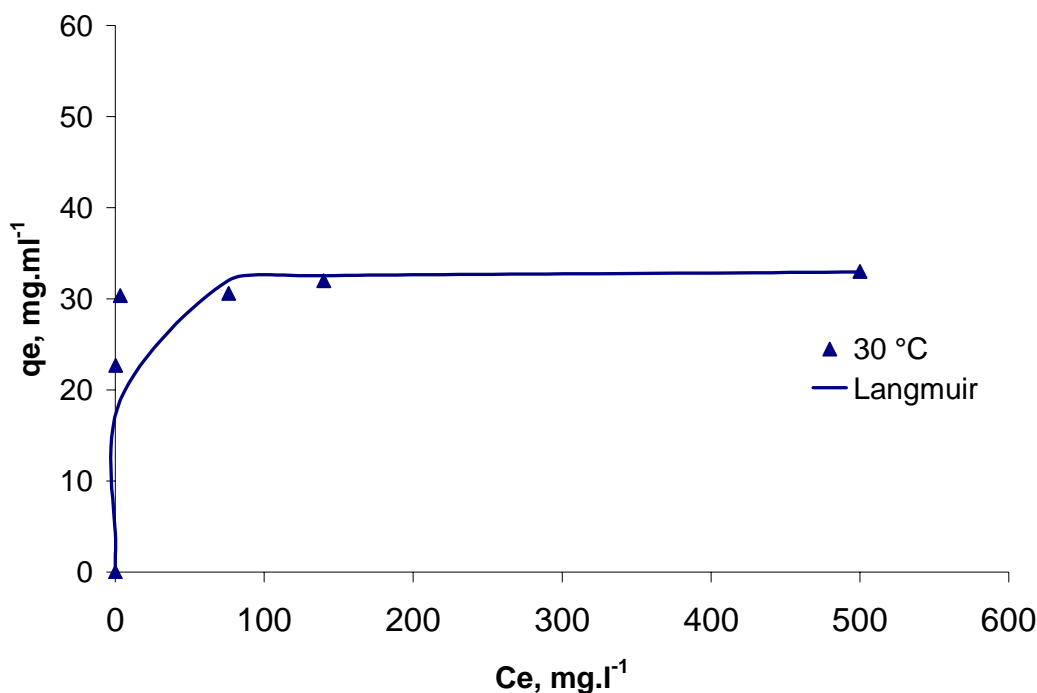


Figura 44 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 30°C

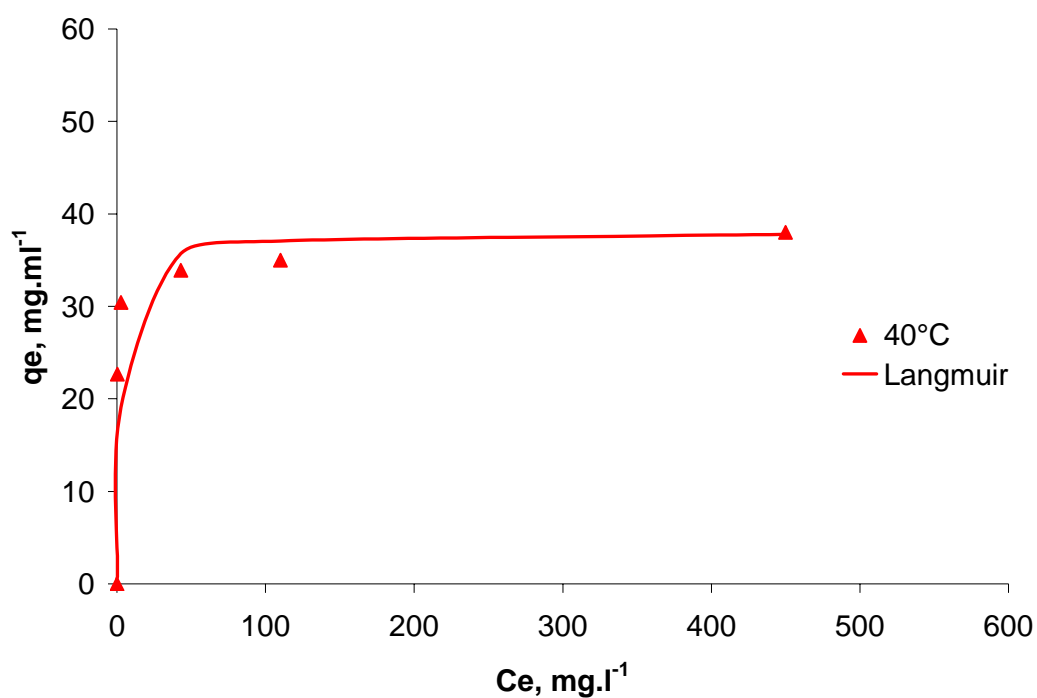


Figura 45 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 40°C

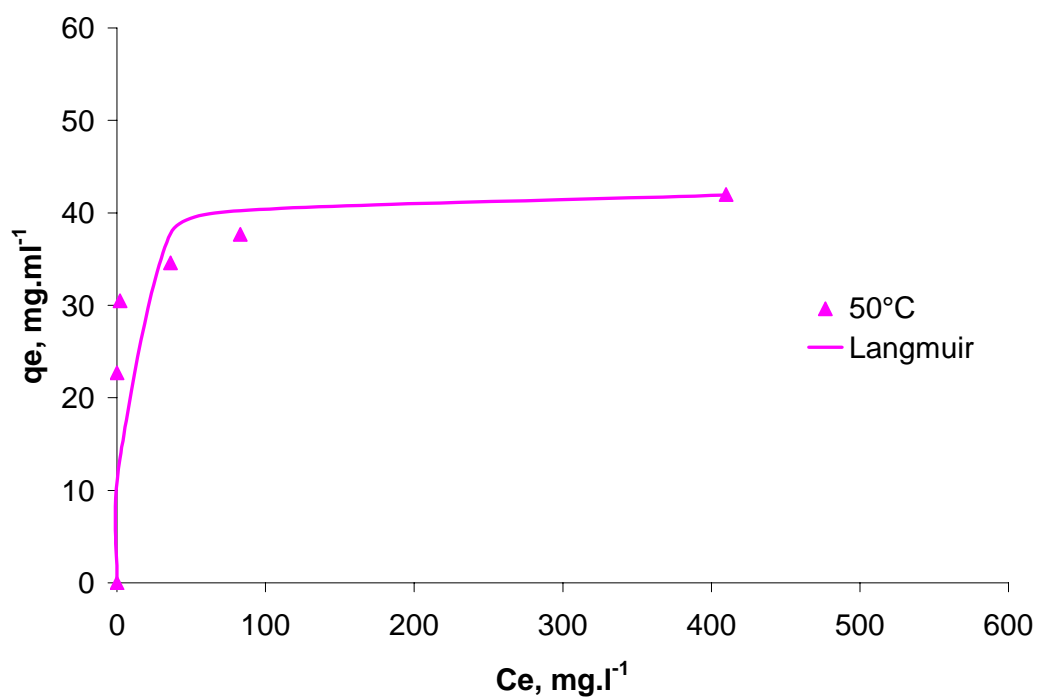


Figura 46 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 50°C

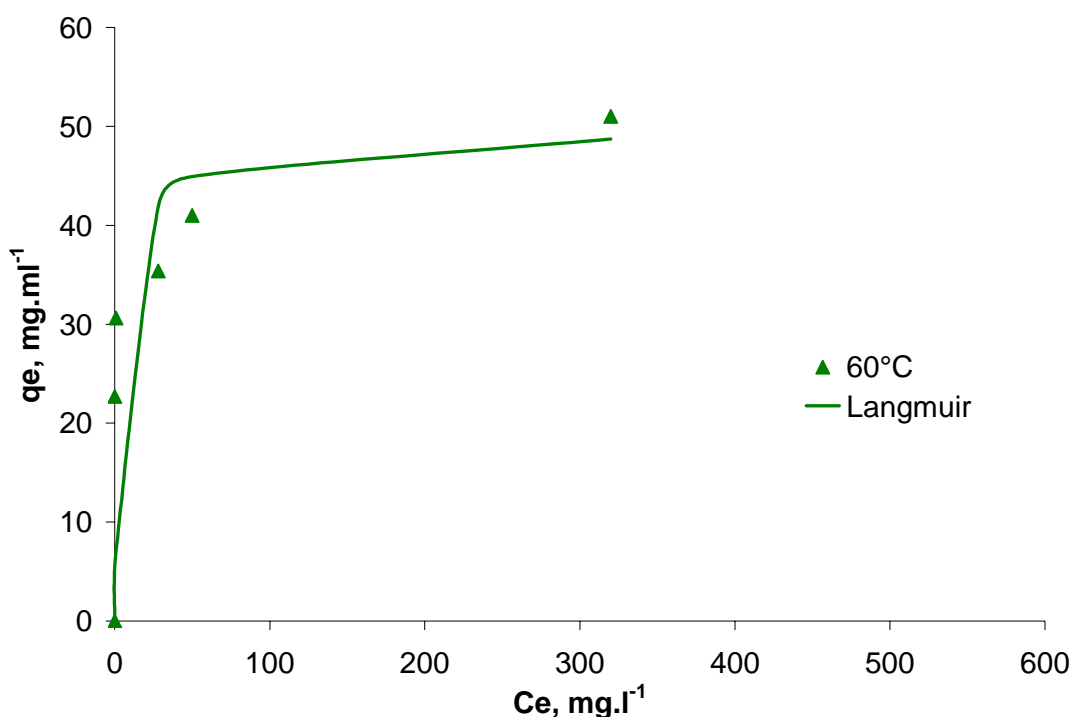


Figura 47 – Isoterma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 60°C

Analisando as Figuras 44 a 47, verifica-se que a quantidade de íon carregado pela resina aumenta à medida que a temperatura aumenta, indicando assim uma melhor adsorção com o aumento da temperatura. Cavaco *et al.* (2007) também verificaram o mesmo comportamento na adsorção de Cr^{3+} , em diferentes concentrações, na resina Diaion CR 11 (matriz de poliestireno). Foi verificado pelos autores que quando a temperatura foi aumentada de 25°C para 50°C a quantidade de íons adsorvidos pelos sítios de troca da resina passa de $5,02\text{mg.g(resina)}^{-1}$ a 25°C para $11,5\text{mg.g(resina)}^{-1}$ a 50°C (CAVACO *et al.*, 2007).

A Figura 48 apresenta o ajuste ao modelo de Langmuir para o zinco na resina Dowex Marathon C, nas temperaturas estudadas.

