

Remoção de íons zinco (Zn^{2+}) de meio líquido usando polímeros à base de acrilamida.

L. A. Nascimento¹; M. M. L. Duarte¹; E. L. Barros Neto¹; V. E. S. Ferreira²

1- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Campus Universitário - Lagoa Nova. CEP: 59078-970, Natal – RN – Brasil

Telefone: (84) 3215-3769 – Fax: (84) 3215-3770 – Email: luiznascimento@eq.ufrn.br

2- Graduação em Bacharelado em Ciência e Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Campus Universitário - Lagoa Nova. CEP: 59078-970, Natal – RN – Brasil

RESUMO: A indústria de galvanoplastia é capaz de gerar efluente líquido com alto teor de metais pesados sendo impossível o seu descarte sem prévio tratamento com a finalidade de reduzir esta carga, adequando-o, com isso, às leis ambientais em vigor em todo Território Nacional. O processo de galvanoplastia tem como principal objetivo a aplicação de uma finíssima camada metálica a um material base com a finalidade de protegê-lo de um eventual meio corrosivo. A zincagem é um dos métodos de galvanização, podendo ser aplicada por imersão do material que se deseja proteger em um banho quente cujo meio contenha íons zinco (Zn^{2+}) em solução. O uso de um polímero solúvel a base acrilamida foi capaz de promover uma eficiência de remoção em torno de 35% de uma solução deste metal, subindo além de 45% quando essa mesma solução teve seu pH elevado para 9,3.

PALAVRAS-CHAVE: remoção de zinco; tratamento de efluente; zinco; poliacrilamida.

ABSTRACT: The electroplating industry is capable of generation liquid effluent with high concentration of heavy metals, is impossible your disposal without prior treatment with the aim of reducing this load, adjusting it, the environmental laws in all National Territory. The electroplating process aims to apply a thin metallic layer to a base material in order to protect it from a possible corrosion. The zinc coating process is one method of galvanizing and can be applied by immersing material to be protected in a warm bath containing zinc ions (Zn^{2+}) in solution. The use of a polymer soluble based on acrylamide capable promoting a removal efficiency of about 35 % of a solution of this metal, increasing beyond of the 45% when the same solution had its pH up to 9,3.

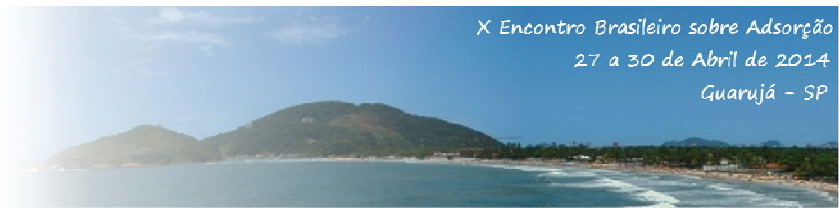
KEYWORDS: removal of zinc; treatment of effluent; zinc; polyacrylamide.

1. INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é geralmente aplicada a superfícies metálicas para finalidades tão diversas como a estética, quando metais nobres são usados no realce de peças de menor valor monetário, ou a proteção de outras, como o ferro usado em construção, garantindo com isso que o mesmo estará praticamente imune ao ataque químico de um ambiente externo oxidante, cuja ação

comprometeria fortemente toda estrutura a qual ele dá sustentação.

Este processo poderá ser feito em um banho eletrolítico, no qual o metal que se deseja depositar está dissolvido, em forma de íons positivos. Após algumas etapas para a limpeza da peça na qual ficará assentado o metal, ela finalmente é mergulhada na solução deste metal. As etapas de limpeza são necessárias para que sejam eliminadas sujeiras como óleos e graxas e a camada mais



externa na qual teve início algum processo corrosivo (PEREIRA NETO et al., 2008).

Ao final do último banho, quando a peça é finalmente retirada, o líquido restante poderá conter resíduos dos demais metais usados nos banhos que o antecederam, assim ele não poderá ser descartado diretamente no solo ou lançado em corpos d'água, sob o risco de se cometer uma grave contaminação desses ambientes. Surgiram então diversas técnicas com a finalidade de reduzir aos limites permitidos a carga desses contaminantes.

