



# EFEITO DA TEMPERATURA NA ELUIÇÃO DAS RESINAS CATIÔNICAS DOWEX MARATHON C E PUROLITE C-150<sup>1</sup>

Josiane Costa Rian<sup>2</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>3</sup>

## Resumo

A crescente industrialização acompanhada do uso de metais pesados nos processos industriais nas últimas décadas resultou num aumento da contaminação do meio ambiente, principalmente em ambientes aquáticos. Assim, sendo a água um recurso natural de suma importância para a vida, métodos de tratamento de efluentes tornam-se indispensáveis para empresas geradoras de efluentes. O objetivo desse trabalho é avaliar o efeito que a temperatura possui na eluição das resinas catiônicas, Purolite C-150 e Dowex Marathon C. A metodologia consiste em realizar experimentos de adsorção e eluição em colunas de troca-iônica. Os resultados mostram que a qualidade da água após a adsorção nos dois sistemas propostos está de acordo com os valores permitidos pela Resolução CONAMA 357/05. Analisando os resultados da eluição nas resinas se verifica que o aumento da temperatura favorece a remoção de íons presentes nos sítios de troca da resina, com exceção do cromo trivalente.

**Palavras-chave:** Troca-iônica; Metais pesados; Eluição.

## EFFECT OF TEMPERATURE ON THE ELUTION OF CATION EXCHANGE RESINS, PUROLITE C-150 AND DOWEX MARATHON C

### Abstract

The increasing industrialization carried out with the use of heavy metal in industrial processes over the last decades resulted in increasing environmental contamination, mainly in aquatic environments. Thus, as water is an extremely important natural resource for life, effluent treatment methods become essential for effluent generating companies. This work aims at evaluation the effect of temperature on the elution is assessed for cation exchange resins, Purolite C-150 and Dowex Marathon C. The methodology consists of carrying out experiments of adsorption and elution in ion exchange columns. The results show that the water quality after the adsorption in systems proposed is in accordance with the values allowed by the CONAMA 357/05 Resolution. By analyzing the results of the elution in the resins, one can observe that the temperature increase favors the removal of ions present in resin-exchange sites, except for the trivalent chrome.

**Key words:** Ion exchange; Heavy metal; Elution.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Doutora em Engenharia pela Universidade de São Paulo

<sup>3</sup> Professor Doutor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da universidade de São Paulo



## 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho é parte da tese de doutorado que teve como foco o tratamento de efluentes de galvanoplastia contendo cromo por meio de sistemas de resinas de troca-iônica. Sua motivação considerou o grande número de pequenas indústrias localizadas na cidade de São Paulo. A maioria dessas empresas realiza a eletrodeposição, principalmente de cromo, e conseqüentemente gera efluentes com altos teores desse metal. O tratamento mais comumente empregado é o de precipitação por meio de reagentes químicos. A precipitação gera um resíduo perigoso, conhecido como lama galvânica, que deve ser disposto em aterro classe I. O tratamento de efluentes de galvanoplastia por meio da tecnologia de resinas de troca-iônica viabiliza o reuso de água de lavagem no processo industrial, o que implica conseqüentemente numa economia de água limpa. As resinas, por apresentarem uma diversidade de características físico-químicas, tais como tipo de matriz, grupo de troca, porosidade, proporcionam versatilidade na escolha para determinada aplicação. Desta forma, o objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da temperatura na eluição dos íons metálicos nas resinas carregadas com solução de galvanoplastia.

Processos alternativos têm sido desenvolvidos para diminuir os problemas encontrados no tratamento convencional de efluentes. Tais problemas surgem porque efluentes galvânicos contêm compostos que interagem com os metais dissolvidos e interferem na precipitação dos mesmos como hidróxidos metálicos.<sup>(1)</sup> Dentre os métodos alternativos de tratamento pode-se citar: o processo sulfeto de remoção de cromo e outros metais, a adsorção, o tratamento por troca-iônica e o tratamento por osmose reversa e a evaporação.