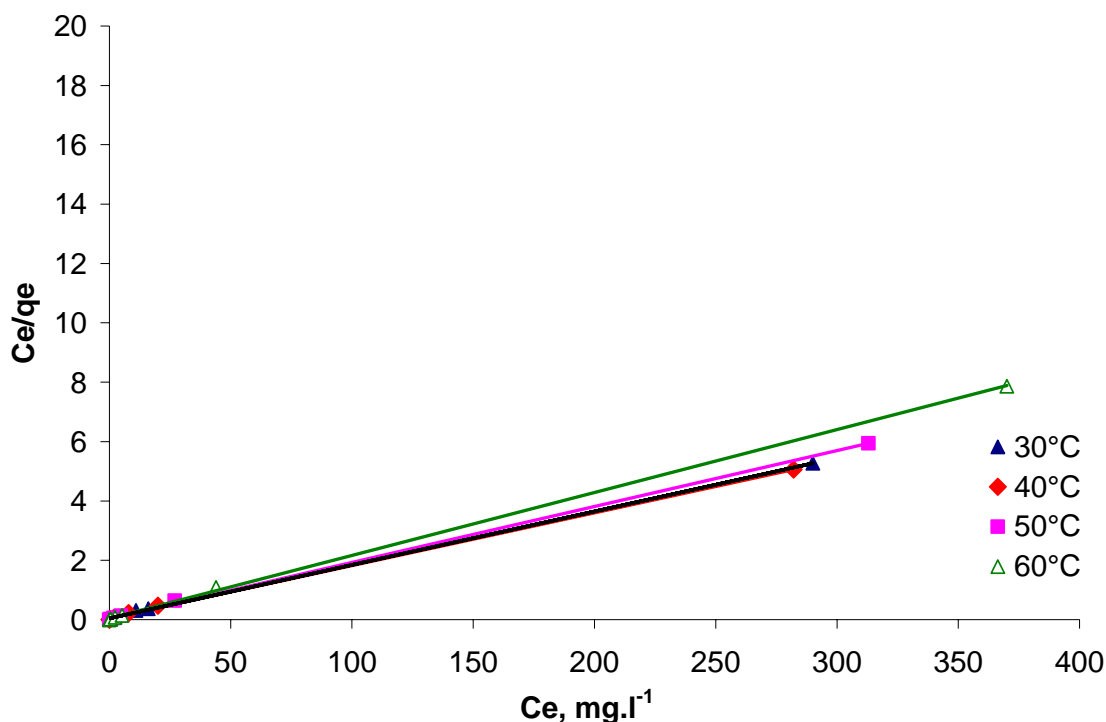


Figura 48 – Ajuste ao modelo de Langmuir para o zinco, na resina Dowex Marathon C

A Figura 48 indica que a concentração no equilíbrio (C_e) do adsorbato (zinco) em solução é maior a temperaturas maiores e diminui com a diminuição da temperatura, isto é, a adsorção de Zn^{2+} na resina Dowex Marathon C é favorecida em temperaturas menores. Lee *et al.* (2007) observaram o mesmo efeito na adsorção do zinco na resina amberlite IR-120, tipo gel, semelhante à resina Dowex Marathon C, quanto aumentaram a temperatura de 25°C para 85°C, ou seja, a quantidade adsorvida no equilíbrio diminui com o aumento da temperatura (LEE *et al.*, 2007).

Os parâmetros K_L e q_{sat} foram obtidos da curva C_e versus $C_e \cdot q_e^{-1}$, e estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros da equação de Langmuir para a troca-iônica do Zn^{2+} , com o Na^+ da resina Dowex Marathon C

Temperatura, °C	q_{sat} , mg.ml ⁻¹	K_L , l.mg ⁻¹	R^2
30	55,56	0,3805	0,9996
40	56,18	0,3929	0,9996
50	52,91	0,4678	0,9996
60	47,17	0,500	0,9997

Analisando a Tabela 17, verifica-se que com o aumento da temperatura os valores de q_{sat} diminuem e os valores de K_L aumentam. Os resultados indicam que a adsorção do zinco na resina Dowex Marathon C não é favorecida pelo aumento da temperatura, ou seja, os valores de q_{sat} diminuem com o aumento da temperatura.

As Figuras 49 a 52 mostram as isotermas de troca-iônica dos íons de zinco, nas diferentes temperaturas, para a resina Dowex Marathon C.

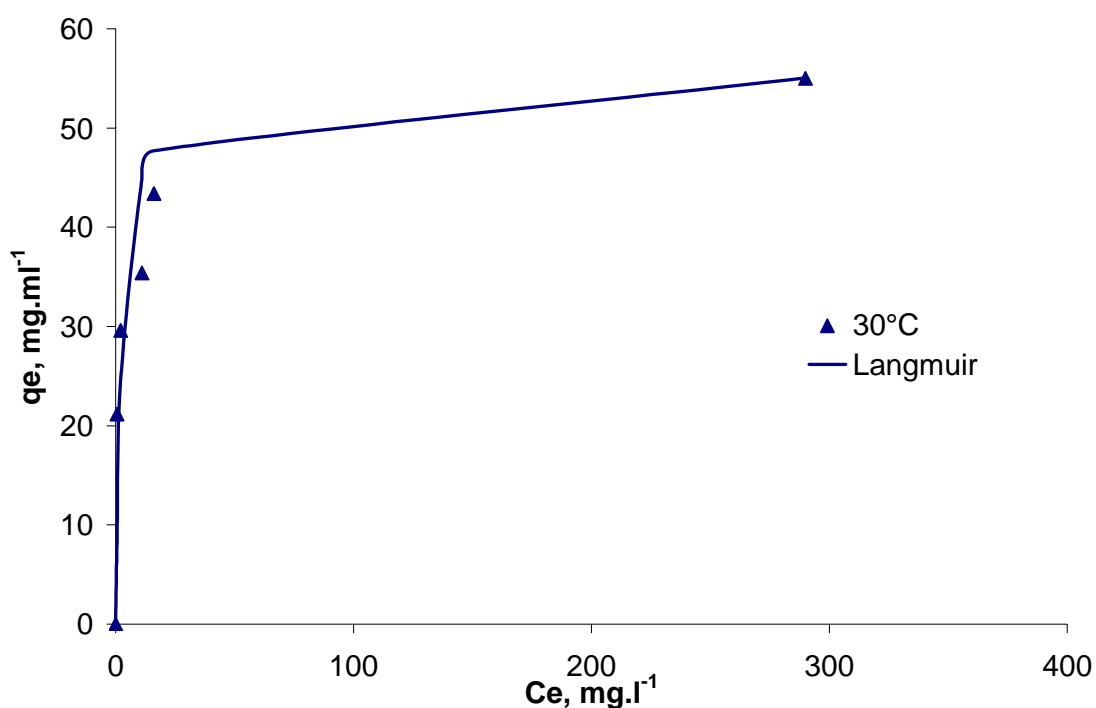


Figura 49 – Isoterma de troca-iônica do Zn^{2+} , na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 30°C

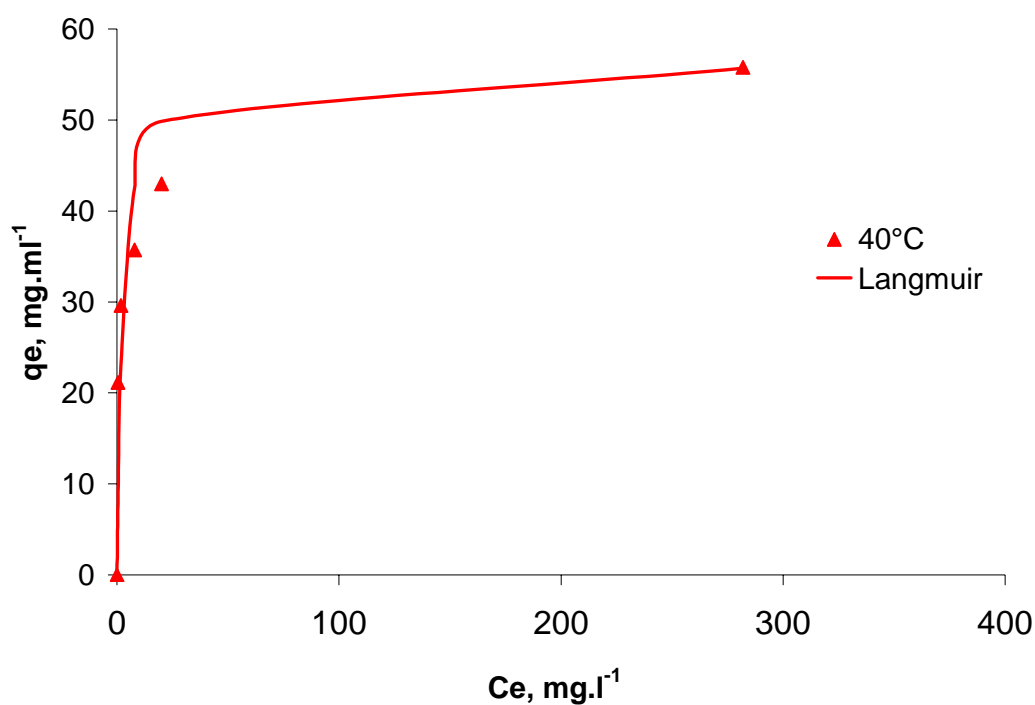


Figura 50 – Isotherma de troca-iônica do Zn²⁺, na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 40°C

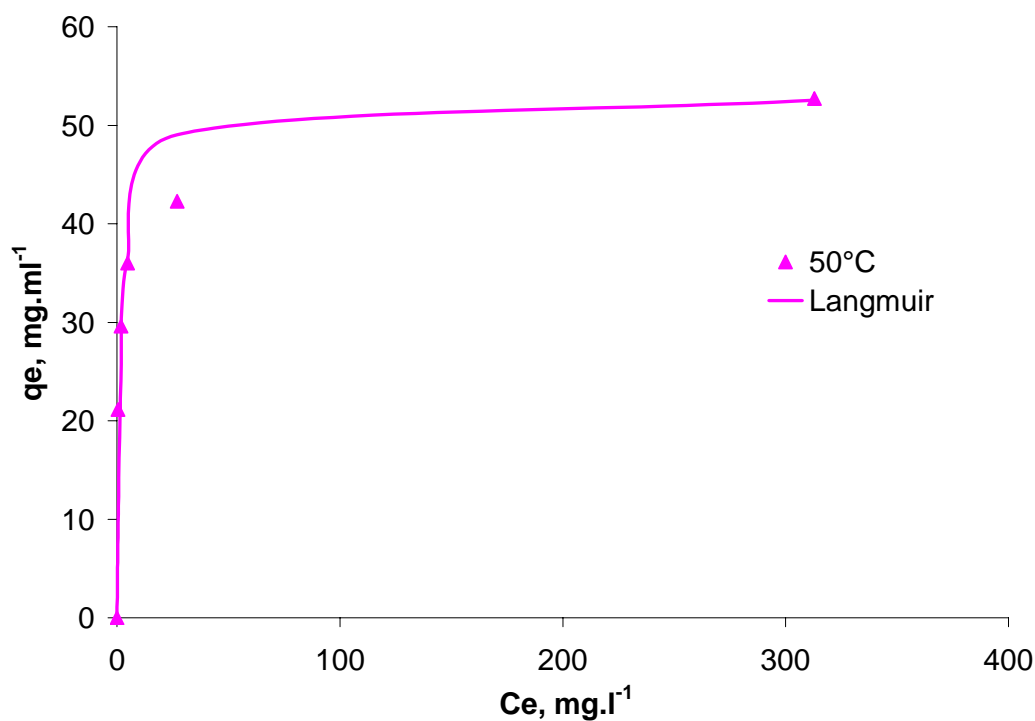


Figura 51 – Isotherma de troca-iônica do Zn²⁺, na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 50°C