O recipiente em que as peças passaram pelo processo de galvanoplastia é chamado de cuba, ou célula eletrolítica. Por tratar-se de uma reação não espontânea, uma corrente elétrica é usada para forçar esse processo. Na eletrodeposição, a peça que terá sua superfície revestida comporta-se como catodo, sofrendo, portanto, redução, e será ligada ao polo negativo da célula. Por outro lado o metal a ser depositado sofrerá oxidação, sendo ligado ao polo positivo da mesma célula. Além do zinco, metais como o níquel e o cromo, bem como o ouro e prata são usado largamente pela indústria de galvanoplastia.

1.1. Os metais pesados

A contaminação de corpos d'água, tais como rios, lagos e lagoas, por metais pesados, é uma grave consequência que algumas atividades industriais são capazes de gerar. Indústrias com as de mineração ou as de galvanização geram de seus processos produtivos considerável volume de efluente, por vezes com elevado teor de metais pesados. É muito conhecida a contaminação por mercúrio em rios nos quais o garimpo tem forte atuação. Usado no auxílio da captura do ouro, esse metal que é líquido nas condições ambientes, era simplesmente jogado na água e acabava desencadeando um terrível processo de contaminação começando por animais aquáticos como peixes e chegavam às pessoas ou a outros animais que deles se alimentavam. Mas o mercúrio não é o único capaz de infectar peixes, há outros metais que podem fazer o mesmo. Há também a contaminação por metais pesados presente nos vegetais a serem consumidos (WANG et al., 2005) e no solo em regiões habitacionais (LI; POON; LIU, 2001). O nível dessas contaminações pode ser afetado por outros fatores como o uso de fertilizantes, por exemplo, (MUCHUWETI; BIRKETT; CHINYANGA, 2006). Alguns metais

pesados são potenciais carcinogênicos além de estarem ligados a danos no sistema nervoso e a problemas cardiovasculares (ZHUANG et al., 2009). No caso do mercúrio, a contaminação é mais nociva quando as vítimas são crianças (CASTRO-GONZÁLEZ; MÉNDEZ-ARMENIA, 2008).

Algumas técnicas tais como a precipitação química, técnica tradicional, a eletrodeposição ou a troca iônica são largamente usadas no intuito de resolver um problema capaz de gerar forte impacto ambiental. Porém, elas têm limitações como o custo do tratamento, a formação de borra e a regeneração do material para reutilização (VERMA; KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Desse modo, o presente trabalho avaliou o uso de polímeros iônicos em processo de adsorção para remover íons zinco presentes em solução aquosa.

2. MATERIAIS

No preparo da solução de íons zinco foi usado $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (sulfato de zinco hepta hidratado) da marca Vetec. Os polímeros eram poliácridamida, obtidos comercialmente da empresa SNF Floerger, com diferentes graus de ionicidade como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Polímeros usados no procedimento experimental com suas respectivas cargas iônicas.

Polímero	Carga iônica (% molar)
AN 934 SH	30
AN 945 SH	40
AN 956 SH	50
AN 977 SH	70

O grau de ionicidade refere-se à quantidade de sítios reativos existentes na molécula. Portanto, quanto maior o seu valor, maior é a disponibilidade de pontos de interação entre o polímero e os cátions do metal. Para aqueles com grau zero tem-se a ausência total destes locais de reação o que não impede que ainda haja interação, mesmo que baixa. Todos esses polímeros mostram-se com alta solubilidade em água, podendo perfeitamente ser dissolvidos em água na temperatura ambiente.



