



## ESTUDO DA REMOÇÃO DE CROMO UTILIZANDO RESINAS MISTA E CATIONICA PUROLITE

M. A. Barros<sup>1</sup>, T. S. Carmo<sup>1</sup>, L. R. Oliveira<sup>1</sup>, M. R. Franco Júnior<sup>2</sup>

- 1- Aluna de Pós- graduação em Engenharia Química (doutorado) - Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia  
Avenida João Naves de Ávila, 2121 – CEP: 38408-100, Bloco 1K, Campus Santa Mônica - Uberlândia -MG, Brasil  
Email: [cidabarros\\_154@yahoo.com.br](mailto:cidabarros_154@yahoo.com.br)
- 2- Professor da Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química  
Avenida João Naves de Ávila, 2121 – CEP: 38408-100, Bloco 1K, Campus Santa Mônica - Uberlândia -MG, Brasil  
Email: [moilton@ufu.br](mailto:moilton@ufu.br)

**RESUMO:** – A poluição por metais pesados vem se tornando um sério problema ambiental. Os rejeitos contendo um íon metálico pesado como o cromo, podem ocasionar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Deste modo, a proposta desse trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção de cromo empregando-se, como adsorvente, resina mista e catiônica. O efluente sintético, preparado a partir de solução padrão, foi tratado com cada um desses materiais, o processo foi realizado em reatores batelada, encamisados e dotados de agitação magnética. A mistura contaminada por íons cromo, em sua forma metálica ( $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$ ), era tratada por um tempo de até vinte quatro horas, isotermicamente. A influência do tempo de contato e a concentração inicial do íons metálico foram testados. Os dados isotérmicos de equilíbrio foram ajustados utilizando-se os modelos lineares de Langmuir e Freundlich. Verificou-se que a isoterma de adsorção de Langmuir foi a que apresentou melhor ajuste para aos dados de equilíbrio.

**PALAVRAS-CHAVE:** remoção de cromo, adsorção, isotermas, resinas

**ABSTRACT:** The heavy metal pollution has become a serious environmental problem. The waste containing an heavy metal ion such as chromium can cause damage to the environment and human health. Thus, the purpose of this study was to evaluate the adsorption capacity of chromium employing as adsorbent, mixed and cationic resins. The synthetic effluent prepared from standard solution was treated with each of these materials. The process was carried out in batch jacketed reactors, magnetically stirred. The mixture contaminated by chromium in its metallic form ( $\text{Cr}^{+3}$  and  $\text{Cr}^{+6}$ ) was treated for a time of up to twenty four hours, isothermally. The influence of contact time and concentration of this metallic ion were tested. The isothermal equilibrium data were fitted using a linear model of Langmuir. It was found that the Langmuir adsorption isotherm showed the best fit to the equilibrium data.

**KEYWORDS:** removal of chromium, adsorption, isotherms, resins



## 1. 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.

Existe uma crescente preocupação com a poluição por metais pesados, devido à sua toxicidade (Blanco et al., 1999; Stachiw et al, 2006). Os metais, ao contrário dos poluentes orgânicos que na maioria dos casos podem ser destruídos quando liberados no meio ambiente, tendem a acumular na cadeia alimentar, ocasionando sérios problemas de saúde ao homem e aos animais (Volesky, 1994; Malik, 2004).

Os metais pesados são, freqüentemente, poluentes provenientes de atividades e de processos industriais como curtumes, mineração e produção de fertilizantes. (Dias et al, 2011; Sebok, 2007; Moreno, 2005; Moreno et al, 2004). Alguns metais pesados, como cromo, alumínio, cádmio e chumbo, além de não serem degradáveis pelo meio ambiente, são prejudiciais a saúde, por serem tóxicos mesmo em pequenas concentrações. A toxicidade desses metais engloba tanto a contaminação de plantas, água e animais, e para tanto a remoção ou eliminação destes metais do meio ambiente é uma importante maneira de se evitar problemas de saúde pública e meio ambiente (Sebok, 2007, Teixeira, 2001, Baysal et al, 2009; Facchini e Pasquini, 1997). O objetivo deste trabalho foi investigar a eficiência da Resina Mista e Catiônica Purolite, visando o tratamento de efluentes aquosos contaminados por metais, especialmente o Cromo, avaliando-se a influência tempo, pH, concentração do metal presente, e fatores termodinâmicos.

