



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA



Mitigação da geração de lodo galvânico por meio de processos de resinas de troca iônica e recuperação de metal em tratamentos de efluentes de galvanoplastia para bijuterias.

MATHEUS EDWARD ZOPPI BOTARDO

Limeira
2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE TECNOLOGIA

Mitigação da geração de lodo galvânico por meio de processos de resinas de troca iônica e recuperação de metal em tratamentos de efluentes de galvanoplastia para bijuterias

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, como parte de requisitos para obtenção do título de graduação em Engenharia Ambiental.

Matheus Edward Zoppi Botardo
Orientador: Professor Doutor Dagoberto Yukio Okada

Limeira

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Mariana Xavier - CRB 8/9615

B657m Botardo, Matheus Edward Zoppi, 1982-
Mitigação de geração de lodo galvânico por meio de processos de resinas de troca iônica e recuperação de metal em tratamentos de efluentes de galvanoplastia para bijuterias / Matheus Edward Zoppi Botardo. – Limeira, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Dagoberto Yukio Okada.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Tecnologia.

1. Resíduos sólidos. 2. Resinas de troca iônica. 3. Sustentabilidade. I. Okada, Dagoberto Yukio, 1980-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Tecnologia. III. Título.

Informações adicionais complementares

Título em outro idioma: Mitigation of electroplating sludge generation through ion exchange resin processes and metal recovery in electroplating effluent treatments for jewelry

Palavras-chave em inglês:

Solid waste

Ion exchange resins

Sustainability

Titulação: Engenheiro Ambiental

Banca examinadora:

Dagoberto Yukio Okada [Orientador]

Marcela Cravo Ferreira

Marco Aurélio Soares de Castro

Data de entrega do trabalho definitivo: 06-07-2024

Dedico esse trabalho as
indústrias de Bijuterias no polo
de Limeira-SP, que essa pesquisa
ajude grandemente o setor.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dagoberto Yukio Okada, pela exemplar orientação e por aceitar o desafio de orientar uma pessoa em segunda graduação.

A professora Marcela Cavo e ao professor Marco Aurelio Soares de Castro, a aceitar de prontidão compor a banca desse TCC.

A meu “professor” e amigo, Wilson Cassiolato, de tudo que aprendi sobre tratamento de água na minha carreira.

A empresa Eletrogalvano, por apoiar esse estudo com análises muito precisas e a empresa Liter pelo apoio com materiais para essa pesquisa.

As amizades construídas para a vida nesses anos, como meus amigos Felipe Pastori e Gabriel Leite. Sem vocês me dando força, seria muito difícil chegar até aqui e aos meu círculo de amizades que sempre me apoiam.

Ao meu filho Guilherme, indiretamente responsável por eu estar novamente na Unicamp.

A professora Laura Cano, que através da ministração da matéria Fenômenos de Transporte, me ajudou a reaprender a estudar, bem como as oportunidades de ensinar meus amigos quando fui monitor dessa matéria.

Ao setor de galvanoplastia da cidade de Limeira- SP, por toda parceria ao longo de décadas, fazendo esse estudo se tornar possível.

Finalmente, a Unicamp por todo crescimento acadêmico que adquiri por esse período.

Resumo

Este estudo aborda a questão da geração de lodo galvânico, um resíduo expressivo em processos industriais que envolvem revestimentos metálicos, com enfoque na indústria de galvanoplastia para bijuterias, um setor que, apesar de menos conhecido, contribui significativamente para a produção desse tipo de resíduo. Na fabricação de bijuterias, a galvanoplastia é usada para aplicar camadas finas de metais preciosos, como ouro e prata, sobre peças de metais base mais baratos. Contudo, esse processo gera grandes quantidades de lodo galvânico, contendo metais pesados e outros compostos químicos, representando um desafio ambiental e econômico. Uma forma eficaz de mitigar o impacto ambiental da galvanoplastia é reduzir a geração de lodo galvânico. Esta pesquisa explora alternativas tecnológicas e processos inovadores para atingir esse objetivo, com ênfase em duas estratégias principais: o uso de resinas de troca iônica e a recuperação de recursos. As resinas de troca iônica capturam íons metálicos presentes nas soluções de galvanoplastia, impedindo que esses metais se depositem como lodo. Esse método não só reduz a quantidade de resíduo gerado, mas também permite a recuperação dos metais capturados, que podem ser reutilizados no processo de revestimento. A recuperação de recursos envolve processos que extraem e reciclam os metais presentes no lodo galvânico. Isso não só reduz a quantidade de resíduo final, mas também transforma um problema ambiental em uma oportunidade econômica, permitindo que os metais recuperados sejam reintegrados ao ciclo produtivo. Este estudo foi realizado utilizando reações de oxirredução, que permitem a metalização do cobre. Além disso, essas técnicas podem ser aplicadas com outros produtos, como sulfato de cobre, e também podem ser estendidas a outros metais. A versatilidade dessas abordagens amplia o potencial de redução de lodo galvânico em diferentes contextos industriais. A combinação dessas técnicas pode levar a uma significativa diminuição da geração de lodo galvânico na indústria de galvanoplastia para bijuterias, promovendo uma produção mais sustentável e econômica.

Palavras chave: Lodo galvânico, cobre, troca iônica, produção mais limpa.

Abstract

This study addresses the issue of galvanic sludge generation, a significant waste in industrial processes involving metal coatings, with a focus on the electroplating industry for costume jewelry, a sector that, although less known, contributes significantly to the production of this type of waste. In the manufacture of costume jewelry, electroplating is used to apply thin layers of precious metals, such as gold and silver, to parts made of cheaper base metals. However, this process generates large quantities of electroplating sludge, containing heavy metals and other chemical compounds, representing an environmental and economic challenge. An effective way to mitigate the environmental impact of electroplating is to reduce the generation of electroplating sludge. This research explores technological alternatives and innovative processes to achieve this goal, with an emphasis on two main strategies: the use of ion exchange resins and resource recovery. Ion exchange resins capture metal ions present in electroplating solutions, preventing these metals from being deposited as sludge. This method not only reduces the amount of waste generated, but also allows for the recovery of the captured metals, which can be reused in the plating process. Resource recovery involves processes that extract and recycle the metals present in galvanic sludge. This not only reduces the amount of final waste, but also turns an environmental problem into an economic opportunity, allowing the recovered metals to be reintegrated into the production cycle. This study was carried out using oxireduction reactions, which allow copper to be metallized. In addition, these techniques can be applied to other products, such as copper sulphate, and can also be extended to other metals. The versatility of these approaches extends the potential for reducing galvanic sludge in different industrial contexts. The combination of these techniques can lead to a significant reduction in the generation of galvanic sludge in the electroplating industry for costume jewelry, promoting more sustainable and economical production.

Keywords: Galvanic sludge, copper, ion exchange, cleaner production

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVO	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	ELEMENTOS TEÓRICOS	12
3.1.1	PROCESSOS DE GALVANOPLASTIA PARA BIJUTERIAS	12
4	METODOLOGIA	27
4.1	SEPARAÇÃO DO COBRE COM USO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA.	27
4.1.1	DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE EFLUENTE ENTRE AS REGENERAÇÕES.	28
4.2	PROCEDIMENTO EM ESCALA DE LABORATÓRIO.	30
4.2.1	MONTAGEM E OPERAÇÃO DO FILTRO EM ESCALA MENOR.	30
4.2.2	PROCESSO DE REGENERAÇÃO DA RESINA E OBTENÇÃO DO CLORETO DE COBRE.	32
4.2.3	TRANSFORMAÇÃO DO CLORETO DE COBRE EM COBRE METÁLICO.	33
4.3	PROCEDIMENTO EM ESCALA INDUSTRIAL.	34
4.4	MÉTODO COMPARATIVO PARA CHECAGEM DE EFICIÊNCIA EM ESCALA INDUSTRIAL.	36
4.4.1	PROCESSO DE REGENERAÇÃO DA RESINA E OBTENÇÃO DO CLORETO DE COBRE EM ESCALA INDUSTRIAL.	37
4.4.2	TRANSFORMAÇÃO DO CLORETO DE COBRE EM COBRE METÁLICO EM ESCALA INDUSTRIAL.	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.	40
5.1	PROCEDIMENTO EM ESCALA LABORATORIAL.	40
5.1.1	APRESENTAÇÃO DA MUDANÇA FÍSICO QUÍMICA DOS COMPOSTOS DE CADA EFLUENTE.	40
5.2	RESULTADOS ENCONTRADOS PARA O PROCEDIMENTO EM ESCALA INDUSTRIAL.	46
5.2.1	RESULTADOS DA MASSA DE LODO OBTIDA ANTES DA INSTALAÇÃO DO FILTRO COM RESINA DE TROCA IÔNICA CATIONICA.	47
5.2.2	RESULTADOS DA MASSA DE LODO OBTIDA APÓS A INSTALAÇÃO DO FILTRO COM RESINA DE TROCA IÔNICA CATIONICA.	48
5.2.3	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.	50

6	CONCLUSÃO	51
----------	------------------	-----------

7	REFERÊNCIAS	52
----------	--------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Na cidade de Limeira- SP, se concentra aproximadamente 90% das indústrias de bijuterias no cenário nacional, sendo essa intitulada como capital nacional das bijuterias e semi joias, sendo essa atividade importantíssima para a economia municipal. Dessa forma, grande maioria dessas empresas possuem um processo químico de galvanoplastia.

A grande maioria desses processos saíram da informalidade em um período muito recente, sendo que ainda podemos encontrar fabricas mais antigas que eram montadas em casas residenciais, ou até mesmo em locais muito insalubre como exemplo uma garagem de uma residência.

Em todos os processos chamado de “banho de joias”, que são processos industriais de galvanoplastia, possuem em seu fluxograma o uso de metais pesados. E em todos os casos é utilizado cobre em larga escala, dessa forma quando se realiza o tratamento de efluentes, gera-se o chamado lodo galvânico, que nada mais é o produto proveniente da formação de hidróxido de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ predominantemente e demais hidróxidos de outros metais em menor quantidade (DELBIANCO FILHO, 2008).

Muito já se estudou em relação a destinação desse lodo, inclusive com pesquisas já realizadas a nível acadêmico. Porém, o objetivo dessa pesquisa é realizar a remoção do cobre antes dele chegar ao sistema de tratamento de efluentes (ETAR).

Sabendo que o efluente dessas empresas é gerado na maioria dos casos pela lavagem de peças entre os processos, a geração de efluentes é muito alta. Dessa forma encontramos uma forma de separar o metal em resinas de troca iônica, reduzindo a geração de lodo galvânico e permitindo realizar a metalização do cobre antes do mesmo chegar ao ETAR.

