

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS À BASE DE MANGANÊS E POTÁSSIO PARA USO NA RECUPERAÇÃO DE Cd PROVENIENTE DAS BATERIAS Ni-Cd

Jacinete Lima dos Santos (PG)

Maria Cláudia França da Cunha Felinto (PQ)

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP)

Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA)

(jlsantos@ipen.br)

RESUMO

O presente trabalho apresenta a síntese, caracterização e avaliação das características de adsorção de um novo material adsorvente obtido a partir de oxalatos de manganês e potássio para remover íons cádmio de efluentes do processamento de baterias Ni-Cd. O estudo inserir-se na área de tratamento de efluentes líquidos usando adsorvedores não tradicionais, eficientes e de baixo custo. A síntese foi realizada via homogeneização dos sais e posterior calcinação a 400°C em atmosfera dinâmica de ar. Os adsorvedores obtidos foram caracterizados via análise de área específica, análise de distribuição granulométrica, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os melhores resultados de remoção de íons cádmio, > 97%, foram obtidos em pH 11. Os resultados são discutidos em termos das características físicas do trocador e da adsorção do Cd²⁺ em função do pH e tempo de contato.

ABSTRACT

The present work presents the synthesis, characterization and evaluation of the adsorption properties of a new adsorbent material obtained from manganese and potassium oxalates with aim to remove cadmium ions from effluents to the processing of Ni-Cd batteries. The study is insert in the treatment area of liquid waste area using no common adsorbents that are characterized by the efficiency and low cost. The synthesis was accomplished through homogenization of the salts and subsequent calcination to 400°C in dynamic air atmosphere. The obtained adsorbents were characterized by specific area analysis, granulometric distribution, IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and scanning electronic microscopy. The better results of cadmium removal, > 97%, were obtained in pH 11. The results are discussed in terms of the inorganic ion exchangers physical properties and behavior of the Cd²⁺ adsorption as a function of pH and time of contact.

PALAVRAS-CHAVE: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO, TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS, BATERIAS Ni-Cd, RECUPERAÇÃO DE METAIS

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos maiores problemas que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente de efluentes residenciais e industriais.

9781

O Cd é um elemento químico com propriedades altamente tóxicas, cuja concentração no meio ambiente tem aumentado consideravelmente a cada ano. As principais fontes poluentes desse metal são provenientes das indústrias de galvanoplastia, automotivas, de plásticos, pigmentos, nuclear e com expressão considerável nos últimos anos, os eletrodos de baterias secundárias de Ni-Cd utilizados em aparelhos celulares e similares.

A contaminação de ecossistemas aquáticos ou terrestres, devido ao descarte dessas baterias secundárias, é a grande preocupação dos ambientalistas. No Brasil, as baterias de aparelhos celulares e similares são, na sua maioria, constituídas de Ni-Cd. Esses metais quando estão protegidos pelos invólucros não causam risco de contaminação ambiental. Porém, quando são descartadas erroneamente vão se deteriorando, ao longo do tempo, e os seus componentes espalham-se e infiltram-se no solo provocando sua contaminação, podendo até mesmo atingir os lençóis freáticos. O tempo de permanência do cádmio no solo é elevadíssimo ($t_{1/2}$ de 10–30 anos) [1], dando-se ao longo de muitos anos a incorporação na cadeia alimentar com conseqüências toxicológicas gravíssimas. Cada bateria contém aproximadamente 5 g de cádmio sendo que a dose letal é de aproximadamente 1 g [2]. Em função da elevada toxicidade do Cd a recuperação desse metal passa a ser de grande importância do ponto de vista ambiental.

A remoção desse metal tem sido descrita por várias técnicas como precipitação química, precipitação ou separação eletrolítica e troca iônica. Porém, alguns desses métodos possuem custos relativamente altos; requerem uma grande quantidade de espaço, equipamentos elaborados e caros e custo de operação alto e com grande consumo de energia. Nos últimos anos, a troca iônica tem se mostrado um dos processos mais eficientes para a remoção de metais poluentes permitindo sua eliminação completa, fazendo com que pesquisadores sintetizem novos materiais de troca iônica com propriedades altamente específicas que resistam a ataques químicos, às variações de temperatura e à radiação.

