

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM RESINAS DE TROCA-IÔNICA ¹

Josiane Costa Riani²

Versiane Albis Leão³

Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Resumo

O aumento do uso de metais pesados tem resultado num aumento do fluxo de metais tóxicos no meio ambiente. As principais fontes de poluição por metais pesados são: curtume, extração metálica, indústrias de tinturas e acabamento metálico entre outras. A galvanoplastia libera um efluente contendo principalmente cromo, comprometendo assim a qualidade do corpo receptor. Entre os tratamentos de efluentes destaca-se a aplicação de resinas de troca-iônica, que é um processo limpo, que permite a recirculação de água de processo e favorece uma economia de água limpa e conseqüentemente melhorando a qualidade do efluente. Assim o objetivo do presente trabalho é avaliar a influência que os parâmetros, tais como, tipo de matriz da resina e concentração inicial da solução exerce sobre o carregamento das mesmas. A metodologia proposta consiste em realizar experimentos de adsorção em uma mesa agitadora tipo shaker, à temperatura de 25°C. As soluções utilizadas nos ensaios foram soluções sintéticas, preparadas a partir da solubilização do sulfato de cobre, sulfato de zinco e cloreto de cromo em água destilada. As resinas utilizadas foram as resinas Dowex Marathon C (tipo gel) e Purolite C 150 (macroporosa) cujos fabricantes são Dow Chemical Company e Purolite do Brasil, respectivamente. Amostras serão coletadas depois de 5, 10, 30, 60, 120 e 240 minutos. As análises químicas foram realizadas pelo método de espectroscopia de absorção atômica. Analisando os resultados foi observado que à medida que se aumenta a concentração metálica de cromo, sua adsorção aumenta em relação aos demais íons presentes em solução. Foi observado um maior carregamento de íons metálicos na resina tipo gel.

Palavras-chave: Adsorção; Troca-iônica; Resinas; Cromo.

EVALUATION OF THE ADSORPTION OF IONS METALLIC IN ION EXCHANGE RESINS

Abstract

Heavy Metals are toxic, they present ions in the water system that is absorbed for the human body, plants and other beings living creature. Electroplating liberates wastewater contends chromium in its waters. Between the treatments of effluent it is distinguished ion exchange using resins that are a process clean, allowing to the water recycling in the process and also its discarding in rivers without harming its quality. Thus, the objective of the present work it is to evaluate the influence that the parameters, such as, type of matrix of resin e initial concentration of the solution exerts on the metal adsorption. The methodology proposal consists of carrying through experiments of adsorption in shaker, to the temperature of 25°C. The experiments were carried out with synthetic solutions, prepared to solubility of copper sulphate, zinc sulphate and chromium chloride in distilled water. The used resins were the resins Dowex Marathon C (type gel) and Purolite C 150 (macroporous) whose manufacturers are Dow Chemical Company e Purolite do Brasil, respectively. Samples will be collected after 5, 10, 30, 60, 120 and 240 minutes. The chemical analyses had been carried through by method of spectroscopy of atomic absorption. Analyzing the results it was observed that to the measure that if increases the metallic chromium concentration, its adsorption increases in relation to other ions. Dowex Marathon C shows the highest uptake of ions metallic due to its high exchange capacity.

Key words: Adsorption; Ion exchange; Resins; Chromium.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Doutoranda, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP,

³ Prof. Titular, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto – DEMET/UFOP ⁴ Prof. Titular, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de água para atender o consumo humano, agrícola e industrial juntamente com as restrições que vêm sendo impostas em relação ao lançamento de efluentes no meio ambiente, faz com que sejam tomadas medidas para um uso racional da água e um meio de diminuir os impactos negativos com relação à geração de efluentes pelas indústrias.

Entre os metais pesados liberados no meio ambiente destaca-se o cromo o qual é tóxico e é considerado um agente cancerígeno. O aumento da liberação deste metal em águas superficiais tem causado uma preocupação por parte do governo com relação à saúde e ao meio ambiente.⁽¹⁾ Por exemplo, a resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 dispõe que o limite máximo de cromo em águas superficiais seja de 0,05mg/LCr.

Entre os tratamentos de efluentes e rejeitos contendo cromo podem-se destacar: redução e precipitação, troca-iônica, adsorção, osmose reversa e processos envolvendo membranas de troca-iônica. Alguns destes métodos mostram desvantagens como alto custo de capital e operacional além de geração de lama residual.

