

***ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ACIDEZ E DA TEMPERATURA DO SISTEMA SOBRE REMOÇÃO DE CROMO TOTAL UTILIZANDO RESINA MISTA.******Analysis Of Influence Acidity And System Temperature On Total Chrome Removal Using Mixed Resin******MARIA APARECIDA BARROS, MOILTON RIBEIRO FRANCO JUNIOR*****Resumo**

A rápida industrialização levou a um aumento no uso de metais pesados, ao longo das últimas décadas, e resultou em um fluxo aumentado de substâncias metálicas no ambiente aquático. Esta industrialização pela qual vem passando o mundo é a principal causa de contaminação de águas, solos e atmosfera. Dentre os metais, mais utilizados, pode-se salientar o cromo, que, peculiarmente, se apresenta de forma tri e hexavalente. Este trabalho visa avaliar o efeito da temperatura, pH, bem como da massa de adsorvente, na remoção de cromo utilizando uma resina mista comercial com tamanho de partícula fixo. A influência do pH foi testada à temperatura 25°C variando-se o pH da mistura de 2,0 a 10,0. Ademais, o efeito térmico, ou seja, de variação da temperatura do meio foi verificado através de estudos isotérmicos, com processos batelada, empregando-se célula de equilíbrio operando a 25°C, 35°C e 45°C, em três concentrações iniciais de cromo que variaram de 10-50 mg/L. Os resultados obtidos mostram, claramente, a importância dos parâmetros estudados no processo de remoção do íon cromo, sendo que o pH em torno de 2,0 e a temperatura de 25°C foram os mais apropriados ao processo de adsorção do cromo utilizando a Resina Mista.

**Palavra-chave:** Cromo. Remoção. Resinas**Abstract**

Rapid industrialization has led to an increase in the use of heavy metals over the past decades and has resulted in an increased flow of metal substances into the aquatic environment. This industrialization that has been going through the world is the main cause of contamination of water, soil and atmosphere. Among the most used metals, can highlight or chrome, which, in particular, has the shape of tri and hexavalent. This work aims to evaluate the effect of temperature, pH as well as adsorbent mass on chromium removal using an incorrect commercial resin with fixed particle size. A pH influence was tested at 25°C, varying the pH of the mixture from 2.0 to 10.0. Suitably, the thermal effect, that is, the variation in the temperature of the medium was controlled by isothermal studies with batch processes, using an equilibrium cell operating at 25°C, 35°C and 45°C, in three initial studies of chromium that vary. -50 mg/L. The results clearly show the importance of the tests studied in the chromium removal process,

with ankle pH of 2.0 and 25°C being the most appropriate for the chromium adsorption process used in the mixed resin.

**Keywords:** Chrome. Removal. Resin

## Introdução

A rápida industrialização levou ao enorme aumento no uso de metais pesados ao longo das últimas décadas e resultou inevitavelmente em um fluxo aumentado de substâncias metálicas no ambiente aquático. Esta industrialização pela qual vem passando o mundo é a principal causa de contaminação de águas, solos e atmosfera. O avanço da tecnologia, aliado ao capitalismo tem uma consequência implacável: o desequilíbrio do ecossistema.

Por outro lado, a preocupação com o crescimento e desenvolvimento como agentes causadores dos problemas ambientais, deu-se lentamente e de modo muito diferenciado entre os diversos seguimentos da sociedade: indivíduos, governos, organizações etc. Pode-se pensar numa evolução que seguiu as seguintes etapas. A primeira se refere aos problemas ambientais localizados, advindos da indiferença das pessoas ou negligência dos agentes produtores e consumidores de bens e serviços. Numa segunda etapa, a degradação é percebida como um problema generalizado, porém limitado a cada um dos estados. Na terceira etapa, a degradação é vista como um problema planetário, que atinge a todos (Barbieri, 2001; Konigs e Brecher, 2018).

Os metais pesados atingem os tecidos celulares por meio da cadeia alimentar e acumulam-se no corpo humano. Se os metais são ingeridos além da concentração permitida, pode causar problemas de saúde. Portanto é necessário tratar as águas residuais que contêm metal pesado antes da sua descarga no meio ambiente (Ajmal *et al.*, 1998). O tratamento convencional não tem se mostrado eficiente para remoção dos metais abaixo dos níveis permitidos pela legislação, a adsorção se torna um mecanismo viável por ter maior eficiência e pelo baixo custo.