## 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 ( $\pm 0,1^\circ C$ ). O sistema composto de aproximadamente 90 mL de solução do metal e adsorvente foi mantido, sob agitação, por agitadores magnéticos, a uma velocidade de 175 rpm, por um período de 24 horas e temperatura de  $25^\circ C$ , nos testes preliminares. 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). Os referidos testes preliminares foram realizados, visando à determinação da massa ideal de resina e do tempo de adsorção apropriado para o processo. A concentração da resina empregada nos ensaios foi de 1g/L, 3g/L, 5g/L e 7g/L.

### 2.1. Teste cinético

A partir dos resultados iniciais adotou-se um tempo de experimento de 180 minutos, para avaliação da cinética de adsorção do cromo utilizando temperaturas constantes de  $25,0^\circ C$ ,  $35,0^\circ C$  e  $45,0^\circ C$ , 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 em cada tempo foi calculada utilizando-se a Equação (1):

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

em que  $C_o$  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).



## 2.2. Descompactação da resina

A Resina era lavada até exaustão com água ultrapura a fim de retirar possíveis impurezas sólidas presas aos cristais. Em seguida era seca a 70°C, por um período de 24h, em estufa. Após o período de secagem eram colocadas em um dessecador, por 12 horas, em seguida eram submersas por 24 h em etanol 96% (Vetec). Ao remover o etanol, a resina foi lavada com água ultrapura abundante, levada à estufa, à temperatura de 70°C, por um período de 12 h, retirada e acomodada em dessecador para resfriar.

## 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.

De acordo com as equações, Langmuir (2) e Freundlich (3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2)$$

onde:  $C_e$  – concentração de equilíbrio do metal [mg/L],  $q_e$  – quantidade de metal adsorvido [mg],  $q_m$  – constante da capacidade de adsorção [mg/g] e  $K_L$  – constante da energia de adsorção [L/g].

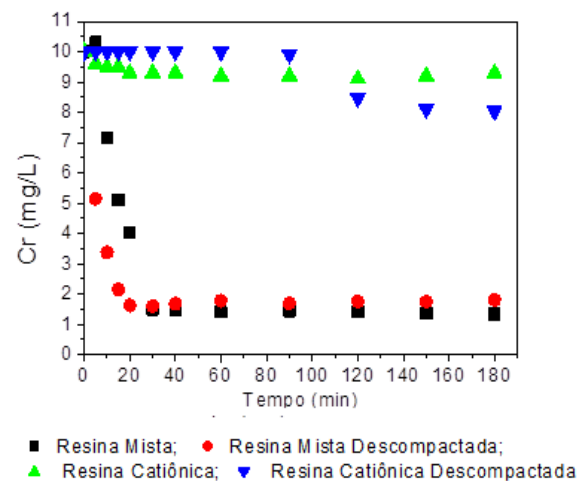
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

onde:  $K_F$  – constante de Freundlich [mg/g],  $n$  – constante de Freundlich,  $C_e$  – concentração de equilíbrio do metal [mg/L] e  $q_e$  – quantidade de metal adsorvido [mg].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão apresentados para experimentos realizados empregando-se uma solução de cromo, com concentração inicial de 10 mg/L. No caso do adsorvente, utilizou-se a resina mista e a catiônica, em suas formas naturais e na

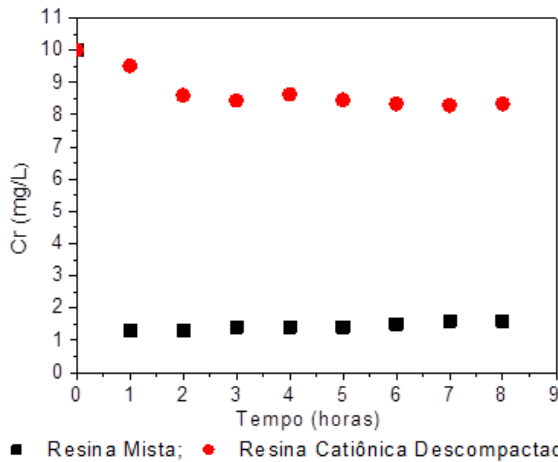
forma descompactada. Cada batelada era realizada com 0,5 g de resina por 100 mL de mistura, processadas na temperatura de 25°C e pH 5,5. Resultados podem ser observados na Figura 3.1 e 3.2. A avaliação da adsorção do íon cromo com as diferentes resinas foi realizada, como teste preliminar, a fim de se determinar a melhor resina a ser utilizada no processo de adsorção.