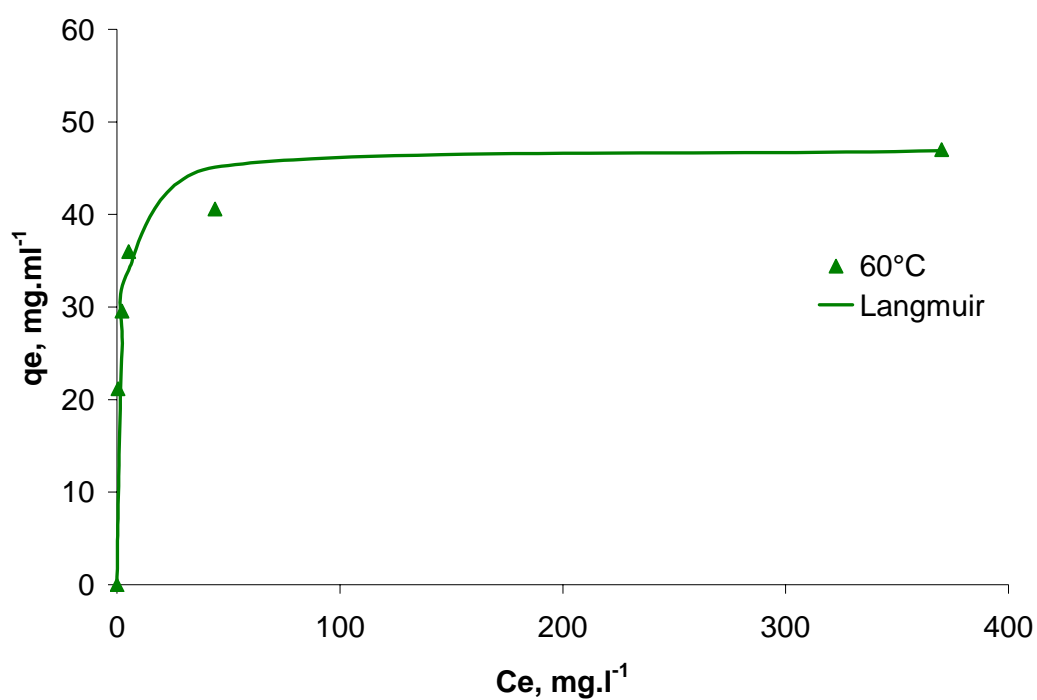


Figura 52 – Isoterma de troca-iônica do Zn²⁺, na resina Dowex Marathon C, a temperatura de 60°C

A Figura 53 apresenta o ajuste ao modelo de Langmuir para o cromo trivalente na resina Purolite C-150, nas temperaturas estudadas.

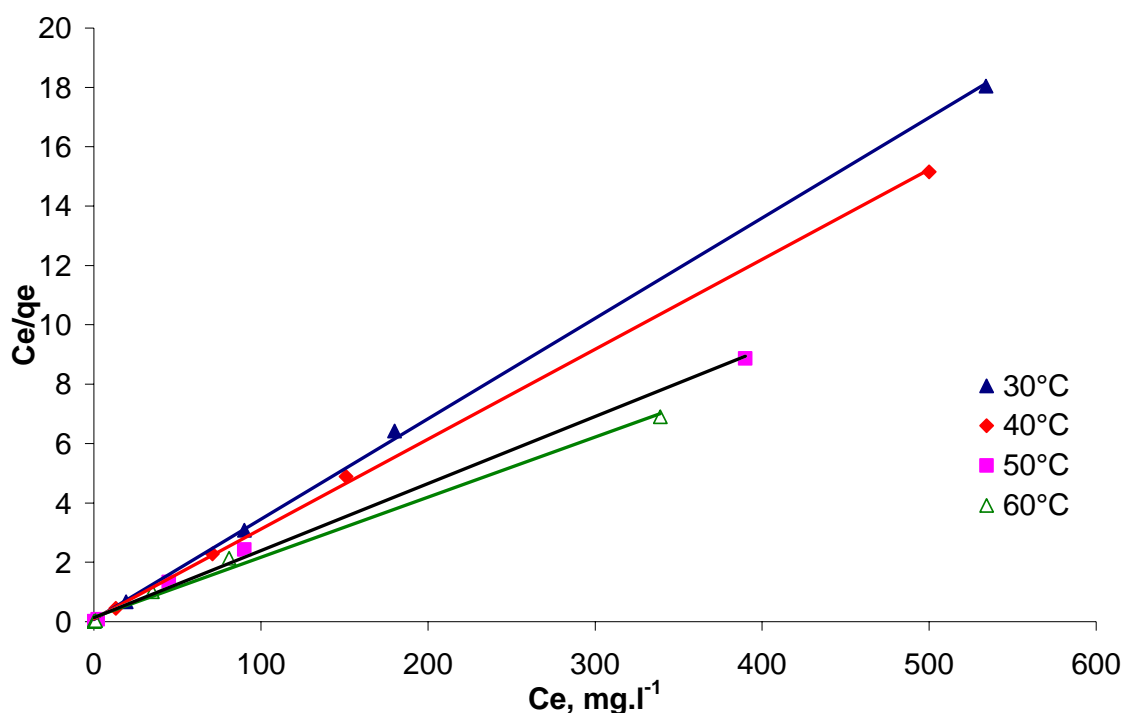


Figura 53 – Ajuste ao modelo de Langmuir para o cromo trivalente, na resina Purolite C-150

A Figura 53 indica que a concentração no equilíbrio (C_e) do adsorbato (cromo trivalente) em solução é maior a temperaturas menores e diminui com o aumento da temperatura, isto é, a adsorção de Cr^{3+} na resina Purolite C-150 é favorecida pelo aumento da temperatura.

Os parâmetros K_L e q_{sat} foram obtidos da curva C_e em função de $C_e \cdot q_e^{-1}$, os mesmos estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros da equação de Langmuir para a troca-iônica do Cr^{3+} , com o Na^+ da resina Purolite C-150

Temperatura, °C	q_{sat} , mg.ml ⁻¹	K_L , l.mg ⁻¹	R^2
30	29,59	0,5434	0,9996
40	33,00	0,3586	0,9996
50	38,17	0,1980	0,9973
60	49,50	0,1419	0,9940

Analisando os valores da Tabela 18, observa-se que os valores de q_{sat} aumentam com o aumento da temperatura e os valores de K_L diminuem. Os

resultados indicam que a adsorção de cromo trivalente na resina Purolite C é favorecida com o aumento da temperatura.

As Figuras 54 a 57 mostram as isotermas de troca-iônica do cromo trivalente, nas diferentes temperaturas, para a resina Purolite C-150.

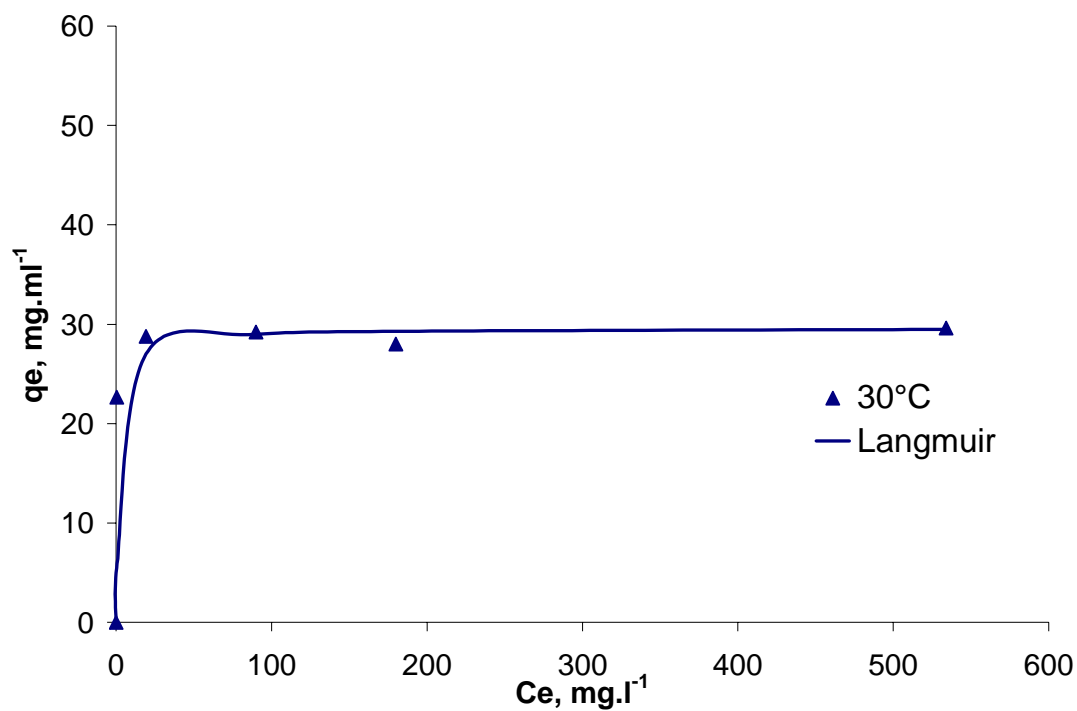


Figura 54 – Isotherma de troca-iônica do Cr³⁺, na resina Purolite C-150, a temperatura de 30°C

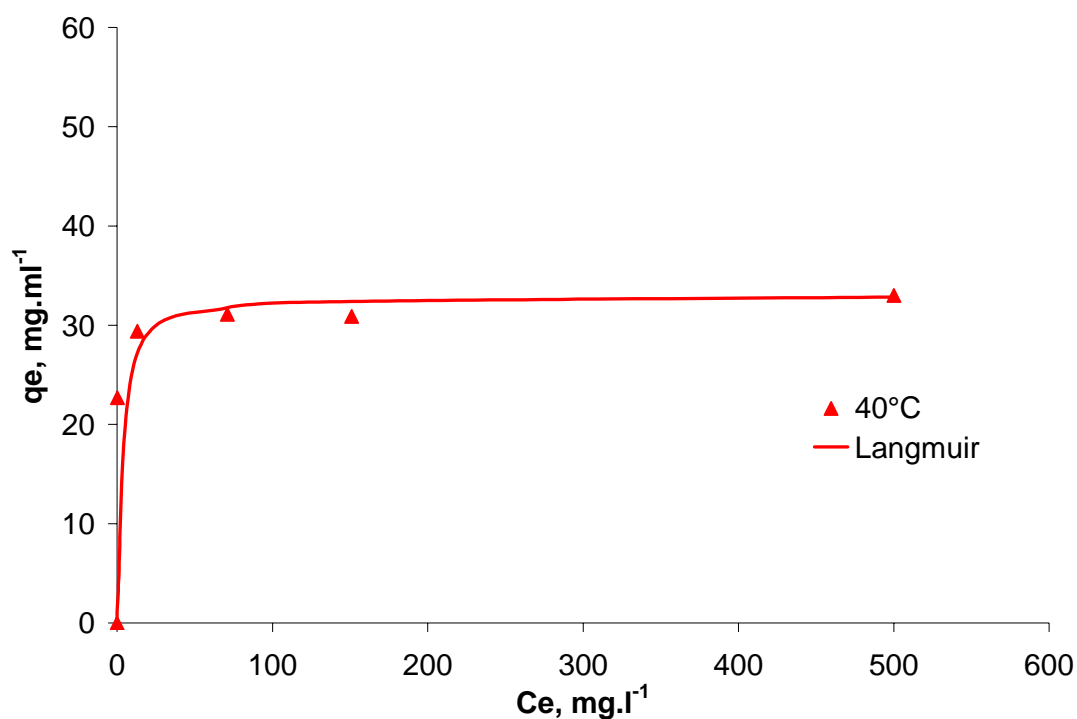


Figura 55 – Isoterma de troca-iônica do Cr³⁺, na resina Purolite C-150, a temperatura de 40°C