O tratamento de efluentes empregado pelas empresas de galvanoplastia de pequeno porte que utilizam cromo como banho de revestimento metálico é a redução do cromo hexavalente a cromo trivalente e subseqüente precipitação em meio alcalino. Os processos utilizados para redução do cromo variam de acordo com o processo e os agentes redutores são os dióxidos de enxofre, o bissulfito ou metassulfito de sódio e o sulfato ferroso.<sup>(1)</sup>

As primeiras tentativas de aplicação da troca-iônica para a recuperação de metais ocorreram na recuperação de cobre de efluentes da indústria do latão e de prata dos rejeitos de indústrias de filmes fotográficos. O urânio foi o primeiro metal a ser recuperado de soluções através do processo de troca-iônica.<sup>(2)</sup>

O processo de troca-iônica aplicado ao tratamento de efluentes consiste na remoção de íons indesejáveis, que são substituídos por uma quantidade equivalente de espécies iônicas que apresentam um menor potencial de perigo, presentes em uma matriz sólida insolúvel<sup>(2)</sup>. Uma reação de troca-iônica pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa). Desta maneira, para um trocador iônico M-A+, onde cátions A+ são os íons trocados em solução aquosa pelos cátions B+, a troca-iônica pode ser representada pela equação (1):<sup>(3)</sup>



A Equação (1) representa uma reação de troca catiônica, onde M- é o grupo funcional da resina. Os cátions A+ e B+ são chamados contra-íons e os íons presentes em solução tendo a mesma carga da matriz são chamados co-íons. Os cátions B+ podem representar no efluente os íons de Cr (III), Zn, Cu e Ni e os

demais cátions presentes em solução. É necessário que a eletroneutralidade nessas reações seja mantida.<sup>(2)</sup>

A seleção de um sistema constituído por duas resinas de troca-iônica para recuperação e posterior eluição de cromo de soluções sintéticas foi proposto por Tenório e Espinosa<sup>(3)</sup> com o objetivo de avaliar a eficácia e eficiência de dois sistemas. Os sistemas utilizados foram: sistema I: Amberlite IR 120 (resina de troca catiônica, ácido forte) e Amberlite IRA-420 (resina de troca aniônica, base forte); sistema II: Amberlite IR 120 (resina de troca catiônica ácida forte) e Amberlite IR 67RF (resina de troca aniônica, base fraca). Foram utilizadas duas soluções com concentrações de cromo (VI) de 2,8mg.l-1 e 6,0mg.l-1. Os resultados mostraram que tais sistemas podem ser usados no tratamento de efluentes industriais de eletrodeposição, sendo possível recircular água de processo e recuperar cromo. O sistema I apresentou problemas na eluição do cromo retido, sendo que os melhores resultados foram obtidos para o sistema II.<sup>(3)</sup>

No trabalho de Rengaraj et al.<sup>(4)</sup> duas resinas de troca catiônica tipo gel, ambas com grupo ácido sulfônico (resinas SKN1 e IRN77), foram avaliadas quanto à capacidade de adsorção de cromo. Os experimentos foram conduzidos em agitadores mecânicos, contatando-se 300 mg de resina em 100ml de solução sintética com concentração inicial de cromo de 100 mg.l-1. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que essas resinas são capazes de recuperar cerca de 90% do cromo presente na solução aquosa proposta.<sup>(4)</sup>

Gode e Pehlivan<sup>(5)</sup> realizaram experimentos de adsorção de cromo (III), em batelada, nas resinas Chelex 100 e Lewatit TP 207, ambas macroporosas e com o grupo ácido iminodiacético. Foram utilizadas soluções sintéticas com concentrações de cromo variando de 10-4 mol.l-1 a 10-3 mol.l-1. Os experimentos foram realizados em agitador mecânico, com 0,2 g de resina em contato com 30ml de solução de cromo trivalente por duas horas. Os resultados mostraram uma recuperação de cromo de 80-95% depois de duas horas de contato.<sup>(5)</sup>

