

ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO NO TROCADOR IÔNICO INORGÂNICO A BASE DE MANGANÊS E POTÁSSIO

Jacinete Lima dos Santos* e Maria Cláudia França da Cunha Felinto*

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se a síntese e a caracterização do trocador iônico inorgânico a base de manganês e potássio e os estudos de adsorção do Cd^{2+} no mesmo. As condições de adsorção máxima foram estabelecidas. Estudaram-se as propriedades de adsorção em função do pH e da concentração de cádmio. Também se avaliou a cinética de adsorção desse metal no trocador.

I. INTRODUÇÃO

Dentre os principais problemas enfrentados pela humanidade, encontra-se em destaque a poluição do meio ambiente que tem desequilibrado os sistemas ecológicos naturais de uma maneira assustadora. Significantes quantidades de poluentes, especialmente íons de metais pesados, encontram seu caminho no sistema biológico. Os metais pesados são muito utilizados em pilhas, baterias de relógio e celular, termômetros, tintas, solventes, lâmpadas fluorescentes, etc. causando riscos ao meio ambiente pois não se degradam e possuem alta toxicidade.

Um dos metais pesados muito utilizado, devido ao seu extensivo uso em baterias de celular, é o cádmio. A presença dele, mesmo em pequenas quantidades na água, no solo ou no ar põem em risco não somente plantas e animais mas também a vida humana. As baterias descartadas, com o passar do tempo, deixam vaziar um líquido que pode contaminar nosso sistema aquático. Quando ingeridos, acumulam-se no organismo causando doenças no sistema nervoso, ossos, pulmões e rins[1-2].

Vários cientistas vêm desenvolvendo programas de meio ambiente onde o objetivo principal é conservar o equilíbrio dos sistemas ecológicos. Para atingir este objetivo faz-se necessário estudar as relações do homem com o meio ambiente e os principais problemas gerados.

A reciclagem de materiais visa reaproveitá-los e utilizá-los como matéria prima para outros produtos, minimizando assim o impacto ambiental na sua disposição final.

Visando dar sua contribuição na área de reciclagem dentro do programa de Química Ambiental do Instituto de

Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) foi criado um programa que tem como meta a reciclagem e a disposição final destes materiais industrializados onde o enfoque principal é a recuperação de metais pesados de rejeitos e efluentes.

Dentro da filosofia deste programa, enquadrou-se o objetivo desse trabalho que é a recuperação de metais pesados, mais especificamente o cádmio, via cromatografia de troca iônica utilizando novos trocadores iônicos inorgânicos, a base de manganês.

Nas últimas décadas, o uso de compostos inorgânicos na separação por troca iônica ganhou popularidade na química analítica devido à sua alta capacidade e velocidade de troca iônica, sua superioridade às resinas orgânicas no que se refere as estabilidades térmica e à radiação e também por apresentarem seletividade específica para diferentes íons[3-4].

Os óxidos hidratados são materiais de troca iônica bastante estudados devido suas propriedades características de adsorverem ou coprecipitarem muitos íons. Eles têm sido bastante utilizados na química de separação e recuperação de metais de efluentes industriais sem comprometer o meio ambiente. Esses óxidos podem ser divididos em dois grupos principais: aqueles como os óxidos de zircônio e estanho onde a troca iônica ocorre na superfície (partículas hidratadas) e aqueles como os óxidos de antimônio e manganês que contém cavidades ou túneis onde ficam os íons para a troca (estruturas hidratadas).

Neste trabalho estudou-se mais especificamente a cinética de adsorção do íon cádmio em função do tempo de contactação tendo como variáveis a concentração do Cd^{2+} e a influência na variação do pH no trocador iônico

inorgânico do grupo α - MnO_2 também chamado grupo das holânditas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Síntese e Caracterização do Precursor Oxalato de Manganês(II).

O oxalato de manganês, precursor do trocador estudado, foi obtido via reação de precipitação do cloreto de manganês(II) e o ácido oxálico em proporções estequiométricas. Após a precipitação o oxalato foi filtrado e os cristais lavados com água destilada para eliminar íons cloreto. O oxalato foi então seco em estufa em atmosfera de ar por duas horas ($\sim 105^\circ\text{C}$) e posteriormente caracterizado via análise de CHN (Analisador Elemental CHN-2400 Perkin Elmer, espectros de absorção na região do infravermelho (Espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR-1750 na faixa de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) e análise de distribuição granulométrica (Analisador de partículas por difração de laser marca Cilas, modelo 1064) (Figura 1).