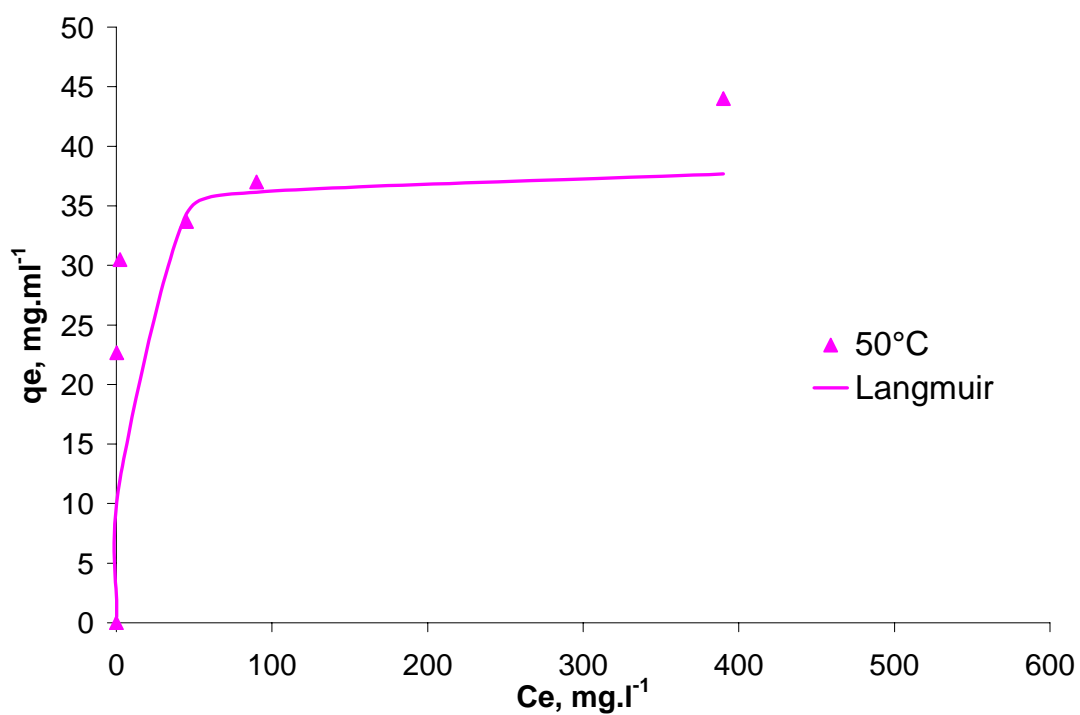


Figura 56 – Isoterma de troca-iônica do Cr³⁺, na resina Purolite C-150, a temperatura de 50°C

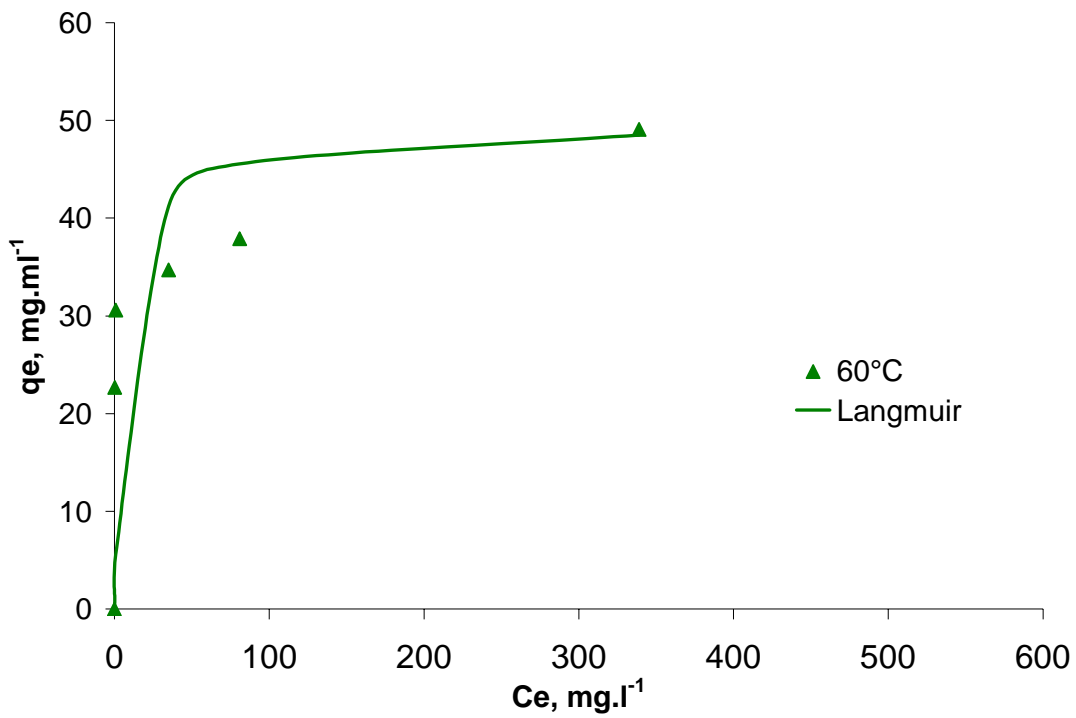


Figura 57 – Isotherma de troca-iônica do Cr^{3+} , na resina Purolite C-150, a temperatura de 60°C

A Figura 58 apresenta o ajuste ao modelo de Langmuir para o zinco na resina Purolite C-150, nas temperaturas estudadas.

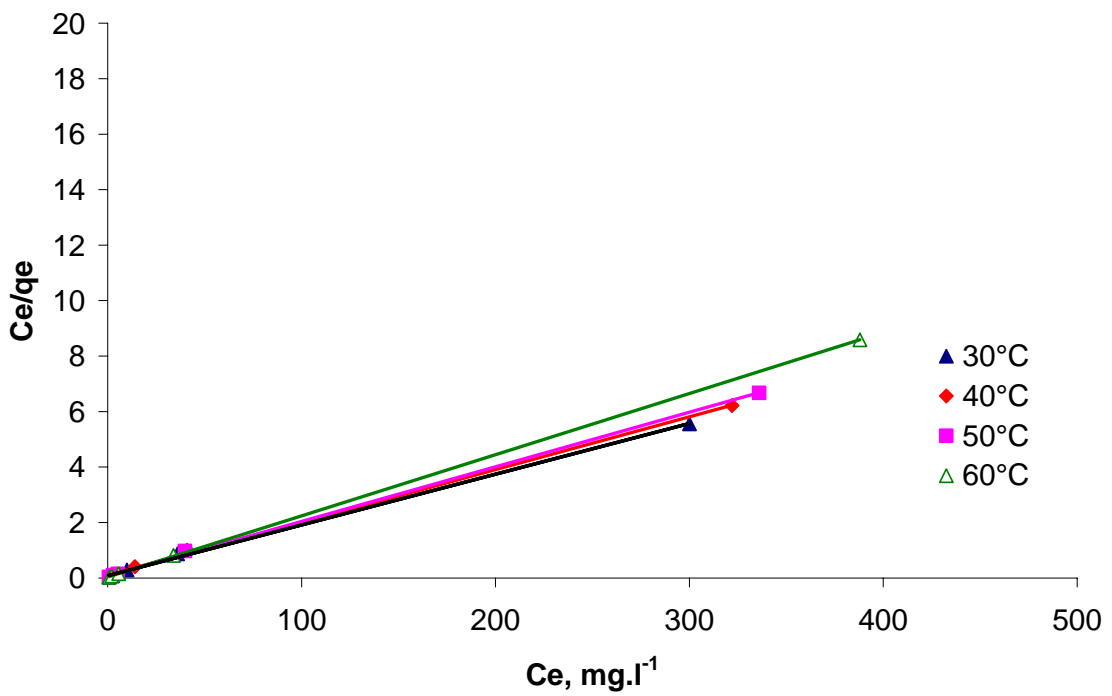


Figura 58 – Ajuste ao modelo de Langmuir para o zinco, na resina Purolite C 150

A Figura 58 mostra que a concentração no equilíbrio (C_e) do adsorbato (zinco) em solução é maior a temperaturas menores e diminui com o aumento da temperatura, isto é, a adsorção de Zn^{2+} na resina Purolite C-150 é favorecida em baixas temperaturas.

Os parâmetros K_L e q_{sat} foram obtidos da curva C_e em função de $C_e \cdot q_e^{-1}$, os mesmos estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros da equação de Langmuir para a troca-iônica do Zn^{2+} , com o Na^+ da resina Purolite C-150

Temperatura, °C	q_{sat} , mg.ml ⁻¹	K_L , l.mg ⁻¹	R^2
30	54,64	0,2058	0,9999
40	52,36	0,2399	0,9991
50	50,76	0,3615	0,9994
60	45,25	0,7568	1,000

Analisando os valores da Tabela 19, verifica-se que a quantidade adsorvida de zinco no equilíbrio é favorecida em temperaturas baixas, ou seja, quando a temperatura passa de 30°C para 40°C, q_{sat} diminui e os valores de K_L aumentam com o aumento da temperatura.

As Figuras 59 a 62 mostram as isotermas de troca-iônica do zinco, nas diferentes temperaturas, para a resina Purolite C-150.

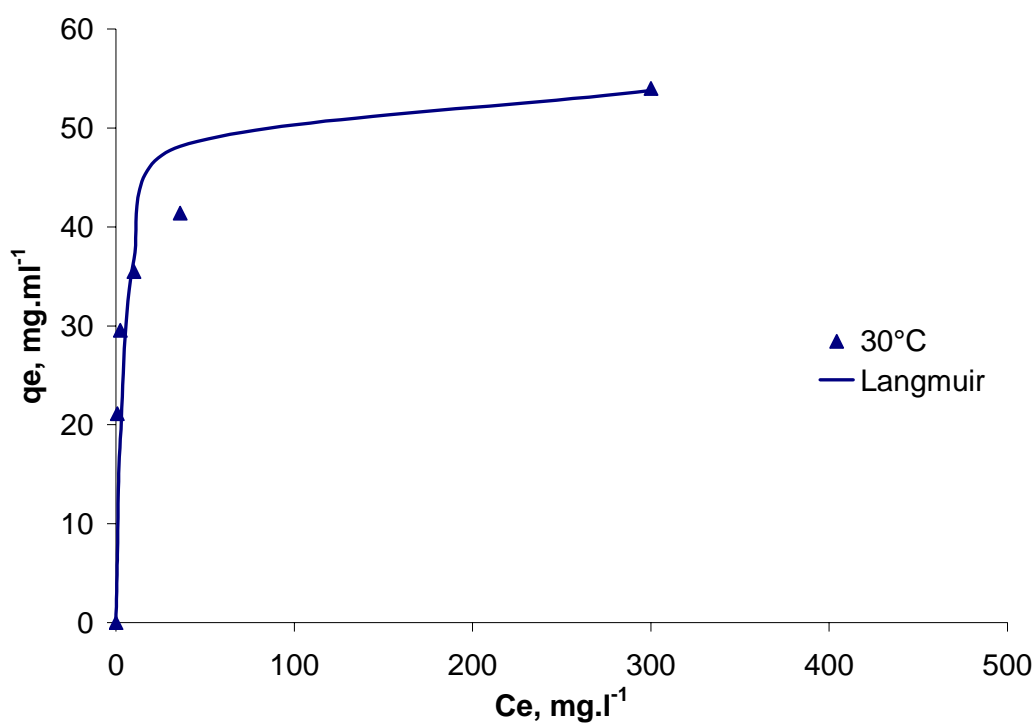


Figura 59 – Isotherma de troca-iônica do Zn²⁺, na resina Purolite C-150, a temperatura de 30°C