**Figura 3.1.** Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes resinas utilizadas. (  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Cr}] = 10 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{resina mista}] = 5 \text{ g/L}$ )

Pode-se observar, nos resultados obtidos, que a resina mista e a resina mista descompactada apresentaram uma maior adsorção do íon cromo com uma concentração final de cromo 1,34 mg/L para resina mista e 1,81 mg/L para a resina mista descompactada. Já a resina catiônica e resina catiônica descompactada apresentaram, na concentração final do íon cromo, o valor de 9,3 mg/L e 8,04 mg/L, respectivamente.

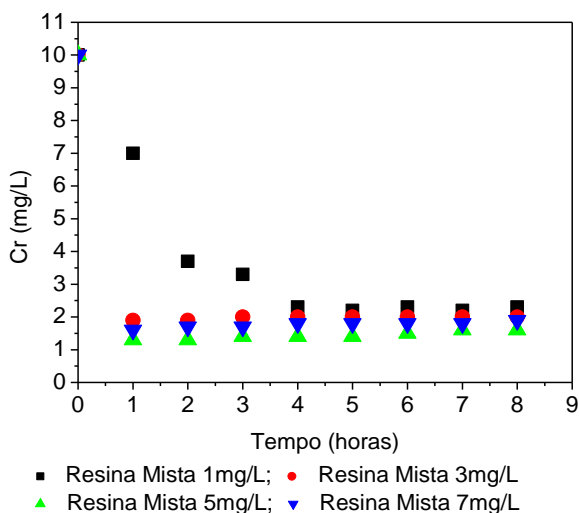
Foi investigada, por 8 horas, a evolução do processo de adsorção com a resina mista e a resina catiônica descompactada. Os resultados obtidos mostraram que as variações nas concentrações do íon cromo não são significativas a partir de 1 hora para resina mista e de 2 horas para resina catiônica descompactada.



**Figura 3.2.** Comparação da adsorção do íon cromo utilizando resina mista e resina catiônica descompactada. (T = 25°C; [Cr] = 10 mg/L; [resina mista] = 5 g/L)

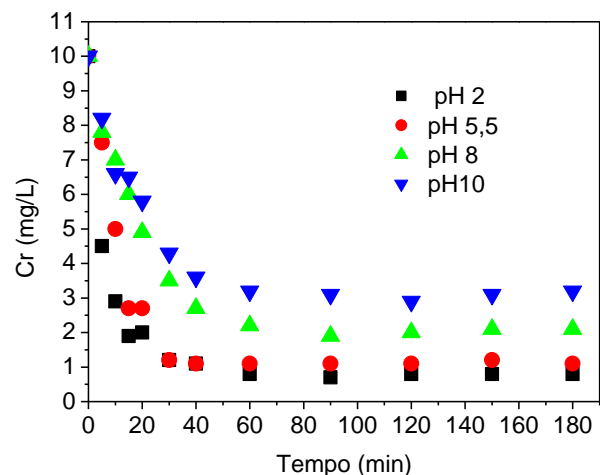
Levando em consideração os custos do processo pode – se afirmar que a resina mista apresentou o melhor resultado na adsorção do íon cromo alcançando o equilíbrio aos 30 minutos do processo e com maior eficiência na adsorção.

Após testes preliminares, a resina mista foi definida como sendo a que apresentou melhores resultados. Foi realizado testes na temperatura 25°C e pH 5,5, com a concentração de cromo 10 mg/L e concentração de resina mista 1 g/L, 3 g/L, 5 g/L 7 g/L a fim de se determinar a melhor concentração de resina para o processo, como verificado na Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Avaliação da resina mista em diferentes concentrações na adsorção cromo. ([Cr] = 10mg/L; T = 25°C)

Ao analisar as concentrações de resina mista no processo de adsorção verifica-se que a concentração 5 g/L de resina mista apresentou o melhor resultado na adsorção do cromo. Após definido a concentração de resina mista no processo foi investigado também a influência do pH no processo o que pode ser observado na Figura 3.4.



**Figura 3.4.** 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). Neste trabalho, experimentos realizados com o pH 2 foram os que apresentaram melhor resultado.

Determinadas as melhores condições operacionais para o processo, os ajustes isotérmicos utilizando as equações de Langmuir e Freundlich foram realizados variando a concentração inicial da solução de íons cromo entre 10 mg/L e 50 mg/L, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

Os valores das constantes calculadas para as temperaturas 25°C, 35°C e 45°C com os modelos de Langmuir e Freundlich e dos respectivos coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 3.1.