A regeneração dessas resinas é realizada com ácido clorídrico, no qual o produto que é destinado para o tratamento de efluentes é o cloreto de cobre (CuCl_2). Através de uma reação química de oxirredução, o cobre em forma de íon ganha 2 elétron e se transforma em cobre metálico, formando como produto final o cobre metálico e cloreto de alumínio.

2 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um método alternativo para a redução de lodo galvânico, removendo o cobre do efluente antes deste chegar a uma unidade de tratamento, baseado em experimentos em escala laboratorial e industrial com o efluente contendo cobre, que envolvem operações com resinas de troca iônica e reações de oxirredução.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Elementos teóricos

3.1.1 Processos de galvanoplastia para bijuterias

Segundo FRANCO, LADIMIR E CARVALHO (2022) A técnica da galvanoplastia visa alterar as características de uma superfície através de um método eletroquímico, no qual uma fina camada de metal é depositada sobre um objeto. Essa técnica possui diversas aplicações e, ao realizar a eletrodeposição em uma peça, busca-se alcançar diferentes objetivos.

Entre eles, destacam-se o aprimoramento estético do objeto, a proteção contra corrosão, a melhoria da condutividade elétrica, o aumento da reflexão da luz, o aumento da espessura da camada metálica ou o reforço da resistência à abrasão (RAUB, 1993).

É um processo que apresenta grande carga poluidora tanto em corpos de água como no ar. Dessa forma uma medidas de produção mais limpa (P+L), se faz necessário para que se mitigue a carga poluidora desse tipo de industria, como arraste mais eficiente visando a redução da carga poluidora para a ETAR e sistemas de lavagem com spray (CETESB- PACHECO, 2002) , buscando reduzir consumo de água para que se reduza os impactos ambientais desses sistemas.

Existem diversos tipos de processos galvânicos (Rodriguez, 1999), sendo eles representados como:

- Galvanoplastia por Imersão: A galvanoplastia por imersão é um processo amplamente empregado nas indústrias brasileiras. Nessa técnica, objetos são submersos em um banho eletrolítico, no qual ocorre a deposição do metal desejado sobre a superfície. Esse método é particularmente eficaz para revestimentos uniformes em peças de geometria complexa, como fios, parafusos e pequenas peças metálicas;

- Galvanoplastia por Aspersão: A galvanoplastia por aspersão é utilizada em indústrias que requerem revestimentos metálicos de alta resistência e espessura. Nesse processo, um metal é pulverizado por meio de um equipamento especializado, formando um revestimento durável e aderente. Essa técnica é frequentemente aplicada em peças maiores, como estruturas metálicas, equipamentos industriais e componentes automotivos;
- Galvanoplastia por Eletrodeposição: A galvanoplastia por eletrodeposição é um dos métodos mais comuns empregados pelas indústrias de galvanoplastia no Brasil. Nesse processo, ocorre a deposição eletroquímica de metais sobre um objeto condutor, por meio da aplicação de corrente elétrica. Esse método é altamente versátil, permitindo a aplicação de uma ampla variedade de metais, como cobre, níquel, cromo e zinco. A galvanoplastia por eletrodeposição é amplamente utilizada em setores como o automotivo, eletrônico e de joias;
- Galvanoplastia a Fogo: A galvanoplastia a fogo, também conhecida como metalização a fogo, é um processo no qual o metal é aquecido até o ponto de fusão e pulverizado sobre a superfície a ser revestida. Esse método é frequentemente utilizado para proteger estruturas metálicas contra corrosão e desgaste em ambientes hostis. As indústrias de galvanoplastia a fogo desempenham um papel fundamental na preservação de equipamentos e estruturas utilizados em setores como construção civil, petróleo e gás, e indústria naval (BENEDITOA, 2022).

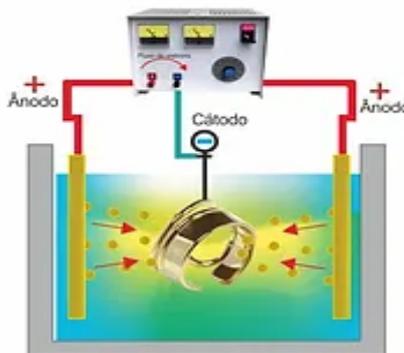
Neste estudo, nosso foco será o processo de eletrodeposição, que é o método galvanotécnico mais comumente utilizado na indústria em questão. Especificamente, estamos nos referindo ao processo conhecido popularmente como "banho de joia". Nada mais é que um processo utilizado na indústria de joias e bijuterias para revestir as peças com uma camada fina de metal precioso, como ouro, prata ou ródio (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022). Essa técnica tem como objetivo conferir um acabamento decorativo e protetor às peças, além de melhorar sua durabilidade e valor estético.

Essas peças são conhecidas como bijuterias, que é um produto feito com metais de baixo valor comercial, como o latão, que é uma liga de metais formada por cobre, chumbo e estanho. Dessa forma o acabamento final dessas

peças, consistem em depositar uma fina camada de um metal precioso, sendo esse na escala de milésimos, fazendo com que a peça final fique com uma aparência semelhante ao metal que foi inserido por galvanoplastia. (DELBIANCO FILHO, 2008). Esse ocorre em um ambiente controlado, geralmente em uma solução eletrolítica. Essa solução contém íons metálicos dissolvidos, bem como outros compostos químicos que auxiliam na aderência do revestimento e na obtenção dos resultados desejados (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022). Esse processo é responsável por depositar um metal precioso em outro objeto metálico menos nobre (RAUB, 1993).

O procedimento envolve a imersão das peças a serem revestidas na solução eletrolítica, seguida pela aplicação de corrente elétrica. Essa corrente elétrica desencadeia uma reação eletroquímica, resultando na deposição do metal precioso sobre as peças (FERNANDES FRANCO; LADIMIR; DE CARVALHO, 2022). O controle do tempo de imersão e da intensidade da corrente elétrica permite ajustar a espessura e a qualidade do revestimento. A Figura 1, nos mostra uma representação de como seria em breve resumo a deposição de uma fina camada de metal precioso em um metal menos precioso, no caso o ouro saindo de uma solução anódica para depositar no cátodo, que é a bijuteria.

Figura 1 – Representação de como ocorre o processo de galvanoplastia



Fonte: Eletrogalvano, 2023.

Este processo consiste em seis etapas, desde a entrada da peça bruta até a finalização da bijuteria pronta. Em cada etapa, as peças a serem galvanizadas passam por uma lavagem, evitando assim contaminações cruzadas ao longo do processo (FERNANDES FRANCO; LADIMIR; DE CARVALHO, 2022).

Figura 2: Fluxograma de um processo de galvanoplastia para folheação com ouro.

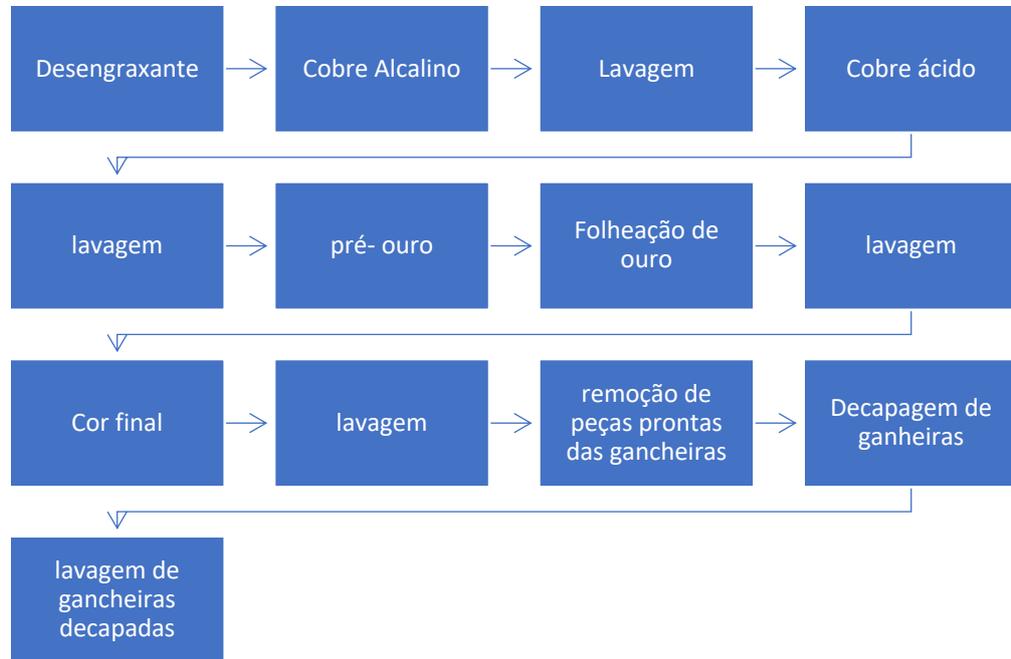


Figura 3: Tanques de lavagem, tanques de processo, retificadores. Local aonde se ocorre o processo de galvanoplastia para bijuterias.



Fonte: Autor.

3.1.2 Geração de efluentes líquidos

Os efluentes líquidos gerados durante o processo consistem principalmente da lavagem de peças entre as etapas desse processo, conforme

demonstrado na figura 2. Além disso, ocorre a limpeza de peças antes do processo e, ocasionalmente, a troca dos líquidos que ficam dentro das caixas onde ocorre o processo de galvanoplastia e o ácido nítrico utilizado no processo em que se remove as camadas de metais depositados nos pinos das gancheiras as deixando limpas, processo conhecido como decapagem.

O processo utilizado visa remover todos os metais depositados em seus devidos pinos metálicos, transformando novamente esse metal em soluções com o uso de ácido nítrico (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022). Esse método é essencial para a recuperação dos metais e manutenção da qualidade do processo.

Além disso, os banhos, quando perdem sua capacidade por frequente uso, muitas vezes são descartados no sistema de tratamento de efluentes. Necessitando assim de uma disposição adequada para evitar contaminação e garantir a eficácia do tratamento de efluentes.

Ao longo do processo todo ocorre no mínimo cinco lavagens, realizando a geração dos efluentes líquidos, no qual serão destinados para o ETAR da empresa. Essa água residuária possui em sua composição diversas substâncias tóxicas ao meio ambiente, como cátions de cobre, ligados geralmente a sulfatos ou cloretos, íons de cianetos, ligados a cobre, prata, ouro, sódio e potássio (COSTA RIANI JORGE ALBERTO SOARES TENÓRIO; COSTA; PAULO, 2008) e deve ser tratada e enquadrada no artigo correspondente segundo a legislação ambiental vigente CONAMA, (2005)

3.1.3 Metodologia de tratamento do efluente

Usualmente o processo de tratamento de efluente é realizado de forma físico-químico, dividido em 5 etapas distintas por processo de bateladas, uma sequência de ajuste de pH para faixa de 11, oxidação de cianetos, remoção de sulfatos, acerto do pH para faixa de 9,0 e coagulação (PEDRO, 2010). A figura 4 mostra as etapas de tratamentos de efluentes citadas.

