

POTENCIALIDADE DE USO DA RESINA AMBERLITE IR 120 NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS CONTENDO ESPÉCIES IÔNICAS COM $\text{CR}_2\text{O}_7^{2-}$, FE^{3+} E MNO_4^-

Fernanda da Silva Nogueira*, Aparecida Maria Simões Mimura, Júlio César José da Silva,
Rafael Arromba de Sousa

Grupo Baccan de Química Analítica, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP 36036-900,
Juiz de Fora - MG, Brasil

*fernanda.nogueira_@hotmail.com

amsrtm@gmail.com

julio.silva@ufjf.edu.br

rafael.arromba@ufjf.edu.br

Resumo: As resinas de troca iônica têm sido amplamente usadas como uma opção de tratamento de efluentes químicos por removerem do meio diversas substâncias, principalmente íons metálicos. Neste contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar o potencial do uso de uma resina de troca iônica para o tratamento de um resíduo ácido contendo Fe^{3+} , ânions metálicos e ácido salicílico. As condições experimentais foram otimizadas a fim de remover essas espécies de um resíduo regularmente gerado em um dos laboratórios de ensino da UFJF. Foi utilizada a resina catiônica AMBERLITE IR 120® e os resultados mostraram boa eficiência na remoção das espécies de interesse, inclusive daquelas na forma de ânions. Também foi estudado o processo de dessorção da resina, onde os metais podem ser concentrados em um volume 70% menor, possibilitando a reutilização da mesma.

Palavras-chave: tratamento de resíduos, resina de troca iônica, íons metálicos, adsorção.

APPLICATION OF ION EXCHANGE RESINS FOR TREATMENT OF CHEMICAL WASTES CONTAINING Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ AND MnO_4^- IONS

Abstract: Ion exchange resins have been widely used as an option for wastewater treatments and are effective in reducing the concentration of residual metals. In this context, the aim of this study was to evaluate the potential use of an ion exchange resin for the treatment of an acid waste regularly produced at the Chemistry Department in the Federal University of Juiz de Fora. Employing optimized experimental conditions the studied method allowed to remove, significantly the Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ and MnO_4^- content, using only the cationic resin, AMBERLITE IR 120[®]. In addition, desorption of these species was also studied, in which the metals content could be concentrated into a volume 70% smaller than the ordinary waste volume. Besides, after that desorption the resin can be reused and the method showed to be adequate for routine uses.

Keywords: waste treatment, ion exchange resins, metallic ions, adsorption.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o lançamento inadequado de efluentes, em geral, tem aumentado a contaminação das águas superficiais ^[1]. Resíduos contendo metais nocivos para os seres vivos e para o ambiente são gerados diariamente na indústria como, por exemplo, de fabricação de metais, galvanoplastia, tintas, entre outras ^[1] e, também, em laboratórios de pesquisa e ensino. Os principais efeitos provocados nos seres vivos pela contaminação por espécies metálicas tóxicas ocorrem na pele, sistema respiratório, gastrointestinal e nervoso ^[2]. Segundo CHEPCANOFF (2001) os compostos de “metais pesados” são reconhecidamente tóxicos e alguns deles apresentam riscos de câncer, afetando a qualidade dos recursos hídricos e meio ambiente ^[2].

Uma alternativa para os resíduos é seu encaminhamento a empresas especializadas no tratamento e/ou descarte em local apropriado ^[3]. Porém, esta alternativa pode ter custos significativos, incluindo o transporte, sendo um fator limitante para a sua realização. Por outro lado, o uso de métodos de tratamento podem incluir o consumo de reagentes e até mesmo aumentar o volume final do resíduo a ser descartado, criando assim outros inconvenientes que devem sempre ser avaliados.

Existem várias técnicas para tratamento de resíduos aquosos contendo metais, como por exemplo, a precipitação química, a retenção em resinas de troca iônica e os métodos de adsorção em carvão ativado, zeólitas e biossorventes ^[4-7]. As resinas de troca iônica têm sido recomendadas como uma interessante opção para o tratamento de efluentes, pois se mostram

eficazes na redução da concentração dos íons metálicos presentes ^[8]. A resina catiônica AMBERLITE IR 120®, por exemplo, apresenta grupos sulfônicos em sua superfície (-SO₃H), nos quais íons H⁺ podem ser trocados por outros cátions, removendo assim íons metálicos positivos por meio de uma reação de troca iônica.