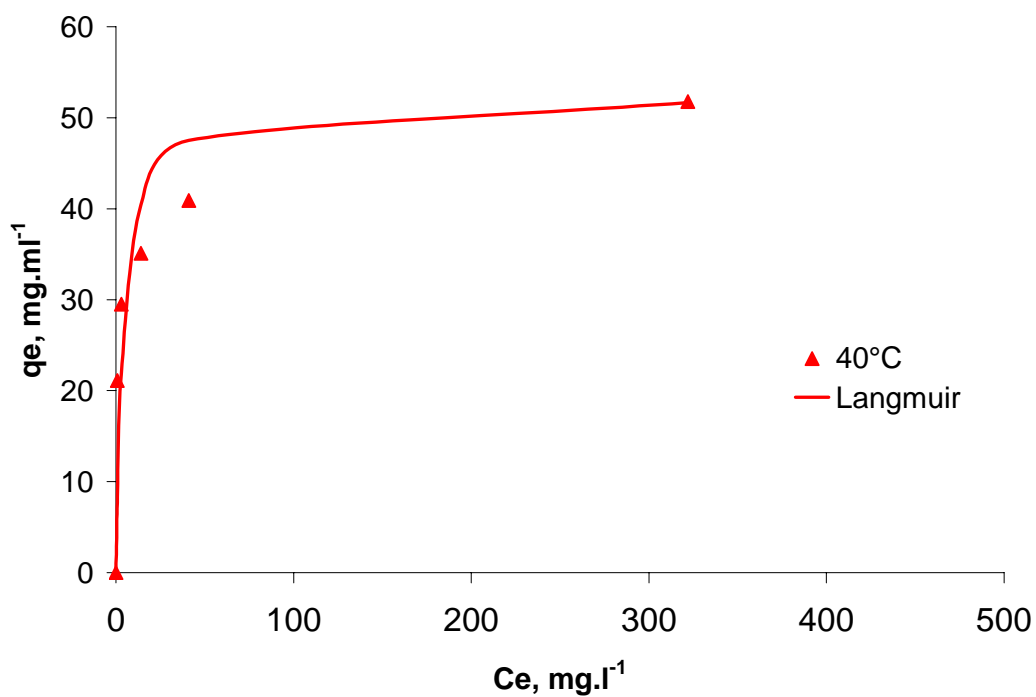


Figura 60 – Isotherma de troca-iônica do Zn²⁺, na resina Purolite C-150, a temperatura de 40°C

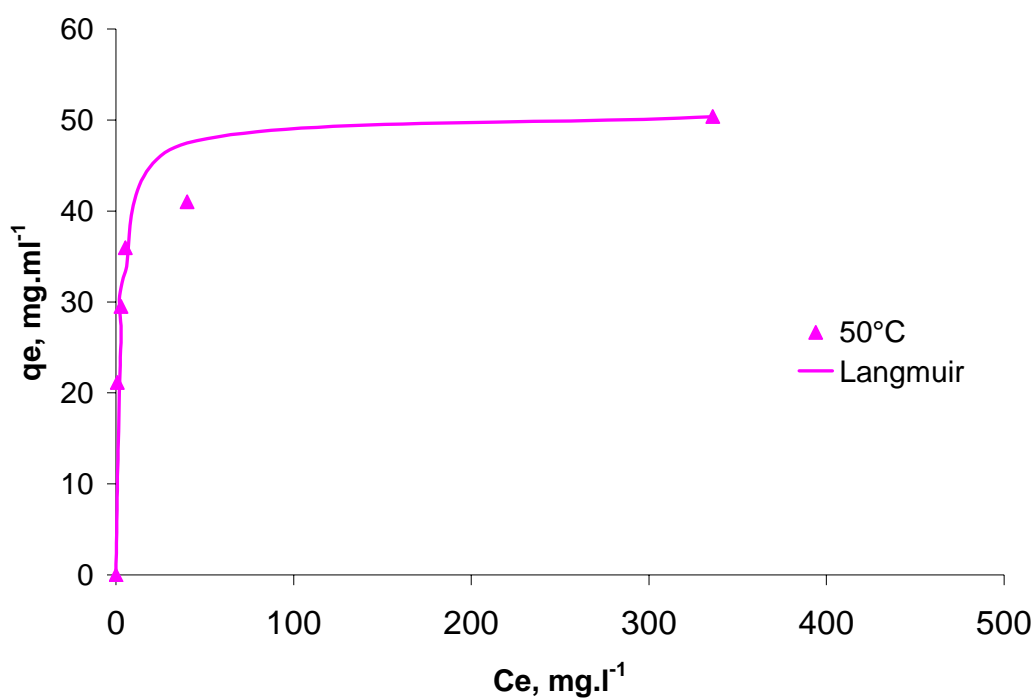


Figura 61 – Isotherma de troca-iônica do Zn²⁺, na resina Purolite C-150, a temperatura de 50°C

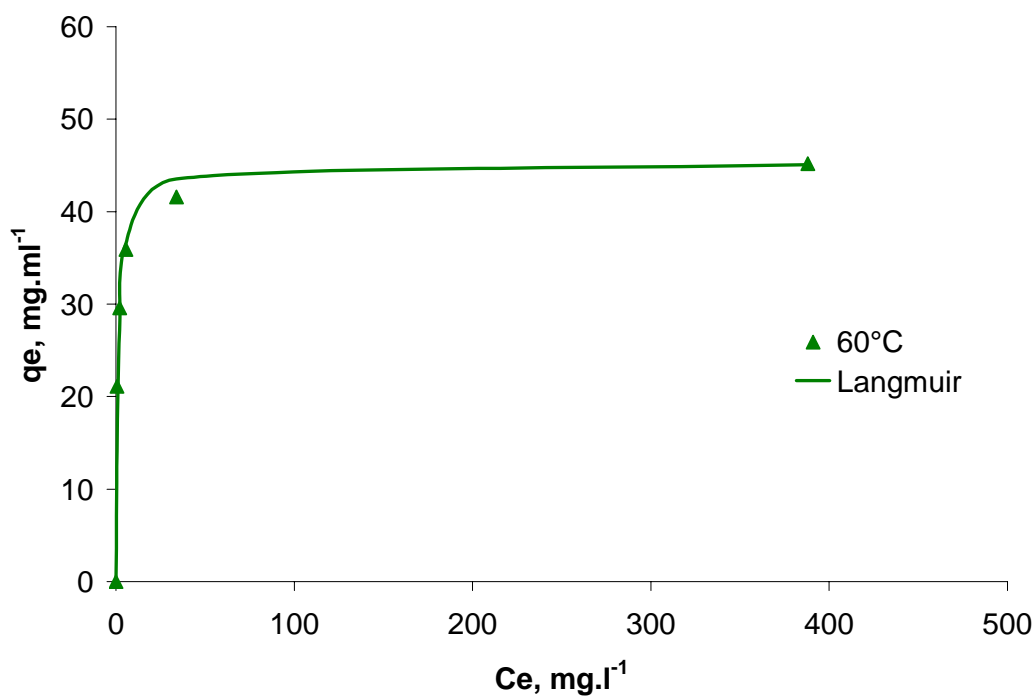


Figura 62 – Isotherma de troca-iônica do Zn²⁺, na resina Purolite C-150, a temperatura de 60°C

5.7. Avaliação da termodinâmica das reações de troca-iônica

Um parâmetro termodinâmico importante na determinação do tipo de troca-iônica é o calor de adsorção (ΔH). Este parâmetro pode ser calculado pela equação de van't Hoff (JUANG *et al.*, 2005),

$$\frac{d(\ln K_L)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (30)$$

onde K_L é a constante de Langmuir e R é a constante dos gases ($8,309\text{J.Kmol}^{-1}$). As Figuras 63 e 64 mostram a curva $\ln K_L$ em função da temperatura recíproca, para a troca iônica Cr^{3+} nas resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150.

No presente trabalho o cálculo dos valores de K_L foi obtido pela equação linear de Langmuir (equação 23), analisando essa equação verifica-se à medida que a quantidade de íon carregado na resina aumenta (q_{sat}) os valores de K_L diminuem. Desta maneira, a análise da natureza de reação de troca-iônica foi feita com base nos valores de K_L encontrados pela equação de Langmuir. Essa mesma análise é realizada por outros autores (CAVACO *et al.* (2007), GODE e PEHLIVAN (2003, 2006), LEE *et al.* (2007), JUANG *et al.* (2005).

As Figuras 63 e 64 mostram uma relação linear, com coeficiente de relação (R^2), 0,9206 e 0,9908 para a troca-iônica do Cr^{3+} nas resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150, respectivamente. Os valores de K_L foram obtidos das Tabelas 17 e 19.

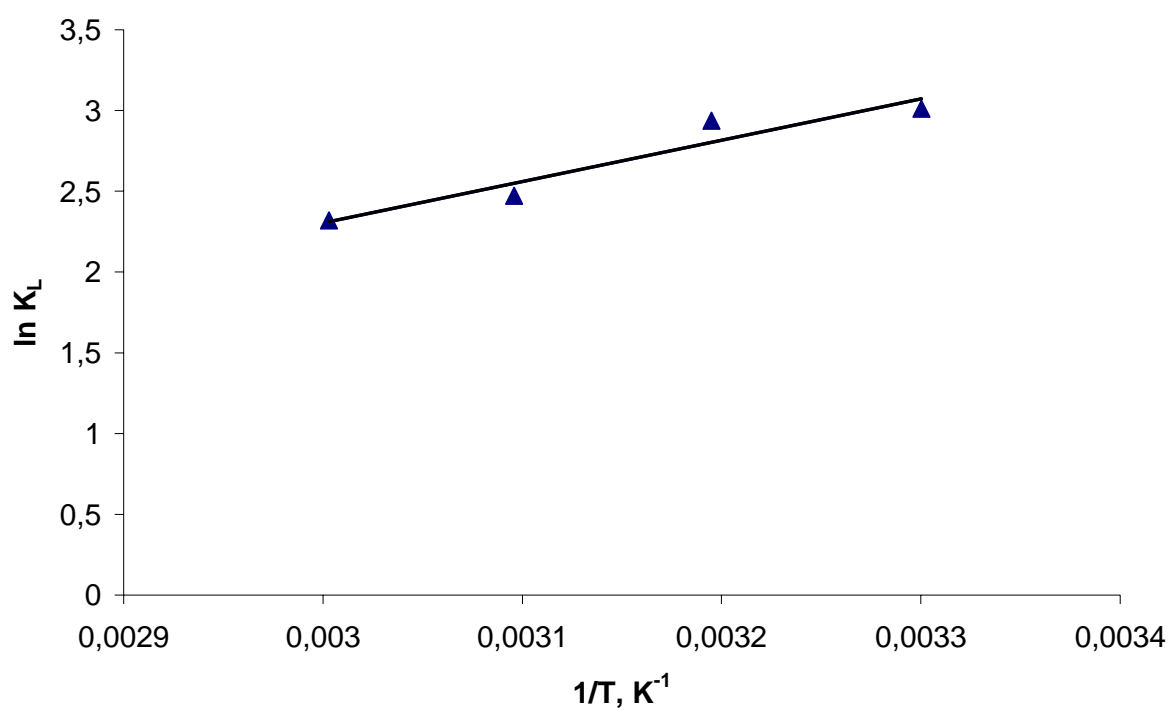


Figura 63 – Ajuste à equação de van't Hoff para a troca-iônica do Cr^{3+} na resina Dowex Marathon C

