



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**



**REMOÇÃO DE ÍONS  $\text{Cr}^{6+}$  E  $\text{Fe}^{3+}$  UTILIZANDO RESINAS DE TROCA  
IÔNICA**

**MARIA APARECIDA BARROS**

**Orientador: Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior**

**UBERLÂNDIA - MG  
2016**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**



**REMOÇÃO DE ÍONS  $\text{Cr}^{6+}$  E  $\text{Fe}^{3+}$  UTILIZANDO RESINAS DE TROCA  
IÔNICA**

**Maria Aparecida Barros**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.**

**UBERLÂNDIA- MG  
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

B277r  
2016      Barros, Maria Aparecida, 1985-  
Remoção de íons  $\text{Cr}^{6+}$  E  $\text{Fe}^{3+}$  utilizando resinas de troca iônica /  
Maria Aparecida Barros. - 2016.  
183 f. : il.

Orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.755>  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Íons metálicos - Teses. 3.  
Adsorção - Teses. 4. Metais pesados - Teses. I. Franco Júnior, Moilton  
Ribeiro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

---

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO  
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 31 DE MAIO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA



**Prof. Dr. Flávio Caldeira Silva**

IFTM



**Prof. Dr. Miriam Maria de Resende**

PPGEQ/UFU



**Prof. Dr. Moilton Franco Ribeiro Junior**

Orientador (PPGEQ/UFU)



**Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires**

PPGEQ/UFTM



**Prof. Dr. Ubirajara Continho Filho**

PPGEQ/UFU

## DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho, primeiramente, a Deus que me proporcionou forças necessárias para que eu pudesse conseguir superar os obstáculos de minha vida, não me deixando desanimar e iluminando meu caminho. Dedico também a minha mãe Maria do Rosário do Vale Barros e meu irmão Júnior Eurípedes Barros que sempre estiveram ao meu lado, ajudando-me e por muitas vezes abrindo mão dos seus sonhos para realização do meu. Ao meu pai José Eurípedes Honório Barros (in memoriam) por sempre me incentivar. Ao professor orientador Moilton Ribeiro Franco Junior por me direcionar e orientar com paciência e dedicação.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pelas alegrias proporcionadas, por iluminar o meu caminho e estender a mão nas horas de dificuldades. É muito bom dizer obrigada a tantas pessoas que, neste período de doutorado, se mantiveram simplesmente presentes, do nosso lado. Por isso meus sinceros agradecimentos...

...aos meus pais, Maria Rosário Vale Barros e José Eurípedes Honório Barros (in memoriam), que sempre me deram amor, segurança e apoio para minha formação pessoal e acadêmica.

...ao meu irmão Júnior Eurípedes Barros, por estar ao meu lado toda a vida, não tenho palavras para expressar tamanho do amor e gratidão que sinto por você. Obrigada por fazer parte da minha vida.

...ao meu orientador Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Junior, pelos ensinamentos durante o doutorado, paciência e dedicação e ajuda no fechamento deste trabalho.

..... Agradeço também ao NUCBIO na pessoa da Prof<sup>a</sup> Dr. Vicelma Luiz Cardoso e Prof<sup>a</sup>.Dr. Miriam Maria de Resende pelo uso do equipamento de absorção atômica e ajuda com as análises.

...ao laboratório multiusuário da Faculdade de Engenharia Química pelo uso do equipamento microscópio de varredura eletrônica.

...um agradecimento especial a todos os professores da FEQUI que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação, contribuindo com informações valiosas para a realização deste estudo.

...aos amigos e colegas da pós-graduação: Francielle, Betânia, David, Wesley, Carla, Janaína, Maurielem, Taciana, Bruna, Juliano, Tais, Larissa, Camila, Cléo, Natália e Letícia pela amizade, carinho, companheirismo, pelas horas de estudo, enfim apoio incondicional durante esse quatro anos de doutorado, pois juntos trilhamos uma etapa importante em nossas vidas.

...aos meus amigos pelo apoio e amizade nos momentos compartilhados!

...aos funcionários da FEQUI: Silvino e Cecília pela colaboração.

...ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade concedida.

...à CAPES pela concessão da bolsa.

Enfim, a todos, que com boa intenção, colaboraram pela realização e finalização deste trabalho. Muito obrigada!

*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”*

***Charles Chaplin***

---

## SUMÁRIO

---

Lista de figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xii
 <b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....</b>	 1
<b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1    Poluições e meio ambiente.....	4
2.2    Metais pesados.....	6
2.2.1    Cromo.....	7
2.2.2    Ferro.....	11
2.3    Métodos de tratamento de efluentes.....	12
2.3.1    Métodos de tratamento de efluentes.....	14
2.3.2    Adsorventes.....	15
2.4    Resinas de troca iônica.....	17
2.5    Tratamentos de soluções com íons metálicos por resinas de troca iônica.....	19
2.6    Isotermas Adsorção.....	22
2.6.1    Modelo de isoterma Henry.....	25
2.6.2    Modelo de isoterma Langmuir.....	25
2.6.3    Modelo de isoterma Freundlich.....	26
2.7    Parâmetros Termodinâmicos.....	27
<b>CAPITULO 3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
3.1    Rotina de desenvolvimento do trabalho.....	29
3.2    Material .....	30
3.2.1    Metais Cromo e Ferro.....	30
3.3    Métodos.....	32
3.3.1    Análise das resinas.....	32



3.3.2	Estudo do pH.....	32
3.3.3	Remoção e influência da temperatura.....	32
3.3.4	Isotermas de adsorção.....	33
3.3.5	Modelos propostos de isotermas de adsorção.....	33
3.3.6	Análise do adsorvente. ....	34
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>35</b>
4.1	Cromo e Ferro.....	35
4.1.1	Análise das Resinas.....	35
4.1.2	Análise do pH.....	37
4.1.3	Estudo da remoção da concentração da solução de cromo com a variação da temperatura e concentração de resina.....	40
4.1.4	Modelos de Equilíbrio de Adsorção.....	44
4.1.5	Parâmetros Termodinâmicos.....	117
4.1.6	Análise dos sólidos.....	137
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>140</b>
5.1	Conclusões.....	140
5.2	Sugestões.....	141
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>143</b>
	Apêndice .....	159

---



---

## LISTA DE FIGURAS

---



---

<b>Figura 2.1</b>	Representação esquemática da distribuição de cromo no meio ambiente.....	9
<b>Figura 2.2</b>	Abundância e distribuição relativa das espécies de Cr (III) em função do pH da solução.....	10
<b>Figura 2.3</b>	Abundância e distribuição relativa das espécies de Cr (VI) em função do pH da solução .....	11
<b>Figura 2.4</b>	Ilustração esquemática da adsorção.....	14
<b>Figura 2.5</b>	Estrutura das resinas catiônicas e aniônicas.....	17
<b>Figura 2.6</b>	Estrutura da resina tipo gel e a resina macroporosa.....	18
<b>Figura 2.7</b>	Processo de troca iônica em uma resina catiônica e em uma resina aniônica.....	19
<b>Figura 2.8</b>	Dados necessários para ajuste de modelos de isotermas.....	23
<b>Figura 2.9</b>	Classificação de Isotermas.....	24
<b>Figura 3.1</b>	Sequência de desenvolvimento do trabalho.....	29
<b>Figura 3.2</b>	Resinas Purolite utilizadas nos experimentos.....	30
<b>Figura 3.3</b>	Esquema do aparato experimental.....	31
<b>Figura 4.1</b>	(a) Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes resinas utilizadas por 24 horas; (b) Cinética da concentração do íon cromo, para as diferentes resinas utilizadas.....	35
<b>Figura 4.2</b>	(a) Variação da concentração do ferro, para as diferentes resinas utilizadas por 24 horas; ( b) Cinética da concentração do ferro, para as diferentes resinas utilizadas por 150 minutos.....	36
<b>Figura 4.3</b>	Porcentagem de remoção de íons cromo nos pHs 2, 4, 5,5,8 e 10 .....	38
<b>Figura 4.4</b>	(a) Variação da concentração inicial de íons cromo para pHs 2;4; 5,5; 8 e 10 com resina Purolite Aniônica A 400 e (b) Variação da concentração inicial de íons cromo para pHs 2;4; 5,5; 8 e 10 com resina Purolite Mista MB 478 .....	38

<b>Figura 4.5</b>	Porcentagem de remoção de ferro nos pHs 2,5;3 e 4.....	39
<b>Figura 4.6</b>	(a) Variação da concentração inicial de cromo para pHs 2,5;3 e 4 com resina Purolite Catiônica C 100 e (b) Variação da concentração inicial de ferro para pHs 2,5;3 e 4 com resina Purolite Mista MB 478 .....	39
<b>Figura 4.7</b>	(a) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Aniônica A 400 com massa de resina 0,1 g; (b) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,1 g; (c) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Aniônica A 400 massa de resina de 0,3 g ; (d) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,3 g; (e) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Aniônica A 400 com massa de resina de 0,5 g e (f) ) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,5 g.....	41
<b>Figura 4.8</b>	(a) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Catiônica C 100 com massa de resina de 0,1 g; (b) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,1 g; (c) Porcentagem de ferro, utilizando a resina Catiônica C 100 com massa de resina de 0,3 g ; (d) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,3 g; (e) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Catiônica C 100 com massa de resina de 0,5 g e (f) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,5 g .....	43
<b>Figura 4.9</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,1 g).....	45
<b>Figura 4.10</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	46
<b>Figura 4.11</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,3 g).....	47
<b>Figura 4.12</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	48
<b>Figura 4.13</b>	Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa	

	de resina Aniônica A 400 0,5 g).....	49
<b>Figura 4.14</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	50
<b>Figura 4.15</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).....	52
<b>Figura 4.16</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g) .....	53
<b>Figura 4.17</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,3 g).....	54
<b>Figura 4.18</b>	(a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	55
<b>Figura 4.19</b>	((a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).....	56
<b>Figura 4.20</b>	(a) (a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	57
<b>Figura 4.21</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,1 g).....	59
<b>Figura 4.22</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa resina Mista MB 478 0,1 g).....	60
<b>Figura 4.23</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de	

	45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,3 g).....	61
<b>Figura 4.24</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa resina Mista MB 478 0,3 g).....	62
<b>Figura 4.25</b>	((a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa resina Aniônica A 400 0,5 g).....	63
<b>Figura 4.26</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa resina Mista MB 478 0,5 g).....	64
<b>Figura 4.27</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).....	66
<b>Figura 4.28</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	67
<b>Figura 4.29</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de (massa de resina Catiônica C 100 0,3 g).....	68
<b>Figura 4.30</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	69
<b>Figura 4.31</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).....	70
<b>Figura 4.32</b>	(a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	71
<b>Figura 4.33</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina	

	Aniônica A 400 0,1 g).....	73
<b>Figura 4.34</b>	(a) (a) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	74
<b>Figura 4.35</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (Resina Aniônica A 400 0,3 g).....	75
<b>Figura 4.36</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	76
<b>Figura 4.37</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,5g).....	77
<b>Figura 4.38</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	78
<b>Figura 4.39</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).....	81
<b>Figura 4.40</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	82
<b>Figura 4.41</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,3 g).....	83
<b>Figura 4.42</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	84
<b>Figura 4.43</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina	

	Aniônica 0,5 g) .....	85
<b>Figura 4.44</b>	(a) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	86
<b>Figura 4.45</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,1 g).....	89
<b>Figura 4.46</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g) .....	90
<b>Figura 4.47</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,3 g).....	91
<b>Figura 4.48</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	92
<b>Figura 4.49</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,5 g).....	93
<b>Figura 4.50</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	94
<b>Figura 4.51</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).....	96
<b>Figura 4.52</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	97
<b>Figura 4.53</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100	

	0,3 g).....	98
<b>Figura 4.54</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	99
<b>Figura 4.55</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).....	100
<b>Figura 4.56</b>	(a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	101
<b>Figura 4.57</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de Resina Aniônica A 400 0,1 g).....	103
<b>Figura 4.58</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	104
<b>Figura 4.59</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,3 g).....	105
<b>Figura 4.60</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	106
<b>Figura 4.61</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,5 g).....	107
<b>Figura 4.62</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	108
<b>Figura 4.63</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina	



	Catiônica C 100 0,1 g).....	110
<b>Figura 4.64</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	111
<b>Figura 4.65</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,3 g).....	112
<b>Figura 4.66</b>	(a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	113
<b>Figura 4.67</b>	Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).....	114
<b>Figura 4.68</b>	Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	115
<b>Figura 4.69</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo 10mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Aniônica A 400 0,1 g).....	118
<b>Figura 4.70</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo 10mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	119
<b>Figura 4.71</b>	((a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo 10mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Aniônica A400 0,3 g).....	120
<b>Figura 4.72</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo 10mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	121
<b>Figura 4.73</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo 10mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g)	

	110 mg/L; (h) 130 mg/; (i) 150 mg/L (massa de resina Aniônica A 400 0,5 g).....	122
<b>Figura 4.74</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo 10mg/L; (b) 20 mg/; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/; (i) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	123
<b>Figura 4.75</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L ; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L (i) 150 mg/L (massa de Catiônica C100 0,1 g).....	124
<b>Figura 4.76</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L ; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L (i) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).....	125
<b>Figura 4.77</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro 30mg/L; (b) 50 mg/L resina; (c) 70 mg/L; (d) 90 mg/L.; (e) 110 mg/L; (f) 130 mg/L; (g) 150 mg/L ( massa de resina Catiônica C 100 0,3 g).....	126
<b>Figura 4.78</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro 20mg/L; (b) 30mg/L; (b) 50 mg/L resina; (c) 70 mgL/; (d) 90 mg/L.; (e) 110 mg/L; (f) 130 mg/L; (g) 150 mg/L ( massa de resina Mista MB 478 0,3 g).....	127
<b>Figura 4.79</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro 50mg/L; (b) 70 mgL/; (d) 90 mg/L.; (e) 110 mg/L; (f) 130 mg/L; (g) 150 mg/L (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).....	128
<b>Figura 4.80</b>	(a) Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro 50mg/L; (b) 70 mgL/; (d) 90 mg/L.; (e) 110 mg/L; (f) 130 mg/L; (g) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).....	129
<b>Figura 4.78</b>	(a) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 (x 320); (b) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 2 ( x 720) (c) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 4 ( x 420); (d) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 5,5 ( x 1000); (e) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 8 (x 310) e (f) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 10 ( x 300) (temperatura de 25°C).....	137
<b>Figura 4.78</b>	(a) Imagem da superfície da resina Catiônica A 100 (x 300) ; (b) Imagem da superfície da resina Catiônica A 100 na adsorção do íon ferro no pH 2,5 ( x 330); (c) Imagem da superfície da resina Catiônica A 100 na adsorção do íon ferro no pH 3 (x 315); (d) Imagem da	

superfície da resina Catiônica A 100 na adsorção do íon ferro no pH 4 ( x 350); (e) Imagem da superfície resina Mista MB 478 na adsorção do íon ferro no pH 4 ( x 90) e (f) Imagem da superfície da resina Mista MB 478 na adsorção do íon ferro no pH 4 ( x 300) ( temperatura de 25°C).....

---



---

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 2.1</b>	Poluentes urbanos. Fonte: Brilhante (1999).....	5
<b>Tabela 2.2</b>	Comparação entre limites máximos permitidos conforme resolução nº 397 (CONAMA, 2008) e COPAM nº10.....	8
<b>Tabela 2.3</b>	Usos do cromo .....	10
<b>Tabela 2.4</b>	Métodos de tratamentos de efluentes .....	13
<b>Tabela 2.5</b>	Características que diferenciam a adsorção química da adsorção física	15
<b>Tabela 2.6</b>	Adsorventes utilizados no processo de adsorção.....	16
<b>Tabela 3.1</b>	Características gerais das resinas Resina Purolite Catiônica C 100, Resina Purolite Aniônica A 400 e Resina Purolite mista MB 478.....	30
<b>Tabela 3.2</b>	Isotermas de adsorção .....	33
<b>Tabela 3.3</b>	Modelos propostos de isotermas de adsorção.....	34
<b>Tabela 4.1</b>	Constante de Henry para cromo.....	51
<b>Tabela 4.2</b>	Constante de Henry para ferro.....	58
<b>Tabela 4.3</b>	Constantes de Langmuir para cromo.....	65
<b>Tabela 4.4</b>	Constantes de Langmuir para ferro.....	72
<b>Tabela 4.5</b>	Constantes de Freundlich para cromo:.....	79
<b>Tabela 4.6</b>	Constantes de Freundlich para ferro.....	87
<b>Tabela 4.7</b>	Constantes de Modelo 1 para cromo.....	95
<b>Tabela 4.8</b>	Constantes de Modelo 1 para ferro:.....	102
<b>Tabela 4.9</b>	Constantes de Modelo 2 para cromo:.....	109
<b>Tabela 4.10</b>	Constantes de Modelo 2 para ferro:.....	116
<b>Tabela 4.11</b>	Parâmetros termodinâmicos para cromo com massa de resina 0,1 g.....	129
<b>Tabela 4.12</b>	Parâmetros termodinâmicos para cromo com massa de resina 0,3 g.....	130
<b>Tabela 4.13</b>	Parâmetros termodinâmicos para cromo com massa de resina 0,5 g.....	130
<b>Tabela 4.14</b>	Parâmetros termodinâmicos para ferro com massa de resina 0,1 g.....	131
<b>Tabela 4.15</b>	Parâmetros termodinâmicos para ferro com massa de resina 0,3 g.....	132
<b>Tabela 4.16</b>	Parâmetros termodinâmicos para ferro com massa de resina 0,5 g.....	132
<b>Tabela 4.17</b>	Energia de Gibbs $\Delta G^\circ$ (J/mol) para íon cromo.....	134
<b>Tabela 4.18</b>	Energia de Gibbs $\Delta G^\circ$ (J/mol) para íon ferro.....	135

---

## RESUMO

---

A poluição por metais pesados vem se tornando um sério problema ambiental. Os rejeitos contendo um íon metálico pesado como o cromo e ferro, podem ocasionar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Deste modo, a proposta desse trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção dos íons  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  empregando-se, como adsorvente, resina Purolite Aniônica A 400, resina Purolite Mista MB 478 e resina Purolite Catiônica C100. As condições utilizadas foram concentrações de íons cromo e ferro 10 a 150 mg/L, temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, massa de resina 0,1g, 0,3g e 0,5g. O processo foi realizado em reatores batelada, encamisados e dotados de agitação magnética. O processo de adsorção do íon cromo mostrou-se eficiente utilizando a resina Purolite Aniônica A 400 e a resina Purolite Mista MB 478 na temperatura 25°C demonstrando que ao aumentar a temperatura do processo a uma redução na remoção do íon cromo. Para o íon ferro o processo de adsorção mostrou-se eficiente utilizando a resina Purolite Catiônica C100 e a resina Purolite Mista MB 478 na temperatura 25°C demonstrando que ao aumentar a temperatura do processo a uma redução na remoção do íon ferro. O processo de adsorção para íons cromo e ferro são exotérmicos e espontâneos de acordo com os valores de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e energia gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) calculados. Verificou-se que a isoterma de adsorção de Henry foi a que apresentou melhor ajuste para aos dados de equilíbrio dos íons cromo e ferro.