Neste trabalho foi avaliado o potencial do uso deste tipo de resina, especificamente a AMBERLITE IR 120®, no tratamento de um resíduo aquoso e ácido contendo espécies com íons dos metais Cr, Fe e Mn. Além disso, também foram avaliados os processos de regeneração e reutilização da mesma, muito desejável para o seu uso em rotinas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizados os seguintes equipamentos: Espectrômetro de absorção atômica com chama (Thermo Scientific, modelo Solaar, Série M5), pHmetro digital (Digimed, modelo MD-22), agitador magnético (IKA® - WERKE) e banho de ultrassom (Unique UltraSonic Cleaner, modelo USC 2800A).

Reagentes de grau analítico foram usados para preparar as soluções de HCl 6 mol L⁻¹, NaOH 6 mol L⁻¹, HNO₃ 2% v/v e HNO₃ 10% v/v.

Soluções monoelementares de Cr, Mn e Fe foram preparados em HNO₃ 2% v/v a partir de padrões monoelementares de 1000 mg L⁻¹ de Cr (Qhemis High Purity), Fe (Merck – Titrisol) e Mn (Qhemis High Purity).

A resina catiônica estudada foi a AMBERLITE IR 120® e para fins de comparação a resina aniônica AMBERLITE IRA 400®.

Além disso, os seguintes reagentes, de grau analítico, também foram usados: ácido 2-acetoxibenzoico (ácido salicílico) (Merck, 99,5 – 100,5%), cloreto férrico hexaidratado (Vetec, 97,0 - 102,0%) e dicromato de potássio (Merck, 99,9%).

O resíduo estudado foi obtido no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da UFJF, sendo proveniente da disciplina Química Analítica V - QUI 572.

Procedimentos

a) Caracterização do resíduo

Neste trabalho, foi utilizado um resíduo aquoso e ácido contendo ácido salicílico, Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻ e MnO₄⁻, proveniente do Laboratório de Química Analítica da UFJF. As concentrações iniciais dos metais foram determinadas por Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Neste procedimento, uma alíquota da amostra do resíduo foi previamente diluída em água deionizada para análise por calibração externa, conforme as condições recomendadas pelo fabricante para amostras aquosas.

Para construção da curva de calibração foram utilizadas soluções padrões de cromo e ferro nas concentrações de 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0 mg L⁻¹. Já para o manganês as concentrações foram de 0,4; 1,2; 2,0; 2,8 e 3,6 mg L⁻¹. As soluções (preparadas a partir das soluções monoelementares de 1000 mg L⁻¹ e utilizando HNO₃ 2% v/v como diluente) foram utilizadas para a calibração em todas as análises no decorrer do trabalho. Todas as soluções foram preparadas usando água purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA) e empregando materiais previamente descontaminados em banho de HNO₃ 10% v/v, por no mínimo 12 h. Como parte da caracterização do resíduo o pH do mesmo foi medido.

b) Ativação da resina

Para a resina catiônica, AMBERLITE IR 120[®], o processo de ativação foi feito colocando-se a resina em contato, e sob agitação, com excesso de solução de HCl 6 mol L⁻¹. Depois de aproximadamente 30 minutos, a resina foi filtrada sob vácuo e lavada, exaustivamente, com água deionizada até que todo o excesso de íons H⁺ fosse removido da superfície da resina (papel indicador universal foi utilizado nesta etapa para monitoração do pH da água de lavagem).