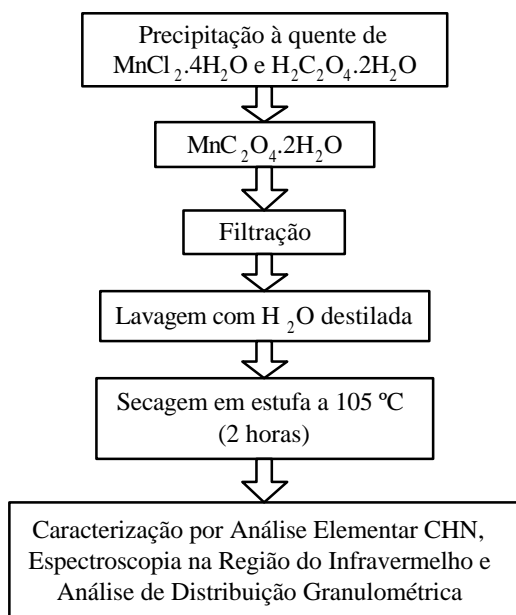


Figura 1 - Síntese do oxalato de manganês e suas etapas de caracterização

Síntese e Caracterização do Trocador Iônico Inorgânico a Base de Manganês e Potássio.

Para a síntese do trocador a base de manganês e potássio, homogeneizou-se o oxalato de manganês(II) e o oxalato de potássio numa proporção de 4% em massa do oxalato de potássio. Após a homogeneização, a mistura foi calcinada a 530°C por oito horas segundo os dados obtidos por Tanaka et al.[5] no estudo de decomposição térmica dessa mistura. Após a calcinação lavou-se o trocador com ácido nítrico (c.a. 1 mol/L) e secou-se à temperatura de 80°C até peso constante (aproximadamente 12 horas).

O material obtido foi então caracterizado por análise de distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) LEO 440i, Oxford, EUA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), Difração de Raios-X com equipamento Philips PW1710 com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ (Figura 2).

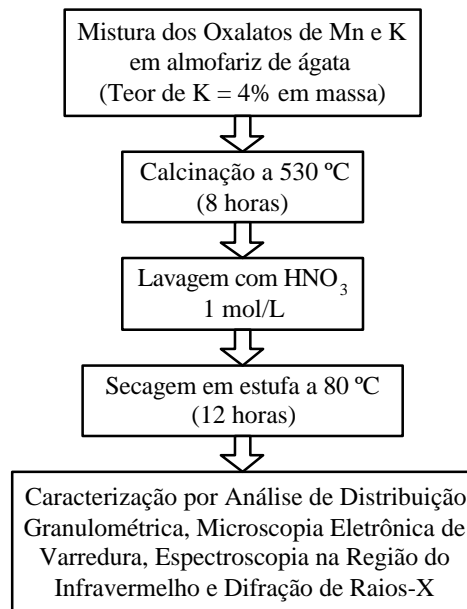


Figura 2 - Diagrama de Síntese e Caracterização do Trocador Iônico Inorgânico a Base de Manganês e Potássio

Estudos de Adsorção do Cd^{2+} no Trocador Iônico Inorgânico.

Determinação da Razão de Distribuição em Peso, D_w .

Determinou-se a razão de distribuição em peso, D_w , contactando-se um volume conhecido da solução de Cd^{2+} (1,5 mL), com uma quantidade de resina de peso previamente determinado ($\sim 0,05\text{ g}$). A contactação da resina com a fase aquosa foi realizada utilizando-se um agitador mecânico com velocidade constante de aproximadamente 1200 rpm, durante 5 minutos. Após o equilíbrio, separou-se a fase aquosa e determinou-se a concentração final do metal.

A razão de distribuição em peso de uma resina é calculado segundo a equação abaixo:

$$D_w = \left(\frac{C_0 - C_s}{W} \right) \left(\frac{V}{C_s} \right) \quad (1)$$

onde: C_0 e C_s são as concentrações de cádmio antes e depois do equilíbrio da fase aquosa, respectivamente, W é a massa da resina em gramas e V é o volume da fase aquosa contactada.