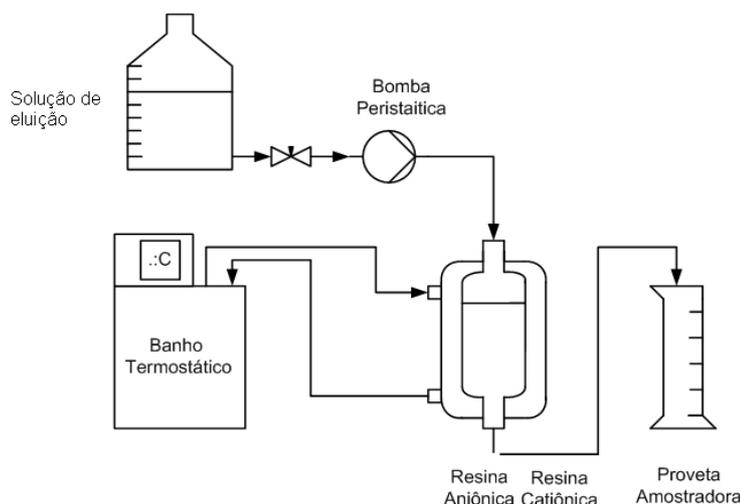
Yalçin e Apak<sup>(6)</sup> propuseram a utilização da resina Amberlite XAD-4 funcionalizada com ácido maléico para adsorção seletiva de íons Cr(III) de uma solução sintética com concentração de 1000µg.l-1. Os experimentos foram conduzidos em uma bureta de vidro de volume de 25 ml e diâmetro de 1cm, sendo utilizado 3 g de resina com uma altura de leito de 12cm. A solução foi passada através da coluna a uma vazão de 4ml.min-1 para adsorção.<sup>(6)</sup> Os resultados mostraram que a resina recuperou cerca de 100% do cromo depois de passados 20 ciclos de solução de alimentação através da coluna.<sup>(6)</sup>

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos de eluição foram conduzidos em uma micro-coluna contendo as resinas catiônicas Purolite C-150 e Dowex Marathon C carregadas com a solução real de galvanoplastia proveniente da linha do cromo. Foi passado um volume de 1000ml de solução contaminada, através de um leito de 20ml de resina, a uma vazão de adsorção de 15ml.min-1. Posteriormente, a resina foi regenerada com uma solução de eluição preparada a partir de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para uma concentração final de 1mol.l<sup>-1</sup>.

Os experimentos de eluição foram conduzidos em uma micro-coluna, nas temperaturas de 25°C, 50 °C e 70°C, sendo que a água de aquecimento da coluna foi recirculada por um banho termostático, mantendo a temperatura constante na coluna. A solução de eluição foi passada, por meio de uma bomba peristáltica, em

fluxo descendente de  $4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Foram passados através da coluna um total de 25 volumes de leito, ou seja, 250 ml de solução de eluente. A coleta das amostras foi realizada de seguinte maneira: as duas primeiras amostras tiveram um volume de 20ml, as três seguintes, um volume de 30 ml e as últimas, um volume de 40 ml, num total de nove amostras para os 250 ml de eluente. Cada amostra foi submetida à análise dos metais através de espectrometria de absorção atômica. Para cada uma das resinas utilizadas, tal procedimento foi repetido três vezes, uma para cada temperatura de trabalho escolhida. A Figura 1 mostra um desenho esquemático da etapa de eluição das resinas.



**Figura 1** – Representação esquemática dos experimentos de eluição das resinas, catiônicas e aniônicas.

### 3 RESULTADOS

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

A Tabela 1 mostra a concentração da solução de galvanoplastia e a qualidade média da água após tratamento nos dois sistemas de resinas de troca-iônica estudados.