Para a resina aniônica, AMBERLITE IRA 400[®], usada para fins de comparação no caso da remoção das espécies dicromato e permanganato, o procedimento de ativação foi similar ao descrito para a resina catiônica, porém utilizando-se uma solução alcalina (NaOH 6 mol L⁻¹).

c) Proporção ótima entre quantidade de resina e volume de resíduo

Foram utilizadas alíquotas de 10,00 mL de resíduo, como soluções de estudo e variou-se a massa de resina (previamente ativada) entre 1 e 4 gramas, no caso da resina catiônica e, massas de 0,75 e 1,50 gramas para a resina aniônica. A mistura resíduo/resina foi agitada por 60 minutos e, depois, filtrada sob vácuo. A solução recolhida foi transferida para um balão volumétrico de 100,00 mL e o volume final foi completado com água deionizada. As amostras do resíduo tratado foram analisadas por F AAS a fim de se calcular a porcentagem de remoção dos metais e encontrar a relação mais adequada entre resíduo e resina.

d) Estudo cinético de remoção dos metais de interesse

Após determinada a massa ótima de resina, o procedimento descrito no item c foi repetido com variando apenas o tempo de contato, de 10 a 120 minutos (dependendo da resina usada).

e) Efeito do pH sobre a adsorção das espécies de interesse

Para avaliar o efeito do pH no processo de adsorção foram feitas variações no pH original do resíduo utilizando soluções de HCl 6 mol L⁻¹ e NaOH 6 mol L⁻¹ (monitorando os valores obtidos com o uso de pHmetro digital).

f) Dessorção dos íons metálicos para a regeneração da resina e recuperação dos íons metálicos em um volume menor de solução

A resina, após o tratamento do resíduo, foi submetida a processos de dessorção colocando-a em contato com volumes diferentes de solução de HCl 6 mol L⁻¹, no caso da resina catiônica, e NaOH 6 mol L⁻¹, no caso da resina aniônica. As resinas, após misturadas com as soluções devidas, foram agitadas (agitador magnético) ou sonicadas (banho de ultrassom), avaliando-se também diferentes tempos e, em seguida, as misturas foram filtradas. As soluções recolhidas foram analisadas por F AAS e com o resultado da recuperação dos metais, previamente adsorvidos, estabeleceu-se uma condição experimental ótima para a recuperação da resina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do resíduo

As concentrações iniciais dos íons metálicos presentes no resíduo, determinadas por F AAS, foram: 52,5 mg L⁻¹ de Cr, 4,46 mg L⁻¹ de Mn e 253 mg L⁻¹ de Fe. Segundo a Resolução nº 37 da CONAMA, estes valores estão acima dos níveis máximos de concentração (0,5 mg L⁻¹ de Cr, 1,0 mg L⁻¹ de Mn e 15,0 mg L⁻¹ de Fe) aceitáveis para lançamento em águas superficiais ^[9]. Quanto ao pH do resíduo o mesmo se apresentou ácido, com valor de 1,52 e devido à rotina do laboratório, onde este resíduo é regularmente gerado, os elementos cromo e manganês estão, provavelmente, presentes nas suas formas aniônicas de dicromato e permanganato, respectivamente. Por isso, além da resina catiônica, AMBERLITE IR 120[®], utilizou-se uma resina aniônica, a AMBERLITE IRA 400[®], para comparação de desempenho.

Otimização da proporção de resina e volume de resíduo

Foram tratados 10,00 mL do resíduo misturando-o com diferentes massas (1,0, 2,0 e 4,0 g) de resina catiônica, por cerca de 60 minutos para remoção de ferro, cuja concentração inicial era de 253 mg L⁻¹. A concentração de Fe nas amostras de resíduo tratado com 1,0; 2,0 e 4,0 g de resina foram 10,8; 10,2 e 9,68 mg L⁻¹, o que corresponde a 95,7; 95,9 e 96,2% de remoção de Fe, respectivamente. Foi possível observar que todas as quantidades de resina catiônica testadas foram satisfatórias e todas as soluções tratadas apresentaram concentração de Fe³⁺ abaixo do valor máximo permitido pela legislação (15,0 mg L⁻¹) ^[9]. Dessa forma, nos testes posteriores optou-se por usar 2,0 gramas de resina catiônica para garantir a robustez do método de

adsorção. A proporção entre resina e resíduo em volume é dada por $10 \text{ mL}_{(\text{resíduo})} / 3 \text{ mL}_{(\text{resina seca})}$. Neste momento não se avaliou a remoção dos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- , visto que não era esperado efeito com a resina catiônica, o que aconteceu e está discutido nos itens seguintes.