Palavras Chaves: resina, remoção, isotermas, adsorção, metais pesados.

---

## ABSTRACT

---

The concern with the growing consumption of fuel, coupled with the scarcity of raw materials and environmental pollution encourage the use of biotechnology in the production of The heavy metal pollution has become a serious environmental problem. Tailings containing a heavy metal ion such as chromium and iron can cause damage to the environment and human health. Thus, the purpose of this study was to evaluate the adsorption capacity of  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  employing up, as adsorbent, resin Purolite Anion 400, Purolite resin Mixed MB 478 and Purolite resin Cation C100. The conditions used were the concentration of chromium ions and iron 10 to 150 mg / L, 25 ° C temperature, 35 ° C and 45 ° C, resin mass 0.1g, 03 g and 0.5 g. The process was carried out in batch reactors, jacketed and endowed with magnetic stirring. The chromium ion adsorption process proved to be efficient using Anion Resin Purolite A 400 Purolite and Resin Mixed 478 MB in temperature 25 ° C show that by increasing the process temperature to a reduction in removal of chrome ion. For iron ion adsorption process proved to be efficient using Cationic resin Purolite C100 and Mixed Resin Purolite 478 MB temperature at 25 ° C show that by increasing the process temperature to a reduction in removal of iron ion. The adsorption process for chromium ions and iron is exothermic and spontaneous according enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) and Gibbs energy ( $\Delta G^\circ$ ) calculated. It was found that the Henry adsorption isotherm showed the best fit for the data balance of iron and chromium.

Keywords: resin, removal, isotherm, adsorption

---

## CAPITULO 1

### INTRODUÇÃO

---

O 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. A geração de esgoto doméstico e industrial tem aumentado consideravelmente. Muitas vezes, essas águas residuais são lançadas diretamente nos rios, contribuindo, cada vez mais, para a poluição do meio ambiente. Essas águas residuais (efluentes) ao serem despejadas nos corpos receptores causam alterações na qualidade da água e, consequentemente, aceleram sua deterioração (AHMAD et al., 2015; XIONG et al., 2015).

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).

A industrialização levou a um grande aumento no uso de metais pesados ao longo das últimas décadas, muitas atividades industriais, como o revestimento de metais, fertilizantes, mineração entre outras, introduzem metais pesados ao meio ambiente o que inevitavelmente resultou em fluxo maior de substâncias metálicas no ambiente aquático pelos dos resíduos descartados nessas indústrias (RAKHUNDE et al., 2012, ZYDORCZKAK et al, 2012). Um fato preocupante é o aumento da população e das atividades industriais e o número de vezes que um mesmo rio recebe dejetos urbanos e industriais, abastecendo em seguida uma cidade próxima o que pode afetar o por consequência a população e o meio ambiente. Uma das formas de se minimizar os efeitos danosos desses lançamentos sobre o meio ambiente consiste na remoção dos poluentes, pela implantação de sistemas de tratamento

(AUGUSTYNOWICZ et al., 2010, PAN et al., 2014). Nos últimos anos, cresceu significativamente a percepção do ser humano sobre a necessidade de preservação do ambiente. O descarte inadequado dos resíduos industriais tem aumentado os riscos ambientais podendo acarretar variações danosas na acidez, na alcalinidade, na salinidade e na toxicidade das águas (PARK et al., 2004). Com esse fato surge a necessidade de utilizar e desenvolver métodos de purificação de efluentes.

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 contem metal pesado antes da sua descarga no meio ambiente (AJMAL et al., 1998, YU et al., 2015). O tratamento convencional não tem se mostrado eficiente para remoção dos metais abaixo dos níveis permitidos pela legislação. Neste sentido a adsorção se torna um mecanismo viável por ter maior eficiência e pelo baixo custo.

A remoção de 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 oxirredução. 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, NIKOLOSKI et al., 2015, VIROLAINEN et al., 2015). 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, UM e HIRATO, 2014, FELDMAMM e DEMOPOULOS, 2012).

Assim, devido ao grande risco social resultante do descarte inadequado de metais pesados e ampla necessidade de novas tecnologias de remoção de metais este estudo buscará avaliar a remoção de metais pesados utilizando resinas para ampliar conhecimentos sobre esta temática.

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar a aplicação de Resinas Purolite Aniônica A400, Purolite Catiônica C100 e Purolite Mista MB 478 como material adsorativo em solução com metais pesados cromo e ferro.



E como objetivos específicos:

- Analisar o comportamento da adsorção dos íons Cromo e Ferro, nas resinas Aniônica Purolite A400, Catiônica Purolite C100 e Mista Purolite MB478;
- Determinar a capacidade de remoção e a cinética de adsorção dos íons  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em solução;
- Avaliar o efeito do pH na adsorção dos íons Cromo e Ferro;
- Avaliar o efeito da temperatura na adsorção do Cromo e Ferro;
- Obter ajustes de isotermas de equilíbrio de adsorção utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Henry;
- Propor modelos de isotermas para os dados obtidos;
- Analisar os sólidos por de imagens de microscópio eletrônico de varredura.

---

## CAPITULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 2.1- Poluições e meio ambiente

As intervenções humanas são responsáveis pela emissão de diferentes poluentes. Embora exista uma preocupação universal em se evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo. Pode-se perceber que a destruição dos recursos naturais passou a ter escala praticamente exponencial a partir da Revolução Industrial (HOPPE e ARAÚJO, 2012).

O desenvolvimento dos grandes centros urbanos tem conduzido a um grande aumento na geração de resíduos e a consequente poluição ambiental acelerando o ritmo de degradação dos recursos naturais. A redução dos impactos ambientais causados por atividades agrícolas, esgotos, lixo urbano e efluentes industriais, certamente, apresenta-se como um dos maiores desafios a serem enfrentados pelo homem, pois toda atividade do homem tem como consequência a produção de resíduos e a alteração do meio que o cerca (HE et al., 2013, VILAR et al, 2012, FU et al., 2013)

Segundo Assunção (1998) os poluentes podem ser classificados em:

- Poluentes Primários - Estão presentes no ambiente na forma em que são emitidos pela fonte. Os principais poluentes desta categoria são tanto sólidos, como líquidos e gasosos, ou mesmo radiações.
- Poluentes Secundários - São produzidos no ambiente pela reação entre dois ou mais poluentes primários, ou pela reação com constituintes normais do meio ambiente.

Brilhante (1999) afirma que a definição dos poluentes ambientais é muito importante para auxiliar no planejamento e na gestão ambiental. Um número considerável de substâncias químicas, orgânicas e biológicas são lançadas no mercado consumidor, doméstico ou industrial, sem restrições ou sem conhecimento de seus impactos ambientais de médio e longo prazo trazendo a degradação das características físicas ou químicas do ecossistema, por meio da remoção ou adição de substâncias.

A Tabela 2.1 apresenta alguns poluentes urbanos.

Tabela 2.1- Poluentes urbanos (Fonte: BRILHANTE,1999).

<b>Poluentes</b>	<b>Origem</b>	<b>Efeitos</b>
Pb, Cd, Cu, Zn, Hg, Mn	Veículos, metalúrgicas e galvanoplastia.	Atacam o sistema nervoso, causam perda da mobilidade e memória, destroem os glóbulos vermelhos, cumulativos.
Partículas pretas e brancas	Indústrias de cimento, minas, combustão de carvão e óleos.	Degradam as vias respiratórias, aumentam a incidência de doenças respiratórias crônicas e o risco de câncer.
Aldeídos (formaldeídos e acetaldeído)	Indústria e produtos químicos, queima de combustíveis fósseis e de etanol.	Suspeito de causar câncer, presentes nas névoas ácidas.
Benzeno, Metano, Hidrocarbonetos	Produtos químicos, gás natural, petróleo, gasolina,	Câncer das vias respiratórias e digestivas, mutação.
SO <sub>2</sub>	Combustão de carvão, petróleo, metalúrgicas e veículos.	Asma e chuvas ácidas.
NO <sub>x</sub>	Veículos, combustão de petróleo.	Problemas respiratórios, chuvas ácidas, formação de O <sub>3</sub> em baixa altitude.
CO	Veículos, combustão de carvão petróleo e carvão	Vertigens, dor de cabeça, ataca o sistema nervoso.
CO <sub>2</sub>	Processos de combustão e biodegradação.	Efeitos indiretos na saúde humana, implicando no efeito estufa.
Cr VI	Indústrias couro, tintas, têxteis galvanoplastia.	Irritação das vias respiratórias, carcinogênico humano
Fe	Mineração, indústria, naval, automobilística, siderúrgicas.	Irritação das vias respiratórias, altera a qualidade da água.

A Constituição Federal brasileira de 1988 dedica um Capítulo ao Meio Ambiente em que impôs como obrigação da sociedade e do próprio Estado, a preservação e defesa do Meio Ambiente (MACHADO, 1998). Pela constituição, “Meio Ambiente é o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas” (art. 3º, da Lei Federal nº 6.938/81). No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – (SISNAMA), seu o objetivo é assessorar, estudar e propor ao Governo, as linhas de direção que devem tomar as políticas governamentais para a exploração, preservação do meio ambiente e dos recursos naturais, criar normas e determinar padrões compatíveis com o meio ambiente ecologicamente equilibrado e essencial a qualidade de vida.

## **2.2- Metais pesados**

Metais pesados são elementos químicos metálicos, de peso atômico relativamente alto, que em concentrações elevadas são muito tóxicos á vida. Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. A atividade industrial diminui significativamente a permanência desses metais nos minérios, bem como a produção de novos compostos, além de alterar a distribuição desses elementos no planeta. Seja pela negligência no seu tratamento antes de despejá-las nos rios ou por acidentes e descuidos cada vez mais frequentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos. Dentre estes poluentes podemos citar os metais pesados, outro grande problema para a saúde humana (BARD, 2002; WINIARSKA-MIECZAN, KRUSINSKI, KWIECIEN, 2013; POHL et al. 2012; WANG et al., 2009; FU et al., 2015).

Os metais podem ser divididos em três categorias: (1) metais pesados tóxicos, (2) metais rádio-nucleares e (3) metais preciosos. Em termos de tratamento ambiental, estas são as principais categorias que podem causar a poluição do ambiente (VOLESKY e HOLAN, 1995). O conhecimento da especiação química dos metais de interesse é de essencial importância para o estudo da descontaminação dos efluentes contendo espécies metálicas (WANG et al., 2013). A importância da compreensão da especiação química de um elemento metálico deve-se ao fato dela influenciar as propriedades, a disponibilidade biológica e, conseqüentemente, a toxicidade do metal, tanto em águas naturais quanto em águas residuárias (GRASSI, 2001).

Os metais pesados se encontram divididos em 2 grupos:

- Oligoelementos ou micronutrientes: São os requeridos em quantidades pequenas por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o ciclo vital. E neste grupo se encontram: As, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Se e Zn.
- Metais pesados sem uma determinada função biológica: que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças; são tóxicos e apresentam a propriedade de serem acumulados em organismos vivos. São principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi.

Os metais pesados podem ser encontrados no ambiente na forma de íons livres, ligados a um ligante em espécies complexas, retidos fisicamente ou quimicamente em uma superfície sólida, ou ainda na forma de um composto insolúvel. Os contaminantes inorgânicos têm ganhado uma visibilidade maior com o estudo da contaminação por metais pesados, tendo em vista a toxicidade desses elementos. As principais fontes poluentes de metais pesados são minas, moagem e indústrias de acabamento de superfícies que eliminam diferentes metais tóxicos, tais como cádmio, cobre, zinco e chumbo, no ambiente (UCUN et al., 2003).

A intervenção humana pode ser considerada como a maior responsável pela magnitude e disposição dos metais, uma vez que utilizam os metais nas atividades industriais em escala exponencial, gerando diversos impactos em níveis locais e globais, levando a danos contínuos na natureza e, conseqüentemente, a efeitos agudos ou crônicos à saúde dos ecossistemas e do homem (BRAYNER, 1998; FU et al., 2015).

O lançamento de efluentes urbanos e industriais diretamente aos rios e com presença de metais pode promover alterações significativas nos comportamentos físicos, químicos e biológicos, tanto do corpo receptor. Os metais possuem ainda características atômicas peculiares, dando-lhes elevada resistência à degradação química, física e biológica no sistema aquático (BRAILE e CAVALCANTI, 1993; BARD, 2002; IKEM et al., 2003; VIEIRA, 2007)

Os efluentes com presença de metais devem respeitar parâmetros que foram instituídos pelo CONAMA órgão nacional e em Minas Gerais o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) para que os parâmetros do efluente líquido das empresas estejam em condições ideais de lançamento no sistema público de coleta e tratamento de esgoto. Segundo Branco et al. (1991), a qualidade da água não se refere a um grau de pureza absoluto ou mesmo próximo do absoluto, como se requer, em geral, para outras substâncias, compostos ou materiais. Refere-se, isso sim, a um padrão tão próximo quanto possível do natural.

A Tabela 2.2 mostra os parâmetros do limite permitido de despejo de metais.

Tabela 2.2 - Comparação entre limites máximos permitidos conforme resolução nº 397 (CONAMA, 2008) e COPAM nº10.

<b>PADRÕES</b>		
<b>Metal</b>	<b>Valor máximo (CONAMA)</b>	<b>Valor máximo (COPAM)</b>
Cádmio total	0,2 mg/L Cd	0,1 mg/L Cd
Bário total	5,0 mg/L Ba	5,0 mg/L Ba
Chumbo total	0,5 mg/L Pb	0,1 mg/L Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu	0,5 mg/L Cu
Cromo total hexavalente (nova redação e valor dados pela Resolução nº 397/08)	0,1 mg/L Cr <sup>6+</sup>	0,5mg/L Cr <sup>6+</sup>
Cromo trivalente (nova redação e valor dados pela Resolução nº 397/08)	1,0 mg/L Cr <sup>3+</sup>	1,0 mg/L Cr <sup>3+</sup>
Estanho total	4,0 mg/L Sn	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe	10,0 mg/L Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni	1,0 mg/L Ni
Prata total	0,1 mg/L Ag	0,1 mg/L Ag
Zinco total	5,0 mg/L Zn	5,0 mg/L Zn

### 2.2.1- Cromo

O cromo é um metal pesado obtido do minério cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), de coloração cinza semelhante ao aço de densidade aproximada de  $7,2 \text{ g/cm}^3$  e é muito resistente à corrosão. Ocorre, preferencialmente em rochas básicas e ultrabásicas, sendo sua concentração média na crosta terrestre de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  (CHIFFOLEAU, 1994). Pode ser encontrado em nove estados de oxidação, variando de -2 até +6. Os estados de oxidação do cromo abaixo de +3 são reduzidos e os acima de +3 são oxidados, mas somente os estados +3 e +6 são suficientemente estáveis

para ocorrerem no ambiente. A sua toxicidade vai depender do estado de oxidação em que é encontrado (DERMOU et al., 2005; WANG et al., 2013). O cromo (III) atua como micronutriente essencial para o metabolismo de carboidratos e lipídios e na forma de Cr (VI) como agente carcinogênico e genotóxico (AYDIN e SOYLAK, 2009; LEVY e VENITT, 1986; AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2013).

A Figura 2.1 mostra a distribuição de cromo no meio ambiente.

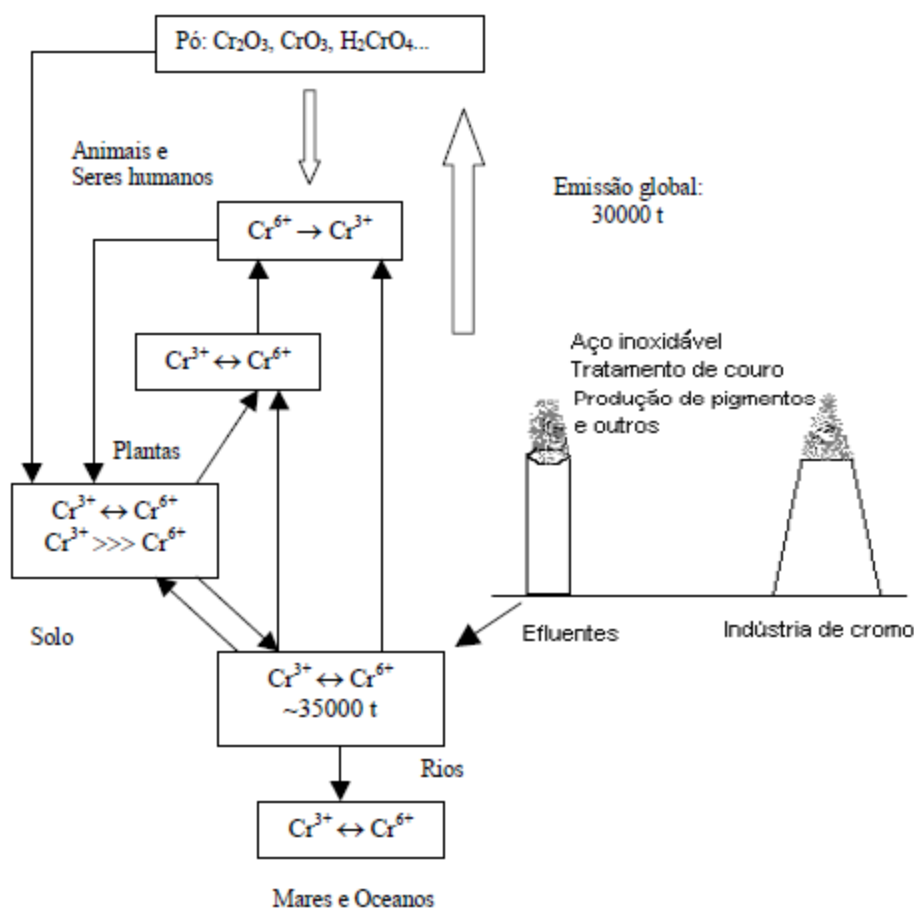


Figura 2.1 – Representação esquemática da distribuição de cromo no meio ambiente  
(Fonte: GOLONKA, 1995).

