

DEZESSEIS ANOS DE EXPERIÊNCIA COM TROCA IÔNICA NA RECUPERAÇÃO DE COBRE EM EFLUENTES DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ESPELHO

Osmar Ailton Alves da Cunha¹, Suellen Mitico Nakagawa², Paulo Cesar de Moura³

¹Rohm and Haas Química Ltda. – Av. das Nações Unidas, 12.551 - 13º. Andar – São Paulo-SP, Fone: (11) 5112-9056 - email: ocunha@rohmmaas.com

²Cebrace Cristal Plano Ltda. – Rodovia Presidente Dutra, Km 133,5 – Caçapava-SP – Fone: (12) 3654-5116 - email: suellen.nakagawa@pilkington.com.br

³Cebrace Cristal Plano Ltda. – Rodovia Presidente Dutra, Km 133,5 – Caçapava-SP – Fone: (12) 3654-5000 - email: paulo.moura@pilkington.com.br

RESUMO

A empresa Cebrace é produtora de vidros planos e espelhos e está localizada no município de Caçapava-SP. No ano de 1990 optou pela tecnologia de troca iônica como a solução mais adequada para recuperação de cobre presente no efluente da unidade de produção de espelhos. Os espelhos à base de prata é um dos processos industrial muito conhecido, ao qual agregam-se camadas de metais sobre a superfície do vidro plano. Dentre as camadas metálicas destacamos a do cobre que serve para recobrimento e proteção da camada de prata, que é a base da formação do espelho. O processo de troca iônica com o uso de uma resina seletiva ao cobre, tem como objetivo recuperar e reciclar o excesso de cobre depositado sobre o vidro durante o processo de formação do espelho. A recuperação do cobre, presente em uma das correntes dos efluentes líquidos é separada das outras correntes contendo outros elementos os quais seguem para o tratamento físico-químico convencional. A corrente de efluente contendo cobre é percolada através de colunas de resina de troca iônica seletiva, para recuperação deste elemento. A resina é, posteriormente, regenerada com solução de ácido sulfúrico, formando-se uma solução de sulfato de cobre, que é recuperada diretamente nos tanques de preparo dessa solução que é usada no processo. Assim, o processo de troca iônica, possibilita uma economia em torno de 90% desta matéria-prima consumida na cobreação dos espelhos. Os resultados operacionais obtidos durante estes dezesseis anos com a unidade de troca iônica confirmam que a escolha desta tecnologia foi adequada e proporciona resultados econômicos e sem nenhum impacto ambiental com o descarte do cobre.

PALAVRAS-CHAVE: cobre, espelho, troca iônica, resina quelante, sistema carrossel

ABSTRACT

The company Cebrace which produces glass and mirror is located at city Caçapava in the state of São Paulo in Brazil when during the year 1990 has decided for the ion exchange resin technology as the best option to recovery copper present in the waste water from the mirror production line. The silver mirror based material is one of the most knowledgeable processes in this industrial segment to where different metals layer is aggregated over the glass. Between all metals layer the copper layer is added to protect the silver layer which is mirror based formation. The selective ion exchange resin columns installed recovery and recycles the excess of copper. The recovering process from the liquid effluent stream is done continuously once the copper stream is segregated from others streams and go directly to the ion exchange resin system while the others streams goes to the conventional physical-chemical waste treatment process. When resin is exhausted it is regenerated with sulfuric acid solution and the copper sulfate formed in the regeneration is then recovered to the preparation tanks where more solution is prepared. Thus means that with the ion exchange resin technology around ninety percent of this copper is recovered and recycled into the process. The field results obtained during the sixteen years in operation confirms that the ion exchange technology was the best choice due to economical results and no environmental impact with the copper discharge.