Poluição por metais pesados tem sido agravado por todo o mundo com a expansão das atividades industriais e humanas (Konigs e Brecher, 2018; Park, 2006). Cromo e

seus compostos, amplamente utilizado em várias indústrias e processos químicos, geram uma grande quantidade de efluentes tóxicos contendo o metal. Ao contrário de outros íons inorgânicos, o cromo não é degradável e acumula-se nos organismos através da cadeia alimentar. Entre os seus vários estados de oxidação, o cromo tri e hexavalente são comumente encontrados nos efluentes de resíduos industriais, sendo o Cr (VI) considerado carcinogênico pela Organização Mundial de Saúde, causando vários tipos de doenças em seres humanos tais como, convulsões, danos da pele e órgãos, e até mesmo a morte em grande dosagens (Gooloka, 1995; Kaufaman, 1970).

As técnicas tradicionais de tratamento envolvem alto custo e entrada contínua de produtos químicos, gerando assim um processo impraticável e antieconômico além de causar mais danos ambientais. Por isso, são necessárias técnicas fáceis, eficazes, econômicas e ecológicas para o tratamento de efluentes (Liao et al., 2017; Onal et al., 2017; Padmavathy et al., 2002). O objetivo deste trabalho foi investigar a influência da acidez e da temperatura visando o tratamento de efluentes aquosos contaminados por metais, especialmente o Cromo, utilizando-se da Resina Mista.

### **Material e métodos**

As resinas utilizadas foram Resina Mista Purolite e Resina Catiônica Purolite. Os experimentos, deste trabalho, foram realizados utilizando-se, como fonte de cromo, soluções aquosas preparadas com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), marca Labsynth 99%. Este reagente era pesado e dissolvido, em água destilada, para se obter a Solução Estoque de Cromo (SEC) em uma concentração de 1.000 mg/L conforme metodologia descrita no APHA (1989) e depois diluída para as concentrações desejadas. Todos os experimentos foram realizados em batelada, utilizando células de vidro encamisadas de 100 mL cada, ligadas a um banho termostático ( $\pm 0,10C$ ). O sistema composto de aproximadamente 90 mL de solução do metal e adsorvente (5g/L) foi mantido, sob agitação, por agitadores magnéticos, a uma velocidade de 175 rpm. Amostras de 3,0 mL eram recolhidas com o auxílio de pipeta (RONI-ALZI) com precisão de  $\pm 0,1$  mL e analisadas no equipamento de absorção atômica da marca Shimadzu e modelo 7000 (AA-7000).

### **Influência do pH**

O efeito do pH na adsorção dos metais foi testado em sistemas análogos ao anterior, com concentração de 10mg/L do metal e temperatura de 25°C, o pH foi ajustado para 2,0; 5,5;8,0 e 10,0; pela adição de soluções 0,1 mol/L de NaOH ou HCL

### **Teste cinético e Influência da temperatura**

Adotou-se um tempo de experimento de 180 minutos, para avaliação da cinética de adsorção do cromo utilizando temperaturas constantes de 25,0 °C. 35,0 °C e 45,0 °C, para os experimentos. Amostras eram feitas, em intervalos de 5 minutos, nos primeiros quatro pontos, a cada 10 minutos no quinto e sexto pontos, 20 minutos no sétimo ponto e 30 minutos nos demais pontos, sendo no total 11 pontos. A variação no tempo ocorreu devido a pouca variação nos valores experimentais, indicando assim o equilíbrio. A quantidade de cromo adsorvida pela resina em cada tempo foi calculada utilizando-se a Equação (1):

$$q = \frac{V(C_o - C_t)}{m} \quad (1)$$

### **Isotermas de adsorção**

Segundo McCabe et al. (2001), a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorbato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original. Neste trabalho o modelo utilizado foi a Isoterma de Henry. A isoterma de Henry, representada pela Equação 2.

$$q = kC_e \quad (2)$$

onde k representa a constante de Henry, qe a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente e  $C_e$  a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida.

### **Resultados e Discussão**

### Influência do pH

A influência do pH no processo de adsorção do cromo por Resina Mista Purolite pode ser observado na Figura 3.1.

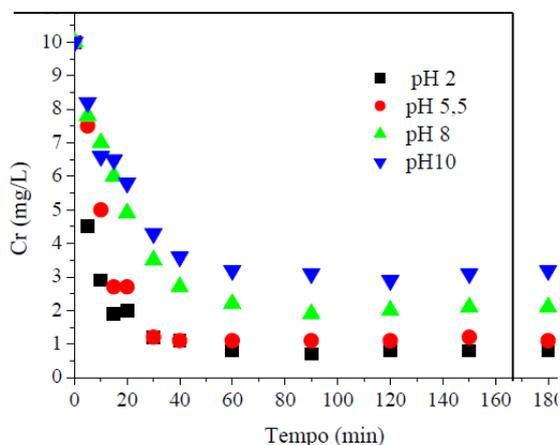


Figura 3.1- Variação da concentração do íon cromo em função do pH. ( T = 25°C; [Cr] = 10 mg/L; [resina mista] = 5 g/L).