3. METODOLOGIA

Todo o procedimento experimental foi realizado usando um efluente sintético no qual a concentração inicial de íons zinco (Zn^{2+}) era 20 ppm. O pH desta solução, chamada solução original, ficou na faixa de 4. Para a realização de cada análise, volumes iguais de solução polimérica com 200 ppm de concentração eram usadas enquanto variava-se o volume da solução do efluente, perfazendo um total de 10 (dez) pontos. De modo que a soma dos dois volumes causava a diluição de cada constituinte, assim a concentração de ambos entre o primeiro e o último ponto era completamente diferente da concentração inicial. Cada volume de solução era misturado permanecendo por um tempo de contato de 5 (cinco) minutos. Em seguida cada alíquota era filtrada e levada para análise no equipamento de absorção atômica a fim de se determinar o metal residual, ou seja, a concentração de íons zinco que permaneceram em solução após o processo de adsorção. Neste caso foi usado o espectrômetro de absorção atômica de chama modelo AA240, da marca Varian carregado com a lâmpada específica.

Todos os ensaios foram feitos em duplicata, e quando necessário em triplicata, e o valor médio adotado como o definitivo.

Os ensaios em condições normais não havia nenhuma modificação química, como por exemplo, a mudança de pH. Nos ensaios que envolvia o estudo da influência do pH, o efluente sofria a alteração de seu potencial antes de ser submetido ao procedimento, usando-se uma solução hidróxido de sódio (NaOH) a 1 M.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos após análise no espectrofotômetro absorção atômica permitiram avaliar a eficiência do processo de remoção dos íons zinco (Zn^{2+}).

Sabidamente a ação da variação do pH do meio afeta fortemente o processo de adsorção, favorecendo ou prejudicando-o. Os resultados mostrando a eficiência da remoção nas condições normais, ou seja, aquelas em que não é feita a alteração de pH, e aquelas em que o pH do meio é elevado para 9,3, tornando-se assim fortemente básico, estão mostrados na Figura 1.

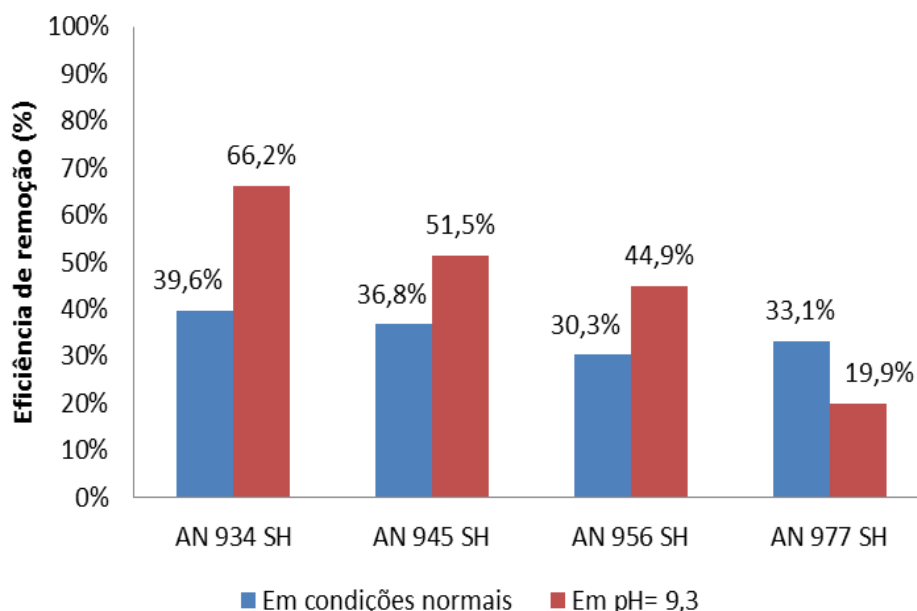


Figura 1. Eficiência do processo de remoção em diferentes condições

Os 4 (quatro) polímeros usados mostraram-se eficiente na remoção do zinco, como pode ser visto cargas iônicas diferentes levam a um percentuais de remoção diferentes, resultado da

interação entre os íons metálicos e a cadeia polimérica. A adição de uma base forte permitiu uma alteração; para as condições destes ensaios o maior beneficiário foi o polímero AN 934 SH que

aumentou em mais de 25% a sua eficiência. O mesmo não pode ser dito do AN 977 SH que teve sua eficiência reduzida em menos de 13%.