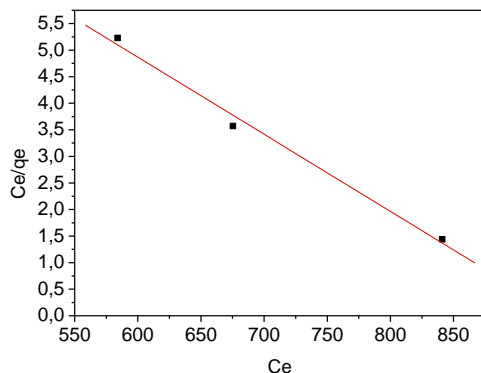




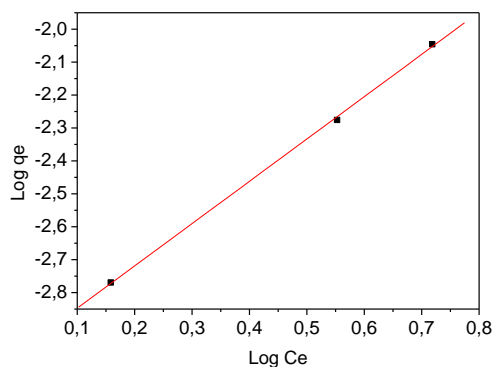
**Tabela 3.1.** Parâmetros ajustados para modelos de Langmuir e Freundlich.

Temperatura	Langmuir		
	$q_m$	$K_L$	$R^2$
25°C	-71,4286	-0,00103	0,99
35°C	-0,23866	-0,48949	0,92
45°C	-1000	-0,00008	0,99
	Freundlich		
	$K_F$	$N$	$R^2$
25°C	0,001096	0,79361	0,99
35°C	0,00000562	0,179533	0,98
45°C	0,000676	0,344828	0,98

Os coeficientes obtidos foram calculados a partir da regressão linear dos dados  $C_e$  em função  $C_e/q_e$  para Langmuir e  $\text{Log } C_e$  em função  $\text{Log } q_e$  para Freundlich para as temperaturas 25°C, 35°C e 45°C as quais apresentam o mesmo comportamento. Tal comportamento pode ser observado nas Figuras 3.5 e 3.6, no qual foram ajustados os dados a 25°C.



**Figura 3.5.** Isotherma de Langmuir, T=25°C



**Figura 3.6.** Isotherma de Freundlich, T=25°C

## 4. CONCLUSÃO

Verificou-se ser conveniente o emprego de célula de equilíbrio para obter dados experimentais isotérmicos de adsorção. A Resina Mista Purolite apresentou melhor resultado nos experimentos realizados. Ficou evidente a influência do pH no processo sendo o pH igual a 2, ácido, o mais apropriado no processo de adsorção, tornando o processo mais eficiente. O processo ocorreu de forma rápida, sendo o equilíbrio alcançado em, no máximo, 2 horas. Em relação às isotermas, os valores de coeficiente de correlação indicam que os dados foram melhor ajustados quando se utilizou a equação de Langmuir.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a 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.

## 6. 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.

BAYSAL, Z.; ÇINAR, E.; BULUT, Y.; ALKAN, H.; DOGRU, M.. Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb (II) onto *Candida albicans* biomass. **Journal of Hazardous Materials**, p. 32-67, 2009.

BLANCO, A.; SANZ, B.; LLAMA, M.J.; SERRA, J.L. Biosorption of heavy metals to immobilised *Phormidium laminosum* biomass. **J Biotechnol**; 69: p.227-240, 1999.

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.

DIAS, N. M. P., ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C., CAMARGO, O. A.. Isothermas de adsorção de cádmio em solos ácidos.



**Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C., **Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo**, 1997.

MALIK, A. Metal bioremediation through growing cells. **Environment International**; 30, p. 261-278, 2004.

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

MORENO, F. N.; ANDERSON, C. W. N.; STEWART, R. B.; ROBSON, B. H.. Phytoremediation of Hgcontaminated mining tailing by plant-Hg induced accumulation. **Environmental Practice**, 6, p.165-175, 2004.

MORENO, F.N., **Phytoremediation of Hg-contaminated mine wastes, PhD. Thesis, Palmerston North, Nova Zelândia**, 196 p., 2005.

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

SEBOK, C. F.. **Avaliação da remoção mono e multicomponente de Cu, Zn e Ni em argila bentonita nacional**. Dissertação (MESTRADO). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Campinas, Campinas – SP, 2007.

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.

STACHIW, R.; CENTENO, T. M.; NEVES, F.; ASSIS, L. M. Estudo da Capacidade adsortiva de Compostos Orgânicos em Xisto. **6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA**, Maringá, 2006.

TEXEIRA, M. M. C. G. R.. **Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano**. Dissertação (MESTRADO). Faculdade de Ciências e Tecnologia: Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2001.

VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. **Microbiol Rev**; 14; p. 291-302, 1994.