Influência na variação do pH.

Estudou-se a variação do pH no trocador iônico inorgânico em uma solução de concentração 0.01 g/L. As soluções de pH variando de 1 a 9 foram preparadas utilizando-se soluções de ácido acético e acetato de sódio em diferentes proporções.

Determinação do tempo ótimo de contactação para adsorção do cádmio.

Estudou-se o tempo ótimo de contactação do cádmio no trocador iônico inorgânico contactando-se aproximadamente 0.05 g do trocador iônico com 1.5 mL da solução de concentração desejada (pH 9). Após a contactação das amostras a solução foi centrifugada para a separação das fases e retirou-se uma alíquota da fase aquosa para análise. Determinou-se a concentração de íons Cd^{2+} na solução utilizando-se espectrofotômetro na região do UV/Visível (Espectrofotômetro marca Micronal, modelo B-380) pelo método da ditizona.

Influência da Concentração de Cádmio.

A solução estoque de Cd^{2+} foi preparada em concentração aproximadamente 0.1 g/L em pH 5 e foram efetuadas diluições para se obter as concentrações desejadas de 0.01 e 0.05 g/L. A adsorção de íons foi estudada contactando-se aproximadamente 0.05 g do trocador iônico inorgânico com 1.5 mL da solução de concentração desejada (pH 9). Após a contactação das amostras a solução foi centrifugada para a separação das fases e retirou-se uma alíquota da fase aquosa para análise. Determinou-se a concentração de íons Cd^{2+} na solução espectrofotometricamente pelo método da ditizona.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

• Caracterização do Precursor Oxalato de Manganês(II)

O espectro de absorção na região do infravermelho confirmou que o sal de manganês obtido é hidratado possuindo bandas de absorção nas regiões de 3357 e 1615 cm^{-1} , características de água de hidratação. As bandas na região de 497–813 cm^{-1} são características da ligação Mn–O. A análise elementar de %Ce %H mostrou que os valores obtidos concordam com os valores teóricos para o sal com duas moléculas de água na sua estrutura cristalina (**experimental:** C=13,37%; H=2,03% e **calculado:** C=13,42%; H=2,25%). O resultado da análise do tamanho médio das partículas por difração de laser foi de 22,13 μm .

A análise de distribuição do tamanho de partículas mostra que o trocador iônico inorgânico obtido apresenta tamanho de partículas bastante heterogêneo sendo que a

distribuição granulométrica (Fig. 3) compreende a faixa de diâmetro entre 0.1 e 36 μm .

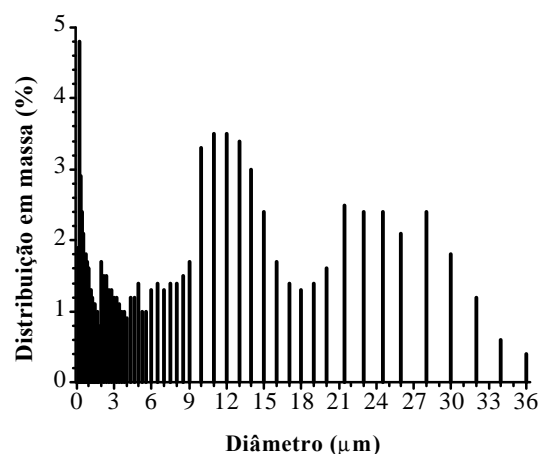


Figura 3 - Distribuição Granulométrica do Trocador.

O difratograma de raio X obtido, (Fig. 4) apresentou pelo menos duas fases diferentes além da criptomelana. Os produtos secundários obtidos foram atribuídos a hausmanita (Mn_3O_4) (Ficha ICDD n° 24-0734) e a bixbirita (Mn_2O_3) (Ficha ICDD n° 41-1442) concordando com dados da literatura[5].