A tecnologia de resinas de troca-iônica mostra-se efetiva no tratamento e reciclagem de efluentes, pois possui uma gama de características como, tipo de matriz, grupo de troca, porosidade, que permitem a escolha da resina para determinado tipo de efluente. Os tratamentos convencionais de efluentes contendo cromo geram um tipo de lama (lama galvânica), que é classificada como um resíduo, classe I, o qual requer manuseio especializado, estocagem e disposição.⁽²⁾

A troca-iônica é um processo que permite o tratamento de efluentes industriais de eletrodeposição sem a geração de lama galvânica. Portanto, esse processo permite que a água de lavagem seja reutilizada em um circuito fechado além de ser possível recuperar o metal desejado.⁽²⁾

Abaixo segue alguns exemplos de aplicação de resinas de troca-iônica em sistemas aquosos.

Gode e Pehlivan⁽³⁾ realizaram experimentos de adsorção de cromo (III) nas resinas Chelex 100 e Lewatit TP 207, ambas macroporosas e com o grupo ácido iminodiacético. Os resultados mostraram que as resinas possuem afinidade para o Cr (III) atingindo, depois de 2 horas de contato, uma recuperação de 95% do metal.⁽³⁾ Outro exemplo da utilização de resinas de troca iônica foi o trabalho de Rengaraj et al.⁽⁴⁾ Neste estudo foram utilizadas resinas de troca catiônica tipo gel ambas com grupo ácido sulfônico (resinas SKN1 e IRN77). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que essas resinas são capazes de recuperar cerca de 90% do cromo presente na solução aquosa.⁽⁴⁾

A seleção de um sistema constituído por duas resinas de troca-iônica para recuperação e posterior eluição de cromo de efluentes foi proposto por Tenório e Espinosa.⁽²⁾ O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia e eficiência de dois sistemas constituídos por resinas de troca-iônica. Os sistemas utilizados foram: sistema I: resina de troca catiônica, ácido forte, Amberlite IR 120 – resina de troca aniônica, base forte, Amberlite IRA-420; sistema II: resina de troca catiônica ácida forte, Amberlite IR 120 – resina de troca aniônica, base fraca, Amberlite IR 67RF. 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 pelo sistema II.⁽²⁾

Foi realizado um estudo por Alguacil et al.⁽⁵⁾ sobre a adsorção de cromo (III) na resina Amberlite IR-120, em batelada e em coluna. Avaliando os resultados obtidos pelos autores foi verificado que cerca de 60 mg de cromo foi adsorvido por 1 g de resina nos experimentos em batelada. Nos experimentos em coluna foi alcançada uma recuperação em torno de 100% de cromo (III) de uma solução contendo uma concentração inicial de 1 g/L (III).⁽⁵⁾

Rengaraj et al.⁽⁶⁾ realizaram estudos de adsorção de metais em resina catiônica. Os experimentos foram realizados em batelada com a resina Amberlite IRN77 (resina catiônica, Rohm and Haas, matriz de poliestireno, grupo de troca ácido sulfônico, forma H⁺). As porcentagens de remoção de cobalto, cromo e níquel foram avaliadas de acordo com as condições experimentais, como, dosagem de resina, pH da solução e tempo de contato. A capacidade de adsorção (k) para os íons metálicos, foi calculada através da isoterma de adsorção de Freundlich. As recuperações de cobalto, cromo e níquel na resina obedeceram ao modelo cinético Lagergren. Os resultados mostraram que a resina estudada pode ser usada para remover Co(II), Cr(III) e Ni(II) de soluções aquosas. Com relação à competitividade dos íons presentes, a resina apresentou uma maior afinidade para o Cr(III) se comparado com os demais íons.⁽⁶⁾

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência que os parâmetros, tais como, tipo de matriz da resina e concentração inicial da solução exerce sobre o carregamento das mesmas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As resinas utilizadas nos experimentos foram as resinas Purolite C 150 (matriz de poliestireno, ácido sulfônico como grupo de troca, macroporosa) e Dowex Marathon C (matriz de poliestireno, ácido sulfônico como grupo de troca, tipo gel).

Os experimentos foram realizados utilizando-se soluções sintéticas produzidas a partir da solubilização de Cloreto de Cromo hexahidratado (Cl₃Cr.6H₂O, 97%, *Vetec*), sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O, 99%, *Casa Americana* e sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O, 99%, *Casa Americana*) em água destilada. As concentrações das soluções variaram entre 50 e 500mg/L, em pH 2,50 ± 0,1. Desta forma, pôde-se avaliar o comportamento da adsorção dos íons metálicos em diferentes concentrações de solução.