Estudo cinético da remoção dos metais de interesse

Em relação à remoção do Fe^{3+} , o tempo de contato com a resina catiônica AMBERLITE IR 120[®] foi variado de 40 a 120 minutos, pois no tempo menor não se obteve uma adsorção completa desta espécie, conforme mostrado na Figura 1.

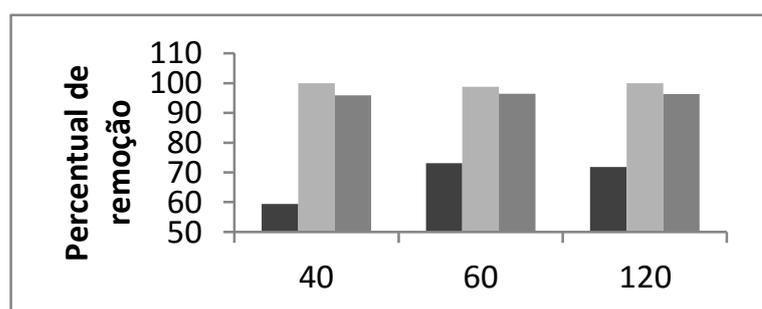


Figura 1: Adsorção de Fe^{3+} com a resina catiônica AMBERLITE IR 120[®] e porcentagem de remoção (coadsorção) das espécies de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- , após tratamento de 10,00 mL de resíduo com 2 g de resina em diferentes intervalos de tempo.

De acordo com os dados apresentados na Figura 1, não houve variação significativa na remoção dos íons Fe^{3+} com o aumento no tempo de contato. Para verificar se poderia estar acontecendo algum tipo de competição química pelos sítios de adsorção na superfície da resina, os demais íons metálicos, cromo e manganês, foram determinados nas amostras de resíduo tratadas. Os resultados apresentados na Figura 1 mostram que os íons de cromo e manganês e que estão no resíduo nas formas aniônicas ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^-), também foram adsorvidos (total ou parcialmente) pela resina catiônica, visto que o teor de cromo e manganês no resíduo tratado foi menor, após a análise por F AAS.

Uma possível explicação para este fato é que o resíduo contém também compostos orgânicos, principalmente ácido salicílico, e este forma um complexo estável com o ferro ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{AS} \rightarrow [\text{FeAS}_3]^{3+}$; onde AS = ácido salicílico), podendo assim coadsorver íons negativos. O complexo formado possui carga positiva e, por isso, pode atrair eletrostaticamente os íons de carga oposta, como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- . Então, com a adsorção do ferro presente no complexo, possivelmente as espécies de dicromato e permanganato são coadsorvidas.

Para confirmação desta hipótese foi investigada a adsorção de cromo (a partir de soluções preparadas com dicromato de potássio) pela resina catiônica na presença do complexo ferro-ácido salicílico (ácido salicílico e ferro na proporção de 3:1, respectivamente).

Inicialmente, foram preparados 10,00 mL de uma solução contendo o complexo e dicromato, em diferentes proporções molares (1:1, 3:1 e 6:1), que foram colocadas em contato com a resina por cerca de duas horas para garantir que houvesse tempo suficiente para a remoção dos íons pela resina. As soluções de estudo foram analisadas por F AAS. As concentrações de Cr encontradas após o tratamento das soluções contendo complexo e dicromato foram < 0,61; 5,83 e 7,18 mg L⁻¹ para as proporções molares 1:1, 3:1 e 6:1, o que corresponde a uma porcentagem de remoção média > 99; 97,5 e 96,9% respectivamente. De acordo com estes resultados os íons Cr₂O₇²⁻ também foram removidos pela resina catiônica na presença de complexo ferro-ácido salicílico, conforme suposto anteriormente.

