

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ACIDEZ E DA TEMPERATURA DO SISTEMA SOBRE REMOÇÃO DE CROMO TOTAL UTILIZANDO RESINA MISTA.

M. A. BARROS¹, T. S. CARMO² e M. R. FRANCO JUNIOR³

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

³ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade Engenharia Química

E-mail para contato: cidabarro_154@yahoo.com.br

RESUMO - A rápida industrialização levou a um 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. Dentre os metais, mais utilizados, pode-se salientar o cromo, que, peculiarmente, se apresenta de forma tri e hexavalente. Deste modo, 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.

1. INTRODUÇÃO

Poluição por metais pesados tem sido agravado por todo o mundo com a expansão das atividades industriais e humanas (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).

A remoção dos metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como precipitação por via química, osmose reversa, adsorção em carvão ativado ou alumina e oxi-redução. 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 (Padmavathy et al., 2002). Alguns exemplos dessas técnicas são: ultrafiltração; remoção por biomassa de plantas aquáticas; utilização de matéria orgânica morta; emprego de microrganismos; precipitação de metais por solos incinerados; precipitação e flotação de sulfetos e resinas.

As resinas são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável (Pal e Banat, 2014; Liu et al., 2012). 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.

2. MATERIAIS 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 ($\pm 0,1$ °C). O sistema composto de aproximadamente 90 mL de solução do metal e adsorvente (5,0 g/L) foi mantido, sob agitação, por agitadores magnéticos, a uma velocidade de 175 rpm. Amostras de 3,0 mL eram coletadas 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).

2.1. Influência do pH

O efeito do pH na adsorção dos metais foi testado em sistemas análogos ao anterior, com concentração de 10,0 mg/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.

2.2. 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 °C, 35 °C e 45 °C, para os experimentos. Amostragens 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 (q) em cada tempo foi calculada utilizando-se a Equação (1):

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

em que C_0 é a concentração inicial da solução de cromo ($t = 0$), C_t é a concentração da solução de cromo no tempo t , V é o volume da solução de cromo no frasco, e m é a massa do adsorvente (base seca).

2.3. 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.

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

Em que k representa a constante de Henry, q_e a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente e C_e a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência do pH

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

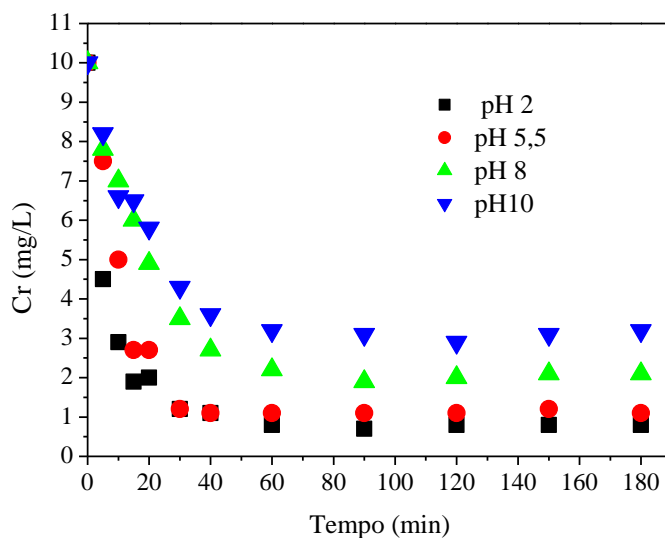


Figura 3.1- Variação da concentração do íon cromo em função do pH. ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $[\text{Cr}] = 10,0 \text{ mg/L}$; $[\text{resina mista}] = 5,0 \text{ g/L}$).

Os resultados apresentados mostram 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^+ presentes em solução pelos sítios ativos da superfície do material adsorvente (Chubar et al., 2004, Ozdemir, 2004 e Selatnnia et al., 2004).