Os óxidos são uma importante classe de trocadores iônicos inorgânicos sintéticos, bastante utilizados na área de tecnologia de separação, devido suas propriedades características de adsorverem ou coprecipitarem muitos íons [3]. Esses óxidos podem ser classificados em dois grupos principais: um em que a troca iônica ocorre somente na superfície como os óxidos de zircônio e de estanho sendo chamados partículas

hidratadas e outro no qual os óxidos possuem cavidades ou túneis como os óxidos de manganês e antimônio sendo chamados estruturas hidratadas [apud 4].

Uma classe de trocadores bastante utilizada para estudos de troca iônica e/ou adsorção são os óxidos de manganês por possuírem uma seletividade favorável de troca para metais devidos à sua estrutura cristalina [5].

O grupo α - MnO_2 caracteriza-se por apresentar estrutura em túnel, cuja moldura é formada por quatro pares de cadeias octaédricas de manganês (FIG. 1) [6]. O túnel pode ser preenchido por íons Ba^{+2} (holandita), Pb^{+2} (coronadita), Na^+ (manjiroita) e K^+ (criptomelana).

Esses cátions dentro da estrutura cristalográfica podem ser trocadores por outros cátions conferindo a estes óxidos a propriedade de troca catiônica.

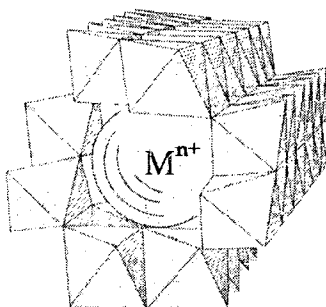


FIG 1 – Modelo que representa a estrutura em túnel dos minerais do grupo α - MnO_2 [7]

Assim, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio, caracterizá-los por análise de distribuição granulométrica, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, difração de raios-X (método do pó) e microscopia eletrônica de varredura e avaliar suas características de adsorção na remoção de íons cádmio de soluções aquosas.

METODOLOGIA

A parte experimental é constituída de duas etapas. Na primeira etapa efetuou-se a síntese e caracterização do precursor oxalato de manganês(II) e dos trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio, e na segunda etapa desenvolveu-se um estudo das características de adsorção de íons cádmio nestes trocadores.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água destilada.

Síntese e caracterização do precursor oxalato de manganês(II)

O oxalato de manganês(II), precursor dos trocadores iônicos inorgânicos sintetizados, foi preparado dissolvendo-se, separadamente, o cloreto de manganês(II) tetra-hidratado e o ácido oxálico di-hidratado, sob aquecimento e agitação.

As soluções foram aquecidas até ebulição e, sob agitação e aquecimento contínuo, adicionou-se lentamente a solução de cloreto de manganês à solução de ácido oxálico.

O precipitado formado foi deixado em digestão por 24 horas e após esse período foi separado por filtração e submetido à lavagem com água destilada até ausência de íons cloreto, que foi verificada pelo teste com solução de nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preparado foi seco em estufa por duas horas a 110°C e armazenado em dessecador. Caracterizou-se o material obtido por análise elementar de carbono e hidrogênio (Microanalisador CHN, Perkin Elmer, Modelo 2400), análise de distribuição granulométrica (Analisador de partículas Cilas 1064), difração de raios-X (método do pó) (Difratômetro Philips, Modelo PW-1710) e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (Espectrômetro Perkin Elmer, Modelo FTIR-1750).

Síntese e caracterização dos trocadores iônicos inorgânicos (TII)

Os trocadores iônicos inorgânicos (TII) foram preparados através da mistura manual dos oxalatos de manganês(II) e de potássio num almofariz de ágata até homogeneização dos sais.

O teor de oxalato de potássio na mistura variou em 3% (TII03%K), 6% (TII06%K) e 12% (TII12%K) em massa.

As misturas foram colocadas em cápsulas de porcelanas e calcinadas a 400°C em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Os trocadores obtidos foram lavados com solução de ácido nítrico 1 mol L^{-1} para remoção de carbonato, seguindo-se lavagem com água destilada até pH 7, secos em estufa, a aproximadamente 60°C , até peso constante e armazenados em dessecador.