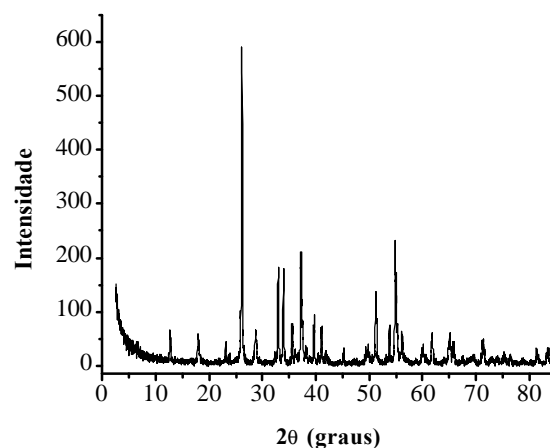


Figura 4 - Difratograma do Trocador com 4% de K.

A micrografia obtida no MEV (Fig. 5) do óxido misto de manganês e potássio mostrou que o trocador sintetizado apresenta-se na forma de aglomerados possuindo morfologia diferenciada. Os aglomerados possuem tamanho médio de partículas menor que 10 μm com formato essencialmente esférico.

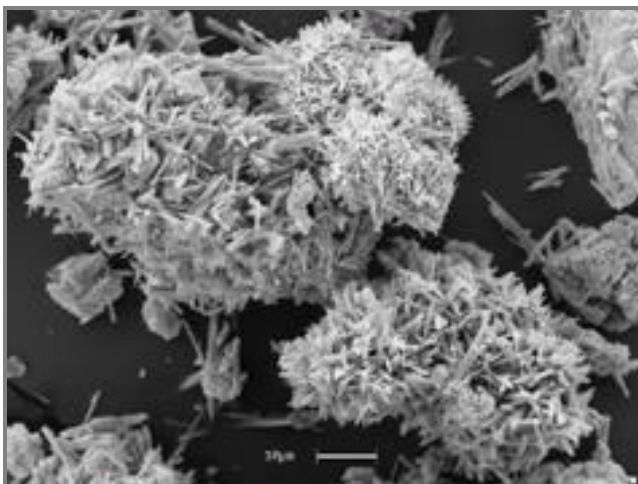


Figura 5 - Micrografia do Trocador com 4% de K.

O espectro na região do infravermelho do trocador iônico inorgânico apresentou bandas características de grupos hidroxilas, água de hidratação e ligação Mn-O (Tabela 1).

TABELA 1 - Resultados do Espectro no IV

Atribuições	Trocador com 4% de K
ν_{OH}	3436
δ_{H-O-H}	1634
ν_{Mn-O}	596
	494

A banda característica atribuída ao estiramento ν_{OH} na região de 3436 cm^{-1} é larga e de intensidade média. A banda na região de 1634 cm^{-1} atribuída a deformação δ_{H-O-H} da água de hidratação, apresenta intensidade fraca e as bandas características da ligação Mn-O na região de 596 e 494 cm^{-1} possuem intensidades forte e média, respectivamente.

A figura 6 mostra que para valores de pH abaixo de 7 as razões de distribuição são muito baixas aumentando rapidamente para valores de pH acima de 8 tendo seu ponto máximo em pH 9 estando de acordo com trabalhos publicados anteriormente[6-7].

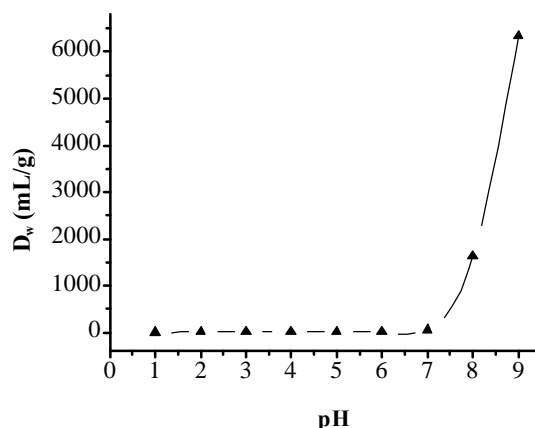


Figura 6 - Razão de Distribuição do Cd^{2+} em função do pH.

A taxa de adsorção do Cd^{2+} em função do tempo de contactação (Figura 7) mostrou que na solução com concentração aproximadamente 0.01 g/L a adsorção aumenta gradativamente tendo seu ponto máximo entre 20 e 30 minutos de contactação. Em concentrações aproximadamente 0.05 g/L o tempo ótimo de contactação alcança seu máximo em poucos minutos (entre 3 e 5 minutos) e decresce rapidamente até atingir seu mínimo (entre 10 e 15 minutos). Para concentrações aproximadamente 0.1 g/L a adsorção do Cd^{2+} permanece inalterada tendo um insignificante aumento em 45 minutos de contactação.