Os experimentos foram realizados numa mesa agitadora tipo shaker, à temperatura de 25°C, colocando-se 1mL de resina em 0,1L de solução de adsorção em erlenmeyers. A adsorção em função do tempo foi avaliada através da retirada de amostras a 5, 10, 30, 60, 120 e 240 minutos. Foram utilizados 6 (seis) reatores (erlenmeyers) para cada tempo de adsorção, ou seja, foi colocado em contato 1 mL de resina com 100 mL de solução em cada reator. Ao final de cada tempo de adsorção, a mistura resina-solução foi filtrada e a fase aquosa foi analisada para seu teor de cobre, de cromo e de zinco. Em todos os experimentos, a concentração dos metais em solução foi determinada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica (AA).

3 RESULTADOS

As Figuras 1 a 3 apresentam os resultados dos carregamentos relativos (razão da concentração metálica na resina, pela concentração metálica inicialmente em solução), em função do tempo, para as resinas Purolite C 150 (a) e Dowex Marathon C (b).

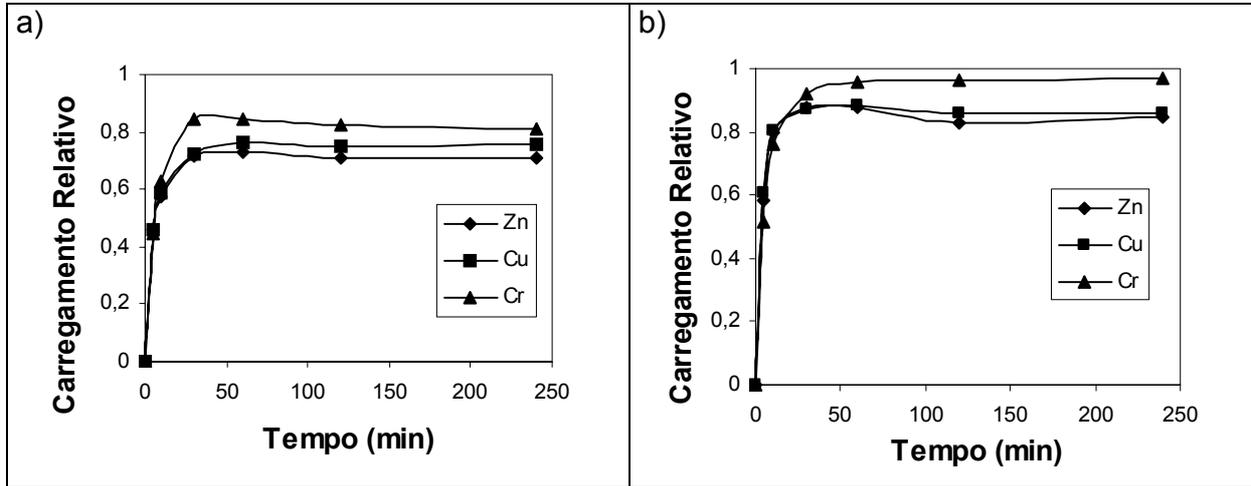


Figura 1. Carregamento Relativo de cobre, zinco e cromo, a) na resina Purolite C 150, b) na Resina Dowex Marathon C. Concentração inicial da solução: 500 mgZn/L, 100 mgCu/L e 50 mgCr/L.