KEY-WORDS: copper, mirror, ionic exchange, chelating resin, merry-go-round system

1. INTRODUÇÃO

A Cebrace Cristal Plano Ltda., localizada no município de Caçapava-SP, é uma joint-venture entre o grupo inglês Pilkington, detentor da marca Blindex e o grupo francês Saint-Gobain, detentor das marcas Saint-Gobain Glass e Santa Marina-Vitrage. A Cebrace reúne, em seus processos de fabricação de vidro e espelhos, as melhores tecnologia e experiências de ambas empresas. Foram implantados conceitos de produção mais limpa (P+L), nos seus processos e principalmente no tocante ao compromisso permanente com os temas ambientais no que se concerne ao desenvolvimento sustentável através da filosofia 3 R's (reduzir, reusar e reciclar), por isso, tem alcançado resultados expressivos e merecedores de prêmios neste campo. Com quatro linhas de produção, consolida sua posição no mercado brasileiro no segmento de vidros planos e espelhos. Os espelhos comuns são produzidos a partir da deposição de metais do tipo prata, alumínio ou cromo sobre uma face do vidro plano. Em seguida, a prata é reduzida e protegida através de outras camadas metálicas dentre elas uma camada de cobre e, posteriormente, por tintas especiais. A camada protetora de cobre é proveniente de uma solução de sulfato de cobre que é aspergida através de bicos pulverizadores sobre a superfície do vidro plano que já contém a camada anterior de prata. Após a pulverização da solução de sulfato de cobre, que é feita com um certo excesso para garantir o espalhamento por toda a superfície do espelho em formação. Esse excesso de sulfato de cobre é lavado imediatamente com jato de água desmineralizada, durante a passagem contínua do vidro sobre uma esteira rolante. Este efluente contendo metal diluído em água desmineralizada é coletado separadamente dos outros efluentes líquidos e enviado diretamente para a estação de tratamento de efluentes ETE, para que o cobre possa ser recuperado pelas colunas de resina de troca iônica. A chegada desse efluente contendo cobre é recolhida em um tanque componente da estação de tratamento de efluente, conforme ilustrado na foto da Figura 1.

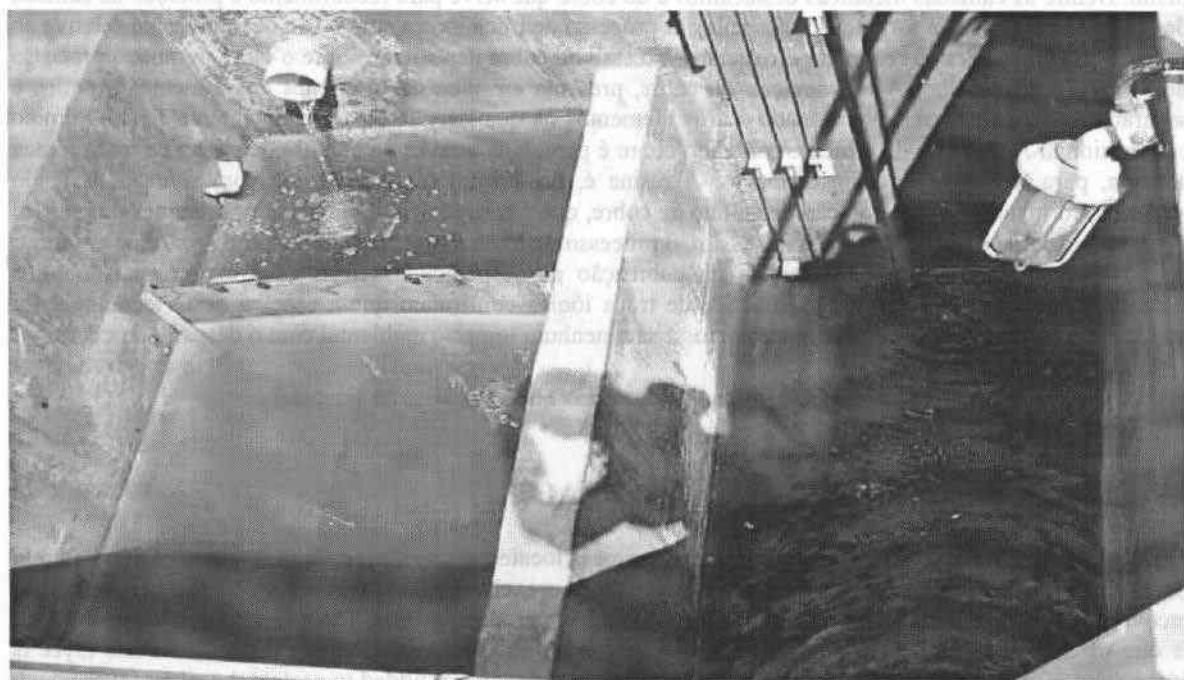
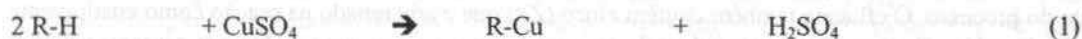