**Tabela 1.** Concentração da solução de galvanoplastia e qualidade média da água após tratamento nos sistemas de troca-iônica Dowex e Purolite e os limites permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 para lançamento de efluentes (Tabela X, pág. 21)

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

\*Sistema composto pelas resinas Dowex Marathon C e Dowex Marathon A; \*\*Sistema composto pelas resinas Purolite C-150 e Purolite A-850



As Tabelas 2 e 3 apresentam a concentração dos íons metálicos nas resinas após a adsorção com solução de galvanoplastia, bem como as temperaturas utilizadas na eluição das mesmas.

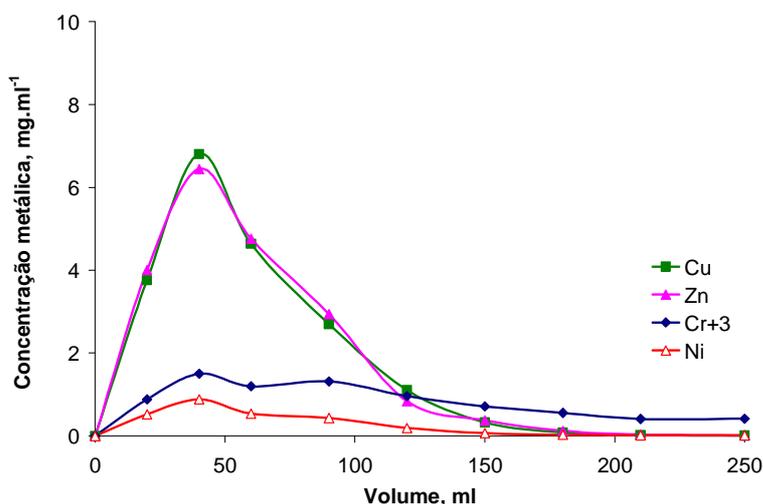
**Tabela 2.** Concentração metálica na fase da resina Dowex Marathon C

Temperaturas de eluição, °C	Cromo (III), mg.ml <sup>-1</sup> resina	Cobre, mg.ml <sup>-1</sup> resina	Níquel, mg.ml <sup>-1</sup> resina	Zinco, mg.ml <sup>-1</sup> resina
25	1,75	0,995	0,1835	1,12
50	1,801	0,988	0,1825	0,998
70	1,7955	0,995	0,1825	0,985

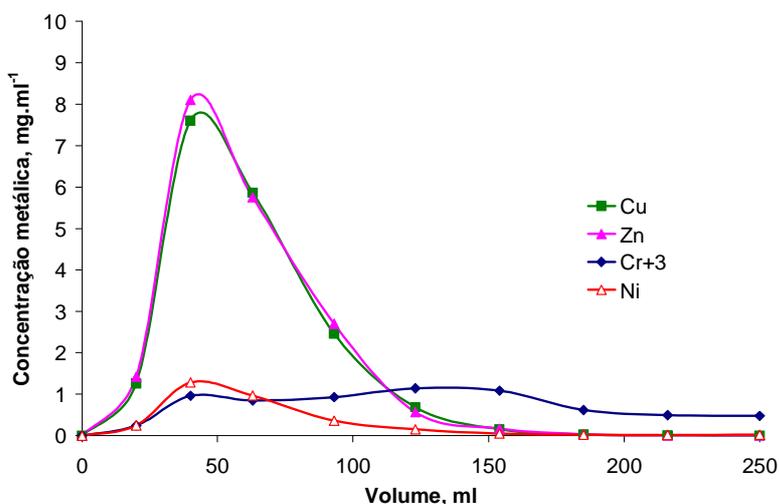
**Tabela 3.** Concentração metálica na fase da resina Purolite C-150

Temperaturas de eluição, oC	Cromo (III), mg.ml <sup>-1</sup> resina	Cobre, mg.ml <sup>-1</sup> resina	Níquel, mg.ml <sup>-1</sup> resina	Zinco, mg.ml <sup>-1</sup> resina
25	1,808	1,028	0,1785	1,157
50	1,834	1,043	0,18	1,174
70	1,75	1,026	0,1775	0,985

As Figuras 2 a 4 mostram os perfis de eluição da resina Dowex Marathon C nas três temperaturas propostas.