Figura 4: Etapas do tratamento do efluente; (1) Efluente bruto sem nenhum tratamento; (2) Correção de pH para faixa de 11, parte que ocorre a formação do hidróxido do metal contido no efluente que se tornará o lodo galvânico; (3) Oxidação de cianetos; (4) Precipitação de sulfatos; (5) Correção de pH para faixa de 9,0 e coagulação; (6) Efluente tratado e apto para descarte em rede coletora de esgoto.



Fonte: Autor

O efluente dessas empresas possuem pH predominantemente ácido, na faixa entre 2,0 e 3,0. A primeira etapa do tratamento, é usado um álcali, geralmente o hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio, no qual é ajustado o pH para 11,0. Se faz necessário trabalhar nessa faixa por três motivos: (I) deixar o metal insolúvel devido a formação do seu devido hidróxido; (II) estar na faixa de pH correta para que ocorra a oxidação de cianetos na próxima etapa; e (III) por questão de segurança, pois nessa faixa de pH não ocorre a formação do gás cloro e gás cianídrico, ambos extremamente tóxicos (ALGARRA et al., 2005; PEDRO, 2010).

A formação de hidróxidos dos metais é onde ocorre a formação do lodo galvânico, podendo ser visualizado com mais clareza no erlenmayer número 2, na figura 4. Podemos fazer uma representação dessa etapa com as seguintes reações químicas (RUSSELL, 1994):



Verificamos a formação de hidróxido de cobre em todas as situações mostradas nessa etapa do tratamento, é esse produto que formará o que chamamos de lodo galvânico (BENEDITO, 2022).

A etapa seguinte se faz a oxidação de cianetos, sendo esse composto extremamente tóxico ao meio ambiente, sua transformação a cianatos, faz com que sua toxicidade se reduza expressivamente. Geralmente é utilizado hipoclorito de sódio (NaClO) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para que se ocorra essa oxidação, sendo esse segundo composto não muito utilizado devido a sua forte reatividade (PEDRO, 2010).

As reações químicas se mostram em diversas reações para que seja completa, sendo seu produto o cianato de cobre e cloreto de sódio. A transformação do cianeto de cobre (Cu(CN)₂) em cianato pode ser realizada mediante reação com um agente oxidante, como o hipoclorito de sódio (NaOCl). (ALCALÁ-DELGADO et al., 2018). A equação química de oxidação entre cianeto de cobre a cianato, e apresentada pela seguinte



Nesse processo, ocorre a reação do cianeto de cobre com o hipoclorito de sódio, resultando na formação de cianato de cobre (Cu(CNO)₂) e cloreto de sódio (NaCl). Porém como o pH nessa etapa esta acima de 11,0, a disponibilidade de hidróxidos (OH⁻), reage com o cobre disponível formando hidróxido de cobre, aumentando a contribuição de lodo galvânico no final do processo (Medidas de produção mais limpa e otimização de tratamento de efluentes líquidos em industrias galvanicas., 2010). Nas duas primeiras etapas, ocorre a formação do lodo galvânico, que se acumula ao longo do processo devido à formação do Cu(OH)₂, resultante no fim do processo.

Ao fim do processo, é utilizado o policloreto de alumínio, conhecido como

PAC, que atua como coagulante primário (METCALF & EDDY, 2016). A coagulação auxilia na remoção de sólidos suspensos e na precipitação dos hidróxidos dos metais que estão disponíveis e faz o ajuste de pH para faixa de 9,0, sendo que o permitido para descarte são quaisquer valores entre 6,0 e 10,0 CONAMA, (2005).

Quando o PAC é adicionado ao efluente, ocorre a dissociação dos compostos de alumínio presentes, resultando na formação de íons de alumínio. Trata-se de uma substância que é frequentemente utilizada no tratamento de água para fins de coagulação. O PAC contém íons de cloreto (Cl^-) que podem reagir com a água quando dissolvidos, liberando íons hidrogênio (H^+) e, conseqüentemente, reduzindo o pH. Esse efeito é especialmente pronunciado em águas com baixa alcalinidade, onde os íons hidrogênio não são facilmente neutralizados (ALGARRA et al., 2005; RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022).

O produto desse tratamento de efluente é um composto insolúvel, também conhecido como lodo galvânico, que por se tratar de um composto tóxico (GHORPADE; AHAMMED, 2018), é um grande desafio encontrar uma destinação final correta, e desejável encontrar forma de sua reciclagem, como por exemplo implementação em corantes cerâmicos (DELBIANCO FILHO, 2008).

Esse lodo é composto por diversos metais insolúveis, como hidróxidos de cádmio, paládio, prata e sódio. No entanto, a proporção de cobre em relação aos outros metais é significativamente alta, o que destaca a importância de se considerar a redução da geração de lodo quando o cobre não está presente na forma iônica na Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) (XIAO et al., 2022).

Uma forma de reduzir a sua formação é metalizando o cobre antes desses íons serem destinados ao tratamento de efluente. O processo de troca iônica de grande aceitação para esse fim, sendo que esta removeria íons de cobre do efluente (SIU et al., 2016; ZHANG et al., 2023), facilitando a destinação desse íon para posterior metalização (ZHU et al., 2020).

3.1.4 Concentração do íon cobre com resinas de troca iônica.

A concentração de íons de cobre no efluente bruto é pequena, algo entre

5 e 30 ppm (PEDRO, 2010). Para que se realize o procedimento de metalização do cobre proposto nesse estudo, é importante encontrar uma forma de concentrar esses sais, visando encontrar um volume em termos de ppm viável para que se consiga realizar a formação do elemento químico de forma metálica.

O uso de resinas de troca iônica se mostra com eficiência para esse fim, sendo que todos os metais disponíveis no efluente bruto (METCALF & EDDY, 2016), ficariam retidos na resina, e posteriormente quando ela estiver saturada, com sua regeneração com ácido clorídrico (KANSARA et al., 2016), teremos o cloreto do metal em forma líquida, conforme mostrada na reação:

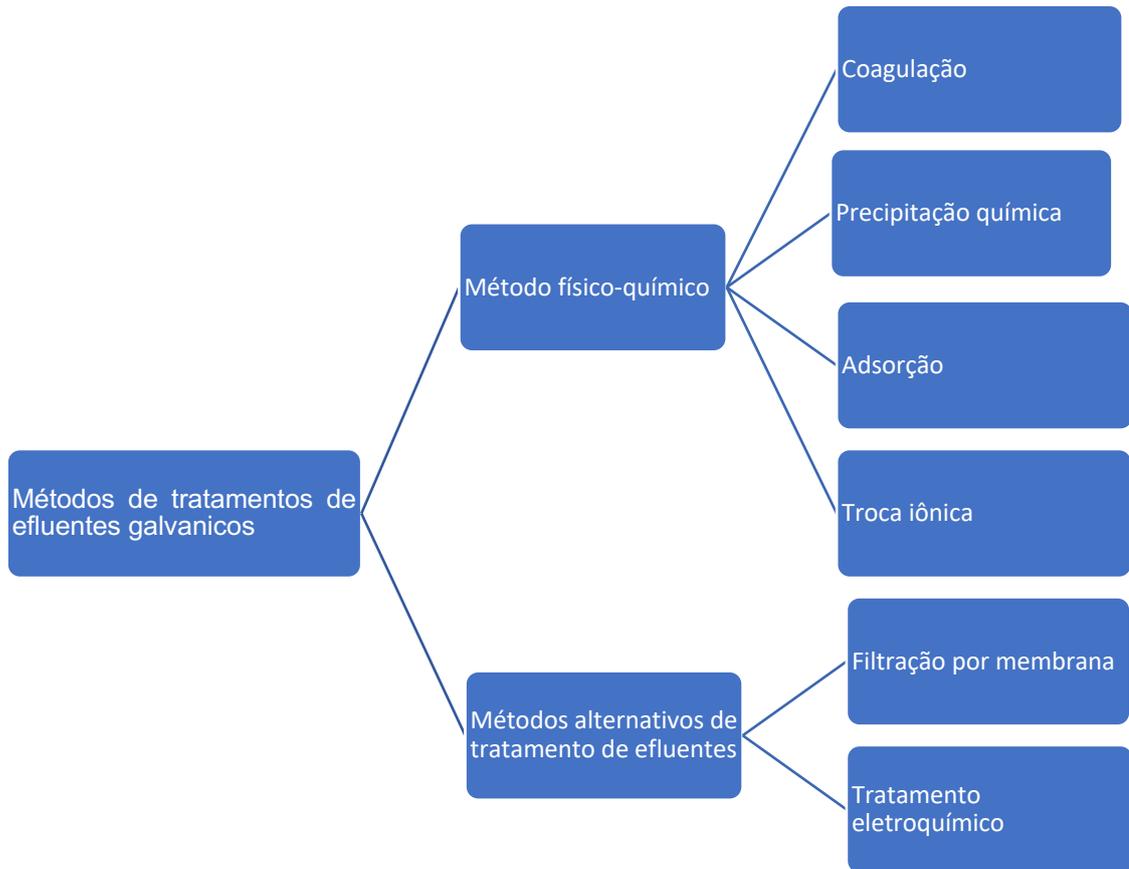


Podemos verificar que embora as resinas atuam trocando todos os metais por íon de hidrogênio, porém, o objetivo desse estudo é trabalhar com o cloreto de cobre, que representa aproximadamente 94% (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022), ou seja de grande maioria gerador de lodo galvânico.

Resinas de troca iônica para águas residuárias de processos galvânicos, são tidas como um método de separação (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022) dessa forma o cátion de cobre (Cu^{2+}) fica aderido nas resinas, liberando 2H^+ .

O processo de separação, com resinas de troca iônica, se destaca sobre demais métodos existentes, como Filtração com membranas, tratamento eletroquímico, coagulação química, precipitação e adsorção, sendo todos trabalhando com rejeito e requisitando uma grande quantidade de energia para realizar a separação de sais (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022). A figura 5 representa um fluxograma resumido das técnicas de tratamento de efluentes existentes.

Figura 5: Métodos de tratamentos de efluentes galvanicos.