Figura 1 – Água com cobre chegando na ETE.

2. RECUPERAÇÃO DE COBRE POR TROCA IÔNICA

Os efluentes gerados no processo de formação dos espelhos contêm resíduos metálicos dentre eles destacamos e abordaremos o **cobre**, cujo limite para descarte em curso receptor é de 1,0 mg/L conforme Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. A Cebrace definiu e optou pela troca iônica como a solução adequada para recuperar e reutilizar o cobre consumido neste processo.

A unidade de troca iônica para recuperação de cobre é composta de três colunas em série, contendo resina quelante, seletiva ao metal. Esta resina trabalha em ampla faixa de pH e, opera continuamente num sistema denominado carrossel. A primeira coluna, recebe a maior quantidade de cobre da ordem de 850 mg/L, seguido de uma segunda coluna, que funciona como polidora da primeira coluna e tem como objetivo, capturar fuga de cobre da primeira coluna e, com isto, garantir uma remoção de cem por cento do cobre existente no efluente, conforme está descrito na Equação 1. O sistema dispõe ainda de uma terceira coluna que permanece em “stand-by”, ou em regeneração, para que haja maior flexibilidade operacional.



Quando ocorre a saturação da primeira coluna que estava na posição de carregamento, essa coluna entra em processo de regeneração e a segunda, que estava na posição de polimento, passa a ser a coluna de carregamento, enquanto que a terceira coluna, que estava em “stand-by”, passa a ser a coluna de polimento e, assim, sucessivamente. Esta operação se dá em média 16 horas ao dia, por apenas 15 dias ao mês, devido ao fato de que outros produtos que não utilizam cobre também serem produzidos na mesma linha. O sistema de recuperação de cobre foi projetado para operar com vazão de até 4 m³/h e, atualmente, tem operado com vazão média de 2,5 m³/h, com 3 colunas idênticas, contendo um volume de 400 litros de resina por coluna, conforme ilustrado na foto da Figura 2.