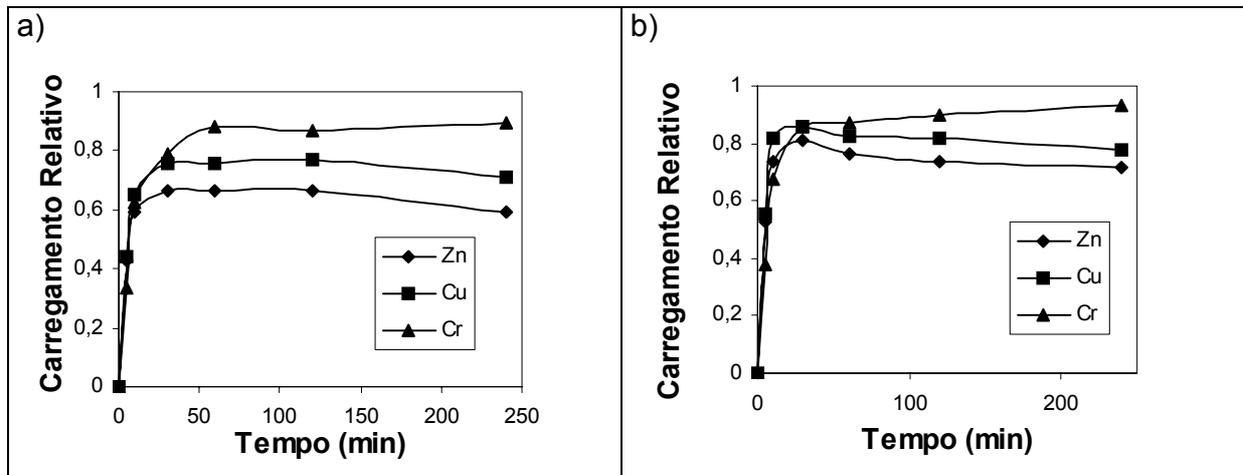


Figura 2. Carregamento Relativo de cobre, zinco e cromo, a) na resina Purolite C 150, b) na Resina Dowex Marathon C. Concentração inicial da solução: 50 mgZn/L, 500 mgCu/L e 100 mgCr/L.

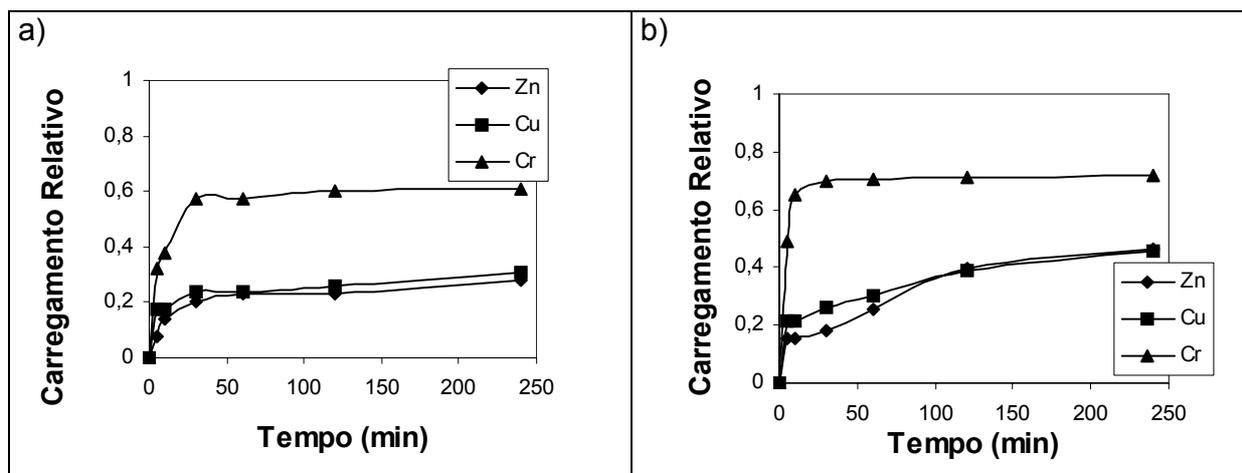


Figura 3. Carregamento Relativo de cobre, zinco e cromo, a) na resina Purolite C 150, b) na Resina Dowex Marathon C. Concentração inicial da solução: 100 mgZn/L, 50 mgCu/L e 500 mgCr/L.

A Tabela 1 apresenta os carregamentos (mg de metal/mL de resina) depois de 5 e 240 minutos de contato resina-solução para as duas resinas nas três concentrações metálicas estudadas.

Tabela 1. Carregamento metálico (mg-metal/mL-resina) nas resinas Purolite C 150 e Dowex Marathon C.

Solução	Resinas	Tempo	Carregamento (mg/mL-resina)		
			Zn	Cu	Cr
500mgZn/L	Purolite C 150	5 min.	20,2	3,82	1,9
		240 min.	31,3	6,23	3,46
100mgCu/L	Dowex Marathon C	5 min.	25,6	5,02	2,19
		240 min.	37,2	7,08	4,15
500mgCu/L	Purolite C 150	5 min.	1,8	19,8	2,6
		240 min.	2,5	31,8	6,9
100mgCr/L	Dowex Marathon C	5 min.	2,2	24,6	2,9
		240 min.	3	34,6	7,2
500mgCr/L	Purolite C 150	5 min.	0,6	0,8	14,2
		240 min.	2,2	1,4	26,8
100mgZn/L	Dowex Marathon C	5 min.	1,2	1	21,8
		240 min.	3,6	2,1	31,7