Dos processos citados, o processo com resinas apresenta como vantagens, sendo a baixa quantidade de energia necessária para suas regenerações e essas resinas terem durabilidade alta. As desvantagens são as limitações encontradas pelas contaminações que podem afetar sua vida útil, como exemplo, matéria orgânica e cátions de valência alta, como o Cr^{6+} , sendo esses difíceis de serem retirados em processos de regenerações (KANSARA et al., 2016)

De forma simplificada as resinas de troca iônica utilizadas são um produto de resultado da polimerização dos monômeros de etileno, onde as cadeias poliméricas lineares são "amarradas" umas com as outras com divinil benzeno, ficando o produto com a aparência de uma rede. Isto confere à resina suas propriedades físicas, tais como alta porosidade, grande superfície de contato com a água, resistência a choques osmóticos. Elas são ativadas por um processo de sulfonação, introduzindo em sua superfície radicais com caráter aniônico para reagir com os cátions da água, resina catiônica, ou um

processo de introdução de compostos quaternário ou terciário de amônia, introduzindo radicais com características catiônica, para reter ânions presentes na água, resina aniônica. Podemos imaginar a resina como se fosse um sal sintético, onde uma das componentes iônicas (matriz polimérica ativada) é insolúvel, e sua contraparte com carga iônica é solúvel (METCALF & EDDY, 2016).

As resinas podem ser classificadas como (METCALF & EDDY, 2016):

- Catiônica fortemente ácida;
- Catiônica fracamente ácida;
- Aniônica fortemente básica;
- Aniônica fracamente básica.

Nesse estudo o foco se dará necessariamente a resina catiônica fortemente ácida, que é a responsável pela troca iônica com o cobre (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022)

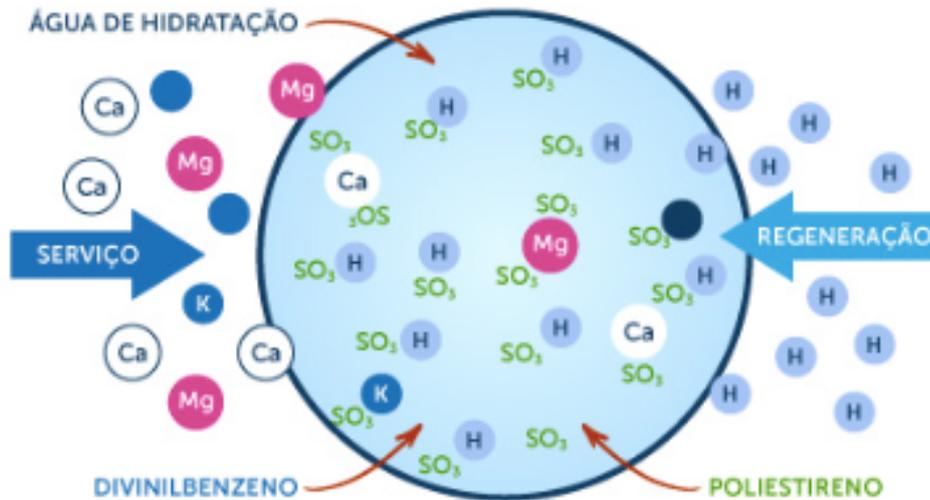
As resinas de troca iônica catiônicas fortes são compostas por uma matriz polimérica insolúvel e grupos funcionais catiônicos fortemente ácidos ligados à sua estrutura. Esses grupos funcionais possuem uma carga positiva permanente e são responsáveis pela troca seletiva de cátions na solução (METCALF & EDDY, 2016).

A matriz polimérica geralmente é feita de poliestireno reticulado, que é um polímero sólido e resistente. Esse material fornece a estrutura física da resina, tornando-a insolúvel em água e capaz de suportar os processos de troca iônica (METCALF & EDDY, 2016).

Os grupos funcionais catiônicos fortes são ligados covalentemente à matriz polimérica e são responsáveis pela interação e troca seletiva de cátions na solução. Esses grupos contêm ácidos fortemente ácidos, como o ácido sulfônico (SO_3H), que fornecem a carga positiva permanente necessária para a troca iônica (METCALF & EDDY, 2016).

A figura 6, apresenta como atua a resina de troca iônica catiônica, na troca de metais por cátions de hidrogênio.

Figura 6: Funcionamento de um filtro de troca iônica catiônica na troca de metais por cátions de hidrogênio.



Fonte: Liter 2024

Essa troca é possível devido a seletividade de íons, originalmente a resina de troca iônica catiônica é carregada de íons de hidrogênio provindos do ácido clorídrico utilizado em processos de regenerações dessas resinas. Devido a afinidade do cobre ser maior ocorre a adsorção desse cátion, liberando íon de hidrogênio de forma estequiométrica (KANSARA et al., 2016)

Segundo (METCALF & EDDY, 2016), é possível caso se conheça a concentração de cobre disponível no efluente, realizar cálculos dimensionando o volume necessário de resina que seria necessário para um projeto, sendo a equação como resultando como número de equivalentes por metro cúbico de resina mostrada a seguir:

Com o uso das expressões:

$$n^{\circ} \text{ de eq} = \text{variação de concentração} / \text{massa equivalente}$$

$$\text{massa de resina} = \text{capacidade de troca requerida} / \text{capacidade da resina}$$

temos:

Para a resina catiônica

M.M. do cobre = 63,54g

$$E_{cu} = \frac{\text{Massa molar cobre}(g)}{n^{\circ} \text{ equivalentes}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Considerando que o cobre esteja na forma de Cu^{2+}

$$E_{cu} = \frac{63,54g}{2} = 31,77g$$

Capacidade resina catiônica = 2 eq/L, portanto, 1 L de resina catiônica irá reter 2 eq. de cobre. $2 = \frac{m_{cu}}{31,77} \Rightarrow m_{cu} = 64,53g$

A resina catiônica forte possui uma capacidade de troca iônica em meq/ml em torno de 1,7 a 2,1 (METCALF & EDDY, 2016).

3.1.5 Extração do cloreto de cobre

Como foi mostrado anteriormente a afinidade de troca de sódio por cobre na resina catiônica forte é devido ao coeficiente de seletividade das resinas sendo esse em termos comparativos de 1,3 para o H^+ contra 3,8 para o Cu^{2+} . Dessa forma como metal tem coeficiente maior que o hidrogênio, ocorre o processo de troca iônica (METCALF & EDDY, 2016) e quando a resina satura pelo fato de todos os sítios de troca iônica já estarem ocupado, é necessário realizar um processo chamado de regeneração (ZHANG et al., 2023).

Regeneração é um procedimento que é realizado nos filtros com resinas de troca iônica, no caso da catiônica forte é utilizado o ácido clorídrico (HCl), no qual o hidrogênio é repostado na resina a fim de se reiniciar o ciclo de sequestro de um determinado cátion, no caso desse estudo, o cobre (KANSARA et al., 2016).

Esse procedimento é possível devido as resinas operarem com equilíbrio químico, portanto, mesmo que o coeficiente de seletividade do hidrogênio ser menor que o cobre, é possível realizar a remoção do metal devido a concentração de H^+ disponível no regenerante HCl, ser maior que a encontrada de cobre nas resinas (METCALF & EDDY, 2016).

A procedimento de regeneração é realizado em três etapas: retro lavagem (que tem finalidade de descompactação das resinas), sucção e enxague lento (onde é succionado para dentro do filtro ácido clorídrico 33%). Nesse momento, se realiza de remoção do cobre e reposição de hidrogênio nas resinas, formando o cloreto de cobre mostrado na reação química (8) e por

último uma lavagem rápida que serve para lavar eventuais resíduos de ácidos (KANSARA et al., 2016).



Essa reação química é disponibilizada pela passagem de ácido clorídrico nas resinas no procedimento citado, com produto resultando em um líquido azulado, cor que atesta a presença de cobre em sua composição (VOGEL, 1981) (Figura 7).

Figura 7: Solução de cloreto de cobre extraído de regeneração de resinas de troca iônica catiônica.



Fonte- autor

3.1.6 Transformação do cloreto de cobre em cobre metálico

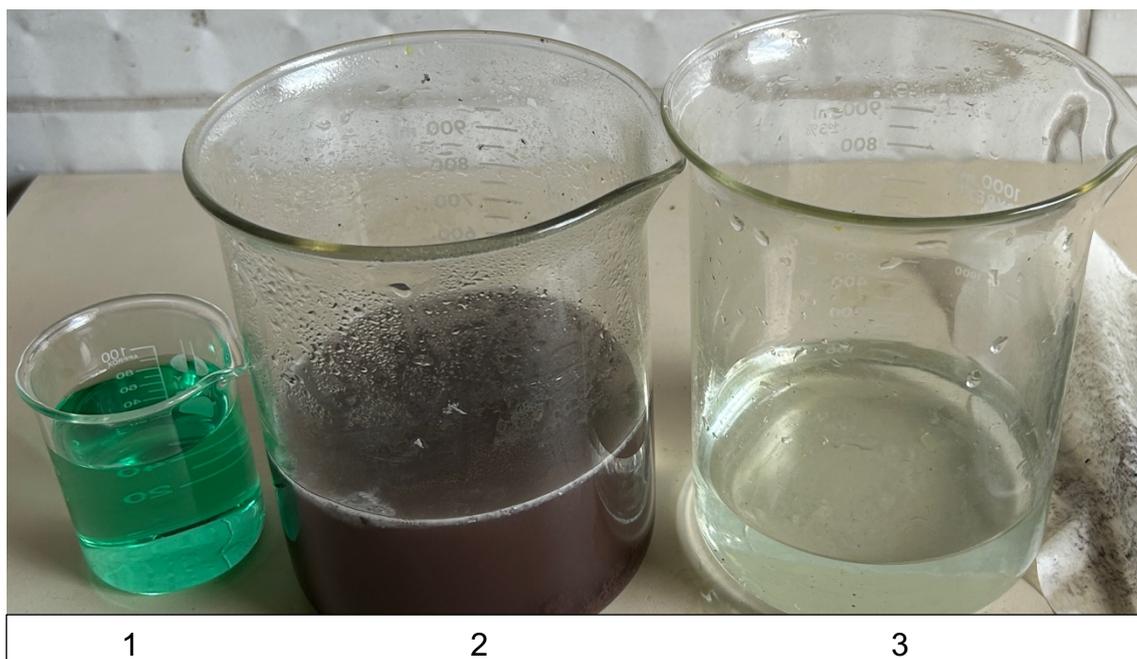
A reação química entre cloreto de cobre e alumínio é conhecida como uma reação de substituição. Nessa reação, o alumínio substitui o cobre no composto de cloreto de cobre, resultando na formação de cloreto de alumínio e cobre metálico (RUSSELL, 1994).



Durante a reação, o alumínio dobra sua carga elétrica de 3^+ para 3^- para se ligar aos íons de cloreto, enquanto o cobre perde sua forma iônica e se apresenta de forma metálica. Essa reação é conhecida como uma oxirredução,

pois envolve transferência de elétrons entre as espécies químicas envolvidas. Trata-se de uma reação exotérmica, o que significa que libera uma quantidade significativa de energia na forma de calor. A figura 8 representa essa reação química (RUSSELL, 1994) .

Figura 8: Representação da solução contendo cloreto de cobre, formação do cobre metálico e solução de cloreto de alumínio.