Os materiais obtidos foram caracterizados por análise de superfície específica (Analisador de superfície específica Micromeritics, Marca Asap, Modelo ASAP 2010), análise de distribuição granulométrica, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, difração de raios-X (método do pó) e microscopia eletrônica de varredura (MEV LEO440i com emissão de elétrons secundários).

Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção, a partir da solução estoque de cádmio de $0,01021 \text{ mol L}^{-1}$, foram efetuados pelo sistema em “batch” à temperatura ambiente. O sistema em “batch” consiste em colocar uma quantidade conhecida do trocador iônico (~ 50 mg) em contato, por 10 minutos, com um volume pré-determinado (1,5 mL) da solução sintética de íons cádmio de concentração conhecida [8]. O trocador iônico fica em contato com a solução em agitador mecânico (1500 rpm) e, após esse período, a suspensão é centrifugada (2500 rpm) e a concentração de cádmio é determinada na fase aquosa por espectrofotometria UV-Visível (Espectrofotômetro UV-Vis Micronal, Modelo B-582) pelo método da ditizona.

O pH das soluções foi ajustado com soluções de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e concentrado.

O coeficiente de distribuição é um parâmetro quantitativo para expressar a distribuição de um íon entre a fase trocadora e a fase líquida. Esse parâmetro mede a eficiência de um trocador iônico e também pode ser chamado de razão de distribuição em peso (D_w) [9]. A equação para a determinação do D_w pelo sistema em “batch” é expressa pela equação 1:

$$D_w = \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

sendo C_i e C_f as concentrações de íons cádmio na solução antes e após o contato com a fase trocadora, respectivamente, V o volume da solução aquosa em contato com a fase trocadora e M a massa do trocador.

A eficiência da adsorção é dada pela equação (2):

$$\% \text{Adsorção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

sendo C_i e C_f as concentrações de íons cádmio na solução antes e após o contato com a fase trocadora, respectivamente.

A quantidade de Cd^{2+} adsorvido na superfície dos trocadores foi calculada por diferença da concentração na solução de Cd^{2+} antes e após o contato com a fase trocadora.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Síntese e caracterização do precursor oxalato de manganês(II)

A análise elementar de %C e %H mostrou que os valores obtidos concordam com os valores teóricos para o sal com duas moléculas de água em sua estrutura cristalina (**experimental:** C=13,37%; H=2,03% e **calculado:** C=13,42%; H=2,25%).

A distribuição granulométrica do $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é heterogênea com tamanho de partículas/aglomerados variando entre 0,1 e 100 μm . Observou-se uma frequência maior para partículas/aglomerados variando entre 10 e 50 μm .

O difratograma de raios-X do precursor $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentou um perfil típico de material com estrutura cristalina definida. A estrutura foi confirmada segundo o banco de dados do ICDD-PDF (Powder Diffraction File), ficha 32-0647.

O espectro de absorção na região do infravermelho confirmou que o sal de manganês obtido é hidratado, concordando com o resultado da análise de %C e %H. O espectro apresentou uma banda intensa no intervalo de 3785–2991 cm^{-1} com picos máximos em 3386 e 3334 cm^{-1} que foram atribuídos às vibrações de estiramento ($\nu_{\text{H-O-H}}$) da água de hidratação. A banda com pico máximo em 1660 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular H–O–H ($\delta_{\text{H-O-H}}$). A banda com pico em 1630 cm^{-1} foi atribuída a vibrações de estiramento C=O ($\nu_{\text{C=O}}$), as bandas em 1362 e 1316 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de estiramento C–O ($\nu_{\text{C-O}}$) [10, 11]. A frequência em 816 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular da estrutura COO^- (δ_{COO^-}) e frequências vibracionais na região de 727–497 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento da ligação Mn–O ($\nu_{\text{Mn-O}}$) [10].

Síntese e caracterização dos trocadores iônicos inorgânicos (TII)

Os resultados da análise de distribuição granulométrica e área de superfície específica dos trocadores obtidos são apresentados na TAB. 1. Estes resultados obtidos mostraram que, com o aumento no teor de potássio nos trocadores a área de superfície específica aumenta e a distribuição granulométrica diminui. Estes valores estão concordantes visto que, quanto maior a área de superfície específica de um material menor será sua granulometria.