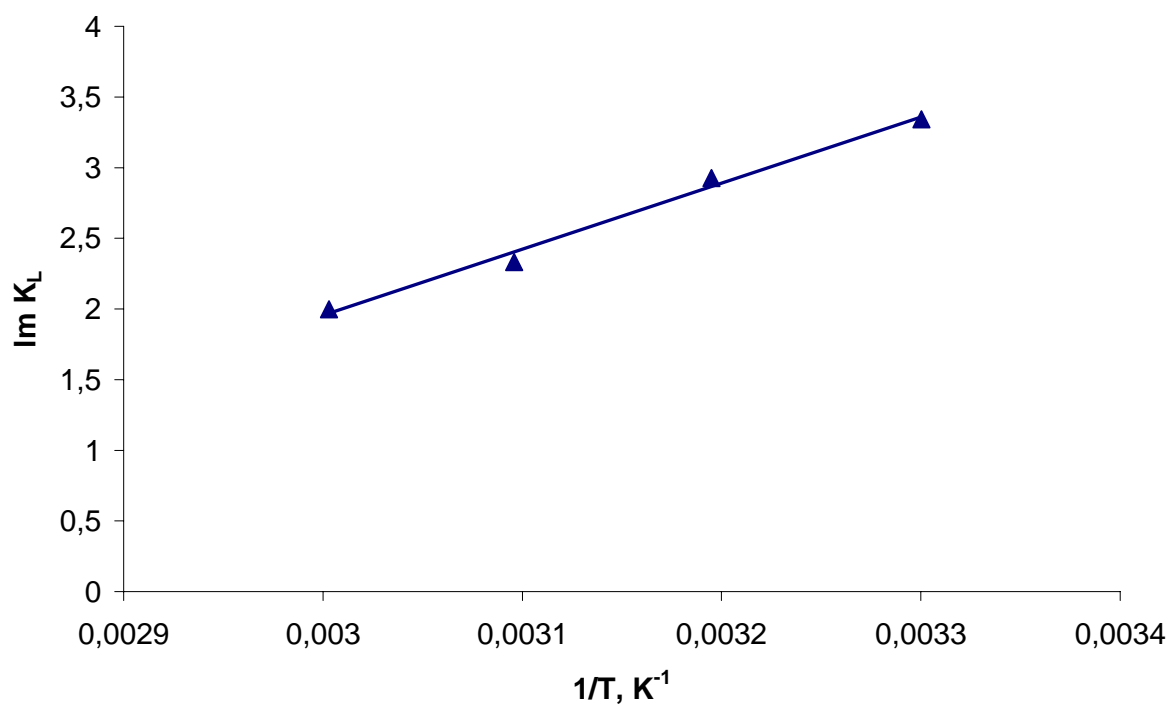


Figura 64 – Ajuste à equação de van't Hoff para a troca-iônica do Cr^{3+} na resina Purolite C-150

Os resultados mostram que a reação de troca-iônica do Cr^{3+} nas duas resinas em questão é de natureza exotérmica. Outros autores também observaram o mesmo

efeito na troca-iônica de Cr^{3+} em resinas de troca-iônica (CAVACO, et al., 2007, GODE e PEHLIVAN, 2006).

Cavaco *et al.* (2007) realizaram experimentos de troca-iônica do Cr^{3+} na resina Diaion CR11 (matriz de poliestireno) nas temperaturas de 25°C e 50°C . A entalpia de troca-iônica da reação foi de $-28,9\text{KJ.mol}^{-1}$. Gode e Pehlivan (2006) observaram o mesmo fenômeno na troca-iônica Cr^{3+} na resina Lewatit S100 (matriz de poliestireno, tipo gel), semelhante à resina Dowex Marathon C.

As Figuras 65 e 66 mostram a curva $\ln K_L$ em função da temperatura recíproca, para a troca iônica Zn^{2+} nas resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150.

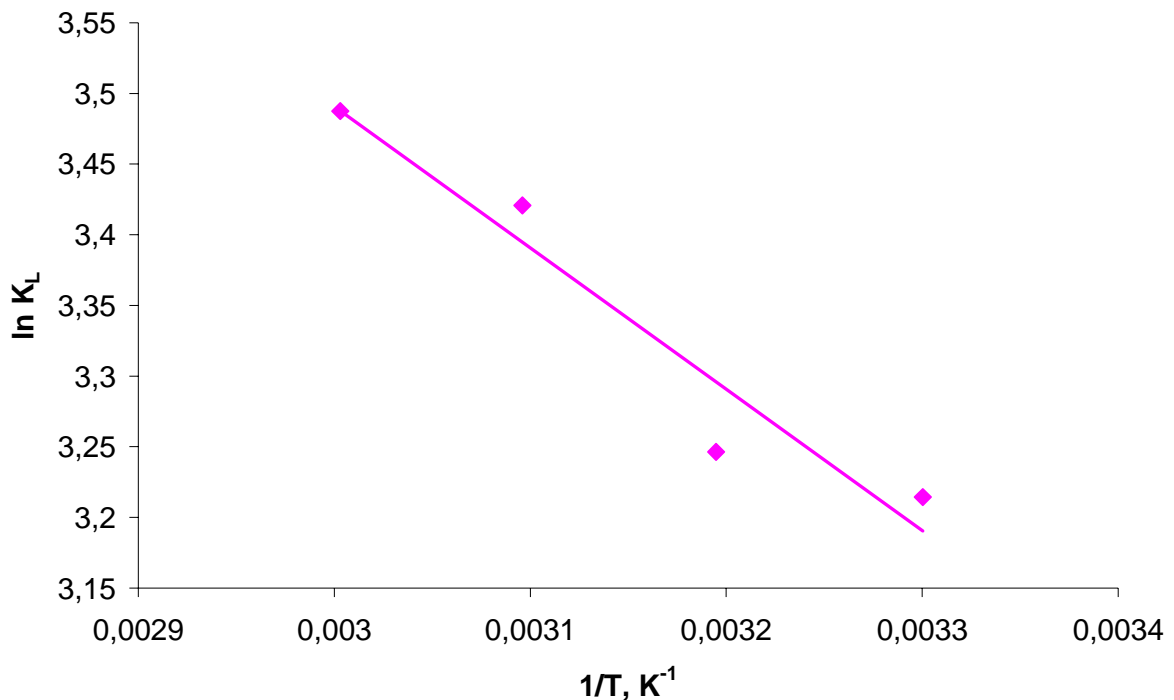


Figura 65 – Ajuste à equação de van't Hoff para a troca-iônica do Zn^{2+} na resina Dowex Marathon C

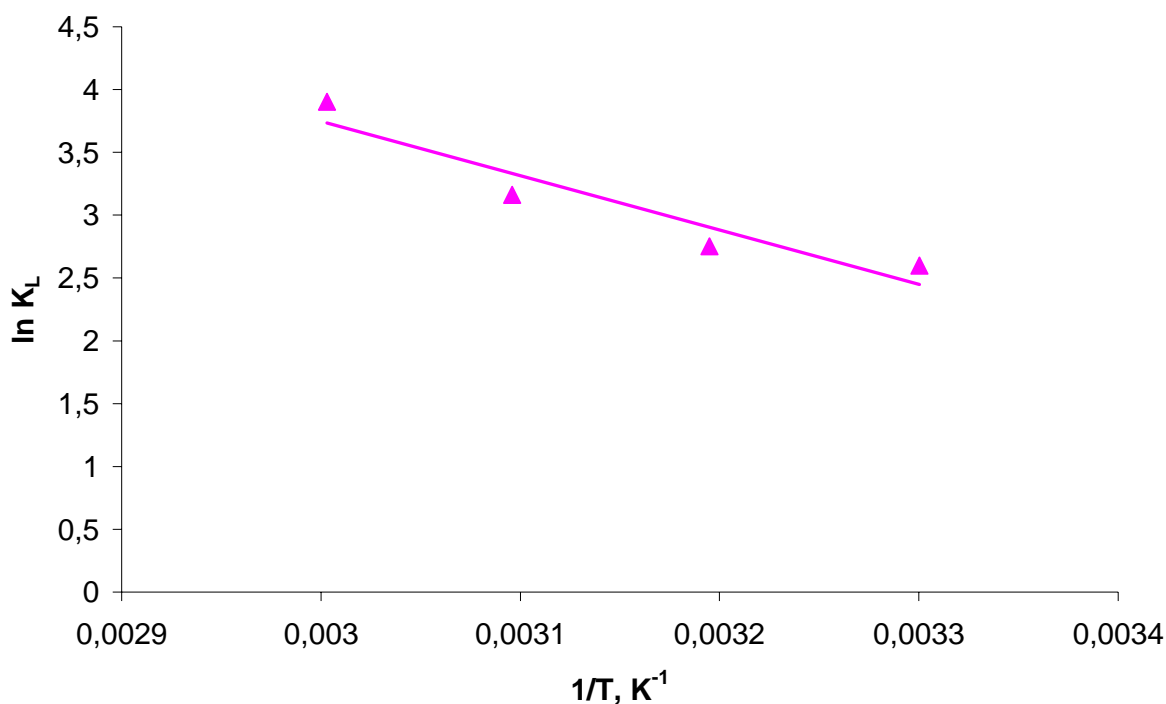


Figura 66 – Ajuste à equação de van't Hoff para a troca-iônica do Zn^{2+} na resina purlolite C-150

Analisando as Figuras 65 e 66, verifica-se que a adsorção dos íons Zn^{2+} nas duas resinas estudadas diminui com o aumento da temperatura recíproca, demonstrando um efeito endotérmico da troca-iônica do Zn^{2+} nas resinas, os valores de ΔH estão mostrados na Tabela 21.

Juang et al. (2005) realizaram experimentos de adsorção de íons bivalentes (Ni^{2+}) na resina de troca-iônica Purolite NRW-100 (matriz de poliestireno), semelhante à Dowex Marathon C, observaram o mesmo fenômeno de reação endotérmica e a diminuição da adsorção com o aumento da temperatura.

Lee et al. (2007) estudaram o equilíbrio das reações de troca-iônica do Zn^{2+} na resina amberlite IR-120 (matriz de poliestireno, tipo gel). Foi observado também o mesmo fenômeno de reação endotérmica para a adsorção de Zn^{2+} em resinas.

O coeficiente angular da curva $\ln K_L$ em função da temperatura recíproca é usado para calcular o valor de ΔH das reações de troca-iônica nas resinas estudadas de acordo com a equação (18). A Tabela 20 mostra os valores de entalpia para as reações de troca-iônica nas resinas estudadas.