Fonte- autor

O béquer 1 representa uma solução contendo cloreto de cobre, o béquer 2 o cobre já metalizado após reação de oxirredução utilizando alumínio e o béquer 3 uma solução de cloreto de alumínio após a filtração do cobre.

4 METODOLOGIA

O estudo foi realizado em duas etapas, sendo a primeira em escala laboratorial e posteriormente em escala industrial, ambos respeitando o mesmo procedimento porém em escala diferenciadas.

Utilizando uma escala de 1:10 a análise dimensional se mostrou de resultados satisfatórios, dessa forma em todas etapas foram realizadas em laboratório e industrial respeitando essa proporção.

Essa escala foi escolhida devido ao menor filtro com troca iônica encontrado no mercado é o vaso 6x18 que necessita de um volume mínimo de 5 litros de resina para seu correto funcionamento.

4.1 Separação do cobre com uso de resinas de troca iônica.

Nesse estudo foi utilizado a resina de troca iônica catiônica de modelo Samyang KC-08, sendo de volumes de filtros de 5 litros no laboratório e 50 litros em escala industrial.

Utilizado os dados da resina, mostrados na figura 9, podemos realizar uma estimativa de qual o volume de íons cobre a ser sequestrado pela resina até que ocorra sua saturação. Dessa forma podemos configurar na válvula automática modelo Rouxin F116Q3 o volume no qual o sistema entrará em regeneração, que nesse caso ocorrerá de forma automática.

Figura 9: Dados técnicos da resina Samyang modelo KC-08.



Modelo: KC-08

Tipo: SAC

Fabricante: Samyang

Estrutura: Gel

Matriz: Estirênica

% DVB: 8

C.U.: 1,6

Densidade aparente (g/L): 830

Densidade específica: 1,29

Capacidade troca (eq/L): 2

Fonte: Liter 2024

Análises de cobre do efluente resultaram em concentração de 50 mg/l de Cu^{2+} , que nos permite realizar o seguinte cálculo visando a capacidade de retenção do metal entre as regenerações.

4.1.1 Determinação do volume de efluente entre as regenerações.

Com todas informações necessárias para realização do cálculo que determinará a campanha entre as regenerações. A tabela 1 apresenta os resultados nos quais os cálculos foram realizados.

Tabela 1: apresentação de dados técnicos

Concentração média de cobre no efluente	50 mg/l
Massa molar do cobre	63,54 g/mol
Capacidade de troca da resina	2 eq/l

Para devido cálculo, será utilizado a fórmula que equaciona equivalentes grama por litro (eq/l) com a devida concentração em miligramas por litro (mg/l)

encontrados em análises do efluente bruto.

$$EqCu = \frac{mCu}{ECu} \quad (10)$$

Considerando que esteja na forma Cu^{+2} , $Eq_{(Cu)} = 63,54g/2 = 31,77$ eq/l. A capacidade resina catiônica = 2 eq/l, portanto, 1 litro de resina irá reter 2 eq de cobre. Dessa forma é possível utilizar a equação no qual correlaciona a capacidade máxima de retenção da resina ($EqCu$), a massa de cobre (mCu) e o equivalente grama do cobre (Ecu). Sendo:

Calculamos a massa de cobre retida por litro de resina, sendo:

$$2 = \frac{mCu}{31,77} \quad (11)$$

Encontrando um resultado de $mCu = 63,54$ g, tem-se que 1 litro de resina catiônica irá reter 63,54 g de cobre, que permite o uso de uma fórmula para se encontrar o volume em litros de solução com concentração de 50 mg/l de Cu^{2+} . Nessa etapa transformaremos a unidade do MCu de gramas para miligramas, para facilitação dos cálculos.

$$\text{Concentração de cobre} = \frac{mCu}{\text{volume máximo a ser tratado por litro de resina}} \quad (12)$$

$$50 \text{ mg/l} = \frac{63540 \text{ mg}}{\text{volume máximo a ser tratado por litro de resina}} \quad (13)$$

Portanto é possível estimar que 1 litro de resina catiônica irá tratar 1270,8 litros de solução de cobre de concentração 50 mg/l.

Com base nessa informação que o volume de resina utilizado no teste de laboratório foi de 5 litros e 50 litros no teste de campo, em maior escala. Assim a regeneração dos filtros com resina foi determinada que seria de 6354 litros no teste de laboratório e de 63540 litros no teste real na indústria. Porém, é possível existir variações na concentração do íon cobre no efluente, dessa forma para evitar a saturação da resina e como consequência o íon de cobre não ser sequestrado no período de estudos, optou-se em regenerar os filtros com uma margem de 10% em relação aos resultados apresentados na equação (13), sendo assim as regenerações foram realizadas com volumes de efluentes passados pelas resinas de 5700 litros e 57000 litros respectivamente.

Em uma linha com o processo de galvanoplastia a média de produção é de 1000 litros por dia. Com esse dado será possível realizar uma estimativa de como será a saturação dessas resinas.

Tais vazões foram adicionadas na válvula de controle automática. Conforme é passado o efluente, uma contagem decrescente se inicia, sendo que quando essa chegar em zero, se inicia automaticamente o processo de regeneração da resina e como consequência a obtenção do cloreto de cobre, composto principal desse estudo.

4.2 Procedimento em escala de laboratório.

O efluente bruto, foi dividido em duas amostras, uma passando em um filtro de resina de troca iônica em escala menor e outra amostra sem se passar pelo devido filtro. Posteriormente foi feito o processo de tratamento de efluente dessa amostra. No final desse processo foi realizado uma filtragem do lodo galvânico, seco em estufa por 2 horas e pesado em balança semi-analítica, encontrando a massa de lodo nessa amostra.

4.2.1 Montagem e operação do filtro em escala menor.

Segundo os cálculos, 5 litros de resina seriam capazes de reter 5700 litros de efluente com concentração 50 mg/L de cobre, para facilitar o estudo uma alíquota de 20 litros desse efluente foi bombeado para o filtro com resina, através de uma bomba de recalque magnética de marca Brewparts, modelo MP-15RM de vazão máxima de 1140 l/h.

O filtro utilizado foi de PFRV, da marca Toruz, modelo 6x18; foi adicionado 5 litros de resina catiónica a uma vazão de 0,2 m³/h, sendo essa responsável pela retenção do íon de cobre e a água residuária passada pelo filtro, após já realizado o processo de troca iônica, foi guardada em um

recipiente para que fosse realizado análise quantitativa de cobre e também realizado o processo de tratamento de efluente, sendo esse filtrado todo o lodo galvânico e seco em estufa por 2 horas e pesado em balança semi-analítica, determinando a massa de lodo gerada com o efluente já sem o íon de cobre.

Para se realizar a comparação de reduções de volume de lodo, foram realizadas duas coletas de efluente de mesmo volume. A primeira amostra de 20 litros do efluente bruto e a segunda 20 litros do mesmo efluente após passado pelo filtro de resina de troca iônica.

Foi realizado o mesmo procedimento de tratamento de efluentes em ambas amostras seguindo a seguinte sequencia:

- Elevação do pH para 11,0 com hidróxido de cálcio
- Oxidação de cianetos com hipoclorito de sódio
- Remoção de sulfatos com cloreto de bário
- Correção do pH para 9,0 com cloreto de alumínio

Após a decantação de 2 horas, foi descartado 15 litros das amostras (sem lodo), e os 5 litros resultantes foi filtrado em papel de 20 μm . Após filtrado, ambas amostras foram secas em estufa por 2 horas e pesado a massa de lodo de ambas as amostras em balança analítica.

Figura 10: processo montado em escala de laboratório.



Fonte: Autor

4.2.2 Processo de regeneração da resina e obtenção do cloreto de cobre.

O procedimento de regeneração foi realizado com água da rede pública, sendo essa colocada no recipiente que anteriormente continha o efluente, utilizando-se a mesma bomba citada anteriormente quando foi passado o efluente.

Utilizando um volume de 3 litros de ácido clorídrico (HCl) de concentração de 33%, esse procedimento é iniciado automaticamente quando a contagem decrescente de volume da válvula automática chega no zero.

Após o início dessa etapa realizou-se 1 minuto de retro lavagem da resina, a modo de promover sua descompactação. Após esse tempo a válvula de controle passou para o próximo estágio, conhecido como enxague lento, etapa no qual se realiza a regeneração da resina, todo o volume de ácido clorídrico foi passado em um tempo de 10 minutos. Finalizado essa etapa foi realizado a última etapa desse processo sendo o enxague rápido, que durou 1 minuto, finalizando esse procedimento.

Todo o líquido que foi drenado nesse procedimento foi coletado, resultando em um volume de 20 litros. Tal solução continha o cloreto de cobre, apresentando uma coloração esverdeada, conforme mostrada na figura 11.

Figura 11: Cloreto de cobre resultante da regeneração da resina.



Fonte: Autor

4.2.3 Transformação do cloreto de cobre em cobre metálico.

Na solução de cloreto de cobre foi adicionada uma barra de alumínio puro de 0,15 m de comprimento e 5 mm de diâmetro, sendo iniciada instantaneamente a reação de substituição, produzindo um precipitado metálico de cor de cobre, sendo esse já o cobre metálico. Por ser uma reação no qual e produzido gases a utilização de capela foi de suma importância, visando manter a segurança. A figura 12 demonstra a reação apresentada.

Figura 12: Reação de troca entre o cloreto de cobre e alumínio metálico.



Fonte: Autor

O alumínio utilizado estava em excesso, assim quando acabasse a disponibilidade de cobre na solução, automaticamente a reação cessaria, fato ocorrido após 3 horas do início.

Com o auxílio de um papel de filtro qualitativo de 20 μm , realizou-se a filtração do precipitado, sendo destinado a fundição do cobre metálico, realizado por maçarico de acetileno e oxigênio, conforme demonstrado na figura 13. Posteriormente esse metal foi fundido e passou por análise de Raios-X para verificar a pureza do mesmo.

Figura 13: Fundição do cobre metálico.