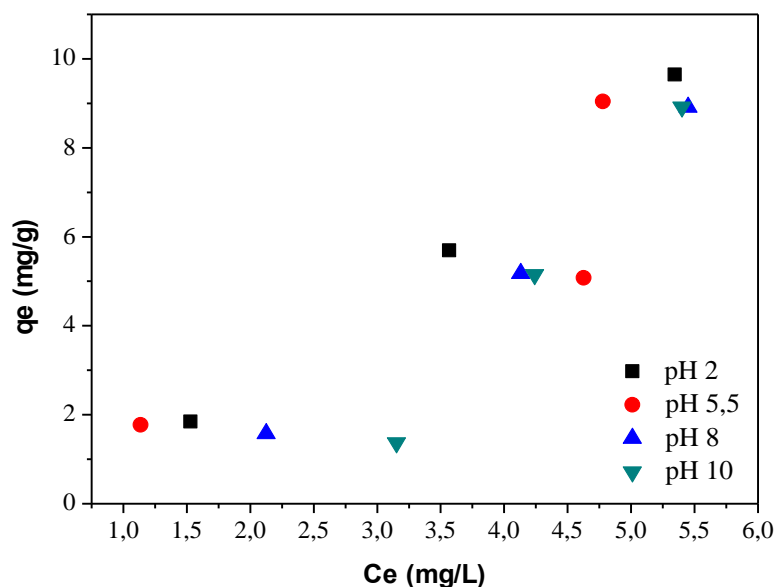


Figura 3.2-Isotermas de adsorção de cromo com variação do pH ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $[\text{resina mista}] = 5,0 \text{ g/L}$).

Neste trabalho, experimentos realizados com o pH 2,0 foram os que apresentaram melhor resultado, pode-se ressaltar entretanto que a remoção obtida com pH 5,5 foi da

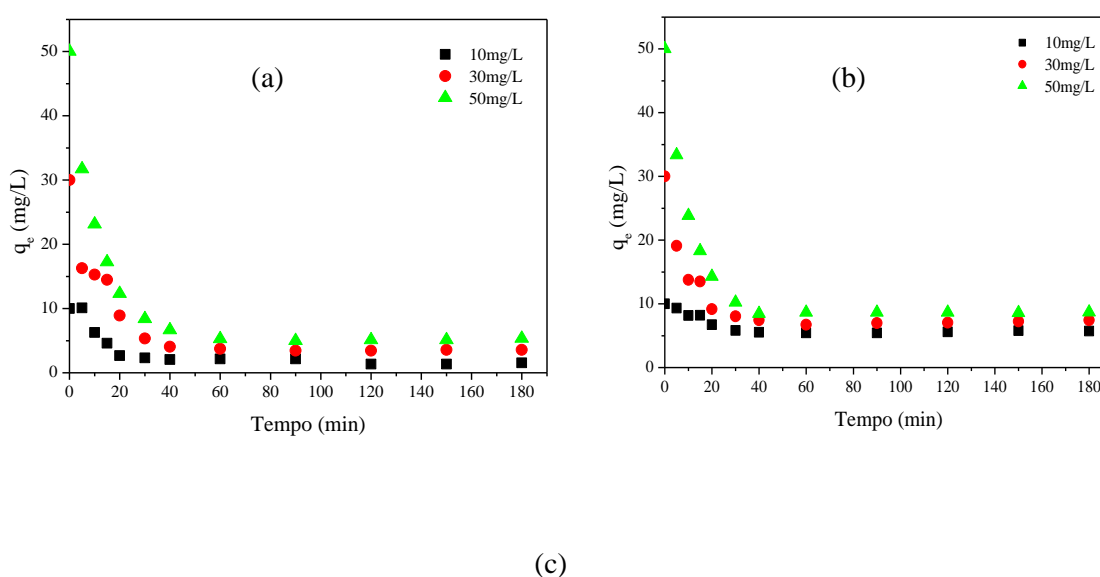
mesma ordem de grandeza dos testes realizados com pH 2,0, mostrando assim que em valores da região ácida obtém-se bons resultados.

Tabela 3.1- Resultados dos ajustes da Eq.2 (isotermas de adsorção) para o cromo com variação de pH à temperatura de 25°C.

pH	k	R^2	Erro
2,0	1,742	0,983	0,10907
5,5	1,509	0,853	0,27715
8,0	1,435	0,983	0,19543
10,0	1,354	0,997	0,23154

3.2. Teste Cinético e efeito da temperatura

Os teste 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 3.3. 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.