TAB.1 – Análise granulométrica e área de superfície específica dos TII

TROCADORES	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)
TII SEM K	0,1 – 34 µm	7,8864 ± 0,0386
TII03%K	0,1 – 30 µm	23,4436 ± 0,0922
TII06%K	0,1 – 23 µm	31,9402 ± 0,1451
TII12%K	0,1 – 21,50 µm	45,8541 ± 0,2907

Os espectros obtidos na região do infravermelho são qualitativamente similares e as atribuições das bandas são apresentadas na TAB. 2. Observou-se que com o aumento no teor de K ocorre um deslocamento das bandas para frequências menores. Outra característica observada nos espectros dos trocadores com K é a ausência da banda atribuída a grupos OH ligados ao Mn (δ_{Mn-OH}) em 1100 cm⁻¹ [10]. Essa ausência é devida, provavelmente, a inserção de K na estrutura dos trocadores.

TAB.2 – Atribuições das bandas dos espectros de absorção no infravermelho

ATRIBUIÇÕES	TII SEM K	TII03%K	TII06%K	TII12%K
ν_{H-O-H}	3404 (w)	3416 (w)	3380 (w)	3348 (w)
δ_{H-O-H}	1631 (w)	1632 (w)	1624 (w)	1623 (w)
δ_{Mn-OH}	1100 (w)	–	–	–
ν_{Mn-O}	626 (m)	611 (m)	610 (m)	584 (m)
	533 (m)	533 (m)	538 (m)	540 (m)

s = forte; m = média e w = fraca

Os difratogramas de raios-X (FIG. 2) identificaram a formação de mais de um composto de manganês nos trocadores. No TII sem K identificou-se a formação de bixbiita (Mn_2O_3) (JCPDS-ICDD 41-1442), hausmanita (Mn_3O_4) (JCPDS-ICDD 24-0734) e óxido de manganês (Mn_5O_8) (JCPDS-ICDD 39-1218). Nos trocadores com teor de K identificou-se os mesmos compostos encontrados no TII sem K e também a formação de mais dois compostos de manganês: criptomelana ($K_{2-x}Mn_8O_{16}$) (JCPDS-ICDD 42-1348) e óxido de manganês hidratado ($Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$) (JCPDS-ICDD 23-1239).

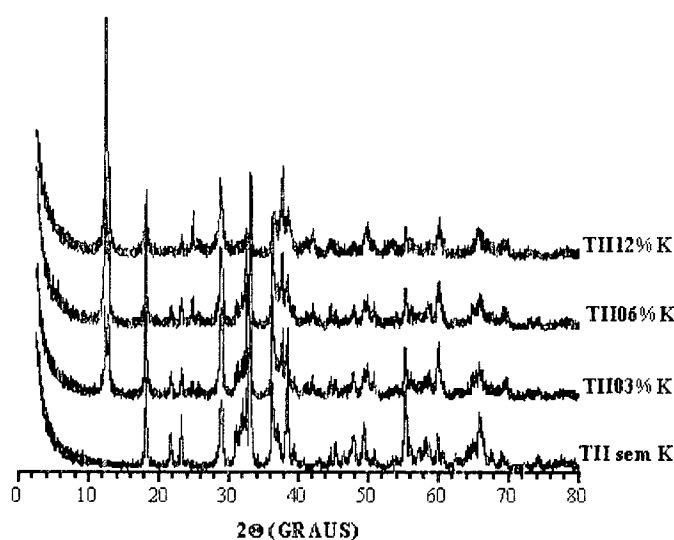


FIG. 2 – Difratograma de raios-X dos TII

A morfologia dos TII obtidos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons secundários e as micrografias são apresentadas nas FIG. 3 a 6. Observa-se a formação de aglomerados com morfologia heterogênea. No TII sem K nota-se a presença de aglomerados com estrutura cristalina definida com formatos esféricos e cúbicos. Já nos TII com teor de K os aglomerados são esféricos e aciculares. As micrografias mostram que à medida que o teor de K aumenta nesses trocadores há a formação de aglomerados de tamanhos menores.