Fonte: Autor

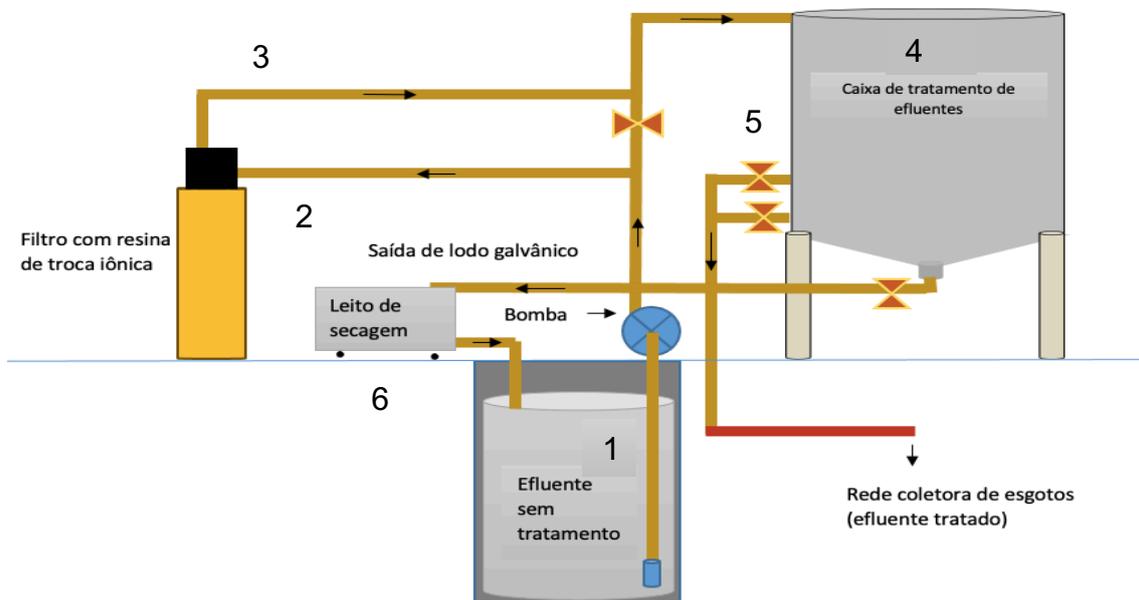
4.3 Procedimento em escala industrial.

Após a determinação do volume de resina para estudo prático em escala industrial (mostrado no item 4.2), foi implementado o filtro logo após a bomba de recalque que é responsável e realizar o transporte do efluente bruto até as caixas de tratamento.

Todo o efluente contendo o íon cobre foi bombeado de uma caixa receptora de efluentes sem tratamento (1), passado pelo filtro com resina de troca iônica (2), sendo direcionado para a caixa de tratamento de efluentes (3), para ser realizado o processo de tratamento do efluente.

Posteriormente, foi realizado o descarte do efluente tratado (5). Após o término desse descarte, o lodo que fica na parte inferior (cônica) da caixa de tratamento de efluentes é direcionado para o leito de secagem, aonde ocorrerá o desague e a secagem do lodo galvânico(6). Processo mostrado em resumo na figura 14, que demonstra um fluxograma resumido do processo.

Figura 14: Fluxograma resumido de um sistema de tratamento de efluentes galvânicos, com a implementação do filtro com resina de troca iônica.



Fonte: Autor

O filtro utilizado foi de PFRV, da marca Toruz, modelo 12x54; foi adicionado 50 litros de resina catiônica com válvula de controle automática. Esse sistema de filtração foi o responsável pela retenção do íon de cobre e a água residuária passada pelo filtro, sendo realizado a troca do íon cobre por hidrogênio, que foi neutralizado com hidróxido de sódio no tratamento de efluente realizado na caixa de tratamento de efluentes.

Figura 15: Filtro com resina de troca iônica, montado em escala industrial em uma indústria de bijuterias no qual se utiliza processos de galvanoplastia.



Fonte: Autor

4.4 Método comparativo para checagem de eficiência em escala industrial.

Foi realizado um estudo para comparar o volume de lodo gerado antes e depois da implementação de um filtro de troca iônica. Durante um período de 3 meses, de setembro a dezembro de 2023, todo o tratamento de efluente galvânico de uma empresa do ramo de bijuterias foi monitorado. A comparação foi feita medindo o volume de lodo gerado. Esse lodo foi retirado da caixa de tratamento e disposto em um leito de secagem.

A frequência de tratamento por batelada dessa empresa era de uma vez na semana, tratando um volume de 5000 litros de efluente. Após o tempo de decantação (pré estabelecido em 3 horas) a água tratada era descartada e o lodo galvânico era disposto no leito de secagem por uma semana. Após esse período foi recolhido o mesmo já desidratado e feito a pesagem em uma balança de capacidade de 50 kg, sendo realizado a somatória de lodo proveniente de 12 tratamentos de efluentes no fim desse período.

Na metade do mês de janeiro de 2024, foi implantado o filtro, conforme mostrado no fluxograma apresentado na figura 14, sendo todo o efluente passado por ele, fazendo com que o íon cobre ficasse retido na resina. Teste que durou o mesmo período de 3 meses, sendo encerrado na metade do mês de abril de 2024

O procedimento de tratamento de efluente, frequência, tempo de decantação, e procedimento de pesagem de lodo foi idêntico ao período anterior a instalação do filtro, dessa forma foi possível se obter a somatória de lodo galvânico já sem a disponibilidade do íon cobre, possibilitando comparação de dados.

4.4.1 Processo de regeneração da resina e obtenção do cloreto de cobre em escala industrial.

O procedimento de regeneração foi realizado quando o volume de efluente passado pelo filtro foi de 60 m³, volume de efluente passado no período de teste de 3 meses, sendo 12 tratamentos de tratamento de efluentes com 5 m³ cada. Esse procedimento foi realizado com água da rede pública, sendo essa colocada no recipiente outrora que estava o efluente e utilizado a mesma bomba citada anteriormente quando foi passado o efluente.

Utilizando um volume de 12,5 litros de ácido clorídrico (HCl) de concentração de 33%, esse procedimento foi iniciado automaticamente quando a contagem decrescente de volume da válvula automática chega no zero.

Após o início dessa etapa realizou-se 1 minuto de retro lavagem da resina, a modo de promover descompactação da mesma. Após esse tempo a válvula de controle passou para o próximo estágio, conhecido como enxague lento, etapa no qual se realiza a regeneração da resina, todo o volume de ácido clorídrico foi passado em um tempo de 20 minutos. Finalizado essa etapa foi realizado a última etapa desse processo sendo o enxague rápido, que durou 1 minuto, finalizando esse procedimento.

Todo o líquido que foi drenado nesse procedimento foi coletado, resultando em um volume de 200 litros.

4.4.2 Transformação do cloreto de cobre em cobre metálico em escala industrial.

Na solução de cloreto de cobre foi adicionada uma barra de alumínio puro de 1,5m de comprimento e 50 mm de diâmetro, sendo iniciada instantaneamente a reação de substituição, produzindo um precipitado metálico de cor de cobre, sendo esse já o cobre metálico. A figura 16 demonstra

a reação apresentada.

Figura 16: Reação de troca entre o cloreto de cobre e alumínio metálico.



Fonte: Autor

Como na escala laboratorial, o alumínio utilizado estava em excesso, assim quando acabasse a disponibilidade de cobre na solução, automaticamente a reação cessaria, fato ocorrido após 3 horas do início.

Com o auxílio de um papel de filtro qualitativo de 20 μm , realizou-se a filtração do precipitado, sendo destinado a fundição do cobre metálico, realizado por forno de indução, conforme demonstrado na figura 17. Posteriormente esse metal já fundido foi realizado análise de Raio-X para verificar a pureza do mesmo.

Figura 17: Cobre metalizado após a filtração



Fonte: Autor

Após a separação do cobre pelo processo de filtração, o líquido resultante era o cloreto de alumínio (AlCl_3), que foi destinado ao tratamento de efluente para ser utilizado como coagulante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

5.1 Procedimento em escala laboratorial.

5.1.1 Apresentação da mudança físico química dos compostos de cada efluente.

Para facilitar a identificação, nesta seção o efluente com presença de cobre será chamado de “efluente 1” e o efluente que passou pela remoção do cobre será chamado de “efluente 2”.

Foi possível verificar de imediato a diferença de cor antes de depois da passagem pelo filtro com resina, o efluente 1 tinha cor verde-azulado, que trata-se de cor característica do íon cobre presente (VOGUEL, 1981). O efluente 2 possuía uma cor tendendo ao transparente, que mostra que houve o processo de troca iônica, sendo trocado o cobre pelo hidrogênio (METCALF & EDDY, 2016).

A figura 18, destaca a mudança na aparência do efluente: No béquer número 1 o efluente apresenta uma coloração típica do cobre e o béquer número 2 a amostra de efluente apresenta coloração mais clara.

Figura 18: Efluente bruto antes e após a passagem pelo filtro de troca iônica.



Fonte: Autor.

Os efluentes 1 e 2 se mostraram diferenciados em todo o momento, inclusive na coloração do lodo galvânico apresentado após o tratamento de efluente, sendo que a tendência de cores apresentadas na figura 18, se manteve após a realização dos devidos tratamentos de efluentes.

5.1.2 Apresentação da diferença de massa entre os efluentes.

As massas de lodo obtidas após o tratamento dos efluentes 1 e 2 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Apresentação dos resultados de massa de lodo nas amostras.

	Volume de amostra (litros)	Massa de lodo (gramas)
Efluente 1	5	16,6755
Efluente 2	5	7,5705

Sabendo que ambas as amostras se diferenciam apenas quanto à presença de cobre no efluente 1, podemos verificar com os resultados da tabela 2, uma redução de massa de aproximadamente 45,4%. Esse valor é o esperado de redução de lodo em escala industrial, pois o procedimento adotado será o mesmo porém em escala maior.

Verifica-se que além da mudança de coloração, também houve uma redução de massa, mostrando que o cobre realmente é o grande formador de lodo nesse tipo de efluente estudado, justificado pelo fato desse metal o de maior concentração nesse tipo de efluente, a figura 19 apresenta tanto os valores em gramas mostrado na tabela 2 bem como a diferença de cor abordado na figura 18.

Figura 19: Apresentação do peso e coloração dos efluentes 1 e 2



Efluente 1

Efluente 2

Além da diferença de massa, é possível verificar uma diminuição do volume, que mostra que o procedimento adotado nesse estudo, possibilita a montagem do filtro em escala industrial, a figura 20 nos apresenta o lodo do efluente 1 e do efluente 2.

Figura 20: Diferença de volumes de lodo entres o efluente 1 e efluente 2.



