

RETENÇÃO DO CRÔMIO(III) EM TROCADOR INORGÂNICO DE FOSFATO DE ZIRCÔNIO CRISTALINO MODIFICADO

Helena C. Manosso e Christina A. L. G. O. Forbicini

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes, 2242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Atualmente são muito discutidos temas que abordam a preservação do meio ambiente para o desenvolvimento de tecnologias de produção que não o agridam, gerando resíduos menos tóxicos e em menor quantidade. Resíduos poluentes contendo metais como o crômio, têm sido lançados nos rios, degradando a água utilizada para consumo humano. Este trabalho estuda a utilização do trocador inorgânico fosfato de zircônio (ZrP) cristalino, com modificações, na retenção do elemento Cr(III) em meio nítrico. As modificações foram feitas para melhorar a retenção do crômio(III) em coluna cromatográfica. Estudou-se o fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel (ZrP-Si), fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (ZrP-Si-Na), fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina (ZrP-Si-HMTA) e fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina na forma Na^+ (ZrP-Si-HMTA-Na) sintetizados em laboratório e caracterizado por MEV (microscopia eletrônica de varredura). A literatura mostra que o ZrP cristalino não consegue reter completamente o Cr(III) (somente cerca de 60%), pois quando se fala de cátions trivalentes o melhor trocador é o ZrP amorfo. Essa falha é atribuída ao impedimento estérico. Conseguiu-se melhorar a retenção do crômio(III) de 58,23% para 83,31% com a modificações feitas no trocador. Para a determinação de porcentagem de retenção e eluição foi utilizado o traçador ^{51}Cr , analisado por espectrometria gama.

Keywords: zirconium phosphate, ion exchange, chromium, inorganic ion exchanger.

I. INTRODUÇÃO

Dando continuidade aos trabalhos de tratamento de rejeitos pela técnica de troca iônica com trocadores inorgânicos, estudaram-se modificações no fosfato de zircônio (ZrP) cristalino, com o objetivo de melhorar a retenção do Cr(III).

O crômio é um metal de transição usado na fabricação de aços especiais (desde 1877), por tornar estas ligas resistentes à corrosão e aumentar a dureza e a resistência mecânica. Seu uso em cromação data de 1926, além de largamente utilizado no tratamento de couro em curtumes. Caso recente de contaminação de solo por crômio devido à deposição de rejeito de curtume em um terreno, levando à contaminação dos moradores da área, foi registrado pela mídia. O crômio ocorre no meio ambiente devido à estas atividades industriais entre outras, nos estados de oxidação +3, o mais estável, e +6, o mais tóxico[1].

Para a solução destes problemas, a troca iônica se apresenta como uma alternativa válida para o tratamento de rejeitos com quantidades pequenas de contaminantes.

Os trocadores inorgânicos são os mais adequados, principalmente quando se trata de rejeitos altamente oxidantes, por apresentarem uma boa estabilidade química frente a estes materiais.

Muitos trabalhos da literatura enfatizam a dificuldade de se reter Cr(III) no trocador fosfato de zircônio (ZrP), o qual permite uma separação de cerca de 60% deste elemento[2,3]. No presente estudo, foram efetuadas diversas modificações no ZrP cristalino, a saber: o fosfato de zircônio em suporte de resina IRA-400, o fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel (ZrP-Si), fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (ZrP-Si-Na), fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina (ZrP-Si-HMTA) e fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina na forma Na^+ (ZrP-Si-

HMTA-Na), com o objetivo de aumentar a retenção do Cr(III).

II. OS TROCADORES INORGÂNICOS SINTÉTICOS

Durante os últimos anos, os trocadores inorgânicos têm ocupado uma posição importante entre os materiais de troca iônica. Estes materiais têm sido usados na preparação de materiais de alta pureza e purificação de água.

Os trocadores inorgânicos sintéticos apresentam uma série de vantagem sobre os demais trocadores como estabilidade química em meio oxidante e em temperaturas elevadas e, no campo nuclear, são resistentes à radiação ionizante[2,3].