Tabela 20 – Entalpia de troca-iônica dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} nas resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150

Resinas	íons	$\Delta H, \text{kJ.mol}^{-1}$	R^2
Dowex Marathon C	Cr^{3+}	-21,25	0,9207
	Zn^{2+}	8,31	0,9299
Purolite C-150	Cr^{3+}	-38,76	0,9908
	Zn^{2+}	35,85	0,8993

Dos resultados dos experimentos conclui-se que as reações de troca-iônica do Zn^{2+} nas resinas estudadas são reações endotérmicas e que as reações de troca-iônica do Cr^{3+} são reações exotérmicas.

Dos resultados dos experimentos nota-se que a temperatura possui um maior efeito na adsorção do cromo trivalente do que para o zinco, esse fato é melhor visualizado nas Figuras 43, 48, 53 e 58, onde há um maior afastamento das curvas para o cromo trivalente se comparado com o zinco.

6. CONCLUSÕES

Para as condições deste trabalho concluiu-se que:

- É possível utilizar os sistemas de resinas de troca-iônica Purolite C-150 e Purolite A-850, Dowex Marathon C e Dowex Marathon A e Amberlyst 15WET e Amberlyst A-21 no tratamento de efluentes de galvanoplastia. A qualidade da água tratada nos sistemas de resinas troca-iônica, está de acordo com a Resolução CONAMA 357/05;
- A remoção de cobre não possui efeito significativo com o aumento da temperatura, ou seja, já na temperatura de 25°C a remoção foi de 95% quando eluido da resina Dowex Marathon C e 80% na resina Purolite C;
- A recuperação do níquel passou 70% (25°C) para 90% (70°C), a recuperação de zinco passou de 85% (25°C) para 95% (50°C), não tendo uma mudança significativa quando atingiu 70°C quando eluido da resina Dowex Marathon C;
- Na eluição da resina Purolite C a remoção do zinco passou de 70% (25°C) para 90% (70°C), o níquel atingiu 75% (25°C) e 80% (70°C);
- A remoção do cromo trivalente foi de 20% nas duas resinas estudadas;
- As reações de troca-iônica dos íons Cr^{3+} e Zn^{2+} seguem os modelos de reação pseudo-segunda ordem, sendo que a cinética dos íons na resina Dowex Marathon C foi mais rápida quando comparada com à cinética da resina Purolite C-150;
- Os valores de entalpia para a troca-iônica do zinco na resina Dowex Marathon C foi de 8,31 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 35,85 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ na resina Purolite C;
- Os valores de entalpia para a troca-iônica do cromo trivalente na Dowex Marathon C foi de -21,25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 38,76 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ na resina Purolite C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGUACIL, F. J., ALONSO, M. AND LOSANO, I. J. (2004). Chromium (II) Recovery from Waste Acid Solution by ion Exchange Processing using Amberlite IR-120 Resin: Batch and Continuous Ion Exchange Modeling. *Chemosphere*, vol. 57, p. 789-793.

ALMEIDA, M. A. F. E BOAVENTURA, R. A. R. (1997). Chromium Precipitation from Tanning Spent liquous using Industrial Alkaline Residues: A Comparative Study. *Waste Management*, vol. 17, n° 4, p. 201-209.

BARAL, A. AND ENGENLKEN, R. D. (2002). Chromium-based Regulations and Greening in Metal Finishing Industries in the USA. *Environmental Science & Policy*, vol. 5, p. 121-133.

BARNHART, J. (1999). Occurencies, Uses and Proprieties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 26, p. S3 – S7.

BOLTO, B. A. AND PAWLOWSKI, I. (1985). *Wastewater Treatment by Ion-Exchange*. British library Cataloguing in Publication Data. New York.

BUCHARD, T. J. (1979). *Princípios de Tratamento de Água Industrial*. Drew Produtos Químicos, São Paulo.

CAVACO, S. A., FERNANDES, S., QUINA, M. M., FERREIRA, L. M. (2007). Removal of Chromium from electroplating Industry effluents by Íon Exchange Resins. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, p. 634-638.

DEBNATH, S., GHOSH, U. C. (2008). Kinetics, Isotherm and Thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from Aqueous Solutions by Crystalline Hydrous titanium Oxide. *Journal Chemical Thermodynamics*, vol. 40, p. 67-77.

GODE, F. AND PEHLIVAN, E. (2003). A comparative Study of two Chelating Ion-Exchange Resins for the Removal of Chromium (III) from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 100, p. 231-243.

GODE, F. AND PEHLIVAN E. (2005). Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by two lewattit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119, p. 175-182.

GODE, F. AND PEHLIVAN E. (2006). Removal of chromium(III) from aqueous solutions using lewattit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials* vol. B136, p. 330–337.

GODET, F., BADUT, M., BURNEI, D., VEBER, A. AND VASSEUR, P. (1996). The Genotoxicity of Ion and Chromium en Electroplating Effluents. *Mutation Research*, vol. 370, p. 19-28.

HABASHI, F. (1993). A textbook of Hidrometallurgy. *Métallurgie Extrative Québec*, Enr. Quebec, Canadá, p. 375 - 405.

HAMADI, N. K., CHEN, X. D., FARID, M. M. AND IU, MAX G. Q. (2001). Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Adsorbents derived from Used Types and Sawdust. *Chemical Engineering Journal*, vol. 84, p. 95-105.

HELFFERICH, FRIEDRICH (1995). *Ion Exchange*. Dover Publications, New York.

JUANG, RUEY-SHIN, KAO, HSIANG-CHIEN, IJU, FONG-YI (2005). Ion Exchange Recovery of Ni (II) from Simulated Electroplating Waste Solutions Containing Anionic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 128, Issue 1, p. 53 a 59.

KANG, SO-YOUNG, JONG-UN IEE, SEUNG-HYEON MOON, KYOUNG-WOONG KIM (2004). Competitive adsorption characteristics of Co^{+2} , Ni^{+2} , and Cr^{+3} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, vol. 56, p. 141–147.

KOCAOBA, SEVGI AND AKCIN, GÖKSEI (2003). A kinetic Investigation of Chromium. *Adsorption*, vol. 9, p. 143-151.

KOCAOBA, S. AND AKCIN, G (2004). Removal of Chromium (III) and Cadmium (II) from aqueous solutions. *Desalination*, vol. 180, p. 151-156.

KOZLOWSKI, C. A. AND WALKOWLAK W. (2002). Removal of Chromium from Aqueous Solutions by Polymer Inclusion Membranes. *Water Research*, vol. 36, p. 4870-4876.

LEMES, MARCOS J. I (2001). Avaliação de Metais e Elementos-traço em Águas e Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo, São Paulo. 248p. Tese (Dissertação de Mestrado) – INSTITUTO DE PESQUISAS ENÉRGICA E NUCLEARES – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo.

LEE, I-HSIEN, KUAN, YO-CHUNG e CHERN, JIA-MING (2007). Equilibrium and Kinetics of heavy metal ion exchange. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, vol. 38, p. 71-84.

MIERZWA, J. C. O Uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes da indústria – Estudo de caso da Kodak brasileira (volume 1 e 2). 399p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

MOUNT, D. R. AND HOCKETT, R. (1999). Use of Toxicity Identification Evaluation Methods to Characterize, Identify and Confirm Hexavalent Chromium Toxicity in an Industrial Effluent. *Wat. Res.*, vol. 34, n° 4, p. 1379-1385.

OLIVEIRA, MARIA J. N. (1990). Nota Técnica sobre Tecnologia de Controle – Galvanoplastias. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, São Paulo.

PARSONS, M. H., TIEMANN J. H. AND GARDEA-TORRESDEY, J. I. (2002). An XAS Study of the Binding of Copper (II), Zinc (II), Chromium (III) and Chromium (VI) to Hops Biomass. *Microchemical Journal*, vol. 71, p. 211-219.

PASQUALINI, A. (2004). Estudo de Caso Aplicado à Galvanoplastia. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Florianópolis.

RANGANATHAN, K. (2000). Chromium Removal by Activated Carbons prepared from *Casurina equisetifolia leaves*. *Bioresource Technology*, vol. 73, p. 99-103.

RENGARAJ, S. AND SEUNG-HYEON MOON (2002). Kinetics of Adsorption of Co(II) Removal from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins. *Water Research*, vol. 36, p. 1783-1793.

RENGARAJ, S., YEON, K. AND MOON, S. (2001). Removal of Chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials B87*, p. 273-287.

ROCHA, ARISTIDES ALMEIDA (1982). Efeitos dos poluentes encontrados nos efluentes de uma galvanoplastia. *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), Revista DAE*, vol. 42, p. 89-93.

SAPARI, N., IDRIS, A AND HAMID, N. H. AB.(1996). Total Removal of Heavy Metal from mixed Plating Rinse Wastewater. *Desalination*, vol. 106, p. 419-422.

SHARMA, D. C. & FORSTER, C. F. (1996). A Comparison of the Sorbtive Characteristics of leaf Mould and Activated Carbon Columns for the Removal of Hexavalent Chromium. *Process Biochemistry*, vol. 31, n° 3, p. 213-218.

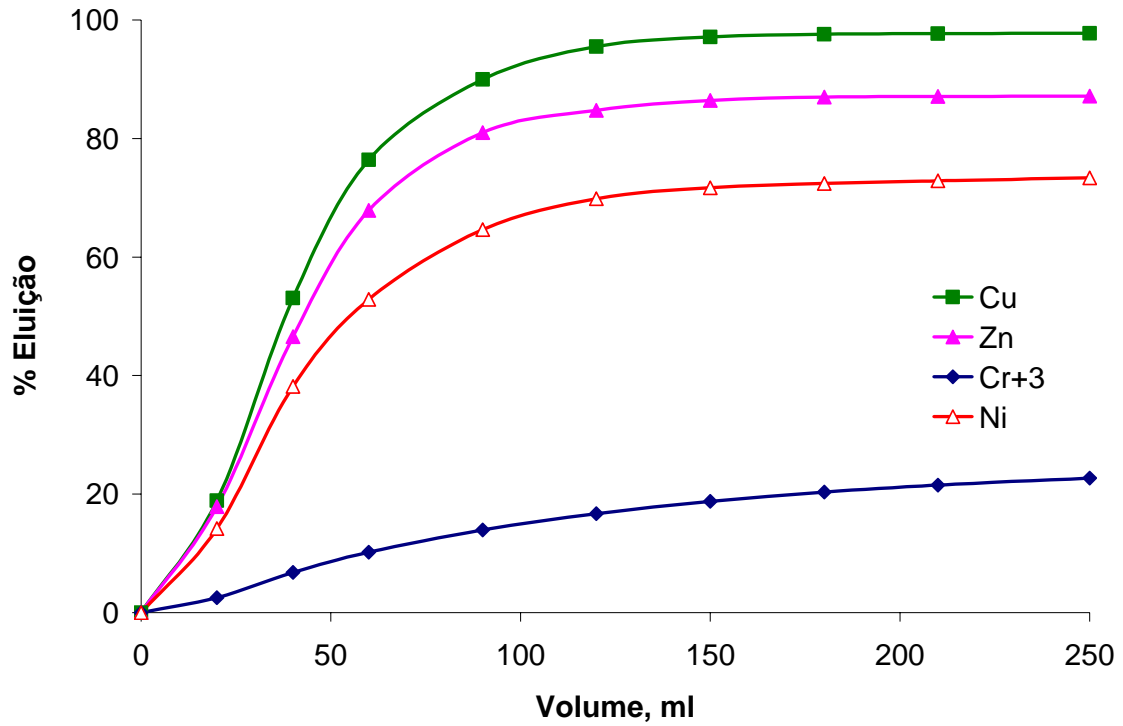
TENÓRIO, J. A. S. E ESPINOSA, D. C. R. (2001). Treatment of Chromium Plating Process Effluents with Ion-Exchange Resins. *Waste Management*, vol. 21. p. 637-642.