4 DISCUSSÃO

Analisando os resultados do carregamento na resina Purolite C 150 (Figura 1a-3a), notou-se o afastamento das curvas, evidenciando assim um maior carregamento de cromo com relação aos outros íons em solução, tal fato indica uma maior afinidade do cromo pelos grupos de troca da resina. Foi observado o mesmo comportamento com resultados obtidos por Rengaraj et al.,⁽⁶⁾ onde foram realizados experimentos com uma resina catiônica com matriz macroporosa, semelhante à resina Purolite C 150, porém com solução inicial contendo Cr⁺³, Co⁺² e Ni⁺², a comparação entre os íons pode ser feita com base na valência dos grupos de troca.

Comportamentos similares de adsorção dos íons metálicos pelos sítios de troca da resina são devido a propriedades físico-químicas similares, tais como, eletronegatividade, raio iônico e carga eletrônica. Este resultado indica que os íons Zn^{+2} e Cu^{+2} competem pelos mesmos sítios de troca das resinas estudadas (Figura 1 e 3). Kang et al.⁽⁷⁾ realizaram experimentos de adsorção de íons bivalentes em resina tipo gel e foi observado um comportamento semelhante. Por outro lado, a adsorção de cromo trivalente nas duas resinas foi maior em todas as concentrações estudadas, evidenciando uma maior afinidade dos grupos de troca das resinas por íons trivalentes se comparado com íons bivalentes (Figuras 1 a 3).

A resina Dowex Marathon C (tipo gel) apresentou um maior carregamento dos íons metálicos se comparado com a resina Purolite C 150 (macroporosa). Por exemplo, analisando-se o carregamento de uma solução de 500mgCr/L, 100mgZn/L e 50mgCu/L (Tabela 1), foi notado que depois de 5 minutos de contato resina-solução a resina Purolite C 150 apresentou carregamento de 0,6mgCr/mL-resina enquanto que a resina Dowex Marathon C apresentou 1,2mgCr/mL-resina. Ao final de 240 minutos o carregamento foi de 2,2mg/ml-resina para a resina macroporosa e 3,6mgCr/ml-resina para resina tipo gel. Tal fato comprova que resinas tipo gel possuem um maior carregamento metálico se comparado com resinas macroporosas.

5 CONCLUSÕES

Avaliando os carregamentos de cromo, notou-se que cerca de 90% foi recuperado pelas resinas depois de 4 horas de contato resina-solução. Assim, as resinas estudadas são capazes de remover metais pesados de soluções aquosas, sendo que resinas tipo gel possuem um maior carregamento dos íons se comparado com resinas macroporosas. Foi observado dos resultados do presente trabalho que os grupos de troca das resinas possuem uma maior afinidade por íons metálicos trivalentes se comparado com íons bivalentes.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, por financiar a pesquisa. Às empresas Purolite do Brasil e Dow Chemical por cederem as amostras de resinas e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP pelo espaço físico e equipamentos onde foram realizados os experimentos.

REFERÊNCIAS

- 1 BARAL, A. AND ENGELKEN, R. D. Chromium-based Regulations and Greening in Metal Finishing Industries in the USA. *Environmental Science & Policy*, vol. 5, p. 121-133, 2002.
- 2 TENÓRIO, J. A. S. E ESPINOSA, D. C. R. Treatment of Chromium Plating Process Effluents with Ion-Exchange Resins. *Waste Management*, vol. 21. p. 637-642, 2001.
- 3 GODE, F. AND PEHLIVAN, E. 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, 2003.
- 4 RENGARAJ, S., YEON, K. AND MOON, S. Removal of Chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials B87*, p. 273-287, 2001.
- 5 ALGUACIL, F. J., ALONSO, M. AND LOSANO, L. J. 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, 2004.
- 6 GODET, F., BADUT, M., BURNEL, D., VEBER, A. AND VASSEUR, P. The Genotoxicity of Ion and Chromium en Electroplating Effluents. *Mutation Research*, vol. 370, p. 19-28, 1996.
- 7 KANG, SO-YOUNG, JONG-UN LEE, SEUNG-HYEON MOON, KYOUNG-WOONG KIM. Competitive adsorption characteristics of Co^{+2} , Ni^{+2} , and Cr^{+3} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, P. 141–147, 2004.