A atividade industrial tem sido a principal fonte de geração e emissão de metais pesados na natureza. A presença desses elementos em corpos d'água, mesmo em pequenas concentrações, gera diversos problemas ambientais, como a alteração das características físico-químicas da água, contaminação do solo, a redução da biodiversidade e a contaminação de organismos vivos. O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos

descarregados no ambiente por vários efluentes industriais, e tem-se tornado um sério problema de saúde. Processos industriais (Tabela 2.3), comumente empregado em vários setores da indústria descarregam enormes quantidades de cromo todos os anos pelo mundo (BRAILE e CAVALCANTI 1993; VOLESKY, 1995; SAHA; NANDI; SAHA, 2011; HANS et al., 2016).

Tabela 2.3 – Usos do cromo (SAHA; NANDI; SAHA, 2011)

Formas	Processos industriais
Cromo (VI)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cromo (III)	Metal e liga de fabricação, revestimento de tijolos, cromagem, curtimento de couro, têxteis.
Cromo (0)	Produção de aço inoxidável, produção de alumínio, metal e liga de fabricação

Em águas naturais as principais espécies do cromo trivalente - Cr (III) - são dependentes do pH:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^{+2}$  e  $\text{Cr(OH)}_3$  (Figura 2.2). As principais espécies de Cr (VI) presentes em soluções aquosas são os íons hidrogenocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), além de ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), que existe em meio ácido concentrado (Figura 2.3) ( SPERLING; XU e WELZ, 1992; MALTEZ, 2003)

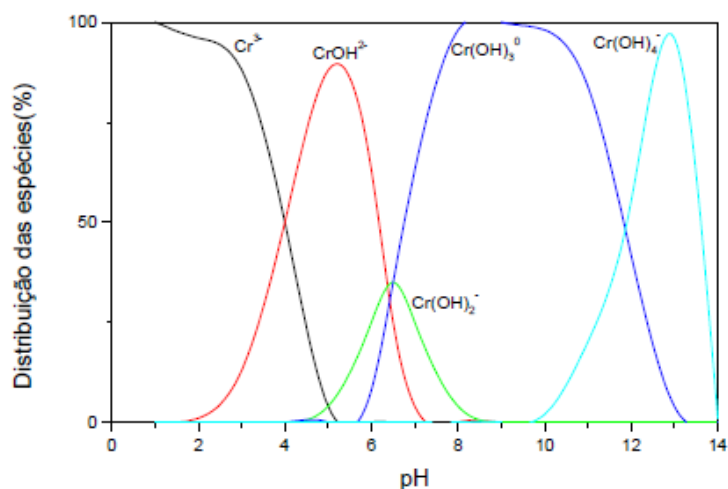


Figura 2.2- Abundância e distribuição relativa das espécies de Cr (III) em função do pH da solução( Fonte: MALTEZ, 2003).



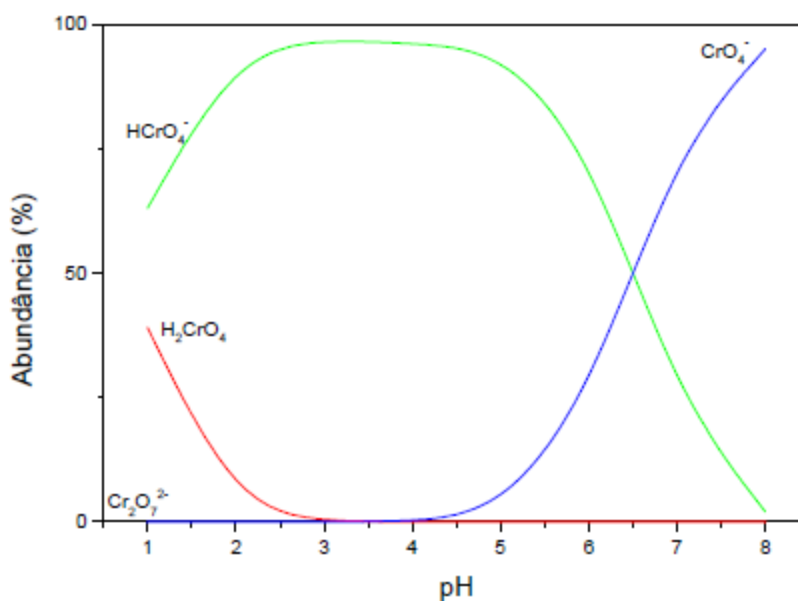


Figura 2.3 - Abundância e distribuição relativa das espécies de Cr (VI) em função do pH da solução (Fonte: MALTEZ, 2003).

A utilização do cromo na atividade industrial e sua diferença de toxicidade de ambas as espécies levaram à necessidade de tratamentos para remoção do meio em que foi lançado. A busca por novas tecnologias é frequente para que se possa tratar os efluentes industriais e recuperar o cromo existente no efluente (XIAO et al, 2016; NIKOLOSKI et al. 2015)

### 2.2.2- Ferro

O ferro é segundo metal em abundância e o quarto elemento mais presente na crosta terrestre. Está disponível em uma variedade de minerais e óleos minerais tanto na forma Fe (II) como também Fe (III). As espécies de ferro presentes nos ambientes aquosos dependem do pH e do potencial redox (DI BERNARDO, 1992; SAFAVI e ABDOLLAHI, 1999; SHARMA, 2001; WANG et al., 2013, FU et. al., 2015;).

O ferro é um íon inorgânico essencial para a maioria dos organismos vivos. O Fe (II) é um dos estados de oxidação mais importantes e forma muitos complexos. Em regiões de pH neutro e alcalino, o potencial de redução do ferro em solução aquosa favorece o estado de oxidação de  $\text{Fe}^{3+}$  e em valores de pH ácidos, cujo equilíbrio favorece o estado de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  (PLAAMI, 1997, SHIH et al., 2011; WANG et al, 2013, FU, DIONYSIOU, LIU 2014 ).

Dentre os minérios de ferro mais encontrados, podemos citar: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e a pirita ( $\text{FeS}_2$ ). O ferro presente nas águas pode estar no estado de oxidação +2 ou +3. O íon ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) é mais solúvel do que o íon férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ). Os problemas de qualidade da água que ferro traz devem ser atribuídos principalmente ao íon ferroso interferindo em seu uso para diversos fins (LIEN, YU, LEE, 2010; XU et al., 2012). Dentre esses, um dos mais frequentes consiste na presença de ferro dissolvido em teores elevados, limitando, algumas vezes, a utilização da água tanto para uso doméstico como industrial.

### 2.3- Métodos de tratamento de efluentes

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. Várias técnicas são utilizadas para os processos de tratamento nas remoções de metais dissolvidos em efluentes líquidos industriais, entre eles pode-se citar a precipitação química, coagulação, a troca iônica as tecnologias de membrana (ultrafiltração, eletrodialise e osmose inversa), os processos de adsorção (COSSICH, 2000; PADMAVATHY et al., 2002; PAN et al., 2014; FU et al., 2015; GHARABAGHI, IRANNAJAD, AZADMEHR, 2012).

A Tabela 2.4 apresenta métodos de tratamentos de efluentes utilizados para a remoção de metais.

Tabela 2.4- Métodos de tratamentos de efluentes.

<b>Método de tratamento</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>	<b>Referências</b>
Precipitação química	Muito utilizada por ser a mais econômica e simples.	Volume de lodo gerado e da baixa eficiência na remoção.	Rocca et al., 1993 Gualberto, 2009
Coagulação química	Desestabilização das partículas preparando-as para a sua remoção nas etapas subsequentes do processo de tratamento	Geração de um lodo químico não biodegradável.	Bernardes et al., 2000 Pavanelli, 2001 Gualberto, 2009
Ultrafiltração e osmose reversa	O efluente pode ser reciclado.	Altas pressões e custo elevado no processo.	Moura et al., 2011 Li, et al., 2008
Fitoextração	Uso de biomassa, sua incineração reduz em até 95 % o volume do material a ser descartado.	Não é efetivo para todos os metais e depende da produção elevada da biomassa.	Moreno, 2005 Komárek et al., 2007
Eletrodialise	O efluente pode ser reciclado.	Custo alto por utilizar membranas e energia.	Strathmann, 2004 Freire et al., 2011
Adsorção	Variedade de adsorventes. Reciclagem do efluente depende do adsorvente.	Custo do processo depende do adsorvente utilizado.	Rutheven, 1984

### 2.3.1- Adsorção

A adsorção é um método alternativo de tratamento utilizado para a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais. No processo de adsorção tem-se o adsorvente o material sobre

o qual ocorre a adsorção, e de adsorbato a substância adsorvida como pode-ser observado na Figura 2.4 (PORPINO, 2009).

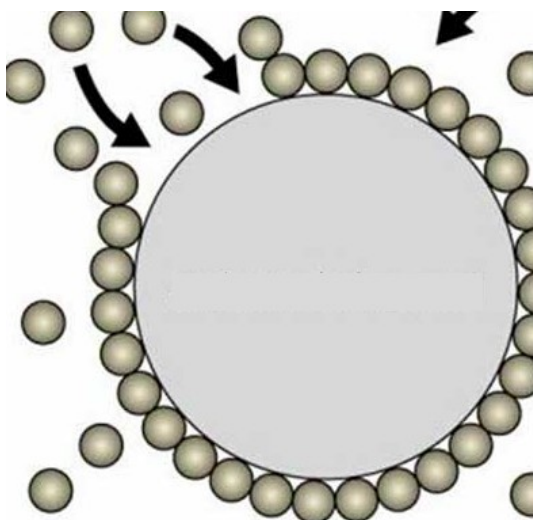


Figura2.4-Ilustração esquemática da adsorção (Fonte: Manutenção de suprimentos, disponível em:<http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6932-o-que-e-adsorcao>).

Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície dos sólidos. Para que o processo de adsorção seja eficiente, deve-se observar vários critérios na escolha de um adsorvente, pois este deve apresentar alta seletividade, alta capacidade, longa vida, baixo custo e estar disponível em grandes quantidades. Isto torna o fenômeno de adsorção importante em processos de cromatografia de catálise, de purificação de gases e soluções, tratamentos de efluentes entre outros processos (HAGHSERESHT et. al. 2002; HODAIFA et al., 2013; MARTINEZ-NIETO et al., 2010; ORTEGA, PULIDO e FEREZ, 2016).

O processo de adsorção segundo Rutheven (1984) pode ser classificado em a adsorção química ou física:

- Adsorção química também chamada quimissorção envolve interações químicas é quase sempre irreversível, envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção.

- Adsorção física ou fisiosorção podem formar-se camadas moleculares sobrepostas. As moléculas do adsorvente e do adsorbato interagem por interações de Van der Waals este tipo de adsorção não é específica, e é facilmente reversível.

As diferenças apresentadas na adsorção química e física podem ser observadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5- Características que diferenciam a adsorção química da adsorção física. Fonte: Rutheven (1984) e Do (1998).

	ADSORÇÃO QUÍMICA	ADSORÇÃO FÍSICA
Tipo de forças	Comparáveis às ligações químicas	Van der Waals
Especificidade	Altamente específica	Não específica
Número de camadas	Monocamada	Multicamadas
Dissociação	Pode envolver dissociação	Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas
Calor de adsorção ( $-\Delta H_{ads}$ )	$\cong 40$ a $1000$ kJ/mol	$\cong 40$ a $10$ kJ/mol
Temperatura	Possível em uma ampla faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas
Reatividade química	Ativada; pode ser lenta e irreversível	Rápida, não ativada, reversível

A adsorção é a ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

### 2.3.2- Adsorventes

No processo de adsorção um dos principais fatores para a adsorção ser eficiente é a utilização do adsorvente correto para adsorver o soluto. Adsorvente é uma superfície sólida insolúvel, geralmente porosa e com alta área de superfície, capaz de efetuar em sua superfície a adesão de moléculas insolúveis dispersas em um meio líquido ou gasoso (o adsorvido). Devido à procura de materiais que ofereçam um bom desempenho associado a um baixo

custo, a busca de adsorventes está focada nas matérias-primas de baixo custo, menos agressivos ao meio ambiente, resíduos naturais que produzam o mínimo de rejeitos e que possa ser reutilizado (PAGNANELLI et al., 2001; KARAOGLU, DOGAN, ALKAN, 2010; GHARABAGHI, IRANNAJAD, AZADMEHR et al., 2012).

Para uma correta seleção dos mais variados produtos adsorventes é preciso considerar a área superficial bem como o tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido, seletividade, densidade, resistência mecânica e área superficial. Um adsorvente que possui uma grande área superficial pode-se mostrar ineficiente na adsorção de um determinado adsorbato, pois áreas grandes superficiais são formadas de microporos o que dificulta o processo de adsorção. A presença de mesoporos no caminho do adsorbato facilita a adsorção nos sítios adsorptivos (HINES; MADDOX, 1985 apud BORBA 2006 e GULLÓN et. al., 2000).

Uma variedade de adsorventes tem sido empregada no processo de adsorção como pode ser observado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6- Adsorventes utilizados no processo de adsorção.

Adsorvente	Adsorbato	Referências
Carvão ativado	Pb (II)	Mouni et. al., 2011
Serragem e carvão ativado	Pb(II)	Sreejalekshmi; Anoop Krishnan e Anirudhan, 2009
Argila (Celtek Clay)	Pb (II) e Cr (III)	Sari; Mustafa e Mustafa, 2007
Sílica e carvão ativado	Cd (II) e Pb (II)	Machida et. al., 2012
Resina Daioion CR11	Cr III e Cu II	Ferreira; Romão; Quina, 2011
Resina D301, D314, D354	Cr VI	Shi et al., 2009
Carvão de coco	Pb (II)	Sekar et al., 2004
Laranja, bagaço de cana	Cr (III)	Souza et al., 2012
Acetato de celulose e zeolitas	NI (II) e Cu (II)	Fei et. al., 2012
Resinas Amberlite IRC-50 e IRC-76	Fe III	Riveros , 2004

Segundo Pal e Banat (2014) e Liu et al., (2012) as resinas se destacam no processo de adsorção. 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 vêm mostrando-se eficiente na adsorção de metais pesados.

## 2.4- Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica, por apresentarem uma diversidade de características físico-químicas, tais como tipo de matriz, grupo de troca, porosidade, capacidade de adsorção de íons, proporcionam versatilidade na escolha para determinada aplicação. As resinas vêm sendo cada vez mais utilizadas com aplicação em diferentes tipos de processos industriais, expandindo-se para várias aplicações industriais (KLEN; GUSLEN e COHEN, 1995; CREN, 2009; SHUANG et al., 2012; FU et al., 2015).

Resinas de Troca Iônica são sintéticas, constituídas de copolímeros de estireno com divinilbenzeno e apresentam carga ao longo da estrutura porosa. Podem ser caracterizadas como polímeros que contêm grupos iônicos como parte integral da estrutura do polímero. São classificadas em resinas catiônicas são aquelas que possuem grupos funcionais carboxílico para as catiônicas fracas ou grupos sulfônicos para as catiônicas fortes. As resinas aniônicas podem apresentar o grupo funcional quaternário de amônio, formando resinas fortemente básicas, ou o grupo funcional de aminas terciárias, gerando resinas fracamente básicas. A Figura 2.5 mostra a estrutura das resinas catiônicas e aniônicas (KUNIN e MYERS, 1952; HEFFERICH, 1962; KENNEDY, 1973; CREN, 2009; POLOWCZYK et al., 2016; AHMAD, et al., 2015).

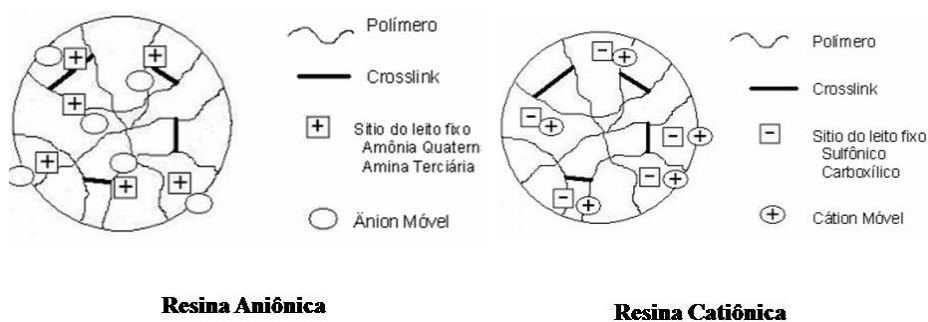


Figura 2.5- Estrutura das resinas catiônicas e aniônicas (Fonte: WHEATON E LEFEVRE (2000) apud RIANI 2008).

As resinas podem ser diferenciadas também pela estrutura matriz de cada resina em tipo gel ou macroporosas (Figura 2.6). As resinas macroporosas apresentam canais dentro do leito da resina e por consequência apresenta uma alta porosidade e as resinas tipo gel não apresentam canais em seu leito. As características estruturais das resinas de troca iônica definem os compostos que podem ser removidos ou recuperados na sua utilização. Essas características são tamanho da partícula, porosidade, área superficial (HASANAIN e HINES, 1981; HABASHI, 1993; CREN, 2009; FU et al., 2015; AHMAD et al., 2015).

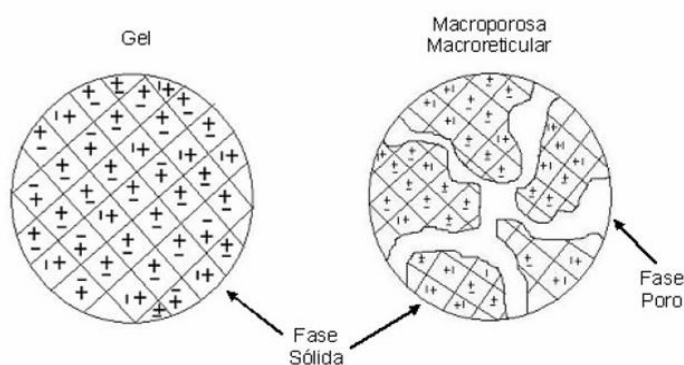


Figura 2.6– Estrutura da resina tipo gel e a resina macroporosa (Fonte: WHEATON E LEFEVRE (2000) apud RIANI 2008).