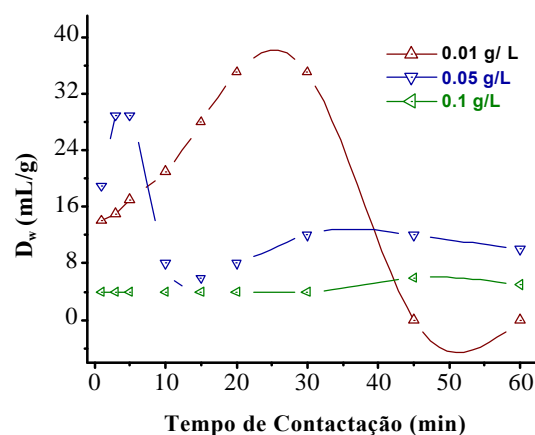


Figura 7 - Tempo Ótimo de Contactação de íons Cd^{2+} no trocador inorgânico

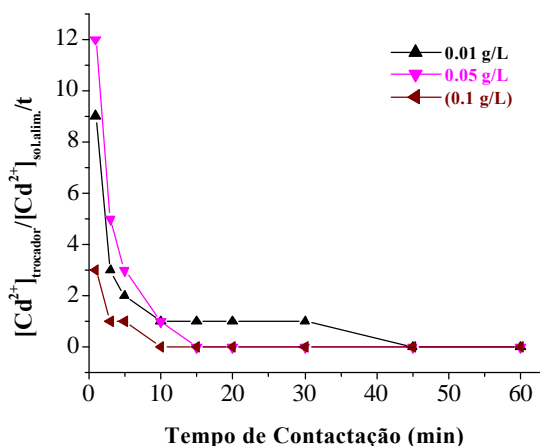


Figura 8 - Cinética de Adsorção de íons Cd^{2+} em função do Tempo Ótimo de Contactação

IV. CONCLUSÕES

A adsorção de íons cádmio no trocador iônico inorgânico sintetizado é favorecida em valores de pH alto e concentrações baixas. Nas concentrações aproximadamente 0.01 g/L se obteve razões de distribuição altas no tempo de contactação entre 20 e 30 minutos. Para concentrações maiores obteve-se razões de distribuição baixas.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BAIRD, C. Environmental Chemistry. In: BAIRD, C.; **Heavy Metals and the Chemistry of Soils**. 2 ed., New York, N. Y, W. H. Freeman and Company, 1995. p. 347-394.
- [2] ULLMANN, F. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. In: PISCATOR, M. **Toxicology and Occupational Health**, 5 ed. VCH, 1985. v.A4. p. 509-512 .
- [3] CLEARFIELD, A. Role of Ion Exchange in Solid-State Chemistry **Chemical Reviews**. v. 88, p. 125-148, 1988.
- [4] CLEARFIELD, A. Inorganic Ion Exchangers: A Technology Ripe for Development, **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 34, n. 8, p. 2865-2872, 1995.
- [5] TANAKA, Y.; TSUJI, M. New Synthetic Method of Producing $\alpha\text{-MnO}_2$ for potassium selective adsorbent, **Materials Research Bulletin**, v. 29, n. 11, p. 1183-1191, 1994.
- [6] HASANY, S. M.; CHAUDHARY, M. H. Adsorption of Cadmium from aqueous solutions on manganese dioxide, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles**, v. 89, n. 2, p. 353-363, 1985.
- [7] MISHRA, S. P.; TIWARY, D. Inorganic Particulates in Removal of Toxic Heavy Metal Ions: Efficient Removal of Cadmium Ions from Aqueous Solutions by Hydrous Manganese Oxide, **Radiochimica Acta**, v. 80, p. 213-217, 1998.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e a bolsa concedida.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of the inorganic ion exchanger in base of manganese and potassium and the Cd^{2+} adsorption studies in this exchanger. The maximum adsorption properties in pH function and cadmium concentration were studied. The adsorption kinetic of this metal in this exchanger was appraised too.