**Figura 2.** Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 25°C.



**Figura 3.** Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 50°C.

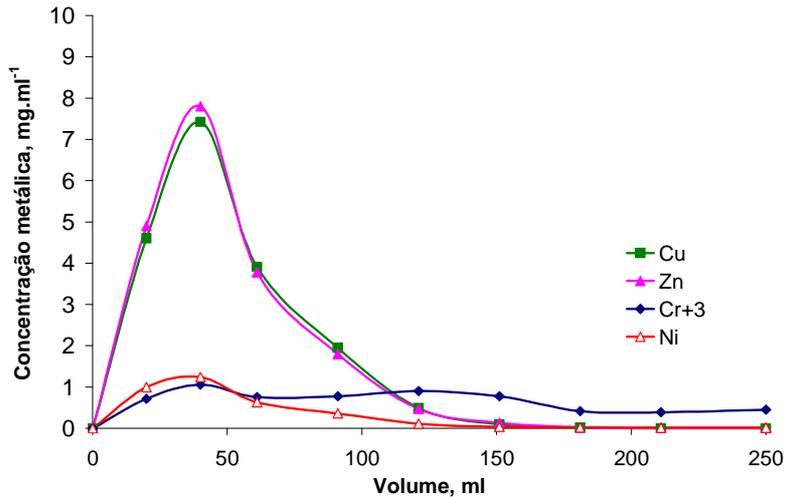


Figura 4. Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C, na temperatura de 70°C.

Analisando os perfis de eluição da resina Dowex Marathon C (Figuras 2 a 4) nota-se que o aumento da temperatura favorece a remoção dos íons de zinco e de cobre, quando aumenta a temperatura de 25°C para 50°C, o aumento da temperatura para 70°C não causa mudança significativa na eluição dos íons em questão.

As Figuras 5 a 7 mostram os perfis de eluição da resina Purolite C-150 nas três temperaturas propostas.

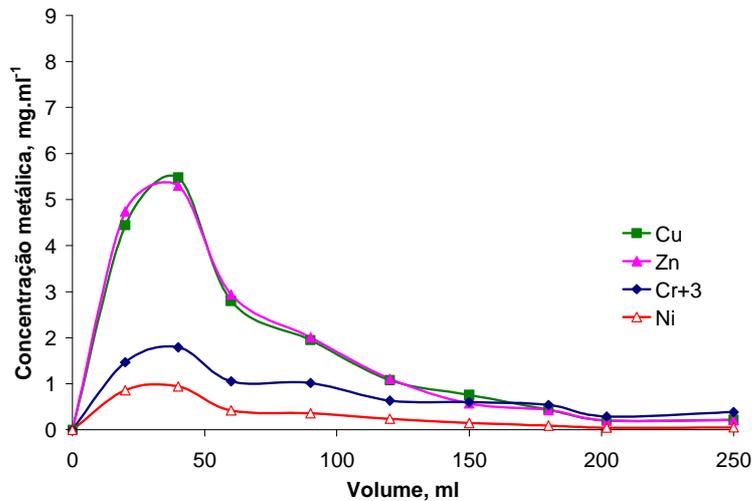


Figura 5. Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 25°C.