Efluente 1

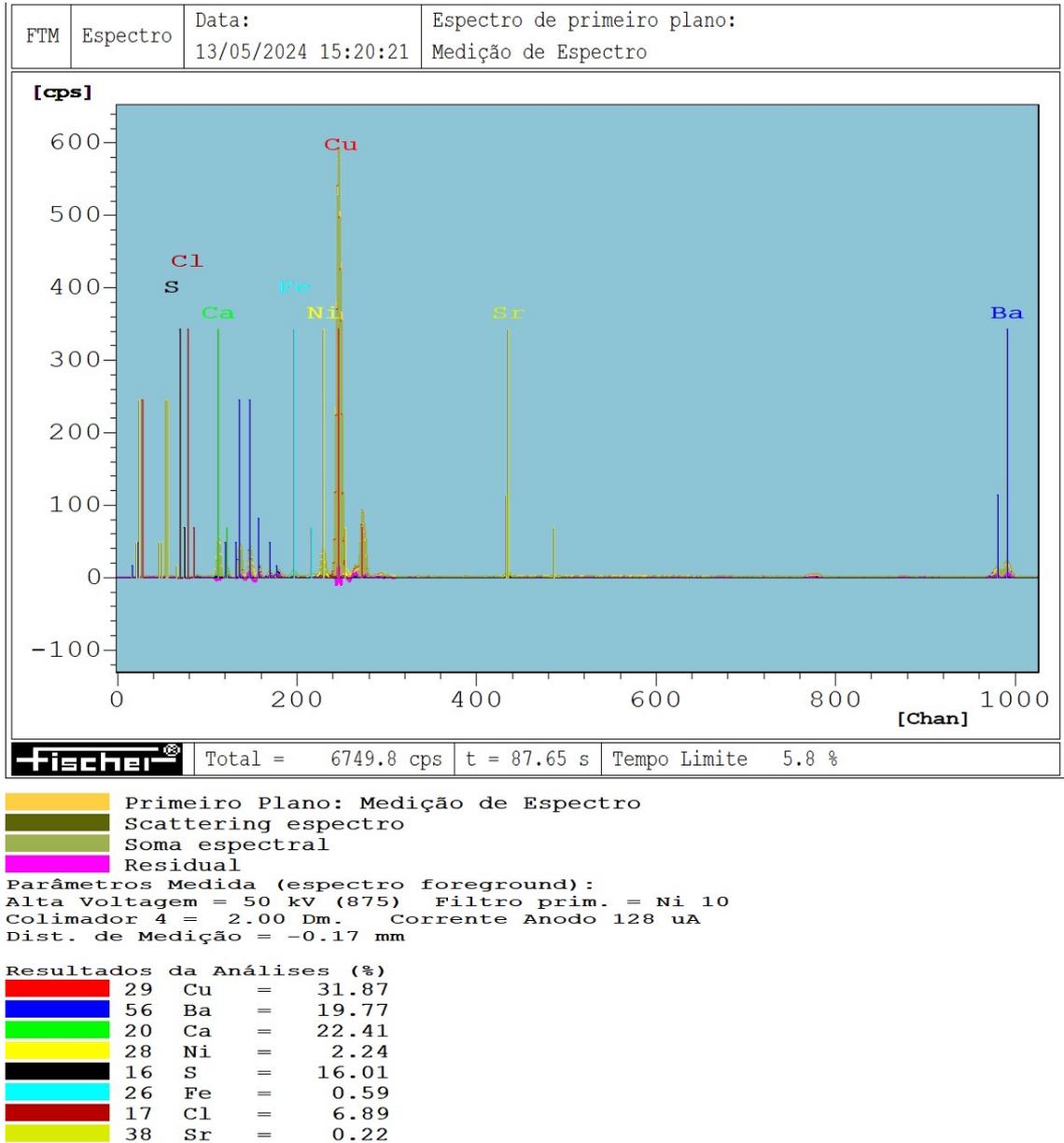
Efluente 2

Fonte: Autor

5.1.3 Apresentação de análises dos lodos

A Figura 21 apresenta os resultados da análise dos principais íons da massa de lodo gerada no efluente 1, realizada através de difratômetro de raio X.

Figura 21: Resultados de análises em percentual do efluente 1.



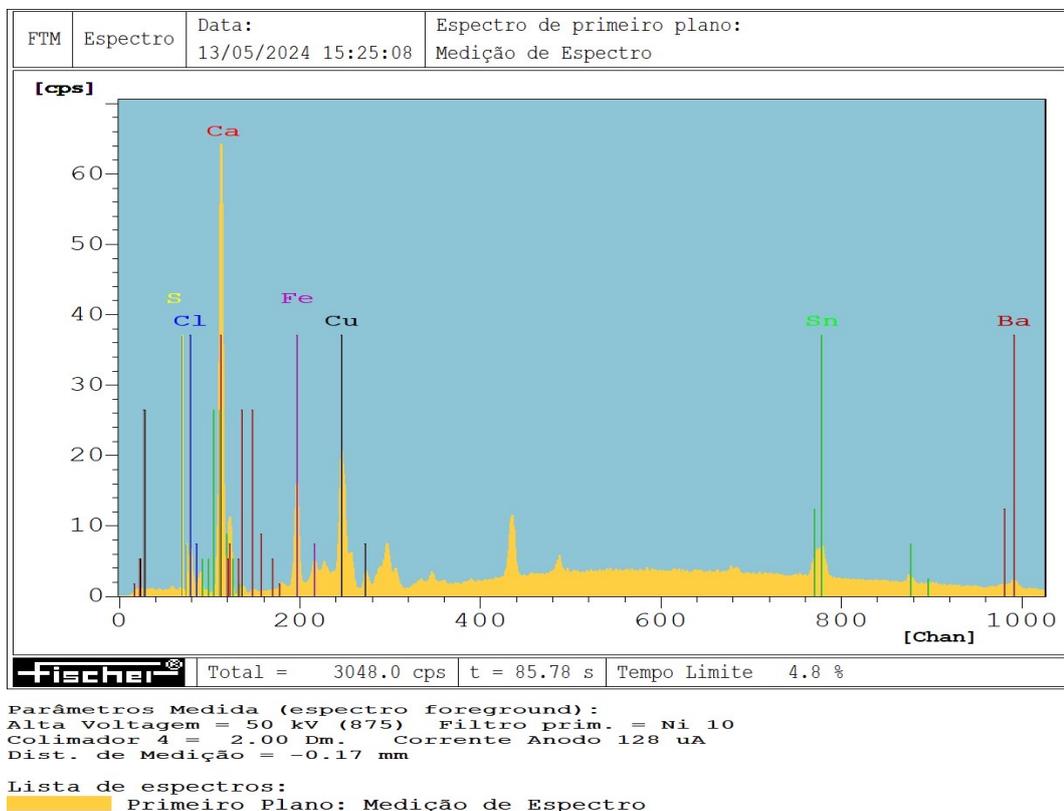
Fonte: Autor

O percentual de cobre se destaca consideravelmente em relação aos demais metais encontrados no efluente 1, sendo muito maior que o níquel, o segundo metal presente no efluente sem tratamento (HUANG; SHI; ZENG,

2023). A concentração elevada de bário e cálcio, que também foi detectado, origina-se do hidróxido de cálcio e cloreto de bário utilizados no processo de tratamento do efluente (DELBIANCO FILHO, 2008). Como todos os elementos químicos identificados na análise estão precipitados em forma de lodo galvânico, estima-se que 31,87% da massa do lodo é composta de cobre, correspondendo a uma massa de 5,31 g do mesmo no lodo galvânico do efluente 1.

O efluente 2 apresentou resultados de cobre muito menor em relação ao efluente 1, atestando que a resina de troca iônica catiônica conseguiu realizar a troca dos íons, não sendo possível quantificar as porcentagens do mesmo, por estar abaixo do limite de detecção. Porém, se realizar uma comparação entre os valores apresentados na figura 21, é possível verificar um decaimento de aproximadamente 10 vezes na disponibilidade do cobre, sendo de 600 CPS na amostra de lodo do efluente 1 e de 60 CPS na amostra de lodo do efluente 2. Valores apresentados na figura 22.

Figura 22: Resultados de análises em percentual do efluente 2



Fonte: Autor

5.1.4 Resultados de massa de cobre metalizada e sua devida pureza

O processo de metalização e fundição do cobre, proveniente da regeneração da resina resultou em uma massa de cobre de 4,91 g de cobre metálico. O esperado era de aproximadamente 5,31 g. A diferença de massa pode ser explicada por alguma pequena parte do cloreto de cobre não ter sido metalizado, estando dentro de uma margem de erro aceitável (7,5%) sendo que alguma massa pode ter se perdido na fundição. A figura 23 apresenta o cobre metalizado após os procedimentos de oxirredução e fundição.

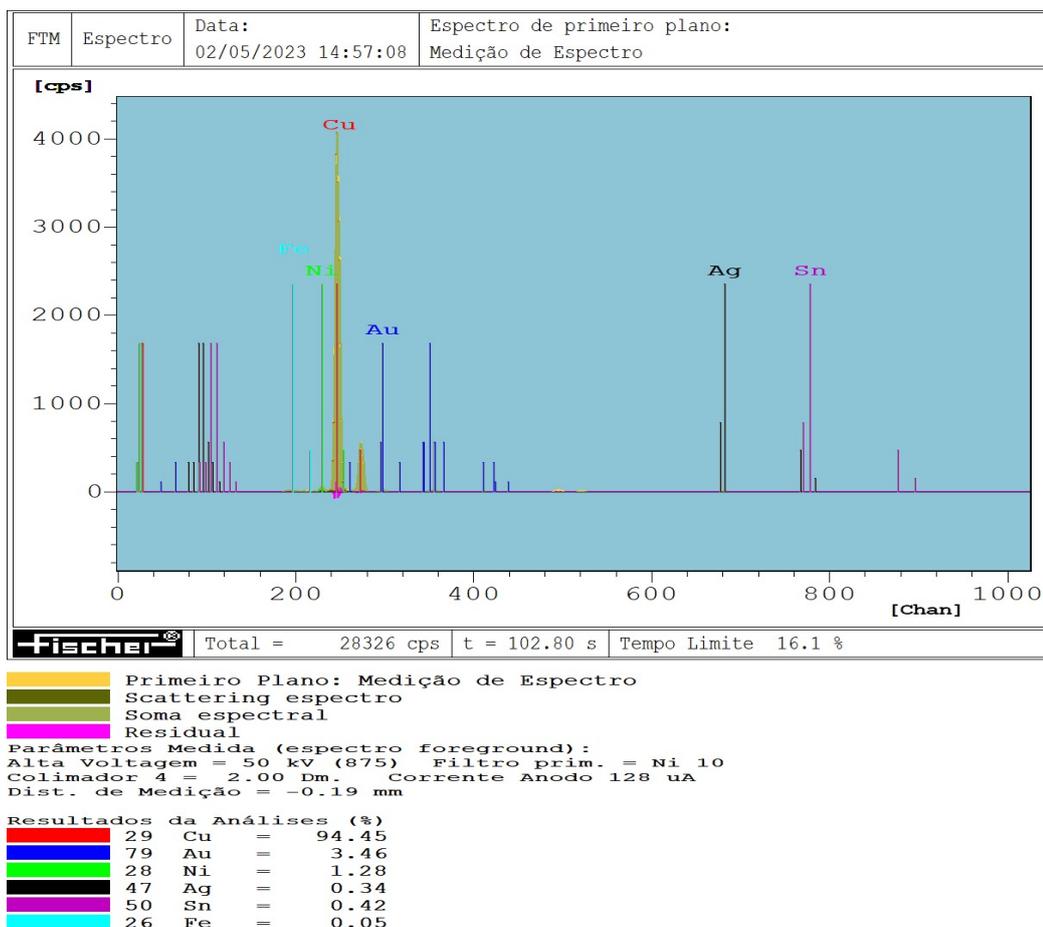
Figura 22: Cobre metálico proveniente do processo de oxirredução do cloreto de cobre e fundição do metal formado.