Nesse contexto, verificou-se ainda o desempenho da resina catiônica em tratar volumes maiores de resíduo, visto sua eficiência para remover todas as três espécies metálicas. Foram tratados 50,00 mL de resíduo com 10 gramas de resina catiônica, seguindo a proporção otimizada, e a mistura foi agitada durante 4 e 6 horas.

Tabela 1: Resultados obtidos para a adsorção de espécies metálicas na resina catiônica AMBERLITE IR 120[®] utilizando 50,00 mL de resíduo e resultados de dessorção das espécies metálicas utilizando HCl 6 mol L⁻¹.

Espécie	% adsorção		% dessorção	
	Após 4 horas de contato	Após 6 horas de contato	Após agitação magnética (6h)	Após sonicação (3h)
Fe ³⁺	97%	97%	> 99%	> 99%
Cr ₂ O ₇ ²⁻	69%	74%	> 99%	> 99%
MnO ₄ ⁻	> 99%	> 99%	49%	92%

Observa-se na Tabela 1 que a remoção de Fe³⁺ e MnO₄⁻ foi bastante satisfatória em ambos os tempos de contato. O Cr₂O₇²⁻ teve uma porcentagem de remoção menor, mas percebe-se que há uma tendência de aumento na sua adsorção com o aumento do tempo de contato.

O Cr₂O₇²⁻ teve porcentagens menores de adsorção que as demais espécies metálicas nos testes com a resina catiônica, como apresentados na Tabela 1 e Figura 1. Isso se deve ao fato de ocorrer uma competição entre as espécies de dicromato e permanganato e a preferência de adsorção de uma espécie em relação à outra pode estar relacionada a propriedades físico-químicas como eletronegatividade, constante de hidrólise e geometria molecular, sendo que o íon Cr₂O₇²⁻ é maior e isto pode dificultar a coadsorção (efeito estérico)^[7].

Efeito do pH

Estudos de adsorção de cátions de outros metais (Cu, Cd, Ni, Pb e Zn) com a resina AMBERLITE IR 120[®], mostraram que as remoções máximas foram obtidas na faixa de pH 4 -

8.^[8] Contudo, não foi possível fazer os estudos sobre o efeito da variação do pH na adsorção das espécies, porque uma pequena variação no pH original do resíduo (pH=1,52) provocou a precipitação das espécies na forma de hidróxido. Porém a impossibilidade de variação no pH não se mostrou um problema, visto os bons resultados obtidos no pH original do resíduo, como já apresentado nos itens anteriores.

Neste sentido, vale ressaltar que a precipitação de íons metálicos na forma de hidróxido também é um procedimento para tratamento de resíduos contendo espécies metálicas. Mas, neste caso, uma desvantagem em relação à remoção por resinas é que o resíduo tratado ainda precisa ser filtrado e a solução obtida após o tratamento, constitui uma quantidade maior de resíduo (a ser neutralizado e descartado), em relação ao volume inicial do resíduo.

Dessorção das espécies e reutilização das resinas

No processo de regeneração da resina realizou-se a dessorção, ou seja, substituição dos íons metálicos, anteriormente adsorvidos na superfície da mesma, por íons H^+ , no caso da AMBERLITE IR 120[®], e íons OH^- , no caso da AMBERLITE IRA 400[®]. Este procedimento pode ser feito de modo a concentrar os íons metálicos em um volume menor, reduzindo os custos para transporte e descarte do resíduo contendo íons metálicos e possibilita a reutilização da resina num novo processo de tratamento. Além disso, a pré-concentração das espécies metálicas removidas torna viável o reaproveitamento dos íons metálicos removidos, caso seja de interesse.

Assim, foram testados para a dessorção da resina catiônica (AMBERLITE IR 120[®]) variados volumes de solução de HCl 6 mol L^{-1} , diferentes tempos de contato e métodos de agitação. Os experimentos com resultados satisfatórios para a dessorção das espécies metálicas nesta resina foram obtidos utilizando-se 3,00 mL de solução de HCl 6 mol L^{-1} , com agitação por 6 horas no agitador magnético ou, por 3 horas por meio de ultrassom, conforme apresentado na Tabela 1.