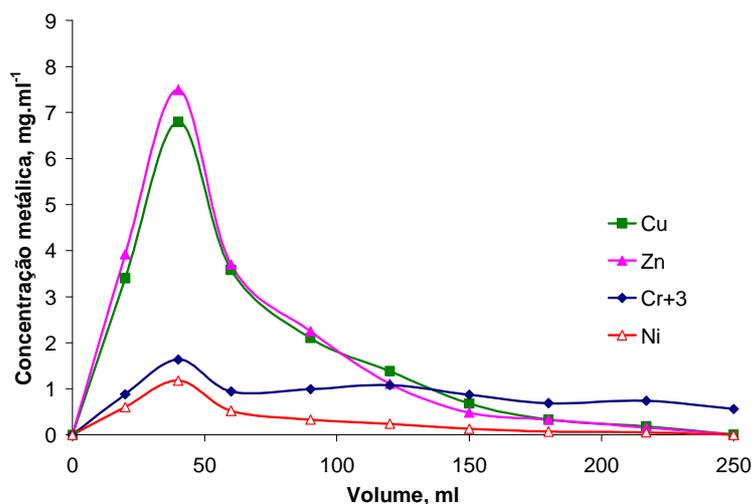


Figura 6. Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 50°C.

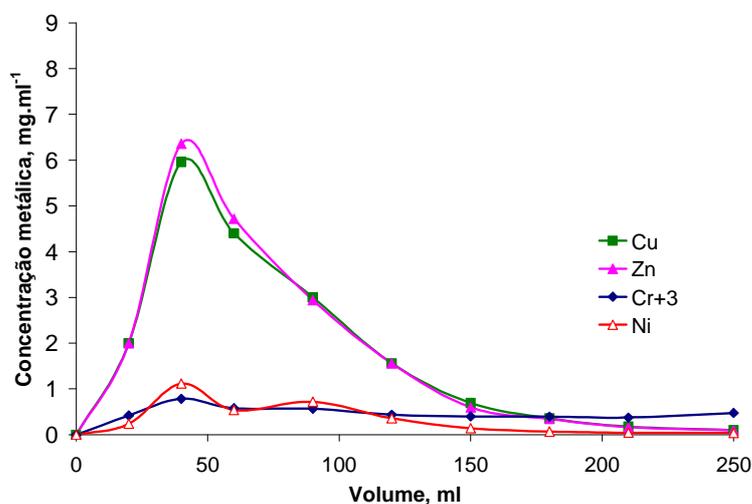


Figura 7. Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150, na temperatura de 70°C.

A eluição da resina Purolite C-150 (Figuras 5 a 7) segue a mesma tendência do que a resina Dowex Marathon C, ou seja, o aumento da temperatura de 25°C para 50°C favorece a eluição dos íons metálicos, porém quando passa a temperatura para 70°C não há mudança na remoção dos íons metálicos presentes nos sítios de troca da resina.

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

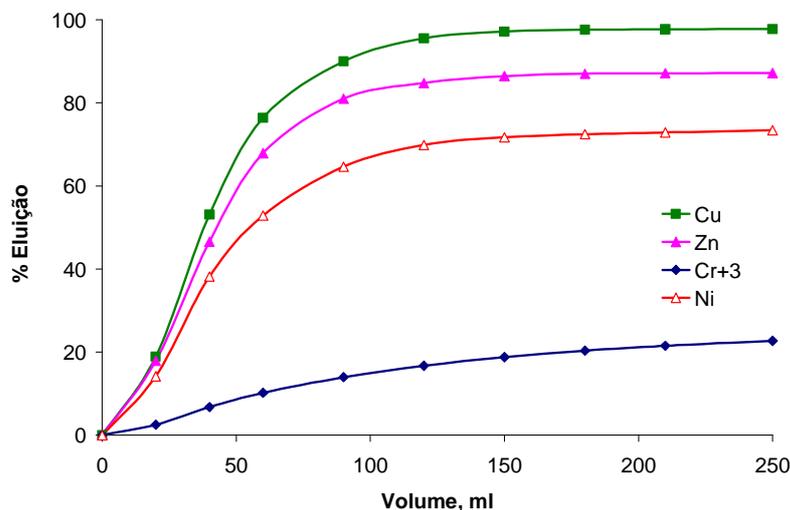
Este fato favorece a seletividade dos outros íons na presença do cromo trivalente, ou seja, nas condições propostas pelo presente trabalho, é possível eluir zinco, cobre e níquel separado do cromo trivalente. Um fator que pode explicar a eluição lenta do Cr (III) das resinas pode ser devido a uma maior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