Segundo Lukey et al., (2000) a versatilidade das resinas devido à presença de grupos funcionais específicos que podem ser introduzidos na sua matriz, durante a síntese garante inúmeras finalidades para as mesmas. Uma finalidade que as resinas de troca iônica vêm se destacando é no processo de adsorção de íons metálicos. A limitação do processo de adsorção com resinas está relacionada ao tamanho da molécula de adsorbato que está sendo adsorvida na resina polimérica, visto que o diâmetro médio do poro no adsorvente polimérico diminui quando a área superficial aumenta (STEFAN e MEGHEA, 2014).

O processo de troca iônica é a transferência de íons, específicos, desde uma solução aquosa pouco concentrada para outra com maior concentração, por meio de uma resina “É o processo pelo qual os íons presos em um sólido poroso e essencialmente insolúvel são trocados por íons presentes em uma solução que é levada ao contato com o sólido” (SKKOG et al., 2008).



A Figura 2.7 representa o processo de troca iônica.

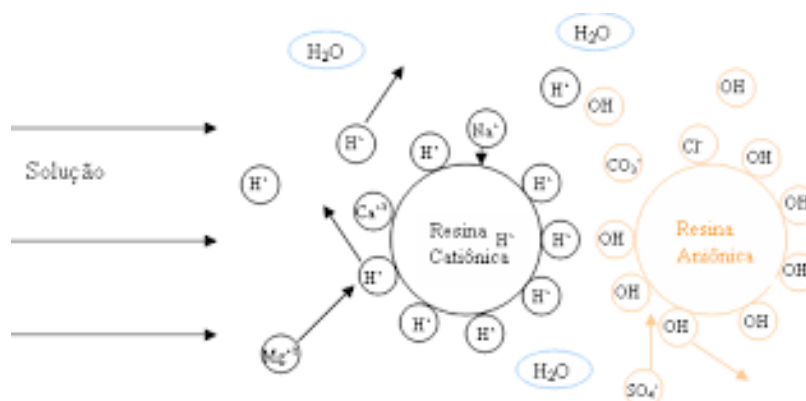


Figura 2.7- Processo de troca iônica em uma resina catiônica e em uma resina aniônica.

(Fonte: SILVA, MELO E FRANÇA, 2010)

No processo de troca iônica os grupos funcionais encontrados na resina são transferidos para a água enquanto os íons dissolvidos na mesma ficam retidos nas superfícies da resina, ou seja, as moléculas de soluto são removidas de uma solução e ligadas à superfície de um adsorvente até que o equilíbrio seja alcançado.

## 2.5- Tratamentos de soluções com íons metálicos por resinas de troca iônica

Wang et al., (2015) realizaram experimentos com resina catiônica macroporosa para remoção de cromo hexavalente nas concentrações 50 a 500mg/L, temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C e variação de pH 1 a 12. Os resultados obtidos pelos autores mostraram a influência do pH na adsorção do cromo hexavalente, houve um aumento da adsorção até o pH 4 após esse valor de pH houve uma redução da adsorção. As condições ideais foram pH 4, com máxima adsorção na temperatura de 35°C e tempo de equilíbrio entre 120-130 minutos.

Rengaray et al., (2003) estudaram a adsorção de cromo utilizou 10 mg/L de cromo e 5 g/L das resinas Amberjet 1200H, Amberjet 1500H e Amberlit IRN97H nos pHs 2,3,4,5 e 6. Para resina Amberjet 1200H obteve uma remoção entre 90% e 94% para todos os valores de pH testados, para a resina Amberjet 1500H a remoção foi entre 92% e 93% para os valores de pH testados e para resina Amberlit IRN97H 92% e 94% para todos os pHs testados. Os valores observados por Rengaray et al., (2003) foram realizados em reator batelada por 24 horas à temperatura de 25 °C.

Liu et al., (2013) estudou a adsorção de ferro (III) nas resinas HZ8198- CSIRs, HZ830-CSIRs e D301-SRI impregnadas de HEHEHP utilizando 40 a 200 mg.L<sup>-1</sup> de ferro e 25 mg de resina para os valores de pH 0,9; 1,1; 1,3; 1,5; 1,7 e 1,9 nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C. Os autores observaram que a adsorção do ferro (III) foi crescente até o valor de pH 1,5 após esse valor de pH houve uma redução na adsorção. O pH ideal do estudo foi 1,5 e a temperatura 25°C para todas as resinas estudadas.

Rengaray et al., (2003), Srinivasan et al., (1988) afirmam que há uma tendência de redução na adsorção no íon cromo acima do pH 6 em resinas de caráter iônico devido a formação complexos de hidróxidos de cromo, sendo a adsorção favorecida por valores de pH abaixo de 6. Segundo Alyuz e Veli (2009); Borba (2009) e Dizge et. al (2009) o pH influencia o processo de adsorção por troca iônica, pois altera a forma iônica dos íons presentes na solução, e consequentemente afetam o processo de remoção dos íons, o pH também pode promover a precipitação de compostos e alterar a carga da superfície da resina.

Wang et al., (2015) estudou a adsorção de Fe (II) com resina IIP-PEI/SiO<sub>2</sub> e resina PEI/SiO<sub>2</sub>. As condições utilizadas no trabalho foram 0,2g de resina, 100mL de Ferro (II) com concentração de 0,01 mol L<sup>-1</sup>, pH 5 em reator batelada e coluna e temperatura de 25°C. No estudo o equilíbrio ocorreu depois de 30 minutos com capacidade de adsorção 0,334 mmol g<sup>-1</sup> para resina IIP-PEI/SiO<sub>2</sub> e 0,333 mmol g<sup>-1</sup> para resina PEI/SiO<sub>2</sub>.

Segundo Harland (1994) e Riani (2008) a elevação da temperatura não favorece o processo de adsorção, pois está relacionada com a mudança de entalpia que ocorre no processo de adsorção. Helfferich (1995) afirma que a dependência da adsorção com a temperatura é pequena, porém quando a adsorção é específica a adsorção é menor em altas temperaturas.

Gode e Pehlivan (2005) estudaram a adsorção de cromo hexavalente com resina macroporosa utilizando concentrações de cromo 10 a 100 mg/L variando a massa de resina 0,2 a 1,0 g em batelada. Os autores observaram que a remoção de cromo hexavalente aumenta com a concentração de cromo inicial da solução e o aumento da massa de resina para adsorção do cromo, porém o aumento da temperatura causa uma redução da remoção de cromo.

Ortega, Pulido e Ferez (2016) estudaram a adsorção de ferro com a resina Dowex Marathon C em reator coluna utilizando concentrações de ferro 0,5 mg/L a 100 mg/L e massa de resina de 3,5 g/L, pH 4 e temperatura de 25°C. Os resultados obtidos pelos autores mostram que o equilíbrio foi atingindo com 30 minutos da reação e que a capacidade de adsorção da resina foi a acima de 90% para as concentrações testadas.

Bajpai et. al., (2012) realizaram experimentos com resina aniônica Amberlite IRA 96 para remoção de cromo hexavalente nas concentrações 50 a 500 mg/L para os valores de pH 1, 2,5, 4, 5,5 e 7 e para massa de resina de 0,2 a 10 g/L<sup>-1</sup> a uma temperatura constante de 30 °C. Os experimentos foram conduzidos em reator batela por agitação. Os resultados obtidos pelos autores mostram que o pH e a massa de resina no processo de adsorção são muito significativas durante o processo, definiram como condições ideais no estudo pH 1,96 e massa de resina 8,51 g/L<sup>-1</sup>.

Kocaoba (2007) afirma que a concentração de resina influencia no processo de remoção dos íons metálicos, que quanto maior a concentração de resina, maior a remoção, pois há uma maior superfície de troca iônica no processo de adsorção.

Li et. al., (2012) estudaram a adsorção para cromo trivalente, eles observaram que o aumento da temperatura mostrou um efeito positivo no processo de adsorção sendo o processo endotérmico. Os valores encontrados para energia de Gibbs foi de 81,14 kJ.mol<sup>-1</sup> para temperatura de 25° C, 83,07 kJ.mol<sup>-1</sup> para temperatura de 40 °C e 84,99 kJ.mol<sup>-1</sup> para temperatura de 55 °C. Os valores de entalpia e entropia são respectivamente 42,98 kJ.mol<sup>-1</sup> e -128,07 Jmol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. O estudo foi conduzido utilizando 4 g de resina IRN77 para 100 mL de solução de cromo trivalente nas concentrações de 50 a 500 mg/L em reator batelada por 240 minutos nas temperaturas 25 °C, 40 °C e 55 °C.

Stefan e Meghea (2014) realizaram experimentos com a resina Purolite S930 para remoção de Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>, temperatura de 20°C e variação de pH 1 a 6,5. Os resultados obtidos pelos autores mostraram a influência do pH na adsorção dos metais estudados, cada metal tem pH ideal para sua adsorção, sendo sua faixa ideal de pH 2,02 a 6,5 adotada para os metais Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, já para Al<sup>3+</sup> precipitou com pH acima de 4. O estudo mostrou que a seletividade da resina é dependente do pH da solução.

Cavaco et. al., (2007) estudaram a adsorção de cromo a partir de um efluente industrial contendo outros metais (Cu, Fe, Ni e vestígios de Zn) com as resinas Diaion CR11 e Amberlite IRC86 em reator coluna nas temperaturas de 25 °C e 50 °C com concentração de cromo 729 mg/L, pH 2,6 e massa de resina de 8,5 gramas em reator coluna. Os resultados obtidos mostraram que os metais presentes interferem no processo de adsorção do cromo. O processo de adsorção utilizando a resina Diaion CR11 não foi favorecido com o aumento da temperatura sua entalpia -28,9 kJ/mol sendo o processo exotérmico. Os testes para resina Amberlite IRC86 foram realizados na temperatura de 25 °C e apresentou uma capacidade de adsorção maior que a resina Diaion CR11.

No trabalho de Riveros (2004) seis resinas foram avaliadas na remoção de Ferro trivalente Amberlite IRC-50, Amberlite IRC-76, Dowex MAC-3, Duolite C-433, Duolite C-436 e Amberlite IRC-86. Os experimentos foram conduzidos utilizando 1 mL de resina para 100 mL de solução com concentração de ferro trivalente 500 mg/L, com pH 2,3 em reator batelada. Os resultados obtidos mostram que as resinas exibem características surpreendentemente diferentes, que dependem da matriz morfologia e a acidez do grupo-COOH. As resinas acrílicas macroporosas (Amberlite IRC- 76, Dowex MAC -3 e Duolite C -436) são eficientes na remoção seletiva de Fe (III), as resinas acrílicas tipo gel (Amberlite IRC- 86 e Duolite C-433) não removem grandes quantidades de Fe (III) e a resina macroporosa metacrílico (Amberlite IRC -50) pode também remover Fe (III) seletivamente, mas a reação é fortemente dependente do pH.

Sahu et al., (2009) estudou a extração de cromo (III) em solução contendo 500 e 1000 ppm de cromo utilizando a resina Indion 790, 1,0 g de resina em reator coluna. Os autores observaram em seus resultados a influência do pH na remoção do cromo (III). Obtiveram como resultados 92% de remoção de cromo (III) para a faixa de pH 0,5-3,5 e 76 % de remoção de cromo (III) para pH acima de 3,5.

Xiao et al., (2016) realizaram experimentos com as resina 201 x 4 e resina 201 x 7 para remoção de cromo nas concentrações 50 a 1050 mg/L, temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C e variação de pH 1 a 8. Os resultados obtidos pelos autores mostraram a influência do pH na adsorção do cromo quando utilizado a resina 201 x 4 sendo sua faixa ideal de pH 2 a 4, a resina 201 x 4 mostrou maior capacidade de adsorção e regeneração nos testes realizados sendo a reação espontânea e exotérmica.

## **2.6- Isotermas Adsorção**

As isotermas de adsorção são correlações matemáticas que constituem um papel importante para a análise de modelagem, operacional concepção e prática aplicáveis dos sistemas de adsorção, geralmente representada por expressar graficamente a fase sólida contra sua concentração residual. 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. Os principais dados que devem ser observados para utilizar os modelos de isotermas está representado na Figura 2.8.



Figura 2.8- Dados necessários para ajuste de modelos de isothermas (Fonte: Autor).

Em geral, uma isoterma de adsorção é uma curva de valor inestimável descrevendo o fenômeno que rege a retenção (ou liberação) ou a mobilidade de uma substância a partir dos meios porosos aquosas ou ambientes aquáticos a uma fase sólida a uma temperatura constante e pH. O equilíbrio de adsorção (razão entre a quantidade adsorvida com o restante na solução) é estabelecida quando uma fase contendo adsorbato entra em contato com o adsorvente, durante um tempo suficiente para o equilíbrio dinâmico com a concentração de interface.

Para representar com sucesso o comportamento do equilíbrio de adsorção, é importante ter uma descrição satisfatória dos estados entre as duas fases que constituem a adsorção. Seus parâmetros físico-químicos, juntamente com o dados termodinâmicos fornecem uma visão sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades de superfície, bem como o grau de afinidade dos adsorventes.

Segundo Giles et. al (1960) e Giles, Silva e Trivedi (1970) as isothermas de adsorção de solutos orgânicos são divididos em quatro principais classes, de acordo com a natureza do declive da parte inicial da curva, e depois em sub-grupos pode ser observados na Figura 2.9. As principais classes são as seguintes:

- (i) Curvas S, indicativo da orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície.

(ii) Curvas de L ou "Langmuir", normalmente indicativo de moléculas adsorvidas sobre a superfície, ou, às vezes, é orientado verticalmente íons adsorvidos em particular com atração intermolecular.

(iii) Curvas H ( alta afinidade ), muitas vezes dada por solutos adsorvido como micelas iônicas, e por íons de alta afinidade.

(iv) Curvas C ( partição constante), curvas lineares, dado por solutos que penetram o sólido mais prontamente do que o solvente.

Os sub-grupos destas classes são dispostos de acordo com a forma de as partes das curvas mais longe da origem e o significado do plateaux e alterações de inclinação.

Subgrupo 1 - caracterizada por não conter pontos de inflexão.

Subgrupo 2 - Indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

Subgrupo 3 - caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.

Subgrupo 4 - Indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.

Subgrupo mx - A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato-adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato-adsorvente.

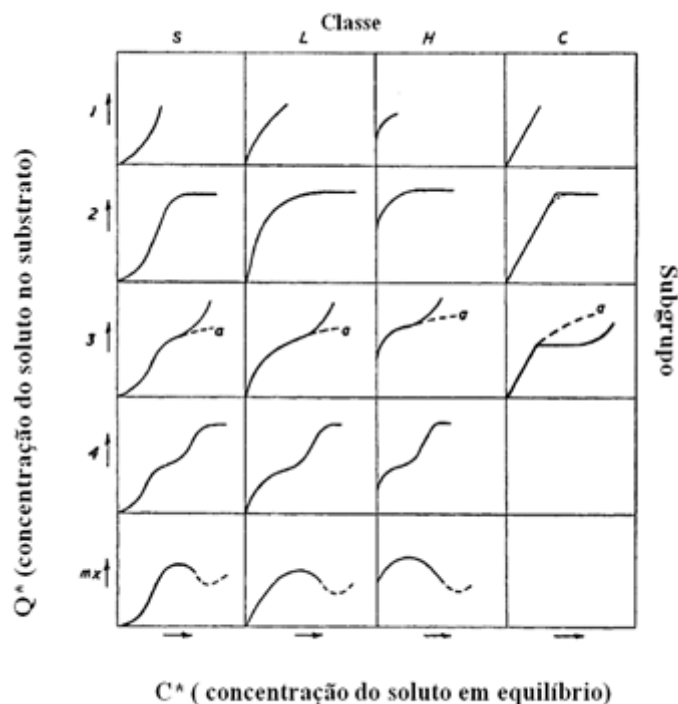


Figura 2.9- Classificação de Isotermas (Fonte: GILES et. al., (1960) modificado).

Ao longo dos anos foram propostos vários modelos matemáticos para descrever o processo de adsorção para representar situações diversas no processo de adsorção que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato. Os modelos de isotermas que têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos são os modelos de Langmuir e Freundlich (HAMEED, 2010; KUMAR et al., 2010).

### 2.6.1- Modelo de isoterma Henry

O tipo mais simples de isoterma é o modelo descrito por Henry. Segundo Ruthven, (1984) a isoterma de Henry (Equação 2.1) considera que a concentração do soluto é baixa, não há interação das moléculas do adsorbato umas com as outras e não há completa adsorção dos sítios, que toda isoterma de adsorção deve aproximar-se a uma forma linear (lei de Henry), com uma inclinação limite constante.

$$q_e = kC_e \quad (2.1)$$

Sendo:

$C_e$  - Concentração de equilíbrio do metal [mg/L];

$q_e$  - Quantidade de metal adsorvido [mg/g];

$k$  - Constante da energia de adsorção [L/g];

### 2.6.2- Modelo de isoterma Langmuir

Segundo Ruthven (1984) o modelo Langmuir foi desenvolvida inicialmente por Irving Langmuir, foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos. Nesse modelo considera que a adsorção é em monocamada em superfície homogênea, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; que a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, que a adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

Dias et al., (2001) e Boniolo (2008) afirmam que modelo de Langmuir, Equação 2.2, é um dos mais utilizados no tratamento matemático de dados experimentais de processos de

adsorção, sendo sua forma linearizada apresentada na Equação 2.3. Aplicável na adsorção em superfícies homogêneas é baseado teoricamente em três hipóteses:

- A adsorção não ocorre além de uma monocamada;
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme;
- A capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos, isto é, pressupõe que não haja interações entre as moléculas adsorvidas.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad qe \quad (2.2)$$

A equação de Langmuir é expressa linearmente pela equação 2.3.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \pi r^2 \quad (2.3)$$

Em que:

$C_e$ - Concentração de equilíbrio do metal [mg/L]

$q_e$  - Quantidade de metal adsorvido [mg/g]

$q_m$  - Constante da capacidade de adsorção [mg/g]

$k_L$  - Constante da energia de adsorção [L/g]

O parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Equação (2.4).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (2.4)$$

Em que:

$R_L$ - Intensidade de adsorção

$k_L$  - Constante da energia de adsorção [L/g]

$C_0$  - Quantidade inicial de adsorvato [mg/L]

### 2.6.3 - Modelo de isoterma Freundlich

Segundo Rutheven (1984) a isoterma Freundlich foi desenvolvida por Herbert Max Finley Freundlich. O modelo considera que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à



medida que a superfície se vai tornando coberta pelo soluto, e que a adsorção é em multicamadas.

Foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato conforme Equação 2.5 (ZOLA, 2007).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

A equação de Freundlich é expressa linearmente pela Equação 2.6.

$$\log q_e = \pi r^2 \quad (2.6)$$

sendo:

$k_F$  - constante de Freundlich [mg/g]

$n$  – intensidade de adsorção

$C_e$  - Concentração de equilíbrio do metal [mg/L]

$q_e$  - Quantidade de metal adsorvido [mg/g]

## 2.7 – Parâmetros Termodinâmicos

Segundo Sari et al., (2006) e Baysal et al., (2009), a entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e a energia gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) são fatores que devem ser considerados a fim de determinar se o processo vai ocorrer espontaneamente ou não. Os parâmetros termodinâmicos podem ser determinados usando a constante de equilíbrio,  $k(q_e, C_e)$  dependentes da temperatura.

Para um sistema reacional, numa temperatura T e pressão P, a constante de equilíbrio pode ser assim escrita (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Sari et al., (2006) calcula a constante K pela equação:

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.8)$$

A energia de gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) definida como a diferença entre variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a temperatura (T) vezes a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) em uma reação. De acordo com a equação abaixo:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.9)$$

Para Baysal et al., (2009), a entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ), associados ao processo de adsorção são calculados usando as seguintes equações:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.10)$$

sendo R a constantes universal dos gases (8,314 J/molK) e T é a temperatura (K),

De acordo com a equação 2.10, os parâmetros entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) podem ser calculados a partir da inclinação e intercessão do gráfico  $\ln K$  em função de  $1/T$ , respectivamente.

---

## CAPITULO 3

### MATERIAL E MÉTODOS

---

#### 3.1 – Rotina de desenvolvimento do trabalho

Ao longo do trabalho foi utilizada uma rotina de desenvolvimento dos ensaios e ajustes termodinâmicos apresentados neste trabalho. A Figura 3.1 mostra a sequência de ensaios e ajustes dos modelos aos dados obtidos. Sendo que, as descrições dos métodos e equipamentos utilizados nesta rotina são apresentadas em sequência.

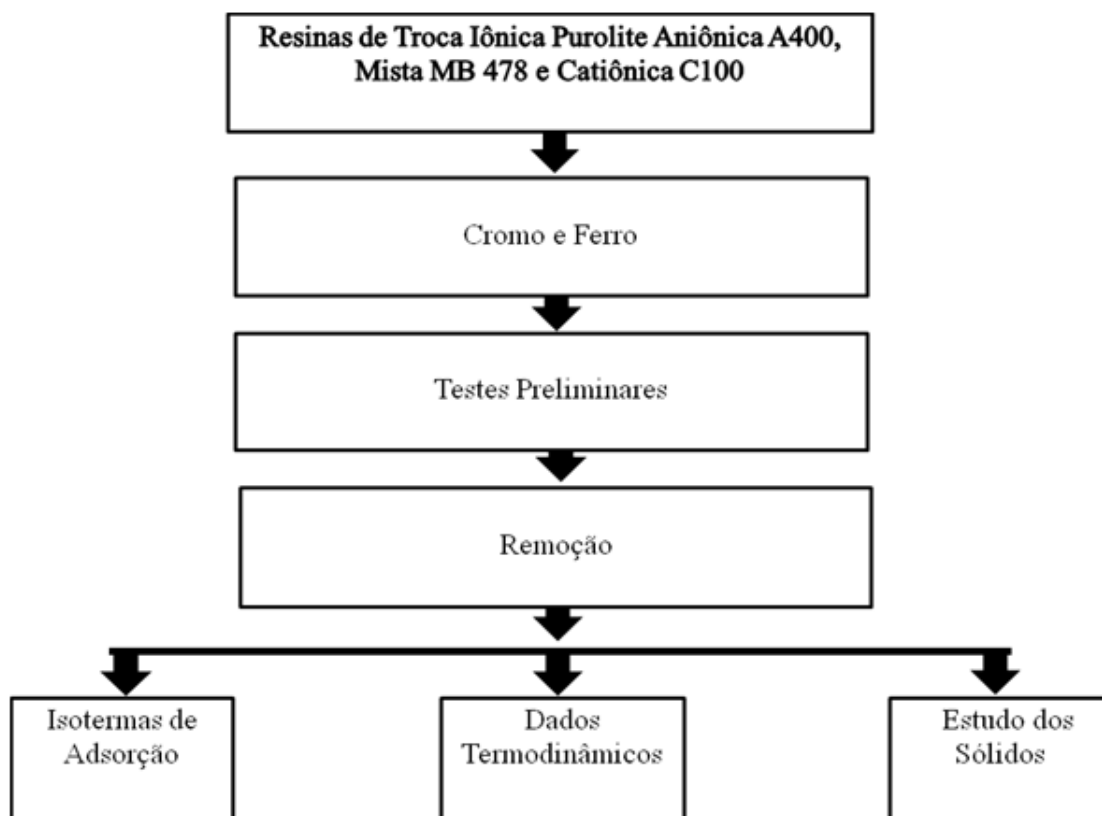


Figura 3.1 – Sequência de desenvolvimento do trabalho. (Fonte: autor).

#### 3.2 – Material

As resinas utilizadas nos experimentos foram resinas comercial Resina Purolite Catiônica C 100, Resina Purolite Aniônica A 400 e Resina Purolite mista MB 478 (Figura 3.1).



Figura 3.2 - Resinas Purolite utilizadas nos experimentos (Foto: autor).

Na Tabela 3.1 são mostradas as propriedades das resinas utilizadas

Tabela 3.1- Características gerais das resinas Resina Purolite Catiônica C 100, Resina Purolite Aniônica A 400 e Resina Purolite mista MB 478 (informativo da resina).

Características	Catiônica C 100	Aniônica A 400	mista MB 478
Forma iônica	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}^+$ ; $\text{OH}^-$
Grupo funcional	Ácido sulfônico	Amônio quartenário	Ácido sulfônico
Estrutura	Tipo gel	Tipo gel	Tipo gel
Matriz	Poliestireno	Poliestireno	Poliestireno
Faixa pH	0 – 14	0 – 13	0 - 9
Capacidade (eq/L)	2,0	1,3	2,0
Temperatura limite	140 °C	100°C	60°C

### 3.2.1 – Metais Cromo e Ferro

Os experimentos, deste trabalho, foram realizados utilizando-se, como fonte de cromo e ferro, soluções aquosas preparadas com dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), marca Labsynth 99% e Sulfato de ferro (II) heptahidratado, marca Sigma-Aldrich 99%. Estes reagentes eram pesados em balança de precisão (Bioprecisa modelo FA – 2104N) e dissolvidos, em água destilada, para se obter a Solução Estoque de Cromo e Solução Estoque de Ferro (SEC) em uma concentração de 1.000 mg/L conforme metodologia descrita em Apha (1989) e depois diluída para as concentrações desejadas.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, em reator batelada, utilizando células de vidro encamisadas de 100 mL cada, ligadas a um banho termostático com precisão  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  Nova ética modelo S21-2D (Figura 3.2). O sistema era composto de aproximadamente 90 mL de solução do metal e adsorvente. O adsorvente era adicionado a solução de metal quando estava na temperatura de trabalho estipulada que variava entre  $25^{\circ}\text{C}$  a  $45^{\circ}\text{C}$ . O sistema foi mantido, sob agitação, por agitadores magnéticos Marconi modelo MA-089, a uma velocidade de 175 rpm. As amostras eram retiradas com pipeta (RONI-ALZI) com precisão de  $\pm 0,1$  mL e analisadas no equipamento de absorção atômica da marca Shimadzu modelo 7000 (AA-7000).



Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental: 1, 2 e 3 – células de vidro encamisadas; 4, 5 e 6 – agitadores magnéticos; 7 – banho termostático; 8 – mangueiras de látex (OLIVEIRA, 2004).

### 3. 3 – Métodos

#### 3.3.1- Análise das resinas

Os experimentos de análise das resinas foram realizados, visando à determinação da massa ideal de resina e do tempo de adsorção apropriado para o processo foi realizado em triplicata. A massa da resina empregada nos ensaios foi de 0,1g, 0,3g e 0,5g e concentração de metal Cromo e Ferro de 10mg/L. Amostras foram retiradas nos tempos de 1, 2, 3,4, 5, 6, 7 e 24 horas. Posteriormente, após o tempo de adsorção, adotaram-se para a cinética os tempos de

10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 minutos. A quantidade de cromo e ferro adsorvida pela resina em cada tempo foi calculada utilizando-se a Equação (3.1):

$$q = \frac{V(C_o - C_t)}{m} \quad (3.1)$$

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).

### 3.3.2 - Estudo do pH

O efeito do pH na adsorção dos metais foi testado em sistemas análogos ao anterior, com concentração de 50mg/L do metal e temperatura de 25°C com massa de resina 0,5g, o pH foi ajustado para 2, 5.5, 8 e 10; para o metal cromo e para o metal ferro foi ajustado para 2.5, 3, 4, 5 e 6 pela adição de soluções 0,1 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH) marca Synth 100% ou ácido clorídrico (HCl) marca Vetec. Foi realizado cinética para todos os valores de pH sendo amostradas nos tempos de 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 minutos.

### 3.3.3 - Remoção e influência da temperatura

A partir dos resultados iniciais adotou-se um tempo de experimento de 180 minutos, para avaliação da adsorção do cromo e ferro utilizando temperaturas constantes de 25,0 °C, 35,0 °C e 45,0 °C, para os experimentos. Amostragem foi realizada após 180 minutos do início do experimento. A massa da resina empregada nos ensaios foi de 0,1g, 0,3g e 0,5g e as concentrações dos metais cromo e ferro foram de 10 a 150 mg/L. Para confirmar a temperatura dos reatores foi colocado um sensor dentro de cada reator para medir a temperatura durante o processo. Verificou-se que a temperatura oscilava  $\pm 0,5$  °C na temperatura de 25°C e 35 °C nos primeiros 10 minutos depois estabilizava para temperatura de 45°C a oscilação foi de  $\pm 1$  °C durante todo o processo.

### 3.3.4 – Isotermas de adsorção

Os ajustes das isotermas de adsorção para os íons cromo e ferro foram realizados utilizando os modelos de Henry, Lagnmuir e Freundlich, descritos pelas Equação 2.1, 2.2 e

2.5 descritas no referencial teórico deste trabalho e estão representadas na Tabela 3.2. os ajustes dos dados obtidos foram realizados no *software Statistica 7.0*.

TABELA 3.2 - Isotermas de adsorção

Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} \frac{1}{k_L C_e} + \frac{1}{q_m}$
Freundlich	$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} + \log C_e$
Henry	$q_e = k C_e$

$C_e$  - Concentração de equilíbrio do metal [mg/L];

$q_e$  - Quantidade de metal adsorvido [mg/g];

$q_m$  - Constante da capacidade de adsorção [mg/g];

$k_L$  - Constante da energia de adsorção [L/g];

$k_F$  - constante de Freundlich [mg/g];

$n$  – intensidade de adsorção;

$k$ - Constante de Henry.

### 3.3.5 – Modelos propostos de isotermas de adsorção

Dois modelos de isotermas foram propostos para verificar os ajustes dos dados de adsorção para os íons cromo e ferro obtidos no trabalho e também para compará-los aos resultados obtidos dos ajustes apresentados na Tabela 3.2. Os modelos propostos foram desenvolvidos para melhor se adequar as dados obtidos no trabalho e estão representados na Tabela 3.3 (Equações 3.2 e 3.3).

TABELA 3.3 - Modelos propostos de isotermas de adsorção

Modelo 1	$q_e = k \log_{10} C_e + C \quad (3.2)$
Modelo 2	$q_e = k C_e^2 + b C_e + C \quad (3.3)$

### **3.3.6 – Análise do adsorvente.**

As resinas utilizadas na adsorção de cromo e ferro foram secas em estufa Biomatic modelo 303 a 80 °C por 24 horas depois colocadas em um dessecador e posteriormente foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Zeiss modelo EVO MA10. As amostras foram fixadas em um suporte metálico e metalizadas com banho de ouro por 120 segundos para serem observadas no microscópio eletrônico de varredura.



---

## CAPITULO 4

---

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

#### 4.1 – Cromo e Ferro

##### 4.1.1 – Análise das Resinas

A avaliação das resinas Purolite Catiônica C 100, Purolite Aniônica A 400 e Purolite mista MB 478 na remoção dos metais cromo e ferro foi realizada utilizando uma solução de cromo e ferro com a concentração de 10 mg/L e uma massa de resina de 0,5g a temperatura de 25 °C como pode-ser observar na Figura 4.1 e 4.2 os resultados.

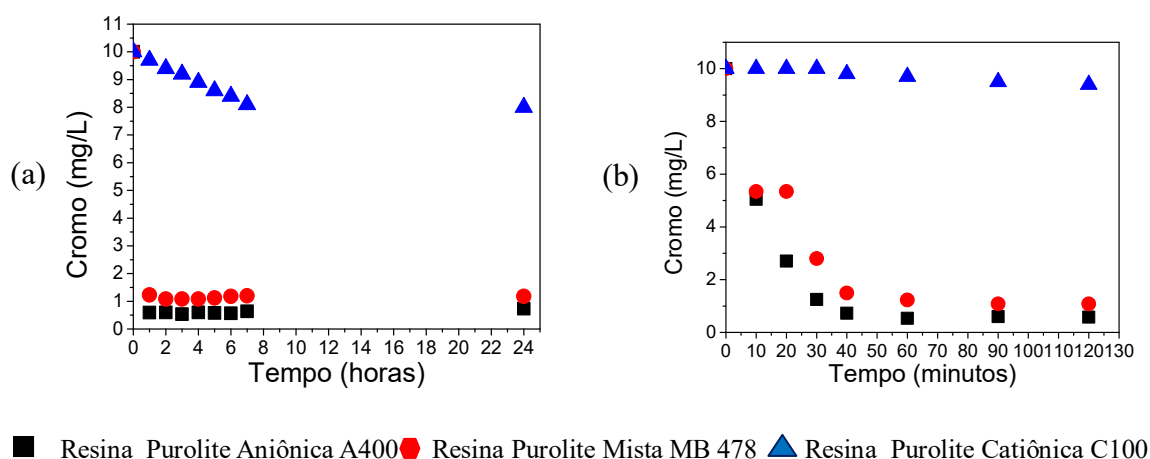


Figura 4.1- (a) Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes resinas utilizadas por 24 horas; (b) Cinética da concentração do íon cromo, para as diferentes resinas utilizadas por 2 horas (temperatura 25 ° C, [Cr]= 10 mg/L e massa de resina 0,5 g).

Pode-se observar, nos resultados obtidos para o metal cromo, que as resinas Purolite Mista MB 478 e Purolite Aniônica A 400 apresentaram uma maior adsorção do metal cromo com uma concentração final de cromo 0,58 mg/L para resina Purolite Aniônica A 400 e 1,11 mg/L para a resina Purolite Mista MB 478, estabilizando a remoção a partir de 60 minutos do início do processo, este resultado era esperado pois no cromo a forma dissociada é o anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ . Já a resina Purolite Catiônica C 100 apresentou na concentração final do metal cromo, o valor 8,04 mg/L, estabilizando a remoção a partir de 7 horas do início do processo. A partir

destes experimentos determinou-se que o tempo necessário para que o sistema entrasse em equilíbrio com quantidade adsorvida do metal, tornando-se constante a partir do tempo de 60 minutos. O tempo de 120 minutos foi adotado a fim de se garantir que o equilíbrio foi atingido.

Para o metal ferro os resultados observados na avaliação das resinas demonstraram que as resinas Purolite Catiônica C 100 e Purolite Mista MB 478 obtiveram um melhor resultado na remoção do metal ferro, resultado esperado pois tem-se a troca de cátion de  $\text{Fe}^{+2}$ . As resinas Purolite Catiônica C 100 e Mista MB 478 apresentaram uma maior adsorção do metal ferro com uma concentração final de ferro 0 mg/L para resina Purolite Catiônica C 100 estabilizando a remoção a partir de 20 minutos do início do processo, e 0 mg/L para a resina Purolite Mista MB 478, estabilizando a remoção a partir de 40 minutos do início do processo.

Já a resina Aniônica A 400 apresentou na concentração final do metal ferro, o valor 9,5 mg/L, estabilizando a remoção a partir de 1 hora do início do processo. Nestes experimentos foi possível determinar que o tempo necessário para que o sistema entrasse em equilíbrio com a quantidade adsorvida do metal foi de 20 minutos para resina Purolite Catiônica C 100 e 40 minutos para resina Purolite Mista MB 478. O tempo de 180 minutos foi adotado a fim de se garantir que o equilíbrio fosse atingido. A Figura 4.2 apresenta a variação da adsorção do íon ferro para as resinas Purolite Catiônica C 100, Purolite Mista MB 478 e Purolite Aniônica A 400.

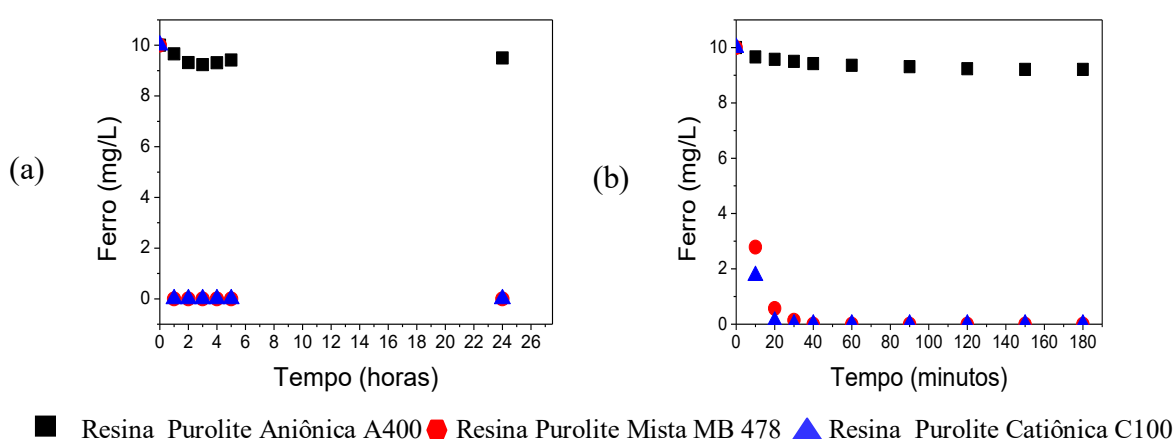


Figura 4.2- (a) Variação da concentração do ferro, para as diferentes resinas utilizadas por 24 horas; (b) Cinética da concentração do ferro, para as diferentes resinas utilizadas por 150 minutos (temperatura 25 ° C,  $[\text{Fe}] = 10 \text{ mg/L}$  e massa de resina 0,5g).