Com base nos resultados da eficiência foi possível verificar qual modelo de isoterma se adequa melhor a esse processo. Para tanto, foi testado o modelos de Langmuir, apresentado pela Equação 1.

$$q = \frac{q_m C_b}{C_b + 1} \quad (1)$$

E o modelo de Freundlich, apresentado pela Equação 2, porém plotado em sua forma linearizada.

$$q = KC^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Nas quais C é a concentração na fase líquida no equilíbrio, q_m e b são parâmetros de Langmuir e significam, respectivamente, a máxima capacidade de adsorção da monocamada e o parâmetro de afinidade, q é a quantidade de adsorbato adsorvida por quantidade de adsorvente no equilíbrio; enquanto K é a capacidade de adsorção e $1/n$ é a intensidade de adsorção, ambas são chamadas de parâmetros de Freundlich.

As figuras 2 e 3 mostram os gráficos com as curvas características de cada um dos modelos nas condições normais.

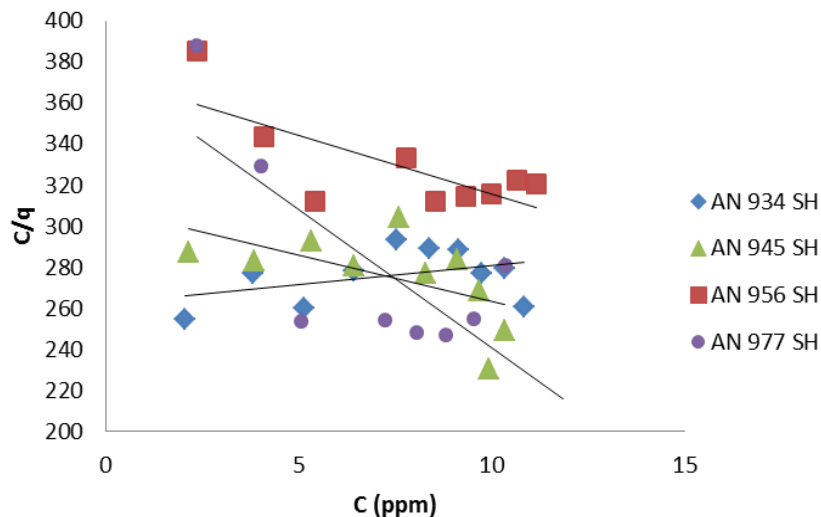


Figura 2. Curvas do modelo de Langmuir

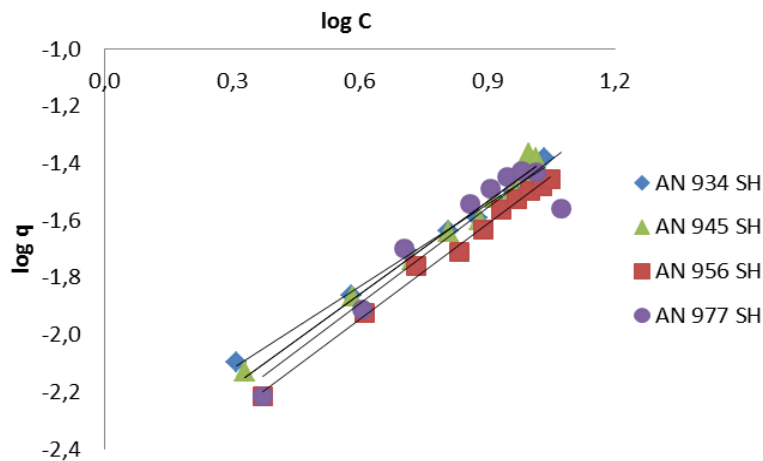
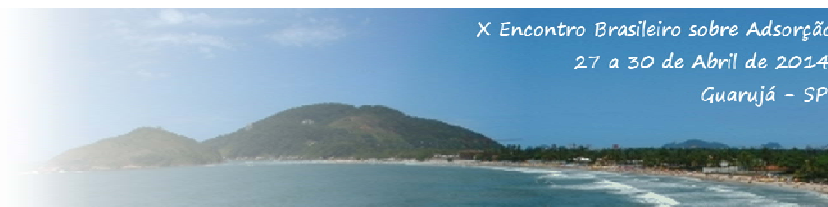