Os resultados apresentados mostram claramente a importância do pH no processo de remoção do íon cromo. O pH afeta a solubilidade dos metais e a ionização dos grupos funcionais presentes na superfície, a sua influência é devida a uma competição entre os íons do metal e os íons H<sup>+</sup> presentes em solução pelos sítios ativos da superfície do material adsorvente (Chubar et al 2004 , Ozdemir, 2004 e Selatnnia et al., 2004, Fu et al 2015). Neste trabalho, experimentos realizados com o pH 2 foram os que apresentaram melhor resultado, pode-se ressaltar, entretanto que a remoção obtida com pH 5,5 foi da mesma ordem de grandeza dos testes realizados com pH 2, mostrando assim que em valores da região ácida obtém-se bons resultados.

### Teste cinético e efeito da temperatura

Os testes cinéticos foram realizados em diferentes concentrações de cromo variando de 10 a 50 mg/L e diferentes temperaturas 25°C, 35°C e 45°C que pode ser observado na figura 3.2. Através do teste cinético foi possível determinar que o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio é de 180 minutos, ao analisar o gráfico tem-se que a quantidade adsorvida do metal torna-se constante a partir do

tempo de 60 minutos. O tempo de 180 minutos foi adotado a fim de se garantir que o equilíbrio foi atingido.

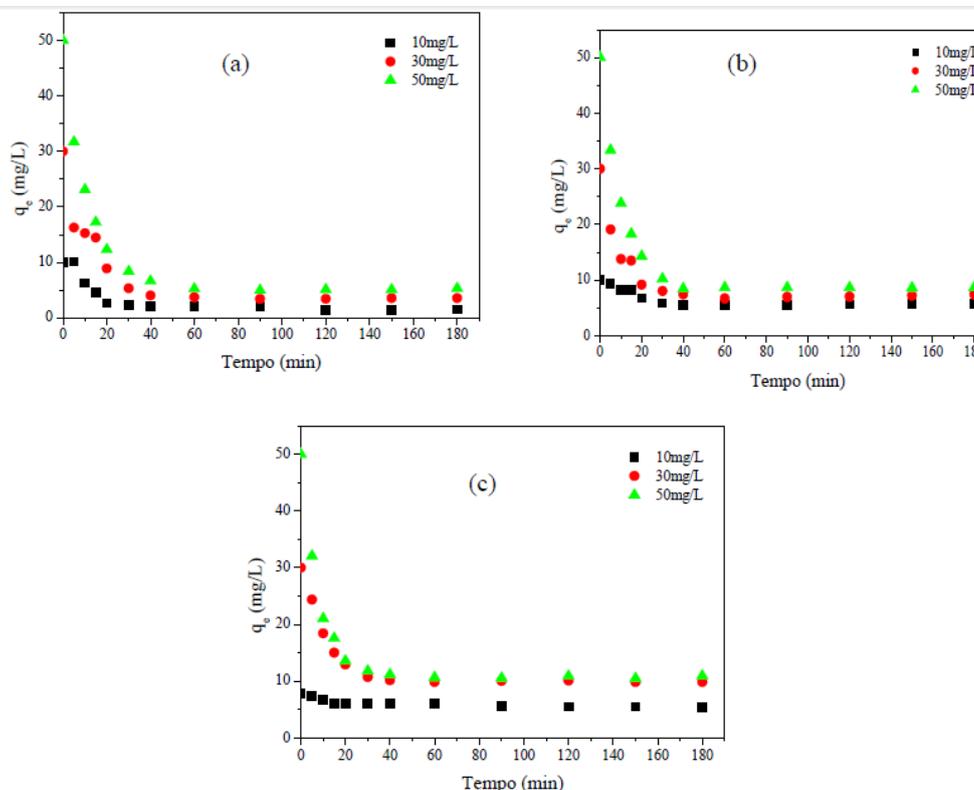


Figura 3.2- Avaliação cinética da adsorção do cromo em concentrações de 10 a 50mg nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C: (a) Variação da concentração do íon cromo a temperatura de 25°C; (b) Variação do íon cromo a temperatura 35°C e (c) Variação do íon cromo a temperatura de 45°C.

Pode-se observar que o aumento da temperatura tem influência no processo de adsorção do íon cromo, conforme esperado, já que a temperatura influencia o valor da constante  $k$  segunda a lei de Arrhenius, no qual  $k$  representa a interação intermolecular, ou seja, quanto maior a temperatura maior excitação das moléculas e menor interação entre as partículas, justificando assim a temperatura de 25°C ser a que apresentou melhores resultados. Como este processo não é favorecido em temperaturas elevadas, a velocidade de adsorção é reduzida com a temperatura.

A partir dos resultados obtidos, foram traçadas as isothermas para o íon cromo em diferentes temperaturas apresentadas na Figura 3.3.