A avaliação da adsorção do 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 para os metais cromo e ferro. Definiu-se que na remoção de cromo seria utilizado como adsorvente, as resinas Purolite Aniônica A 400 e Purolite Mista MB 478, com um tempo de 120 minutos para o processo.

Para remoção do ferro seria utilizado como adsorvente as resinas Purolite Catiônica C 100 e Purolite Mista MB 478, com um tempo de 180 minutos para o processo. Devido a capacidade de adsorção variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente por determinado adsorvente. Na adsorção do íon cromo e ferro durante o período de 24 horas pode-se perceber que as resinas Purolite Aniônica A 400 e resina Purolite Mista MB 478 apresentaram após 4 horas de processo de adsorção no reator batelada um aspecto de esponja, ou seja, deterioração da resina, a resina Purolite Catiônica C 100 apresentou o aspecto de esponja após 7 horas do início do processo de adsorção dos íons metálicos.

As resinas utilizadas no processo de adsorção durante o desenvolvimento da pesquisa foram armazenadas para serem descartadas juntas com as soluções utilizadas de cromo e ferro tratadas ou não por empresa especializada.

#### 4.1.2 – Análise do pH

A interferência da variação do pH na concentração final de cromo e ferro no equilíbrio do processo de adsorção é mostrada nas Figuras 4.3 a 4.6. A remoção (% R) foi calculada com a média dos três últimos pontos como sendo o  $C_e$  concentração de equilíbrio média e  $C_i$  concentração inicial de cromo , através da equação 4.1:

$$\%remoção = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

A remoção do cromo é apresentada na Figura 4.3, para as porcentagens de remoção do íon cromo para os valores de pH 2; 4; 5,5; 8 e 10.

Os resultados apresentados mostram que para a resina Purolite Aniônica A 400 há uma remoção acima de 95% para todos os valores de pH e para resina Purolite Mista MB 478 há uma remoção acima de 90% para todos os valores de pH testados. Rengaray et. al., (2003)

obtiveram como resultados de remoção entre 90 e 94% para cromo nos valores de pH testados em seu trabalho.

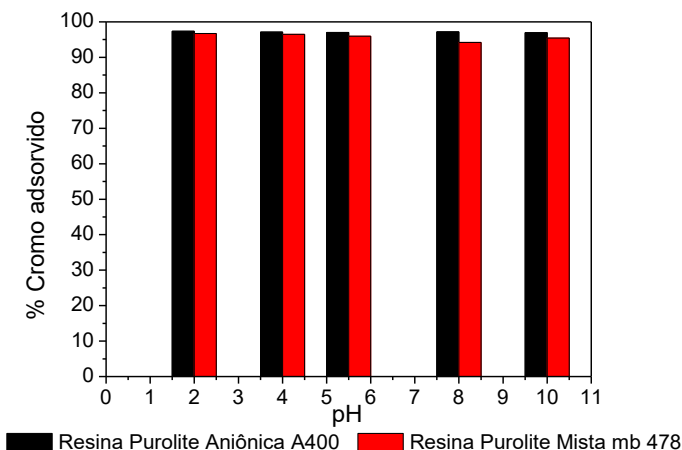


Figura 4.3- Porcentagem de remoção de íons cromo para os valores de pH 2, 4, 5.5, 8 e 10 (temperatura 25 ° C, [Cr]= 50 mg/L e massa de resina 0,5g).

A resina Purolite Aniônica A 400 apresentou uma maior porcentagem de remoção do íon cromo quando comparada com a resina Purolite Mista MB 478 o que pode ser explicado pela composição da resina Purolite Mista MB 478, em que a resina é composta por resina aniônica e catiônica.

A Figura 4.4 mostra a cinética da variação da concentração do íon cromo para todos os valores de pH testados utilizando as resinas Purolite Aniônica A 400 e Purolite Mista MB 478.

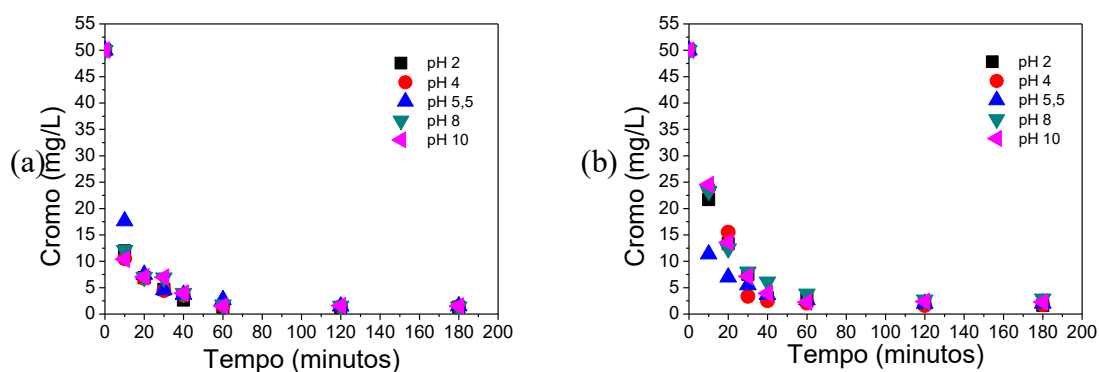


Figura 4.4 –Variação da concentração inicial de íons cromo para os valores de pH 2;4; 5.5; 8 e 10 (a) resina Purolite Aniônica A 400 e (b) resina Purolite Mista MB 478 (temperatura 25 ° C, [Cr]= 50 mg/L e massa de resina 0,5g).

Analisando o perfil cinético do metal cromo para os valores de pH testados, pode-se

perceber que para a resina Purolite Aniônica A 100 e Purolite Mista MB 478 o processo de adsorção do cromo se estabiliza com 60 minutos do início do processo. Optou-se por trabalhar com o pH 5,5 que é o pH da solução.

Os testes de pH para o metal ferro foram realizados nos pHs 2,5; 3 e 4. Para valores de pH acima de 4 houve precipitação do óxido de ferro. As remoções de ferro para as resinas Purolite Catiônica C 100 e Purolite Mista MB 478 foram acima de 98 % em todos os valores de pH testados. Liu et. al., (2013) obtiveram melhores resultados de remoção do íon ferro em pH ácido onde os resultados apresentados em seu trabalho mostram remoção acima de 95% para o íon ferro em todas as condições testadas. Ortega, Pulido e Ferez (2016) obtiveram 100% de remoção no pH 4 do íon ferro, Wang et al., (2015) trabalharam com pH 5 e obtiveram remoção acima de 90% do íon ferro.

A Figura 4.5 mostra a porcentagem de remoção do íon ferro.

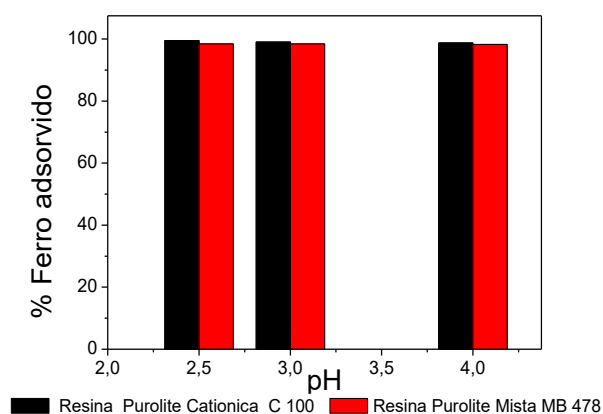


FIGURA 4.5- Porcentagem de remoção de ferro para valores de pH 2,5, 3 e 4 (temperatura 25 ° C, [Fe]= 50 mg/L e massa de resina 0,5g).

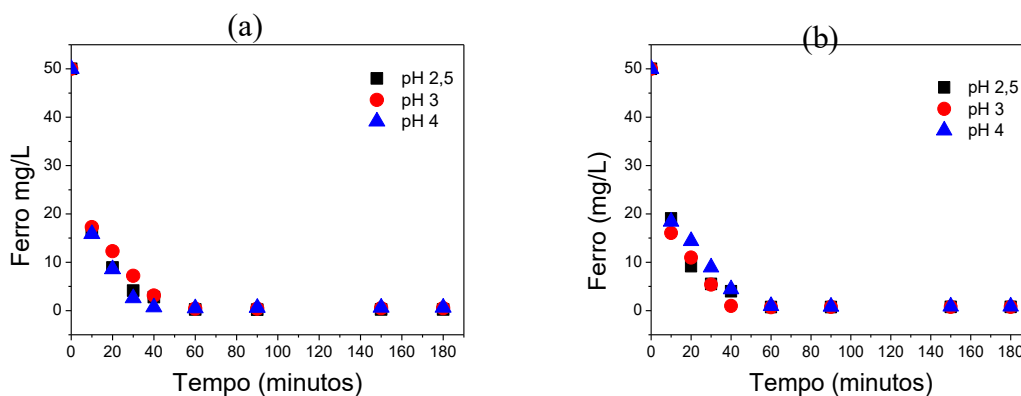


FIGURA 4.6 –Variação da concentração inicial de cromo para valores de pH 2,5; 3 e 4 com (a) resina Purolite Catiônica C 100 e (b) resina Purolite Mista MB 478 (temperatura 25 ° C,

[Fe]= 50 mg/L e massa de resina 0,5g)

A partir dos resultados obtidos na cinética do metal ferro para os pHs testados pode-se observar que para as resinas Purolite Catiônica C 100 e Purolite Mista MB 478 o processo de adsorção do cromo se estabiliza com 60 minutos do início do processo. Optou-se por trabalhar com o pH 4 que é o pH da solução.

#### **4.1.3 – Estudo da remoção da concentração da solução de cromo com a variação da temperatura e concentração de resina.**

O comportamento do processo de adsorção, utilizando soluções com concentrações iniciais de 10 a 150 mg/L de cromo e ferro, foi avaliado para as três massas de resinas Purolite Aniônica A 400, Purolite Mista MB 478 e Purolite Catiônica C 100 0,1g, 0,3g e 0,5g em três temperaturas 25 °C, 35° C e 45°C. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 4.7 e 4.8.

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que em geral há uma redução na remoção do íon cromo com o aumento da temperatura para as duas resinas estudadas. A temperatura de 25°C mostrou-se mais eficiente na remoção do íon cromo quando comparada as outras temperaturas estudadas. O aumento da concentração do íon cromo favoreceu o processo de adsorção quando utilizada a massa de resina 0,3g e 0,5g para a Purolite Aniônica A 400 e a resina Purolite Mista MB 478. Para massa de resina 0,1g o aumento da concentração do íon cromo não favoreceu o processo de adsorção, variando a porcentagem de remoção.

O aumento da massa de resina no processo de adsorção aumentou a remoção do íon cromo com pode ser observado no Apêndice 1 e na Figura 4.7. A massa de resina 0,5g apresentou uma maior adsorção do íon cromo para as resinas estudadas. A resina Purolite Aniônica A 400 apresentou melhor remoção do íon cromo em todas as massas de resinas testadas. O aumento da temperatura não favoreceu o processo de adsorção do íon cromo. Quanto maior a temperatura menor a remoção do íon cromo.

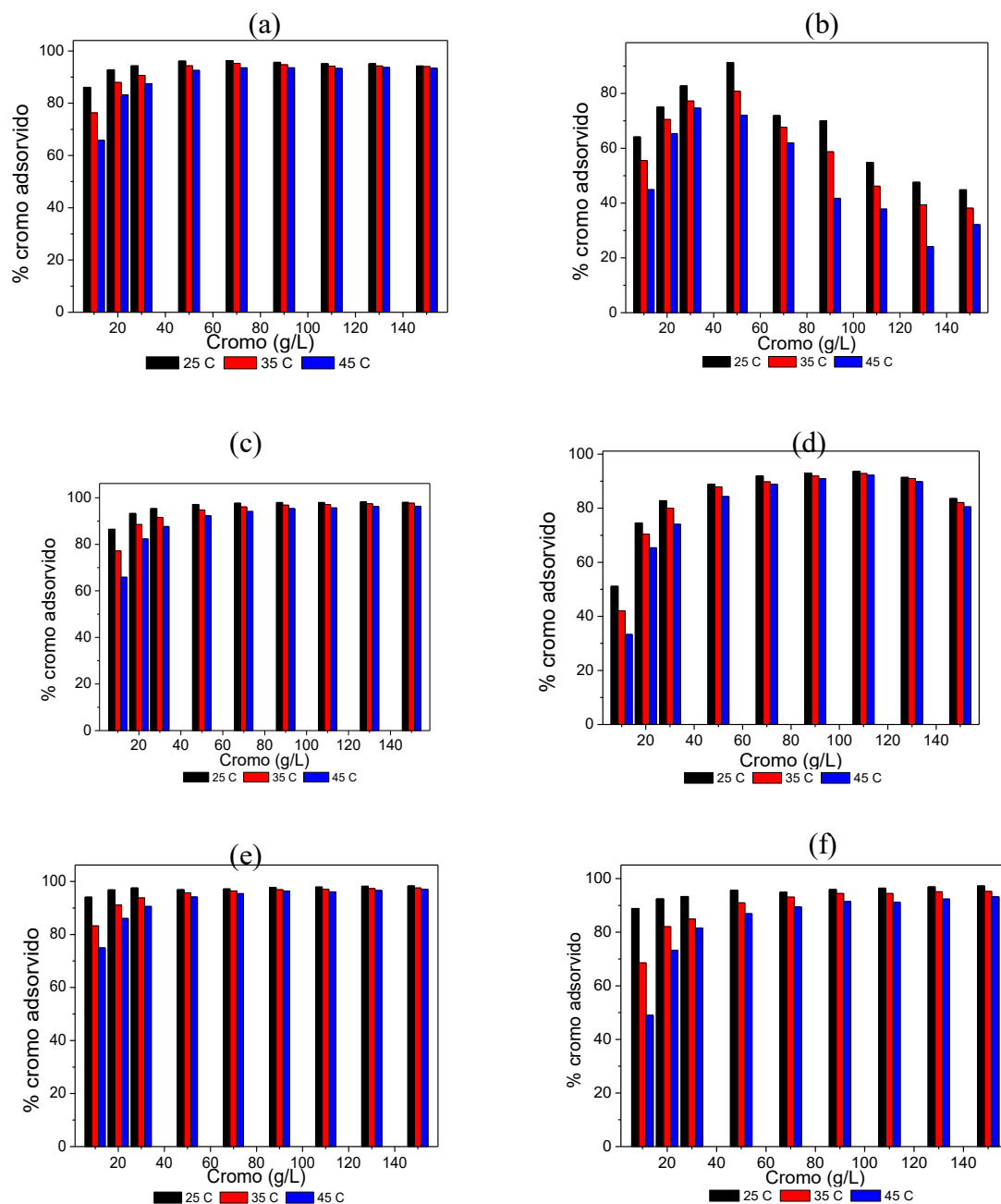


Figura 4.7 – (a) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Aniônica A 400 com massa de resina 0,1g; (b) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,1g; (c) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Aniônica A 400 massa de resina de 0,3g ; (d) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,3g; (e) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Aniônica A 400 com massa de resina de 0,5g e (f) ) Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,5g (temperatura 25° C, 35 °C e 45 °C [Cr]= 10 a 150 mg/L).

Para massa de resina 0,1g observou-se que a resina Purolite Catiônica C 100 apresentou melhor remoção do íon de ferro e que o aumento não favoreceu o processo de adsorção do íon ferro. O aumento da concentração do íon ferro para massa de resina 0,1g não favoreceu o aumento da remoção do metal.

A massa de resina 0,3g apresentou melhor remoção do íon ferro quando utilizada a resina Purolite Catiônica C 100. Para as concentrações 10 e 20mg/L, houve a remoção de 100% do metal, quando utilizado a resina Purolite Catiônica C100. Já para resina Purolite Mista MB 478, houve a remoção de 100% do íon ferro na concentração 10mg/L. O aumento da temperatura não favoreceu o processo de adsorção.

A massa de resina 0,5g apresentou melhor remoção do íon ferro quando utilizou-se a resina Purolite Catiônica C 100. Nas concentrações 10 a 30mg/L, houve a remoção de 100% do íon ferro nas resinas utilizadas. O aumento da temperatura não favoreceu o processo de adsorção do íon ferro.

Os valores observados para o íon ferro mostraram que a resina Purolite Catiônica C 100 mostrou-se mais eficaz na remoção do íon ferro. O aumento da temperatura interferiu na adsorção do ferro. O aumento da concentração do íon ferro não favoreceu o processo de adsorção. A massa resina de 0,5g apresentou melhor porcentagem de remoção de íon ferro nas resinas avaliadas.

O Apêndice 2 e a Figura 4.8 apresentam as porcentagens de remoção de íon ferro nas temperaturas e massas de resinas estudadas.