Figura 3. Curvas do modelo de Freundlich



Os dados experimentais mostrados nas figuras 2 e 3 se adequam ao modelo de Freundlich, visto que o valor médio dentre os coeficientes de correlação foi de 0,985, bem distante do 0,443 calculado para Langmuir. A partir dessa simples modelagem foi possível determinar os valores das constantes de ambos os modelos.

Na determinação das constantes de Langmuir e Freundlich, foram tomadas como base as curvas das figuras 2 e 3, e foi adotado um valor médio para aqueles calculados individualmente. Os parâmetros estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich

Parâmetro	Langmuir	Freundlich
q_m (mg mL ⁻¹)	$3,12 \times 10^{-3}$	-
b (mL mg ⁻¹)	$-1,53 \times 10^{-2}$	-
K	-	$2,92 \times 10^{-3}$
n	-	0,91

5. CONCLUSÃO

Independente do grau de ionicidade ficou evidenciado que os polímeros usados neste experimento tiveram um bom desempenho na remoção de íons Zn²⁺ do efluente aqui usado. Os melhores resultados foram obtidos com o AN 934 SH cuja eficiência ficou próxima de 40%. O meio básico (pH= 9,3) melhorou este resultado para pouco mais de 66%. O contrário ocorreu com o AN 977 SH que, infelizmente, teve sua eficiência de remoção prejudicada provavelmente por uma redução na afinidade que havia entre a molécula do polímero e os cátions do metal. O modelo de Freundlich representou de forma satisfatória o processo de adsorção estudado, pois o valor médio dentre os coeficientes lineares de todas as curvas foi de 0,985. Isso nos leva a concluir que se trata de uma adsorção em multicamadas.

Por ter sua eficácia comprovada neste processo, o uso destes polímeros é mais uma alternativa que vem a se somar a outras, como aquelas anteriormente citadas, no controle de uma das fontes mais relevantes de contaminação. Como resultados foram promissores novos testes em novas condições, certamente, precisaram ser feitos, pois assim teremos uma técnica mais aperfeiçoada.

6. REFERÊNCIAS

- CASTRO-GONZÁLEZ, M. I.; MÉNDEZ-ARMENTA, M. Heavy metals: Implications associated to fish consumption. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 26, p.263-271, nov. 2008.
- LI, Xiangdong; POON, Chi-sun; LIU, Pui Sum. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 11, p.1361-1368, set. 2001
- MUCHUWETI, M.; BIRKETT, J.W.; CHINYANGA, E. ZVAUYA, R.; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N.. Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 112, n. 1, p.41-48, jan. 2006.
- PEREIRA NETO, Artur; BRETZ, Joana de Souza; MAGALHÃES, Fernando Silva; MANSUR, Marcelo Borges; ROCHA, Sônia Denise Ferreira. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 13, n. 3, p.263-270, set. 2008.
- VERMA, Shiv Kumar; KHANDEGAR, Vinita; SAROHA, Anil. K.. Removal of Chromium from Electroplating Industry Effluent Using Electrocoagulation. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 17, n. 2, p.146-152, abr. 2013.
- WANG, Xilong; SATO, T.; XING, Baoshan; TAO, S.. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. **Science of the Total Environment**, v. 350, n. 1, p.28-37, nov. 2005.
- ZHUANG, Ping; MCBRIDE, Murray B.; XIA, Hanping; LI, Ningyu; LI, Zhian. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 5, p.1551-1561, fev. 2009.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, pela bolsa, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela infraestrutura de laboratórios utilizada no desenvolvimento desta pesquisa, ao corpo técnico e à equipe (professores e estudantes) de trabalho.