O fosfato de zircônio. No início, os estudos sobre o fosfato de zircônio (ZrP) foram direcionados à sua forma amorfa. Mais recentemente, entretanto, aumentou o interesse em sua forma semicristalina e cristalina. O estudo e sua estrutura definida proporcionou uma interpretação mais apurada do fenômeno de sorção [3].

Na forma cristalina de fase α - a distância entre as camadas é de 0,76 nm e a intensidade das forças de ligação nas ligações de hidrogênio entre elas é fraca. As características estruturais da fase β - são essencialmente as mesmas das presentes em α -ZrP, porém com a diferença que a distância entre as camadas é de 0,928 nm. A estrutura de γ -ZrP é aproximadamente a mesma de β -ZrP.[2,3,4].

Quando se fala do comportamento do trocador fosfato de zircônio, ele mostra uma seqüência de afinidade e seletividade diferente, dependendo em que estado se encontra. A seguir serão mostrados, de forma resumida, alguns exemplos de materiais retidos pelo ZrP em suas diferentes formas:

- ZrP na forma amorfa: Cs > Rb > K > Na
- ZrP semicristalino: Li > K > H > Cs
- ZrP cristalino: Sr > Na > Cs

Porém, quando se fala de cátions trivalentes e tetravalentes, sabemos que podem ser retidos à temperatura ambiente pelo trocador fosfato de zircônio na forma amorfa, mas não conseguem ser retidos completamente pelo trocador na forma cristalina. Essa falha é atribuída ao impedimento estérico. Na verdade, o tamanho máximo da janela conectada às cavidades adjacentes neste trocador é de 2,64 Å. Além disso, se o diâmetro do cátion polivalente for maior que este valor, a desidratação total ou parcial tem que ocorrer para que seja possível a difusão do cátion dentro da estrutura da camada. Uma parte da energia necessária para a desidratação pode ser recuperada, quando o cátion, já dentro do trocador, for parcialmente re-hidratado. Todavia, à temperatura ambiente, a alta energia gasta para a desidratação inicial não pode ser sustentada pelo aumento do pH da solução externa, devido à forte tendência dos cátions polivalentes se tornarem óxidos hidratados insolúveis. O impedimento estérico poderia ser evitado aumentando a temperatura ou usando outras formas do trocador fosfato de zircônio cristalino, o que aumentaria a distância entre camadas [5,6].

Segundo vários estudos, os cátions trivalentes (e muitos tetravalentes) são trocados à temperatura ambiente em fosfato de zircônio amorfo, mas não na forma cristalina α -ZrP, pois alegam que a energia é insuficiente para desidratar os cátions para que ocorra a difusão dentro dos cristais. Entretanto, o Cr^{3+} pode ser trocado rapidamente a 30°C com o trocador na forma Na^+ . Um pouco mais de 60% do Cr^{3+} é trocado em poucos minutos (não ultrapassando 70% de troca total). O processo de troca é mais rápido a 75°C, porém não ultrapassa 60% de troca, ou seja, além de não aumentar, a temperatura maior desfavorece um pouco a troca [4,5,7,8].

III. PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e reagentes. Para o desenvolvimento da parte experimental foram utilizados reagentes p.a e colunas cromatográficas com dois diâmetros diferentes.

As soluções de alimentação foram traçadas com ^{51}Cr , preparado a partir de uma alíquota de cromato de sódio radioativo diluído com HNO_3 0,1 mol L^{-1} e reduzido a Cr(III) com cloridrato de hidroxilamina, para evitar a formação dos oxianions CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, os quais não são retidos pelo trocador catiônico ZrP.

Procedimento em coluna cromatográfica. Fez-se a retenção do elemento estudado em coluna de vidro borossilicato, \varnothing 15 x 320 mm com torneira de teflon, com um leito que variou conforme o trocador utilizado. Percolaram-se 10 mL de solução nítrica contendo o elemento estudado com acidez determinada anteriormente em experimentos em "batch", lavando-se a seguir com 5mL de HNO_3 com a mesma acidez da alimentação e, por final, eluiu-se com 15 mL de HNO_3 com acidez também determinada em "batch", mantendo-se uma vazão constante de 1 mL.cm $^{-2}$.min $^{-1}$. Coletaram-se amostras a cada 1 mL em todas as etapas.