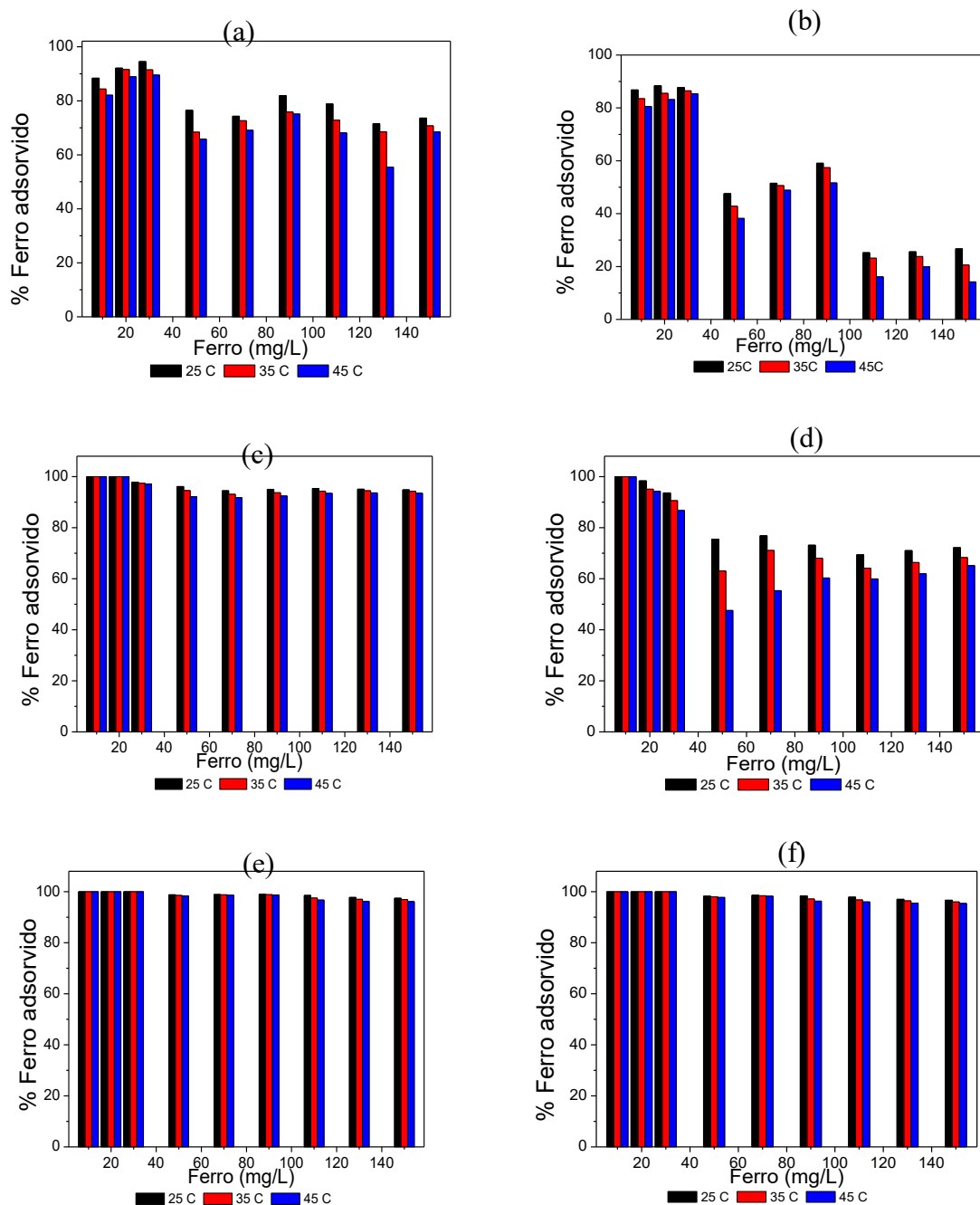


Figura 4.8 – (a) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Catiônica C 100 com massa de resina de 0,1g; (b) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,1g; (c) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Catiônica C 100 com massa de resina de 0,3g ; (d) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,3g; (e) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Catiônica C 100 com massa de resina de 0,5g e (f) Porcentagem de remoção de ferro, utilizando a resina Mista MB 478 com massa de resina de 0,5g (temperatura 25° C, 35 °C e 45 °C [Fe]= 10 a 150 mg/L).

Pode-se observar nos resultados obtidos que o aumento da massa de resina de resina para a remoção dos íons cromo e ferro favoreceu o processo de adsorção como nos trabalhos de Bajpai et. al., (2013) e Gode e Pehlivan ( 2005). O percentual de adsorção de cromo aumentou com o aumento da concentração inicial do metal. Para o íon ferro o aumento da concentração inicial do metal ferro não favoreceu o processo de adsorção. Em concentrações mais elevadas houve remoção de mais íons cromo, que ficaram na fase sólida, isto pode ter ocorrido devido ao aumento de íons cromo competindo pelos locais de ligação disponíveis na superfície do adsorvente, até a saturação do mesmo. Na temperatura de 25°C obtiveram-se os melhores resultados para os íons cromo e ferro. O aumento da temperatura no processo de adsorção não favoreceu a remoção dos íons cromo e ferro, pode-se perceber que com o aumento houve uma redução na adsorção dos íons fato observado por CAVACO et.al., 2007.

#### 4.1.4 – Modelos de Equilíbrio de Adsorção

Os estudos de equilíbrio da adsorção dos metais pesados cromo e ferro foram processados utilizando modelos de isothermas de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Henry, Langmuir e Freundlich. As isothermas de adsorção mostram o processo de adsorção dos íons cromo e ferro. Os ajustes dos modelos de Henry, Langmuir e Freundlich para cromo e ferro nas temperaturas estudadas podem ser observados nas Figuras 4.9 a 4.44. As isothermas de adsorção são usadas para caracterizar a interação dos íons metálicos com os adsorventes. Isso proporciona uma relação entre os íons do metal adsorvido na resina. Os parâmetros obtidos com os ajustes das isothermas ajudam a determinar a capacidade de adsorção das resinas avaliadas para os íons cromo e ferro nas condições testadas.

Os ajustes para isoterma de Henry, Langmuir e Freundlich foram realizados utilizando as equações 2.2, 2.3 e 2.5 respectivamente utilizando o *software Statistica 7.0*. As isothermas de adsorção de Henry, Langmuir e Freundlich e os modelos testados indica que a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do adsorbato (cromo e ferro) é maior em temperaturas elevadas sendo o processo favorecido em menores temperaturas para todas as resinas testadas. O parâmetro  $k$  de Henry foi obtido da curva  $q_e$  em função de  $C_e$ , os parâmetros  $k_L$  e  $q_m$  de Langmuir foram obtidos da curva de  $q_e$  em função de  $C_e$ , os parâmetros de  $k_F$  e  $n$  foram obtidos da curva de  $q_e$  em função de  $C_e$ .

Para afirmar se os modelos representavam bem a variabilidade dos dados obtidos foram observados os valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) acima de 0,90, resíduos e os valores de p-valor  $> 0,05$  que mostra a significância dos parâmetros obtidos nos ajustes.

As isotermas de Henry par ao íon cromo podem ser observadas nas Figuras 4.9 a 4.14.

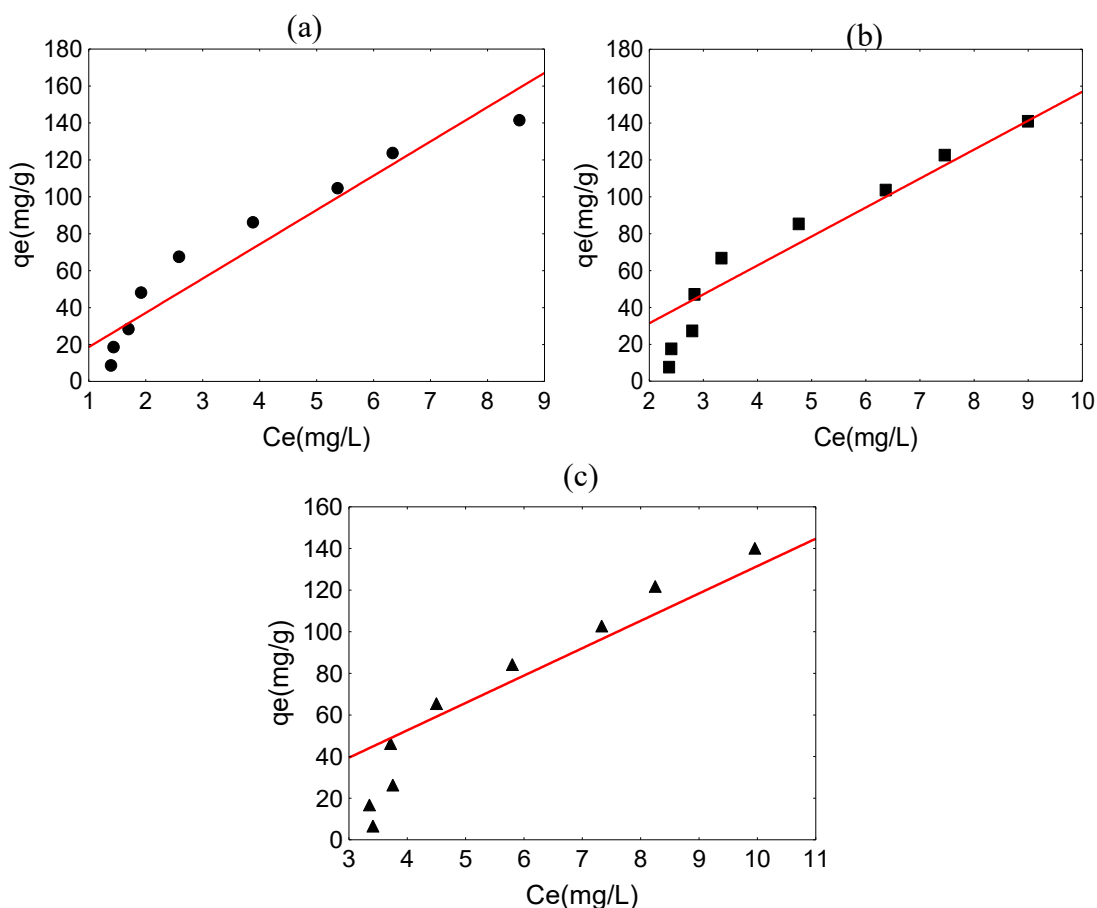


Figura 4.9 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo da isoterma de Henry, para massa de resina Purolite Aniônica A 400 0,1 g e na temperatura 25°C ficaram entre -17,6 a 19,4 mg/g ( $q_e$  141,43 e 67,61 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Na temperatura 35°C os valores de resíduos variaram de -29,5 a 20,2 mg/g ( $q_e$  7,63 e 66,66 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Na temperatura 45°C os resíduos variaram de -38,2 a 13,2 mg/g ( $q_e$  6,58 e 121,7 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Pode-se afirmar

ao analisar os resíduos e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) que o modelo representa os dados obtidos para todas as temperaturas estudadas.

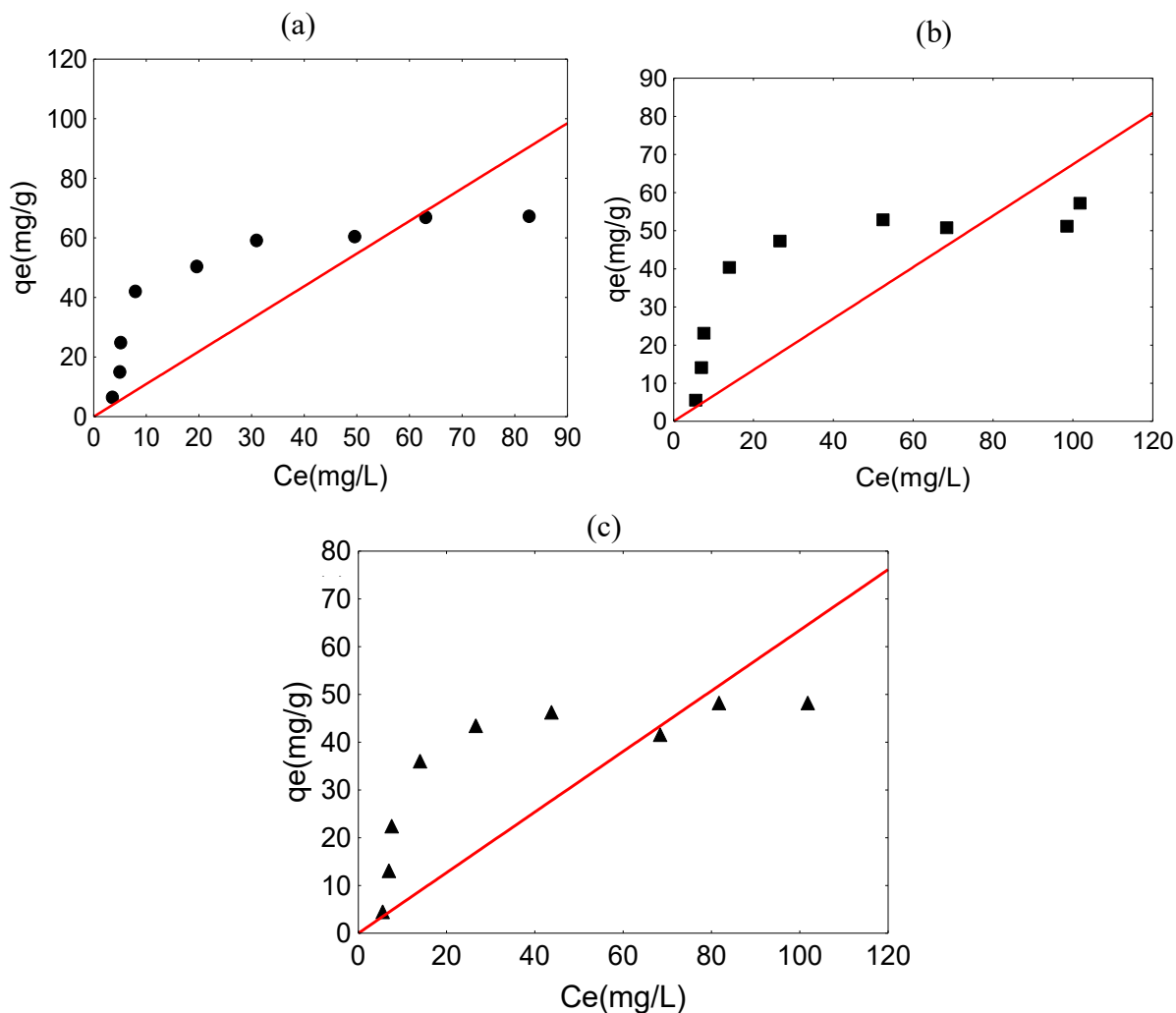


Figura 4.10 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo da isoterma de Henry para massa resina Purolite Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C ficaram entre -19,5 a 41 mg/g ( $q_e$  67,26 e 63,06 mg/g) com  $R^2 = 0,70$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -15,6 a 32,8 mg/g ( $q_e$  57,21 e 40,42 mg/g) com  $R^2 = 0,62$ . Na temperatura 45°C variaram de -19,5 a 29,6 mg/g ( $q_e$  31,44 e 43,38 mg/g) com  $R^2 = 0,41$ . Pode-se afirmar-se ao analisar os resíduos

e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) que o modelo não representa os dados obtidos para nenhuma temperatura estudada.

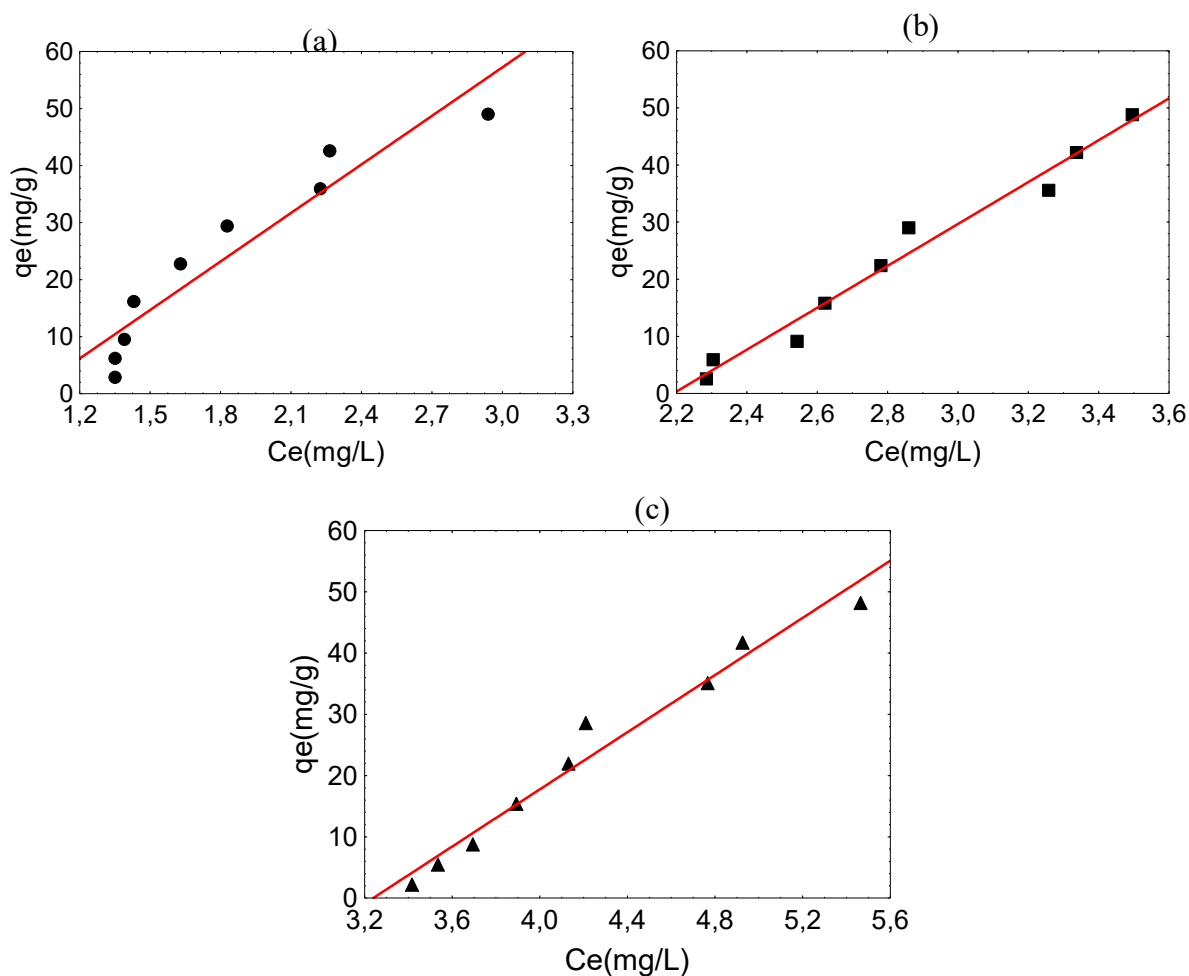


Figura 4.11 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo da isoterma de Henry para massa de resina Purolite Aniônica A 400 0,3 g na temperatura 25°C ficaram entre -16,3 a 10,3 mg/g ( $q_e$  2,80 e 42,5 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Na temperatura 35°C os resíduos variaram de -17,7 a 17,6 mg/g ( $q_e$  2,57 e 48,83 mg/g) com  $R^2 = 0,98$ . Na temperatura 45°C os valores variaram de -17,8 a 16,1 mg/g ( $q_e$  2,19 e 48,17 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos para todas as temperaturas estudadas.