Fonte: Autor

Embora objetivo principal do estudo não era obter cobre, mas sim promover e determinar a redução no volume de lodo galvânico, considerou-se oportuno identificar o grau de pureza do cobre obtido, inclusive para viabilizar novas pesquisas em usos do material. A análise de pureza do cobre esta apresentada na figura 24.

Figura 24: Análise de pureza do cobre apresentado na figura 23.



Fonte: Autor

O resultado de 94,45% de cobre é satisfatório sendo que o segundo maior percentual encontrado foi de ouro, metal muito usado no processo aonde fizemos o estudo, porém, devido ao valor desse metal ser de custo bem alto, existe diversas barreiras para sequestrá-lo antes de chegar ao tratamento de efluentes.

5.2 Resultados encontrados para o procedimento em escala industrial.

Os resultados obtidos em escala industrial foram focados na massa de lodo, pois seria inviável analisar grandes quantidades de lodo e se realizar um estudo mais aprofundado nessa etapa.

Porém, como a base desse estudo é numa análise dimensional, qualquer concentração, percentual entre outros, podem ser estimados com facilidade, baseado nos resultados apresentados.

Os tratamentos de efluentes foram realizados entre os meses de setembro, outubro e novembro de 2023, sem a instalação do filtro com resina de troca iônica catiônica.

5.2.1 Resultados da massa de lodo obtida antes da instalação do filtro com resina de troca iônica catiônica.

Os volumes de tratamento de efluentes foram idênticos, sendo de 5 m³ cada tratamento. O lodo após ser disposto em leito de secagem, ficou nesse durante uma semana e após foi feito a pesagem da massa correspondente. A tabela 3 apresenta os resultados obtidos nesse período.

Tabela 3: resultados de massas de lodo obtidas entres os meses de setembro, outubro e novembro de 2023.

Data do tratamento	Volume de efluente tratado(m ³)	Massa de lodo desaguadado (kg)
06/09/2023	5	15,3
13/09/2023	5	17,2
20/09/2023	5	16,6
27/09/2023	5	13,8
04/10/2023	5	13,5
11/10/2023	5	14,6
18/10/2023	5	15,1
25/10/2023	5	13,9
01/11/2023	5	14,3
08/11/2023	5	15,9
16/11/2023	5	13,7
22/11/2023	5	15,6
Média do lodo no período		14,96
Total de lodo gerado no período		179,5

Uma massa de 179,5 kg de lodo galvânico foi gerada em 3 meses se tratamento de efluentes, ou seja, por mês é gerado em média de aproximadamente 60 kg desse resíduo sólido, podendo totalizar em média de 600 kg anuais, em um período de trabalho de 10 meses, que é a média de trabalho da empresa que foi realizado o estudo.

5.2.2 Resultados da massa de lodo obtida após a instalação do filtro com resina de troca iônica catiônica.

Foram realizados 12 tratamentos de efluentes, sendo 1 vez na semana, entre os meses de fevereiro, março e abril de 2024, período que essas as indústrias de joias folheadas estão trabalhando com normalidade, sendo que

nos meses de janeiro o setor volta do recesso e férias e é mais focado em realizações de manutenções dos sistemas.

Os volumes de tratamento de efluentes foram idênticos, sendo de 5m³ cada tratamento. O lodo após ser disposto em leito de secagem, ficou nesse durante uma semana e após foi feito a pesagem da massa correspondente. A tabela 4 apresenta os resultados obtidos nesse período.

Tabela 4: Resultados de massas de lodo obtidas entres os meses de fevereiro, março e abril de 2024.

Data do tratamento	Volume de efluente tratado(m ³)	Massa de lodo desaguadado (Kg)
07/02/2024	5	6,3
14/02/2024	5	7,2
21/02/2024	5	6,9
28/02/2024	5	8,2
06/03/2024	5	6,1
13/03/2024	5	8,2
20/03/2024	5	7,7
27/03/2024	5	6,8
03/04/2024	5	7,1
10/04/2024	5	5,5
17/04/2024	5	5,5
24/04/2024	5	5,8
Média do lodo no período		6,86
Total de lodo gerado no período		82,3

Uma massa de 82,3 kg de lodo galvânico foi gerada em 3 meses se tratamento de efluentes com todo seu volume passado pelo filtro com troca iônica. Por mês é gerado em média de aproximadamente 27,43 kg desse resíduo sólido, podendo totalizar em média de 275 kg anuais que representa uma redução de 45% em relação ao tratamento sem a retenção do cobre.

5.2.3 Discussão dos resultados obtidos.

Estudos mostram que só a China produz anualmente 10 milhões de toneladas de lodo galvânico (CHOI et al., 2020), a União Europeia produz cerca de 100.000 toneladas anuais de resíduo galvânico proveniente de tratamento de efluente do setor de galvanoplastia.(WANG; LIU; ZHANG, 2024).

No setor regional de fabricação de bijuterias, é viável produzir anualmente uma tonelada de lodo galvânico em grandes empresas. De acordo com este estudo, uma empresa de porte médio normalmente produz aproximadamente 600 kg de lodo.

Embora existam vários métodos para destinação desse lodo, como o desenvolvimento de corantes cerâmicos (DELBIANCO FILHO, 2008) a incineração em fornos de cimento (LEMONS RADAMÉS, 2009), o uso em catalisadores (ZHENG et al., 2023) e o tratamento com estabilização termoquímica (WANG; LIU; ZHANG, 2024), uma abordagem inovadora é a remoção do cobre antes que o resíduo se transforme em lodo. Este método é promissor porque pode reduzir significativamente a quantidade de lodo gerado, possui baixo custo de implantação e manutenção, além de facilitar a reciclagem do cobre e diminuir os impactos ambientais associados ao descarte do lodo.

6 CONCLUSÃO

A redução do lodo galvânico apresenta-se como uma necessidade premente, dada a elevada quantidade desse resíduo sólido gerado nos processos industriais.

O gerenciamento inadequado desse resíduo pode acarretar sérias consequências ambientais e econômicas, reforçando a urgência de estratégias eficazes para mitigar seu volume. Neste contexto, o estudo realizado revelou-se viável e promissor, alcançando uma redução de 45% na geração de lodo galvânico.

Este resultado significativo não apenas pode diminuir a pressão sobre os sistemas de gestão de resíduos, mas também contribuir para a sustentabilidade ambiental e a melhoria da eficiência operacional nas indústrias relacionadas.

Além disso, o uso de resinas de troca iônica para a redução de lodo galvânico constitui um vasto campo de pesquisa, com potencial para a obtenção não apenas de cobre metálico, mas também de outros insumos valiosos, como o sulfato de cobre. Esta abordagem multifuncional não só promove a recuperação de materiais valiosos, contribuindo para a economia circular, como também reduz a carga ambiental dos resíduos industriais.

Portanto, a adoção das técnicas investigadas é altamente recomendada, visando minimizar os impactos negativos associados ao lodo galvânico e promover práticas industriais mais sustentáveis.

7 REFERÊNCIAS

ALCALÁ-DELGADO, A. G. et al. Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 1–12, 1 abr. 2018.

ALGARRA, M. et al. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41. **Chemosphere**, v. 59, n. 6, p. 779–786, 2005.

BENEDITOA. **COMPILAÇÃO DE TÉCNICA DE PREVENÇÃO À POLUIÇÃO PARA A INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA 2022.**

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005. **RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005* (RETIFICADA-AO FINAL).** 2005.

CETESB- PACHECO, C. E. M.-2002. S0016236114007662. 2002.

CHOI, J. W. et al. Sequential recovery of gold and copper from bioleached wastewater using ion exchange resins. **Environmental Pollution**, v. 266, 1 nov. 2020.

COSTA RIANI JORGE ALBERTO SOARES TENÓRIO, J.; COSTA, J.; PAULO, JCR.-S. **Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia.** 2008.

DELBIANCO FILHO, S. **Reindustrialização de Resíduos Galvânicos como Matérias-Primas para Esmaltes Cerâmicos.** 2008.

FERNANDES FRANCO, P.; LADIMIR, O.; DE CARVALHO, J. **Projeto e dimensionamento de uma linha de galvanoplastia Projeto Final de Curso.**

2022.

GHORPADE, A.; AHAMMED, M. M. Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater. **Environmental Engineering Research**, v. 23, n. 1, p. 92–98, 1 mar. 2018.

HUANG, X.; SHI, X.; ZENG, H. How far does the Copper/Nickle recovery from the practical application in the electroplating wastewater? **Resources, Conservation and Recycling Advances**, v. 19, 1 nov. 2023.

KANSARA, N. et al. **Critical Review Wastewater treatment by ion exchange method: a review of past and recent researches**.2016 .

LEMONS RADAMÉS. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA VIABILIDADE DE REAPROVEITAMENTO DE LODO GALVÂNICO RADAMÉS GONÇALVES DE LEMOS**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/3330>>. Acesso em: 8 jun. 2024.

METCALF EDDY. **Tratamento de Efluente e Recuperação de Recursos**. 2016.

PEDRO, J. P. B. **Medidas de produção mais limpa e otimização de tratamento de efluentes líquidos em indústrias galvanicas**. , 2010.

RAJORIA, S.; VASHISHTHA, M.; SANGAL, V. K. **Treatment of electroplating industry wastewater: a review on the various techniques**. **Environmental Science and Pollution Research** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 out. 2022.

RAUB, C. The history of electroplating. Em: **Metal Plating and Patination**. [s.l.] Elsevier, 1993. p. 284–290.

RUSSELL, J. **Química Geral**. 1994.

SIU, P. C. C. et al. **Equilibrium and kinetics of copper ions removal from wastewater by ion exchange**. Chinese Journal of Chemical Engineering. **Anais...**Chemical Industry Press, 1 jan. 2016.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 1981.

WANG, H.; LIU, X.; ZHANG, Z. Approaches for electroplating sludge treatment and disposal technology: Reduction, pretreatment and reuse. **Journal of Environmental Management**, v. 349, p. 119535, jan. 2024.

ZHANG, Z. et al. Effect of copper ions on transformation of organic sulfur in cationic exchange resins in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ molten-salt system. **Chemosphere**, v. 331, 1 ago. 2023.

ZHENG, R. et al. Co-treatment of spent automotive catalyst and copper-bearing electroplating sludge to alloy platinum group metals with base metal matrices. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 110823, out. 2023.

ZHU, S. et al. Effective recycling of Cu from electroplating wastewater effluent via the combined Fenton oxidation and hydrometallurgy route. **Journal of Environmental Management**, v. 271, 1 out. 2020.