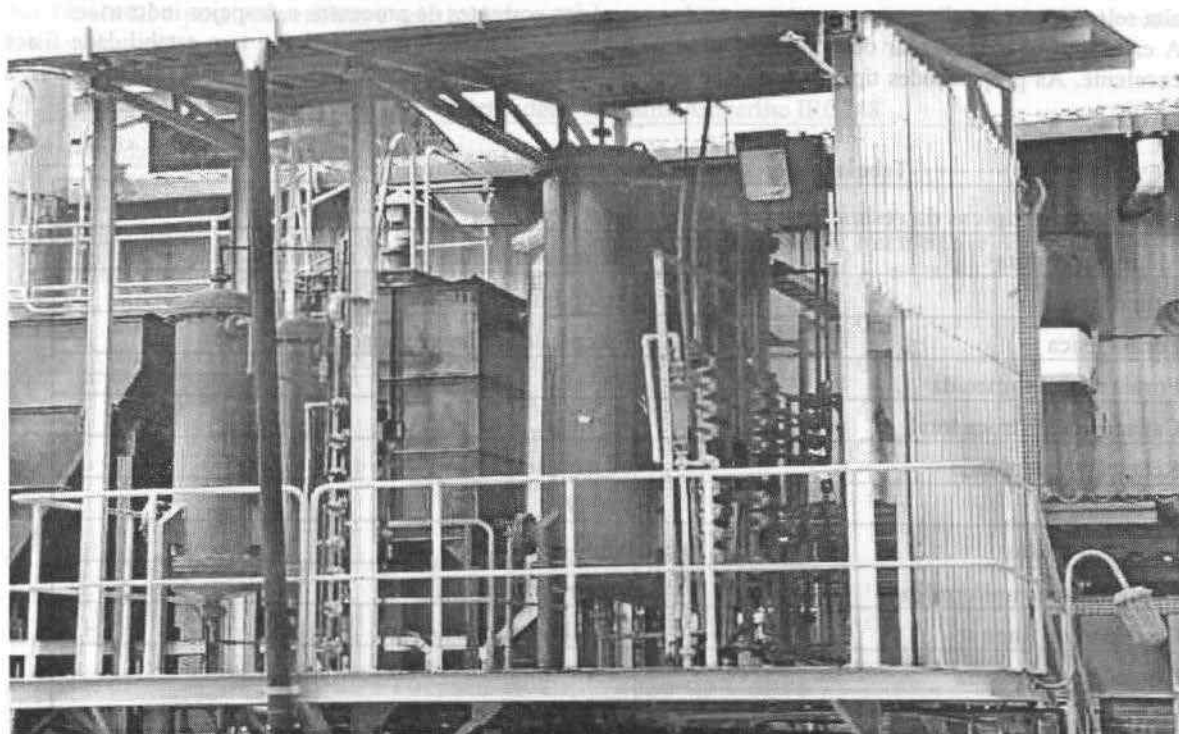


Figura 2 - Foto das colunas de resina para recuperação de cobre.

O ciclo operacional definido pela saturação da coluna na posição de carregamento é função do teor de cobre presente no efluente e da vazão de operação.

Nas condições atuais o ciclo de saturação tem ocorrido com média de 8 horas, o que perfaz um volume médio de 20 m³ passado pelas colunas de resinas e, considerando-se um teor médio de 850 mg/L (0,850g/L) de cobre no efluente, podemos concluir que ao final de um ciclo de saturação o leito de resina estará saturado com 17.000 g, ou 17 kgs de cobre.

A água isenta de cobre após a resina, segue para outras etapas do processo de tratamento físico-químico até ser descartada para curso receptor dentro dos padrões estabelecidos na lei.

Quando ocorre a saturação de uma das colunas de resina, ela é regenerada com um volume de 400 litros (1VL volume-leito) de solução de ácido sulfúrico a 8% de concentração, que é percolado pelo leito de resina por um tempo de 30 a 45 minutos e, posteriormente, é lavado com 1 VL de água desmineralizada pefazendo-se um

total de 2 VL de solução de sulfato de cobre que é recuperado e retornado aos tanques de preparo de solução para processo.

A reação química da regeneração da resina é exemplificada Equação 2 abaixo.



A lavagem rápida final é feito na sequência com água, sendo que qualquer residual de cobre ainda existente durante essa etapa é retornado para o tanque de entrada da ETE onde chega o efluente proveniente do processo. O efluente também contém zinco (Zn) que é adicionado na reação como coadjuvante para redução do cobre. O zinco não é removido pela resina seletiva uma vez que o cobre por ser mais seletivo desloca o zinco que continua na água e é precipitado com adição de hidróxido de sódio, formando-se Zn(OH)_2 , que é retido no filtro prensa para descarte como resíduo sólido.

3 – A TROCA IÔNICA

O processo de troca iônica é amplamente conhecido, sendo que a resina utilizada neste processo é uma resina quelante de nome comercial Amberlite IRC 748, fornecida pela empresa Rohm and Haas. Esta resina foi desenvolvida para trabalhar numa ampla faixa de pH e temperatura e na presença de altas concentrações de sais de sódio e outros cátions. Ela contém grupos ativos iminodiacético $\text{R-}[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ que possui alta seletividade aos diversos metais encontrados em várias correntes de processos e despejos industriais.