Métodos Analíticos. Fizeram-se as análises dos trocadores ZrP com e sem suporte, ZrP com modificador Hexametilnotetramina, ZrP em resina aniônica IRA-400, TIP sem e com suporte em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo XR-30, marca Philips, no departamento de Metalurgia do IPEN-CNEN/SP.

Analísaram-se as amostras, contendo o traçador ^{51}Cr , resultantes da contactação em coluna por espectrometria gama, utilizando-se um detector de iodeto de sódio acoplado ao analisador multicanal Adcam Buffer, modelo 918, marca Ortec, com um amplificador modelo 572. As análises foram realizadas o Departamento de Engenharia Química Ambiental do IPEN-CNEN/SP.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese dos trocadores. O trocador inorgânico fosfato de zircônio foi preparado segundo o procedimento descrito por Gal & Gal [9]. A sua preparação, caracterização e escolha de parâmetros para a realização dos experimentos em coluna foram determinados em trabalho anterior [10].

Condicional do trocador. O trocador que se encontra na forma H^+ , foi condicionado em coluna na forma Na^+ . Isto melhora a sua capacidade de troca, pois aumenta a distância entre camadas, visto que o íon Na^+ é maior que H^+ . Percolou-se 1 mL de trocador com uma solução de $NaCl$ 1 mol L^{-1} , verificando-se constantemente o pH do efluente até que este se igualasse com a solução de alimentação. Lavou-se com água desionizada e, posteriormente, com ácido nítrico em acidez específica para cada experimento.

Separação do elemento crômio(III). Foram feitos experimentos nas variadas formas do trocador fosfato de zircônio, conforme é mostrado na TABELA 1.

TABELA 1 – Eficiência dos trocadores na Retenção e Eluição do Cr^{3+}

TROCADOR	$T_{\text{retenção}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	% R	$T_{\text{eluição}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	% E
ZrP-IRA	30	12,00	Ambiente	94,68
ZrP-Si	30	58,23	30	71,71
ZrP-Si	30	58,17	Ambiente	95,68
ZrP-Si-Na	30	69,18	Ambiente	96,81
ZrP-Si-HMTA*	30	76,26	Ambiente	96,18
ZrP-Si-HMTA-Na	30	83,31	Ambiente	97,13

* HMTA = hexametilenotetramina

Ao se trabalhar em coluna com o trocador ZrP-IRA, devido ao tamanho de seus grãos, utilizou-se 2 mL de leite de trocador. Verificou-se uma enorme perda na retenção e na lavagem (Figura 1). Isto ocorreu devido à pequena superfície de contato do trocador com a solução contendo Cr^{3+} , já que o trocador se encontra dentro da resina aniônica.

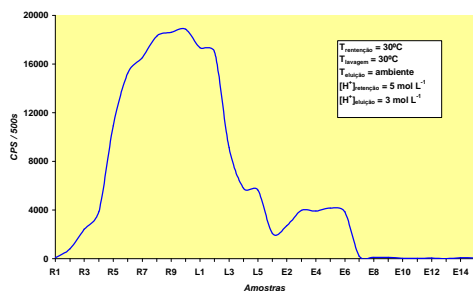


Figura 1 – Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em resina aniônica Amberlite IRA-400 na forma H^+ (ZrP-IRA).

Verificou-se que houve uma perda muito grande na retenção e na lavagem do trocador ZrP-Si. Isto era esperado, pois, é difícil a troca do íon Cr^{3+} (devido provavelmente ao impedimento estérico) no trocador ZrP cristalino. Percebeu-se, também, que a eluição a 30°C apresentou uma perda grande na recuperação do íon Cr^{3+} retido (Figura 2). Fez-se, então, a eluição à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), e observou-se que houve uma significativa melhora na porcentagem de recuperação do Cr^{3+} retido (Figura 3). A partir deste

experimento, adotou-se a temperatura ambiente para a eluição do Cr^{3+} no trocador fosfato de zircônio.