#### 4 DISCUSSÃO

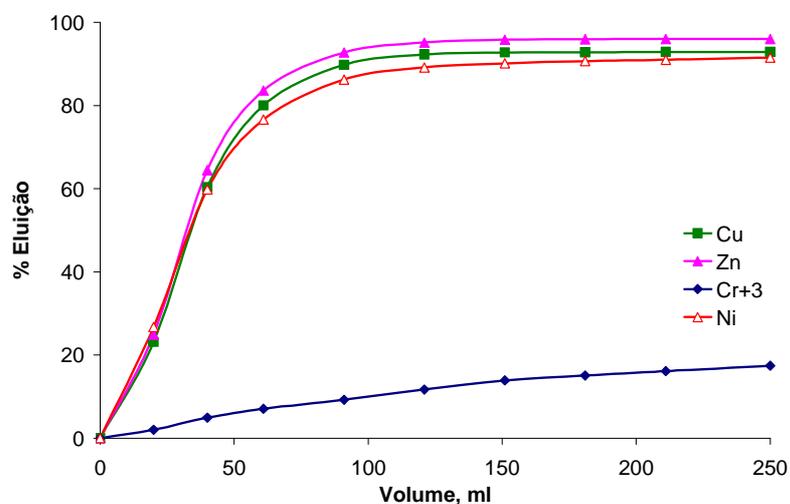
Foram realizados por Kocaoba e Akcin<sup>(7)</sup> experimentos para remoção de cromo trivalente e cádmio utilizando a resina Amberlite IR-120 (matriz de poliestireno, tipo gel). Os ensaios foram conduzidos colocando-se em contato 0,1g de resina com



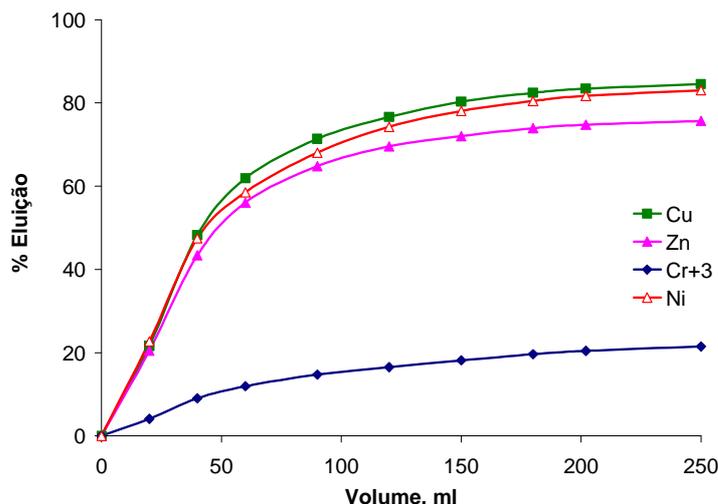
50ml de solução sintética com concentração de 2 a 50mg.l-1 para cromo trivalente e cádmio. Foi verificado pelos autores que a adsorção máxima foi de 93,4% para o cádmio e 90,27% para o cromo. Comparando os resultados dos autores com os do presente trabalho, nota-se que os sistemas propostos no presente trabalho também são eficientes no tratamento de efluentes contendo zinco e cromo. As Figuras 8 a 11 apresentam as porcentagem de eluição nas temperaturas de 25°C e 70°C nas resinas Dowex Marathon C e Purolite C-150, respectivamente.