A estrutura macrorreticular desta resina é altamente resistente ao choque osmótico e tem estabilidade física excelente. As propriedades típicas e as condições de operação da resina são mostradas nas Tabelas I e II, a seguir.

Tabela I - Propriedades típicas da resina Amberlite IRC748

Propriedades típicas da resina	Descrição
Matriz / estrutura	Estireno-divinilbenzeno / macrorreticular
Grupo funcional	Ácido iminodiacético
Forma física	Esferas de cor bege e opacas
Forma iônica fornecida	Na^+
Capacidade de troca total	1,35 eq/L = 43 g/L (Cu)
Retenção de umidade	60 a 65 %
Densidade	750 g/L
Tamanho médio	0,50 – 0,65 mm
Coefficiente de uniformidade	Maior ou igual a 1,7
Conteúdo de finos	< 0,300mm : 1,0% Max
Conteúdo de grossos	>1,100 mm: 5,0% Max
Expansão reversível típica	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$: 30%

Tabela II - Condições de operação da resina Amberlite IRC748

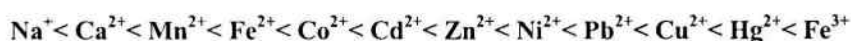
Condições Sugeridas de Operação	Descrição
Temperatura máxima de operação	90°C
Limites de pH	1,5 a 14 (depende da aplicação)
Vazão de operação	6 a 32 VL/h
Regenerantes	HCl ou H_2SO_4
Concentração do regenerante	5 a 10%
Vazão do regenerante	2 a 4 VL/h
Conversão para forma sódica	1 a 4 % NaOH, Vazão: 2 a 4 VL/h

A abreviação VL/h significa volume leito/hora, ou seja, vazão em relação ao volume de resina por unidade de tempo. Por exemplo: 10 VL/h para 100 litros de resina equivalem a uma vazão de 1.000 L/h.

3.1 Seletividade da resina quelante

A seletividade é obtida pela funcionalidade do ácido iminodiacético que está fixado a uma matriz de estireno e divinilbenzeno de estrutura macrorreticular.

A seletividade aparente de toda resina da troca iônica para um dado metal depende da concentração, da presença das outras espécies e do pH. Isto torna a determinação de seletividade absoluta muito difícil, especialmente para aplicações no tratamento de efluentes. Por causa disto, testes em laboratório são essenciais quando uma resina é requerida para remover seletivamente um ou mais tipos de íons metálicos. Em geral a seletividade segue a ordem:



A afinidade por H^+ em pH 4 é situada entre o Pb^{2+} e o Cu^{2+} . Conseqüentemente, para os metais com seletividades menores do que o Cu^{2+} , a resina deve estar na forma de sal (por exemplo, na forma de Na^+) para minimizar a fuga do metal. Em um pH de 2, a resina estará extensivamente na forma de H^+ e somente removerá eficientemente Fe^{3+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .

Na Tabela III é possível verificar a seletividade a diversos metais em diferentes faixas de pH, tomando como referência o cálcio.

Tabela III– Seletividade da resina Amberlite IRC748

Seletividade do metal em relação ao cálcio (Ca = 1)					
pH = 2		pH = 4		pH = 9	
Ion metálico	K= metal / Ca	Ion metálico	K= metal / Ca	Ion metálico	K= metal / Ca
Fe^{3+}	325.000	Hg^{2+}	2.800	Ni^{2+}	30
Cu^{2+}	130.000	Cu^{2+}	2.300	Cd^{2+}	14
Hg^{2+}	> 43.000	Pb^{2+}	1.200	Cu^{2+}	10
		Ni^{2+}	57	Zn^{2+}	3,0
		Zn^{2+}	17	Ca^{2+}	1,0
		Cd^{2+}	15		
		Co^{2+}	6,7		
		Fe^{2+}	4,0		
		Mn^{2+}	1,2		
		Ca^{2+}	1,0		

3.2 Resultados Obtidos no Processo Recuperação de Cobre

O sistema instalado esta projetado para uma ou mais regenerações diárias de maneira a recuperar todo o cobre retido em uma ou mais colunas. Tomando-se como base duas regenerações diárias podemos calcular o volume de cobre recuperado por dia e, com isto, uma projeção anual de cobre recuperado na unidade que calculamos abaixo.