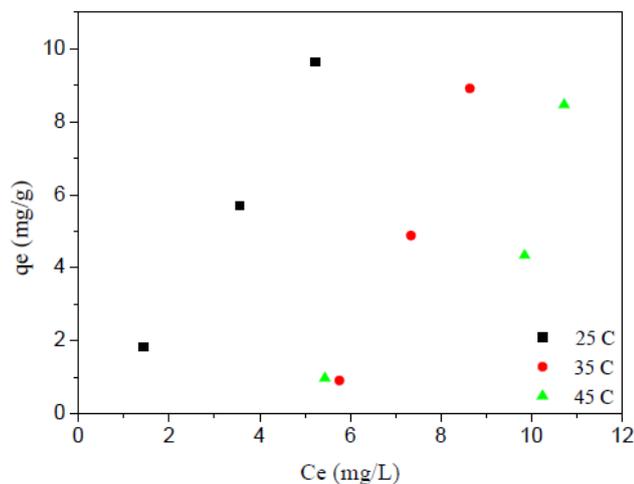


Figura 3.3- Isoterma de adsorção do cromo em temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

Pode - se observar ao analisar as isotermas que o processo de adsorção do cromo com resina mista tem uma redução na adsorção do íon cromo com o aumento da temperatura sendo entre as temperaturas analisadas a 25°C a que apresentou os melhores resultados na remoção do íon cromo. O valor da constante calculada para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C como o modelo de Henry e seus respectivos coeficientes de correlação são apresentados na tabela 3.1. Pode-se afirmar ao analisar os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) que o modelo representa os dados obtidos para todas as temperaturas estudadas.

Tabela 3.1- Tabela de dados das isotermas de adsorção de cromo nas temperaturas 25°C, 35°C e 45°C.

TEMPERATURA	k	$R^2$	ERRO
25°C	1,74	0,98	0,10
35°C	0,73	0,99	0,23
45°C	0,57	0,57	0,15

### Referências Bibliográficas

AJMAL, M.; KHAN, A. H.; AHMAD, S.; AHMAD, A. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. **Water Res.** V.32, p. 3085–3091, 1998.

APHA, AWWA and WPCF, **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 17th ed., American Public Health Association, American

Water Works. **Association and Water Pollution Control Federation**, Washington, DC, 1989.

CHUBAR, N., CARVALHO, J.R., NEIVA, M.J. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and Surfaces A**, v. 230, p. 57-65, 2004.

FU, L.; LIU, F.; MA, Y.; TAO, X.; LI, C. L. A.; SHUANG, C.; LI, Y. High-efficient technique to simultaneous removal of Cu(II), Ni(II) and tannic acid with magnetic resins: Complex mechanism behind integrative application. **Chemical Engineering Journal** 263. p. 83-91, 2015.

GOOLOKA, M. C.. Toxic and mutagenic effects of chromium (VI): a review. **Polyhedron**, 15, 3667–3689, 1995.

KAUFAMAN, D. B.. Acute potassium dichromate poisoning in man. **American journal of disease of children**, 119, 374–381, 1970.

KONIGS., M.; BRECHER., C. Process-parallel virtual quality evaluation for metal cutting in series production. **Procedia Manufacturing**. V. 26. p. 1087-1093, 2018

LIAO, C.; LI, Z.; ZENG, Y.; CHEN, J.; ZHONG, L.; WANG. Selective extraction and recovery of rare earth metals from waste fluorescent powder using alkaline roasting-leaching process. [Journal of Rare Earths](#). V. 35. p. 1008-1013, 2017

McCABE, W. L.; SMITH, J.; HARRIOT, P.. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International. 2001.

ONAL, M. A. R.; BORRA, C. R.; GUO, M.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V. Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets: Complete leaching, iron removal and electrolysis. **Journal of Rare Earths**. V.35. p. 574-584, 2017.

OZDEMIR, G.; et al. Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantoteya* sp. TEM18, **Chemical Engineering Journal**, v.12, p. 249-253, 2004.

PADMAVATHY, V.; VASUDEVAN, B.; DHINGARA, S.C.. Biosorption of nickel (II) ions on Bakers Yeast. **Process Biochemistry**, 38: 1389-1395, 2002.

PARK, D. H., YUN, Y. S., et al. (2006). Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr(VI): laboratory-scale feasibility test. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 45(14), 5059–5065.

SELATNIA, A. Et al. Biosorption of Cd (II) from aqueous solutions by NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, **Hydrometallurgy**, v. 75, p. 11-24, 2004.

**Autores**

**Maria Aparecida Barros**, Universidade do Estado de Minas Gerais E-mail [cidabarros\\_154@yahoo.com.br](mailto:cidabarros_154@yahoo.com.br)

**Moilton Ribeiro Franco Junior**, Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Engenharia Química