Avaliação do uso da resina aniônica AMBERLITE IRA 400[®]

Para remoção dos íons $Cr_2O_7^{2-}$ e MnO_4^- , com a resina aniônica, massas de 0,75 g e 1,5 g, foram testadas. Verificou-se que a massa de 1,5 g é suficiente para uma remoção efetiva das espécies metálicas e que o tempo mínimo de contato necessário para que ocorresse uma adsorção satisfatória foi de 20 minutos, como ilustrado na Figura 2. Contudo para promover a dessorção na resina aniônica foi aplicado o mesmo método descrito para a resina catiônica, porém nenhum dos testes apresentou resultados satisfatórios, mostrando que o uso da resina catiônica, no caso do resíduo estudado, é vantajoso para a remoção das diferentes espécies metálicas, mesmo as aniônicas em função das características do meio.

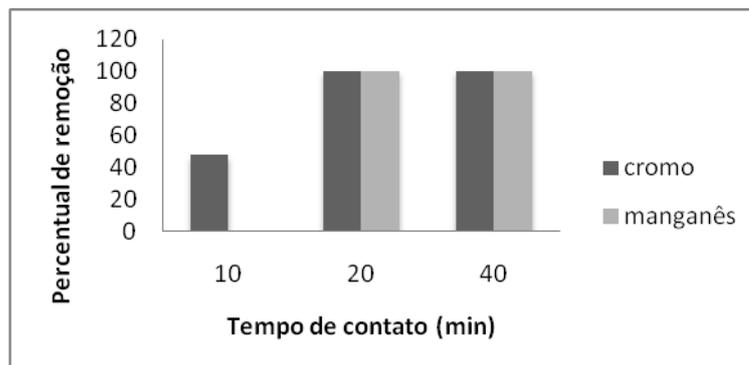


Figura 2: Estudo cinético para a remoção dos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- com a resina aniônica no resíduo estudado.

CONCLUSÃO

A resina de troca catiônica AMBERLITE IR 120[®] foi eficiente no tratamento de um resíduo químico, aquoso e em meio ácido contendo ferro dissolvido, dicromato, permanganato e ácido salicílico. O método desenvolvido se mostrou simples, podendo ser utilizado em laboratórios em geral, para reduzir os custos com descarte e minimizar o impacto ambiental causado pelo lançamento de íons metálicos tóxicos diretamente em corpos de águas. Além disso, processos de coadsorção podem remover também espécies com carga negativa, como o dicromato e o permanganato, conforme os resultados demonstrados. Este processo foi facilitado pelas características originais do resíduo estudado (pH ácido e contendo ácido salicílico), mas que pode ser ajustada para outros resíduos que contenham essas mesmas espécies metálicas a serem removidas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à *Pro-Reitoria de Pesquisa* da Universidade Federal de Juiz de Fora pela bolsa de iniciação científica atrelada a este projeto e à Fapemig pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RIANI, J.C. Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-30092008-151250/pt-r.php>
- [2] CHEPCANOFF, V. Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica. Instituto de

Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Vera%20Chepcanoff_M.pdf

[3] MARINHO, C. C.; BOZELLI, R. L.; ESTEVES, F. A. *Ecl. Quím.*, 2011, 36, 2, 85-104.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702011000200005>

[4] GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. *Quím. Nova*. 2008, 31, 3,

676-679. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000300035>

[5] JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. *Quím. Nova*, 2004, 27, 5, 734-

738. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>

[6] SOUZA, R. S.; CARVALHO, S. M. L.; GARCIA JÚNIOR, M. R. L.; SENA, R. S. F. *Acta*

Amazonica. 2009, 39, 3, 661 – 668. <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672009000300022>

[7] MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B. GORGULHO, H. F. *Quím.*

Nova. 2010, 33, 6, 1279-1284. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>

[8] DEMIRBAS, A.; PEHLIVAN, E.; GODE, F.; ALTUN, T.; ARSLAN, G. *J. Journal of*

Colloid and Interface Science. 2005, 282, 20-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.147>

[9] Resolução número 357, CONAMA, 2005. Disponível em:

http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/praias/res_conama_357_05.pdf. Acesso abril, 2012.