Exemplo: quantidade de cobre recuperado pelas colunas de resinas durante um ciclo de operação, será:

Vazão: 2,5 m³/h / Ciclo: 8 horas / Teor Cobre na água: 0,85 g/L / Total: 17 Kg.

A capacidade de troca iônica da resina é >1,35 Eq.litro. Se considerarmos que o equivalente do Cu é igual 31,8, concluiremos que a capacidade de carregamento da resina seria de 43 g/L aproximadamente.

Portanto para um volume de resina de 400 Litros por coluna chegaremos a uma capacidade de remoção de cobre 17.200 gramas por coluna. Como temos sempre duas ou três colunas trabalhando em série, no sistema carrossel, quando a primeira coluna se satura, o cobre não retido nesta coluna é deslocado para a segunda, sendo que, por segurança do processo, ainda tem uma terceira coluna se for necessário. Dessa maneira

podemos considerar que a coluna em posição de carregamento estará sempre saturada com o máximo possível de cobre, quando então é feita a regeneração e recuperação do metal.

Se fizermos uma extrapolação de 15 dias de operação mensal e duas regenerações por dia em 12 meses o que representa um ano, chegaremos a uma impressionante quantidade de 3.096 Kg de cobre recuperado no processo. Caso contrário todo este cobre teria de ser tratado no processo físico-químico convencional, com adição de outros produtos tais como cal, gerando lama para descarte final como resíduo sólido. Com o processo de troca iônica este problema não acontece, além da economia de próprio metal.

4. CONCLUSÃO

O tratamento dos efluentes industriais é uma prática necessária que vem-se disseminando em ritmo muito acelerado, além de contribuir para reforçar a imagem pública das empresas, através do combate à poluição, ele traz também vantagens econômicas, com recuperar os metais e reutilizar a água em seus próprios processos.

O metal cobre possui alta toxicidade para descarte ao meio ambiente além de elevado valor comercial, fatores que justificam sua recuperação, sem com isto gerar resíduos sólidos contaminados que precisariam ser descartados em aterros industriais.

A troca iônica foi a tecnologia escolhida pela Cebrace, visando a recuperação e reutilização do cobre, porque permite também aplicar conceitos de produção mais limpa (P+L) com grande redução nos consumos de matéria-prima, geração de resíduos sólidos, uso de mão-de-obra, melhoria da qualidade e, por consequência gerando benefícios à natureza.

Considerando-se o preço atual deste metal e a tendência de aumento futuros deste elemento, o processo de recuperação por troca iônica iniciado a mais de dezesseis anos na unidade de espelho da Cebrace foi uma decisão correta, e que deveria ser seguida por outras empresas que na maioria das vezes utilizam-se apenas do processo físico-químico tradicional, para reduzir e precipitar os metais pesados para posterior descarte como resíduo sólido, sem poder recuperá-los.

5. REFERÊNCIAS

FURTADO, M. Saneamento básico e reuso industrial prometem aumentar vendas do setor. *Revista Química & Derivados*. São Paulo – Editora Q&D, n.402, mar. 2002. p 12 a 24.

MIERZWA, J. C. HESPANHOL, I. Programa para gerenciamento de águas e efluentes industriais visando ao uso racional e a reutilização. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro: Abes, 4 v, n. 1, p. 11-15, jan./mar. 1999.

ANDERSON R.E. Toxic Metals Decontamination does ion exchange fit. *AMBER-HI-LITES* –Rohm and Haas Company, Nr. 181 – summer 1987

ZAGANIARIS, M.; BERDAL A. The use of ion exchange resin for waste reduction and decontamination in the metal plating industry. 8th Issue feb. 1999 – industrial waste water.