A Figura 4 mostra a retenção e eluição no trocador ZrP-Si-Na. Verificou-se que houve uma melhora em relação ao trocador na forma H^+ . Isto se deveu ao tamanho maior do íon Na^+ , o que facilitou a troca. Contudo, a perda ainda foi elevada.

No caso da utilização do trocador ZrP-Si-HMTA (Figura 5), pode-se notar mais uma melhora na porcentagem de retenção em relação aos trocadores anteriores. O modificador tem a função de distribuir uniformemente o ZrP sobre o suporte de sílica-gel, facilitando, assim, a troca, por haver um aumento da área superficial.

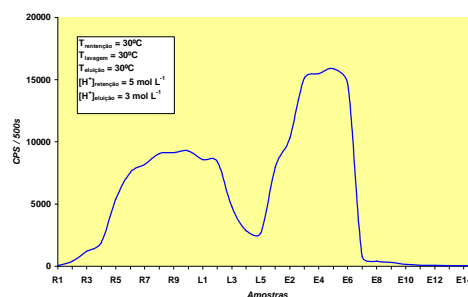


Figura 2 – Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si).

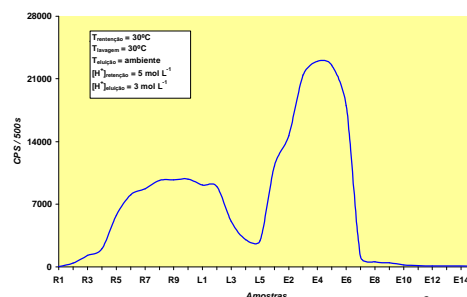


Figura 3 – Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si).

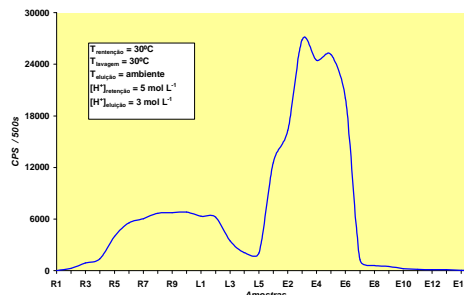


Figura 4 – Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (ZrP-Si-Na).

Quando se usou a forma condicionada Na^+ do trocador ZrP-Si-HMTA, houve mais um aumento na

porcentagem de retenção do Cr^{3+} , resultando em uma diferença significativa em relação aos primeiros resultados obtidos com os trocadores anteriores (Figura 6). O trocador na forma Na^+ para a retenção do Cr^{3+} , sempre apresentará uma melhor retenção que na forma H^+ . Como já foi dito anteriormente, o íon Na^+ é maior que o íon H^+ , aumentando assim a distância entre as camadas, o que facilita a entrada de íons maiores.

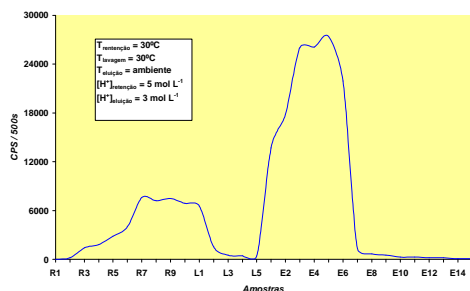


Figura 5 – Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com hexametilenotetramina na forma H^+ (ZrP-Si-HMTA).

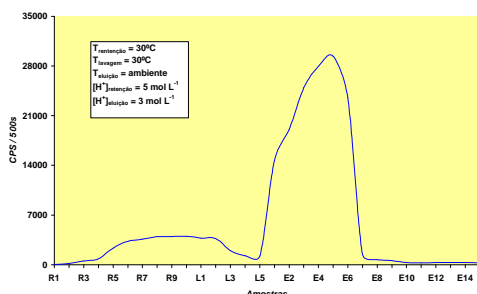


Figura 6 – Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com hexametilenotetramina na forma Na^+ (ZrP-Si-HMTA-Na).

Não se verificou a necessidade do condicionamento do trocador ZrP-IRA, pois apesar de se aumentar a porcentagem de retenção, este aumento seria de cerca de 10%, o que, ainda assim, não levaria a um bom resultado de retenção do Cr^{3+} .