FIG. 3 – Micrografia do TII sem K com 10000x de aumento

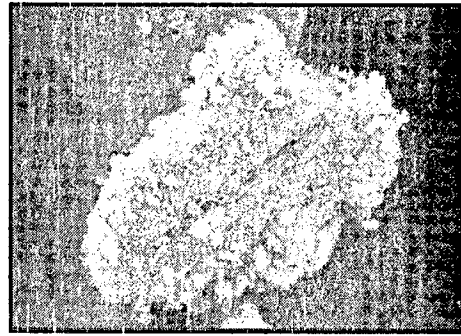


FIG. 5 – Micrografia do TII06%K com 10000x de aumento



FIG. 4 – Micrografia do TII03%K com 10000x de aumento



FIG. 6 – Micrografia do TII12%K com 10000x de aumento

Estudos de adsorção de Cd^{2+}

O pH de uma solução contendo íons metálicos é uma das principais variáveis que afetam a adsorção desses íons em adsorvedores [12-14]. Isso é devido, particularmente, ao fato de que íons hidrônio competem fortemente com a espécie metálica em solução.

A eficiência de adsorção do cádmio nos trocadores é dependente do pH (FIG. 7 a 10). As FIG 7 a 10 mostram que há uma similaridade entre as curvas e que a adsorção é crescente até atingir um máximo de adsorção (98%) em pH 11. Comparando-se os trocadores observa-se que, o teor de K aumenta a percentagem de adsorção na seguinte ordem: TII12%K > TII06%K > TII03%K > TII sem K. Esses resultados mostram que o K na estrutura dos trocadores aumenta a área de superfície específica, como podemos observar nos resultados dessa análise, e como consequência há um aumento na quantidade de sítios ativos para troca iônica.

A razão de distribuição em peso, D_w , também é apresentada nas figuras mostrando que em valores de pH abaixo de 3 essa razão diminui consideravelmente.

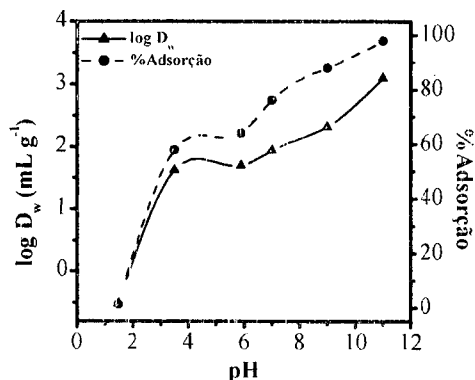


FIG. 7 – Adsorção de cádmio no TII sem K em função do pH

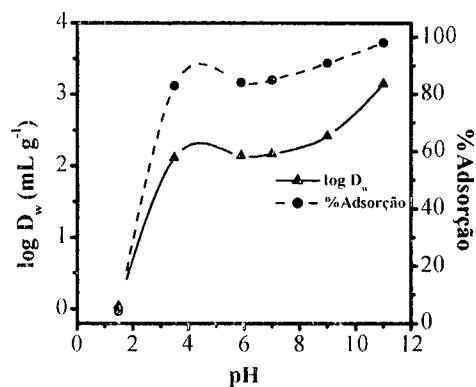


FIG. 9 – Adsorção de cádmio no TII06%K em função do pH

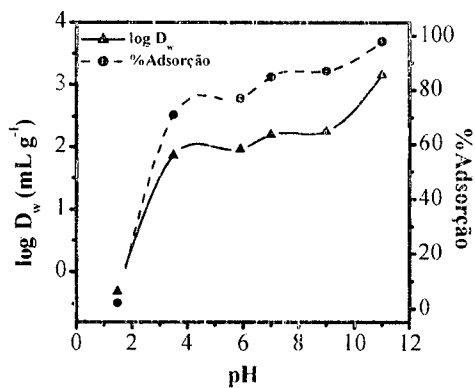


FIG. 8 – Adsorção de cádmio no TII03%K em função do pH

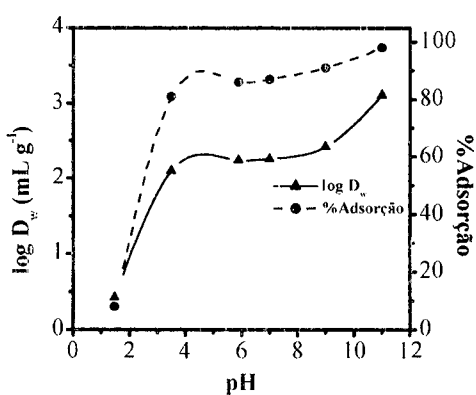


FIG. 10 – Adsorção de cádmio no TII12%K em função do pH

Os estudos de cinética de adsorção (FIG. 11) apresentam dois estágios de adsorção muito bem definidos: o primeiro deles caracterizados por uma taxa de adsorção rápida, no primeiro minuto de reação, seguida por uma taxa de adsorção praticamente constante ao longo do tempo restante de reação, para todos os trocadores.