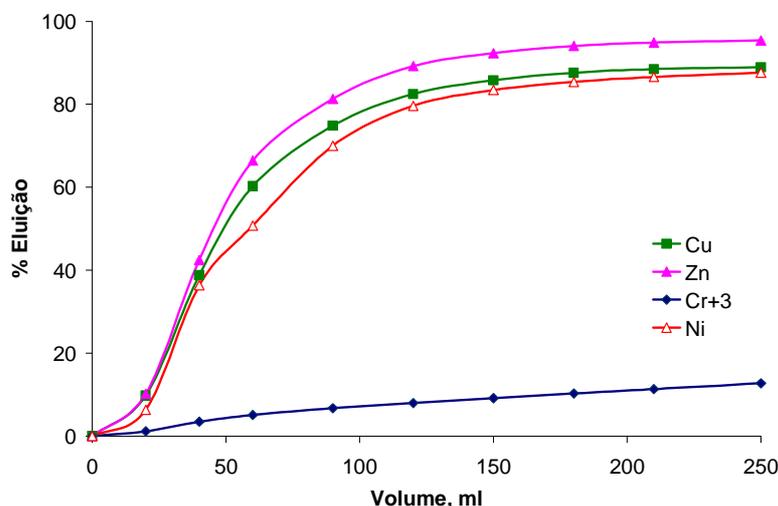
**Figura 8.** Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C à temperatura de 25°C



**Figura 9.** Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Dowex Marathon C à temperatura de 70°C.



**Figura 10.** Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150 à temperatura de 25°C.



**Figura 11.** Porcentagem de eluição dos íons metálicos na resina Purolite C-150 à temperatura de 70°C.

Analisando os resultados de eluição da resina Dowex Marathon C (Figuras 8 e 9) observa-se que depois de passados 120ml de solução de eluição pelo leito da resina a porcentagem de recuperação do níquel passou 70% (25°C) para 90% (70°C), a recuperação de zinco passou de 85% (25°C) para cerca de 95% (70°C), não tendo uma mudança significativa quando foi eluida na temperatura de 50°C. Por outro lado, a remoção de cobre não possui efeito significativo com o aumento da temperatura, ou seja, já na temperatura de 25°C a remoção foi de 95%.

Na eluição da resina Purolite C (Figuras 10 e 11) verifica-se que depois de passados 120ml de solução de eluição pelo leito da resina a porcentagem de remoção do zinco passou de 70% (25°C) para 90% (70°C), o níquel atingiu 75% (25°C) e 80% (70°C). Já o cobre não teve mudança na recuperação com o aumento da temperatura, ou seja, atingiu cerca de 80% na temperatura de 25°C.

## 5 CONCLUSÃO

Para as condições deste trabalho concluiu-se que:

- é possível utilizar os sistemas de resinas de troca-iônica Purolite e Dowex no tratamento de efluentes de galvanoplastia. A qualidade da água tratada nos sistemas de resinas troca-iônica, está de acordo com a Resolução CONAMA 357/05;
- a remoção de cobre não possui efeito significativo com o aumento da temperatura, ou seja, já na temperatura de 25°C a remoção foi de 95% quando eluido da resina Dowex Marathon C e 80% na resina Purolite C;
- a recuperação do níquel passou 70% (25°C) para 90% (70°C), a recuperação de zinco passou de 85% (25°C) para 95% (50°C), não tendo uma mudança significativa quando atingiu 70°C quando eluido da resina Dowex Marathon C;
- na eluição da resina Purolite C a remoção do zinco passou de 70% (25°C) para 90% (70°C), o níquel atingiu 75% (25°C) e 80% (70°C); e
- a remoção do cromo trivalente foi de 20% nas duas resinas estudadas.

### Agradecimentos

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

### REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA, MARIA J. N. Nota Técnica sobre Tecnologia de Controle – Galvanoplastias. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, São Paulo, 1990.
- 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 HABASHI, F. (1993). A textbook of Hydrometallurgy. Métallurgie Extrative Québec, Enr. Quebec, Canadá, p. 375 - 405.
- 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 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.
- 6 YALÇIN, S. E APAK, R. Chromium (III, VI) Speciation Analysis with Preconcentration on a maleic acid-functionalized XAD sorbent. Analitica Chimica Acta, vol. 505, p. 25-35, 2004.
- 7 KOCAOBA, S. AND AKCIN, G. Removal of Chromium (III) and Cadmium (II) from aqueous solutions. Desalination, vol. 180, p. 151-156, 2005.