V. CONCLUSÃO

Na síntese dos trocadores de ZrP verificou-se a importância do uso dos suportes e dos agentes modificadores. Os suportes de sílica-gel e de resina aniônica IRA-400 mostraram-se necessários para evitar o empacotamento das colunas cromatográficas, devido à granulometria do ZrP. A utilização dos agentes modificadores tornou a distribuição do trocador na superfície dos suportes mais uniforme, indicando um trocador mais homogêneo e com boa área superficial.

Os experimentos em coluna mostraram que houve um aumento considerável na porcentagem de retenção do íon Cr^{3+} , devido ao uso de modificadores e do

condicionamento do trocador para a forma Na^+ . A distribuição uniforme do trocador sobre o suporte é conseguida pelos modificadores adicionados, o que aumenta a área superficial de troca. O íon Na^+ aumenta a distância entre camadas, possibilitando a troca por íons maiores. A porcentagem de retenção melhorou de 58,23%, quando do uso do trocador ZrP-Si, para 83,31% no caso do trocador ZrP-Si-HMTA-Na. Verificou-se, também, que a melhor temperatura para a eluição do Cr^{3+} retido foi a ambiente.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

- [1] MCGRATH, S. P.; SMITH, S. **Chromium and nickel apud Heavy metals in soils**, Dr. B. J. Alloway, ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
- [2] CLEARFIELD, A. **Inorganic Ion Exchange Materials**. CRC PRESS, Boca Baton, Florida.
- [3] VESELY, V.; PEHÁREK, V. Synthetic inorganic ion exchangers. I. Hydrous oxid and acid salts of polyvalent metals. **Talanta**, v.19, p. 219-262, 19720
- [4] CLEARFIELD, A. Inorganic Ion Exchangers: A technology Ripe for Development. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 2865-2872, 1995.
- [5] ALBERTI, G.; BERNASCONI, M. G.; CONSTANTINO, U.; GILL, J. S. Crystalline insoluble acid salts of tetravalents cations on ionic forms of crystalline zirconium phosphate with large interlayer distances. **J. Chrom.**, v.132, p. 477-484, 1977.
- [6] CLEARFIELD, A. and MEDINA, A. S. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate – III – The dehydration behavior of sodium ion exchange phases of α -zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.32, p. 2775-2780, 1970.
- [7] AMPHLETT, C. B. **Inorganic Ion Exchangers**. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- [8] HORWITZ, E. P. The sorption of certain transplutonium ions on amorphous zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 28, p. 1469-1478, 1966.
- [9] GAL, I. J. and GAL, O. S. **The ion exchange of uranium and some fission products on titanium and zirconium phosphates**. In: UNITED NATIONS. 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy. Genève, Sep. 1-13, 1958, v. 28, p.24, 1958.

[10] MANOSSO, H. C. and FORBICINI, A. L. G. O. Trocadores inorgânicos no tratamento de rejeitos industriais e nucleares. V ENAN – Rio de Janeiro, Outubro, 2000.

ABSTRACT

Nowadays, environmental preservation using technologies that do not attack it, generating non-toxic residues and reduced volumes, has been discussed. Hazardous effluents, containing metals, as chromium, have been poured in the rivers, degrading the water. In this study, zirconium phosphate (ZrP) has been chosen for the separation of chromium nitric acid media, analyzed by the radioisotope ^{51}Cr as a tracer. The inorganic ion exchanger was prepared to obtain the crystalline α - type, using silica-gel as support, to avoid column packing, that may occur due to the granulometry of the exchanger. Modifier agent as hexamethylene tetramine (HMTA) was used to improve the exchanger distribution on the support, increasing the contact surface and the interlayer distances. The ZrP was used in the H^+ and Na^+ forms. The modifications in the exchanger provided an increase of 27% for ^{51}Cr sorption, related to that one without change. The sorption percentage of Cr(III) was 58,23% using ZrP-Si ion exchanger, and 83,31%, with ZrP-Si-HMTA-Na.