Pelos valores obtidos, observa-se que não existem diferenças significativas na velocidade de adsorção entre os trocadores.

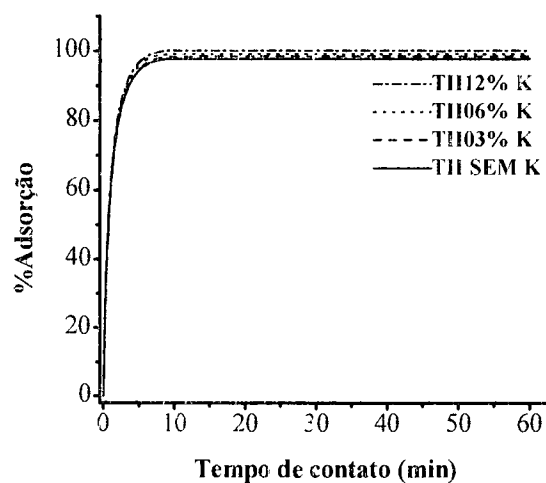


FIG. 11 – Adsorção de cádmio nos TII em função do tempo de contato

CONCLUSÕES

A adsorção de íons cádmio nos trocadores iônicos sintetizados é favorecida em pH alto e a cinética de adsorção é muito rápida. O procedimento descrito foi empregado em função dos resultados obtidos com soluções padronizadas, onde determinações quantitativas mostraram que praticamente todo o cádmio é adsorvido nos trocadores.

Assim, a síntese destes trocadores mostra que o processo é um método alternativo e de baixo custo para a recuperação de Cd proveniente de baterias secundárias de Ni-Cd, podendo também ser utilizados para recuperação de outros metais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa concedida e o suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WAALKES, M. P. Cadmium carcinogenesis in review. *J. Inorg. Biochem.*, v. 79, p. 241-244, 2000.
- [2] BAIRD, C. *Environmental chemistry*. New York, N.Y.: W. H. Freeman and Company, 1995. cap. 9, heavy metals and the chemistry of soils. p. 347-394.
- [3] CLEARFIELD, A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chem. Rev.*, v. 88, p. 125-148, 1988.
- [4] CLEARFIELD, A. Inorganic ion exchangers: a technology ripe for development. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 2865-2872, 1995.
- [5] TANAKA, Y. Ion exchanger properties for Na⁺ and K⁺ on a series of α -MnO₂ ion exchangers. *Solvent Extr. Ion Exch.*, v. 14, n. 2, p. 323-340, 1996.
- [6] HYPOLITO, R. *Criptomelana – síntese e estabilidade*. 1980. Tese (Livre Docência) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [7] GIOVANOLI, R.; BALMER, B. A new synthesis of hollandite. A possibility for immobilization of nuclear waste. *Chimia*, v. 35, n. 2, p. 53-55, 1981.
- [8] SANTOS, J. L. DOS. Trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio para recuperação e remoção de metais poluentes de efluentes aquosos. 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [9] LEHTO, J.; HARJULA, R. Experimentation in ion exchange studies – the problem of getting reliable and comparable results. *React. Function. Polym.*, v. 27, p. 121-146, 1995.
- [10] NYQUIST, R. *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts*. San Diego: Academic, 1997.
- [11] BELLAMY, L. J. *The infra-red spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall, 1975.
- [12] SHUDDHODAN, P. M.; TIWARY, D. Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions: efficient removal of cadmium ions from aqueous solutions by hydrous manganese oxide. *Radiochim. Acta*, v. 80, p. 213-217, 1998.
- [13] ZASOSKI, R. J.; BURAU, R. G. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Science*, v. 52, p. 81-87, 1988.
- [14] HASANY, S. M.; CHAUDHARY, M. H. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on manganese dioxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, v. 89, n. 2, p. 353-363, 1985.