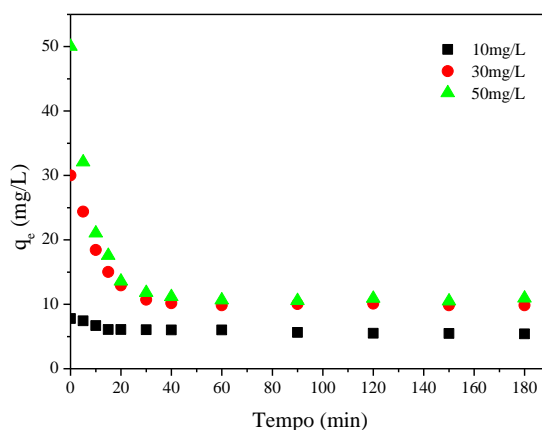


Figura 3.3 - Avaliação cinética da adsorção do cromo em concentrações de 10 a 50mg/L nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C: (a) Variação da concentração do íon cromo à temperatura de 25°C; (b) Variação do íon cromo à temperatura 35°C e (c) Variação da concentração do íon cromo à temperatura de 45°C.

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 (Atkins e Paula, 2008; Fogler, 2008), 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 construídas as isotermas, para o íon cromo, em diferentes temperaturas, apresentadas na Figura 3.4.

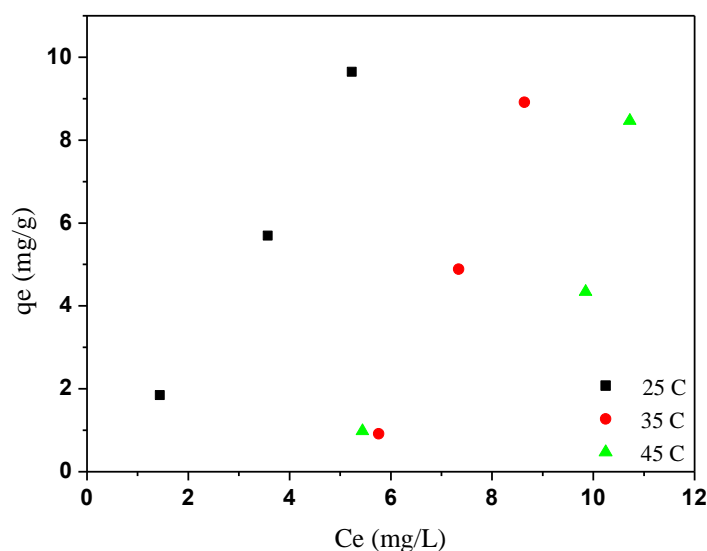


Figura 3.4- Isoterma de adsorção do cromo em temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

Analisando as isotermas observou-se que o processo de adsorção do cromo com resina mista tem uma redução na adsorção do íon cromo com o aumento da temperatura. Ademais, entre as temperaturas estudadas, notou-se que a 25°C foi 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 3.2.

Tabela 3.2- Valores de ajuste do modelo de Henry aos resultados de equilíbrio para adsorção de cromo na faixa de temperaturas 25°C-45°C.

Temperatura	k	R^2	Erro
25°C	1,742048	0,983	0,10907
35°C	0,730592	0,996	0,23496
45°C	0,575041	0,827	0,15529

4- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFU - Universidade Federal de Uberlândia e a FEQUI - Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade em realizar este trabalho. Agradecem também ao apoio financeiro do CNPq, CAPES e FAPEMIG (processo PCE-00089-14).

5-REFERÊNCIAS

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.

ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-Química*, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

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.

FOGLER, H. S.; *Elementos de engenharia das reações químicas*. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

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

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

LI, H.; LIU, J.; GAO, X.; LIU, C.; GUO, L.; ZHANG, S.; LIU, X.; LIU, C. Adsorption behavior of indium (III) on modified solvent impregnated resins (MSIRs) containing sec-octylphenoxy acetic acid. *Hidrometallurgy*. p. 60-67, 2012.

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

OZDEMIR, G.; OZTURK, T.; CEYHAN, N.; ISLER. R.; COSAR, T. Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantotea* 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*, v. 38, p. 1389-1395, 2002.

PAL, P.; BANAT, F. Comparison of heavy metal ions removal from industrial lean amine solvent using ion exchange resins and sand coated with chitosan. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. p. 227-236, 2014

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

SELATNNIA, A.; BAKHIT, M. Z.; MADANI, A.; KERTOUS, L.; MANSOURI, Y.. Biosorption of Cd (II) from aqueous solutions by NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy*, v. 75, p. 11-24, 2004.

.