VALENZUELA, J. (1999). *Tratamento de Efluentes em Indústrias Galvanotécnicas*. Páginas & letras Editora e Gráfica, São Paulo.

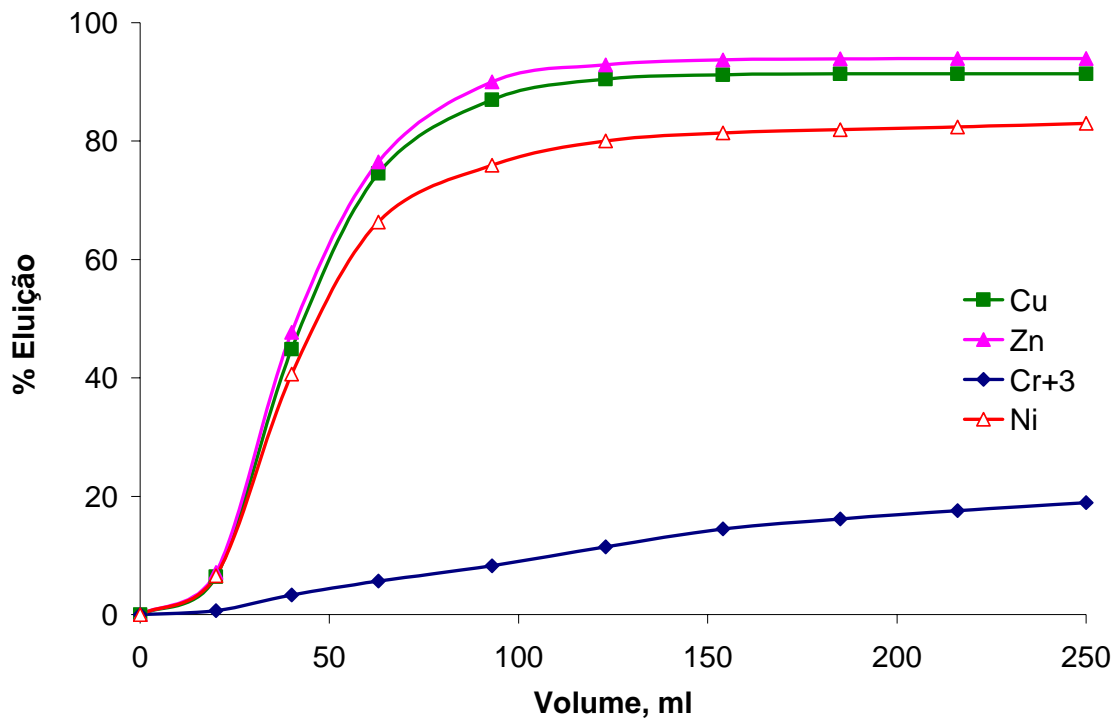
WHEATON, R. M. e LEFEVRE, L. J. (2000). *Fundamentals of Ion Exchange*. Trademark Dow Chemical Company.

YALÇIN, S. E APAK, R. (2004). Chromium (III, VI) Speciation Analysis with Preconcentration on a maleic acid-functionalized XAD sorbent. *Analitica Chimica Acta*, vol. 505, p. 25-35.

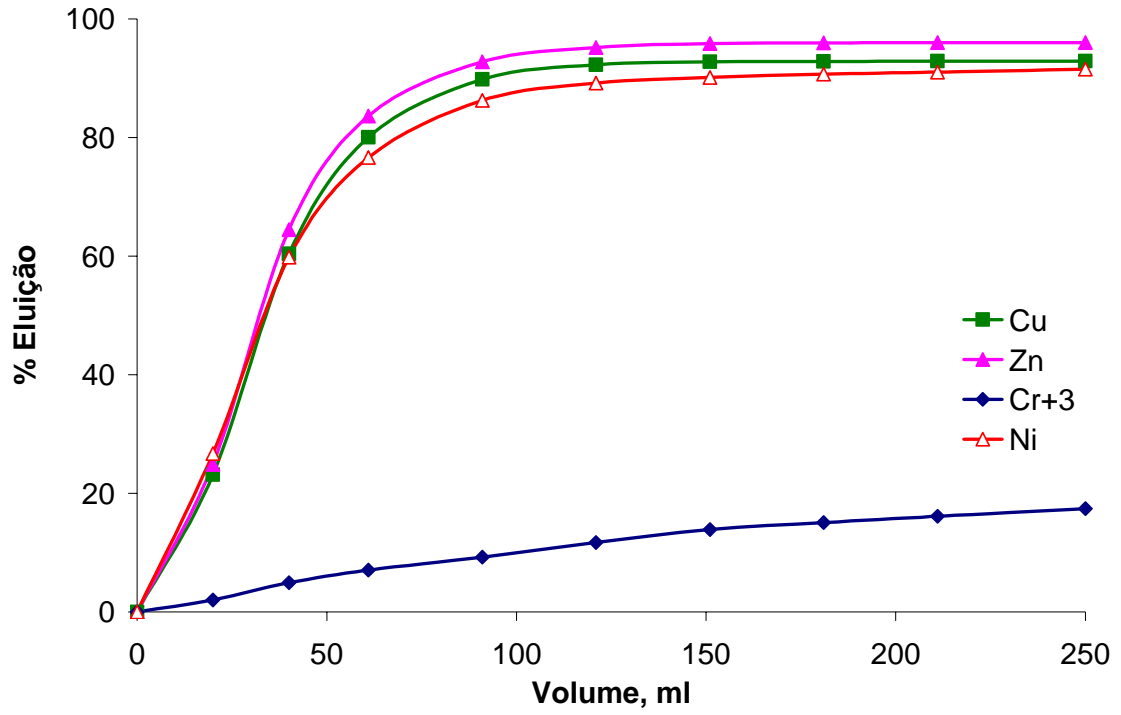
APÊNDICE A – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C à temperatura de 25°C



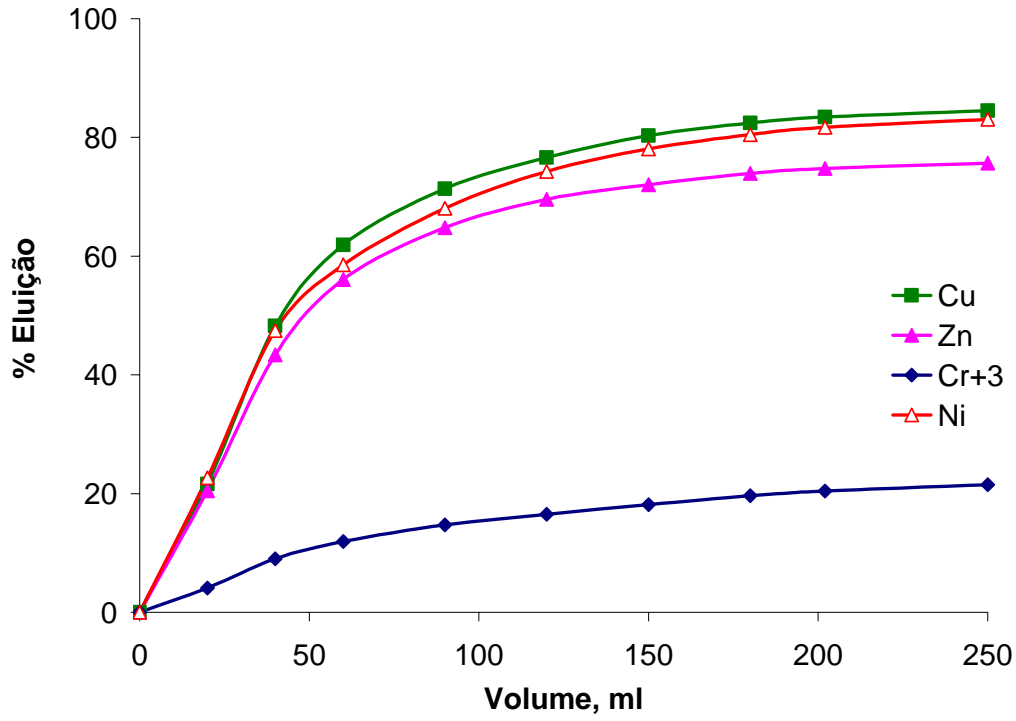
APÊNDICE B – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C à temperatura de 50°C



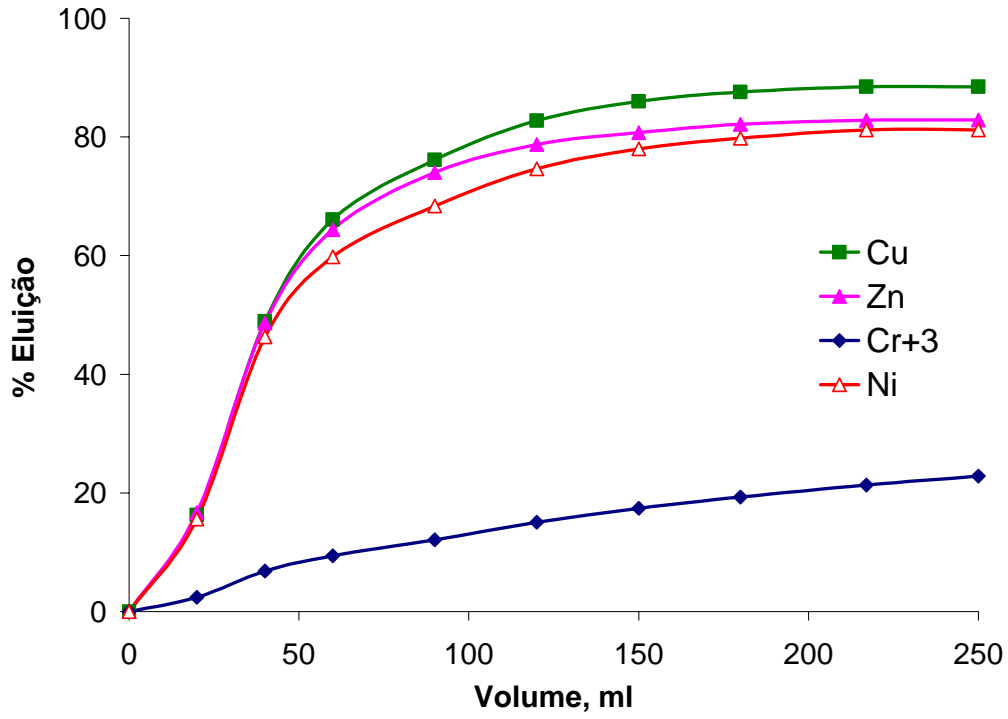
APÊNDICE C – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C à temperatura de 70°C



APÊNDICE D – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150 à temperatura de 25⁰C



APÊNDICE E – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150 à temperatura de 50°C



APÊNDICE F – Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150 à temperatura de 70°C