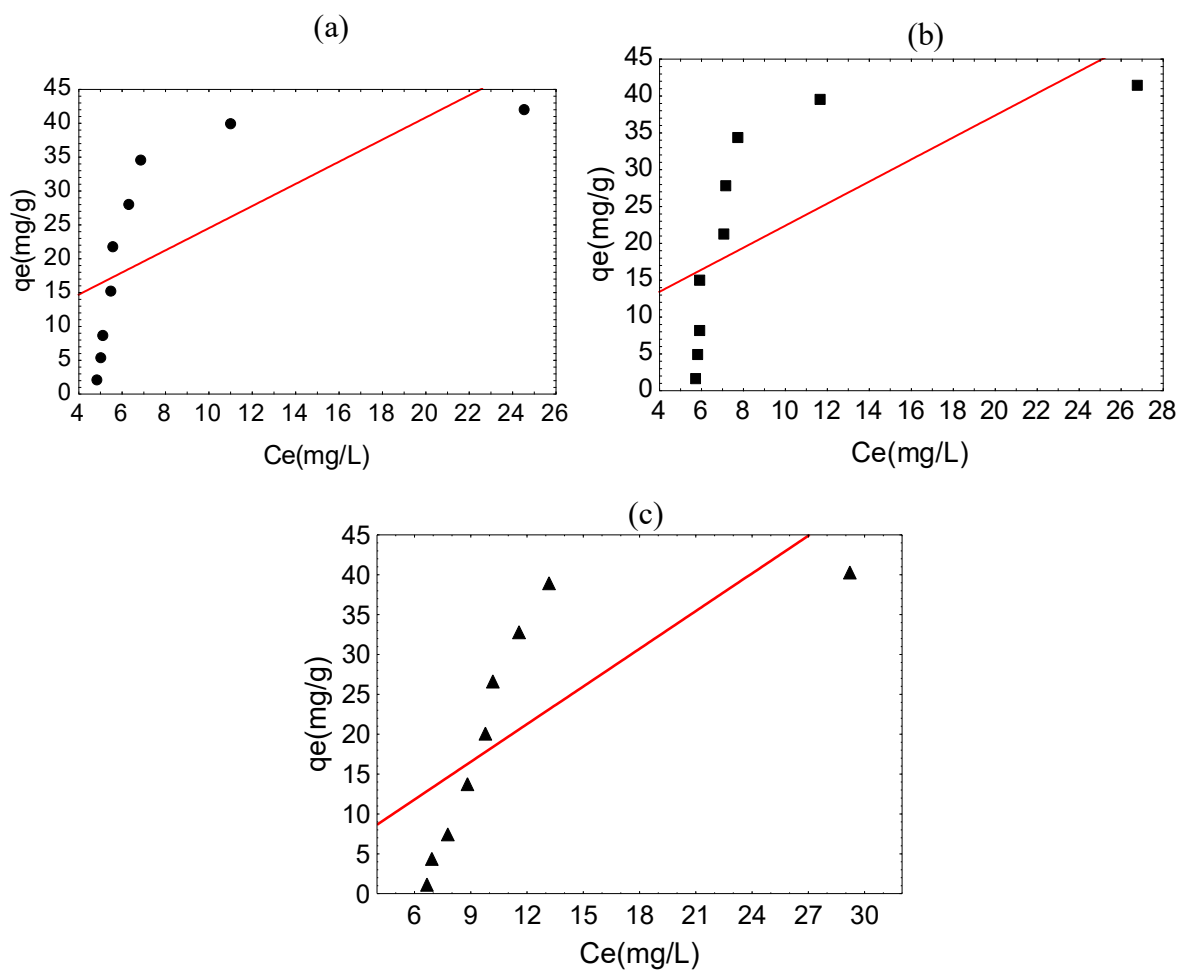


Figura 4.12 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo da isoterma de Henry para massa de resina Purolite Mista MB 478 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -13,8 a 18,5 mg/g ( $q_e$  41,06 e 34,33 mg/g) com  $R^2 = 0,48$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -13,1 a 18,5 mg/g ( $q_e$  41,06 e 34,04 mg/g) com  $R^2 = 0,46$  e na temperatura 45°C os valores variaram -11,7 a 18,5 mg/g ( $q_e$  40,26 e 33,80 mg/g) com  $R^2 = 0,42$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas que o modelo não representa os dados. A isoterma apresenta características de isotermas favoráveis.

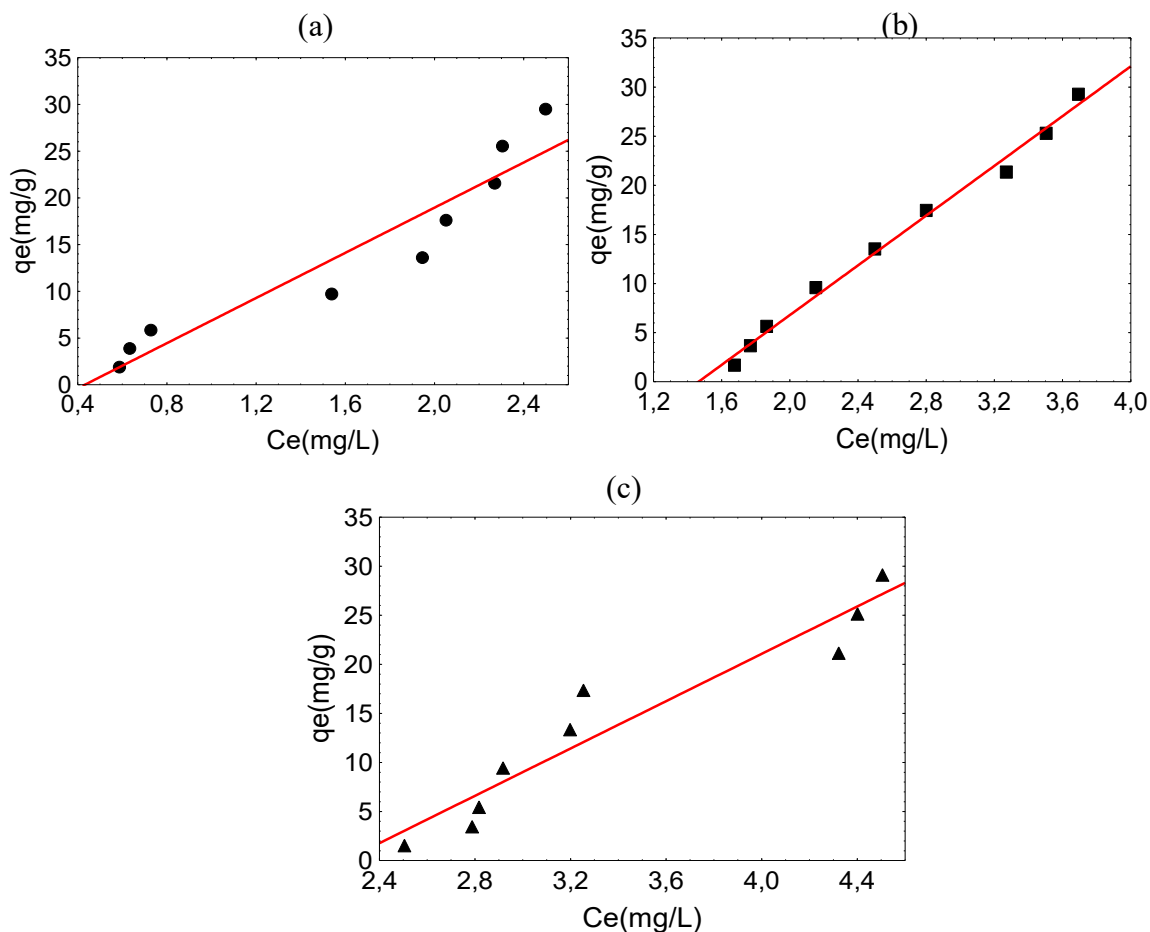


Figura 4.13 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo da isoterma de Henry para massa de resina Purolite Aniônica A 400 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -4,8 a 6,7 mg/g ( $q_e$  9,69 e 29,51 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Na temperatura 35°C os valores estão entre -9,4 a 9,6 mg/g ( $q_e$  3,64 e 29,26 mg/g) com  $R^2 = 0,99$  e na temperatura 45°C os valores variaram entre -11,2 a 8,2 mg/g ( $q_e$  1,49 e 29,09 mg/g) com  $R^2 = 0,91$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

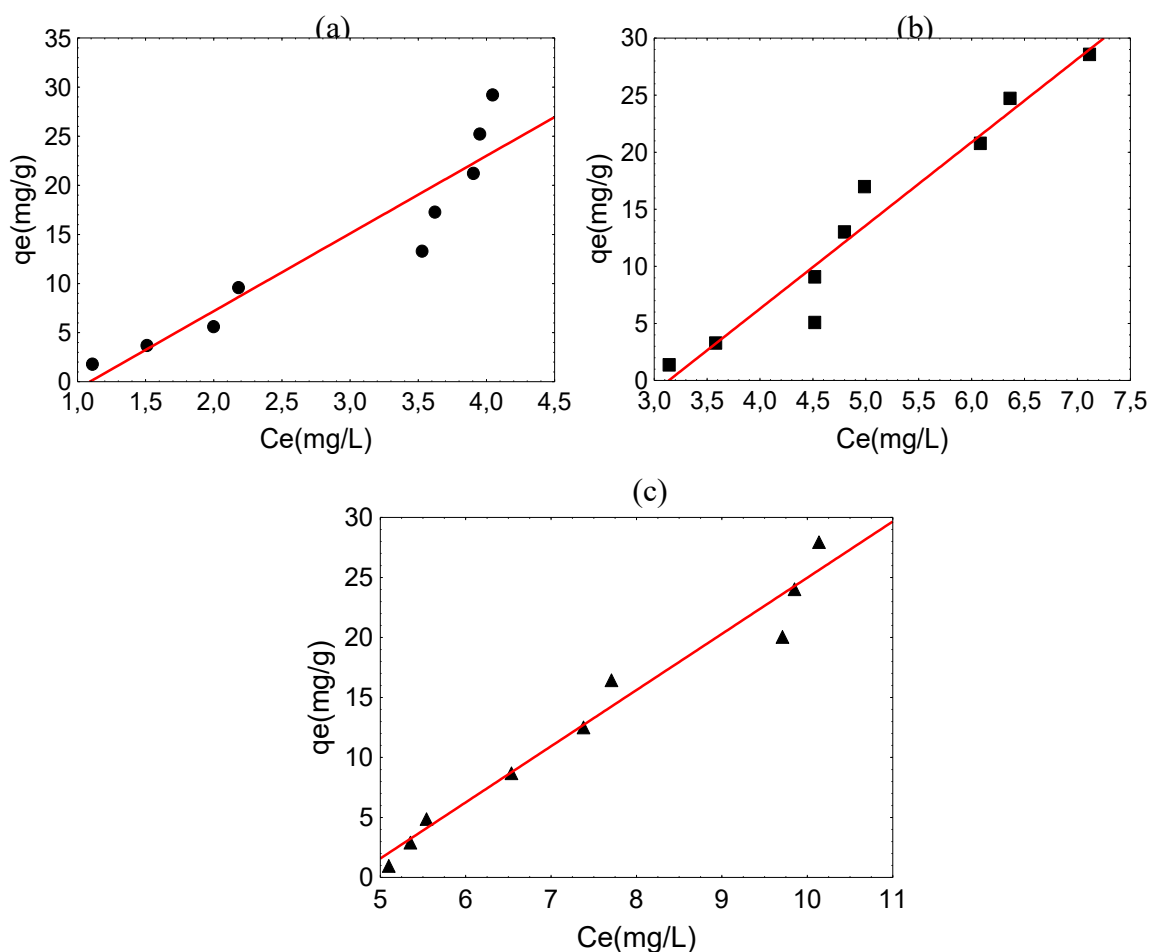


Figura 4.14 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo da isoterma de Henry para massa de resina Purolite Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -4,3 a 7,5 mg/g ( $q_e$  13,29 e 29,1 mg/g) com  $R^2 = 0,89$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -11 a 12,6 mg/g ( $q_e$  1,37 e 28,57 mg/g) com  $R^2 = 0,95$  e na temperatura 45°C os valores variaram entre -9 a 7,6 mg/g ( $q_e$  0,98 e 27,97 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos nas temperaturas de 35°C e 45°C e não representa os dados obtidos na temperatura de 25°C.

A Tabela 4.1 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma de Henry para o íon cromo.



Tabela 4.1– Constante de Henry para cromo:

Henry							
Resina	Aniônica A 400				Mista MB 478		
	Temperatura	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	k (L/g)	18,57	15,70	13,15	1,09	0,67	0,52
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
	Resíduos						
	médios	11,43	11,46	14,90	19,43	16,24	14,29
	( mg/g)						
	R <sup>2</sup>	0,92	0,92	0,93	0,70	0,62	0,41
Resina 0,3 g	k (L/g)	14,22	8,91	5,87	2,26	2,02	1,78
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Resíduos						
	médios	7,70	10,68	10,63	10,06	10,04	10,07
	(mg/g)						
	R <sup>2</sup>	0,90	0,98	0,97	0,48	0,46	0,42
Resina 0,5 g	k (L/g)	9,47	5,31	5,08	5,34	3,00	1,97
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Resíduos						
	médios	3,21	6,17	6,48	1,98	7,07	5,03
	(mg/g)						
	R <sup>2</sup>	0,90	0,99	0,91	0,89	0,95	0,97

Pode-se observar ao avaliar as constantes calculadas que os valores de k reduziram com o aumento da temperatura em todas as massas de resinas e temperaturas estudadas o que indica que o processo de adsorção é prejudicado com o aumento da temperatura. Observou-se que os valores de k para resina Purolite Aniônica A 400 reduziram com o aumento da massa de resina, já para a resina Purolite Mista MB 478 os valores observados de k aumentaram com o aumento da massa de resina no processo de adsorção. Os coeficientes k obtidos para a resina Mista MB 478 apresentam menores valores quando comparados com os coeficientes k obtidos para resina Aniônica A 400, indicando maior afinidade do íon cromo com a resina Aniônica A 400. Comparando os resíduos médios e o coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) pode-se

observar que modelo de Henry representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Aniônica A400 em todas as massas de resina e temperatura estudadas. Para resina Purolite Mista MB 478 o modelo de Henry não representa os dados obtidos para massa de resina 0,1 g e 0,3 g, representando os dados obtidos apenas para massa resina de 0,5 g. Os ajustes realizados mostraram valor p menor de que  $p < 0,050$ .

As Figuras 4.15 a 4.20 mostram os ajustes da isoterma de Henry para o íon ferro.

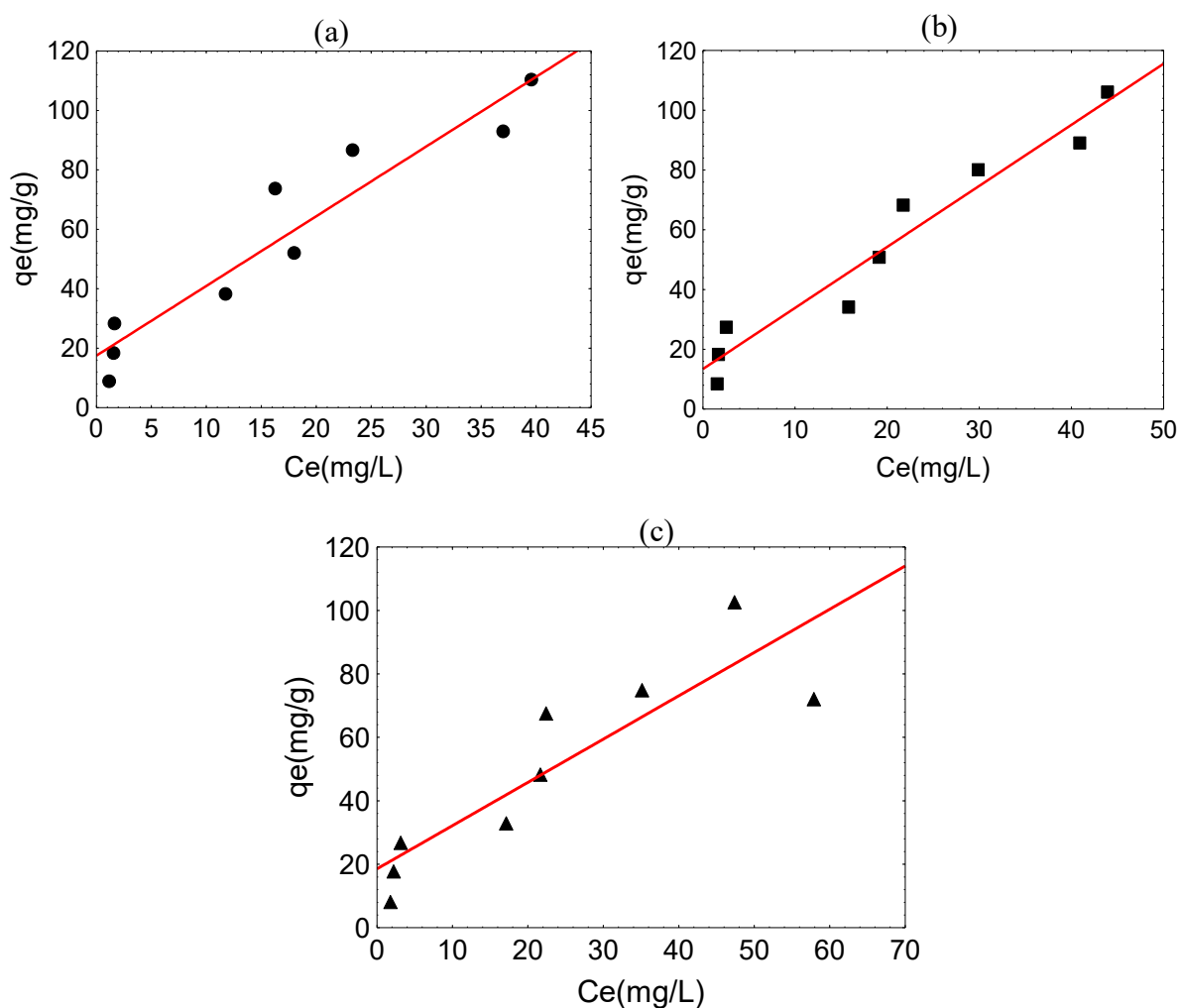


Figura 4.15 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ ; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de  $35^\circ\text{C}$ ; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de  $45^\circ\text{C}$  (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo da isoterma de Henry para massa de resina Purolite Catiônica C 100 0,1 g, na temperatura  $25^\circ\text{C}$  variaram entre -16,8 a 24,4 mg/g

( $q_e$  93,00 e 73,75 mg/g) com  $R^2 = 0,91$ . Na temperatura 35°C os valores variaram -11,8 a 21,1 mg/g ( $q_e$  89,10 e 27,45 mg/g) com  $R^2 = 0,95$  e na temperatura 45°C os valores variaram entre -34,4 a 26,3 mg/g ( $q_e$  72,10 e 67,60 mg/g) com  $R^2 = 0,78$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos nas temperaturas de 35°C e 45°C.

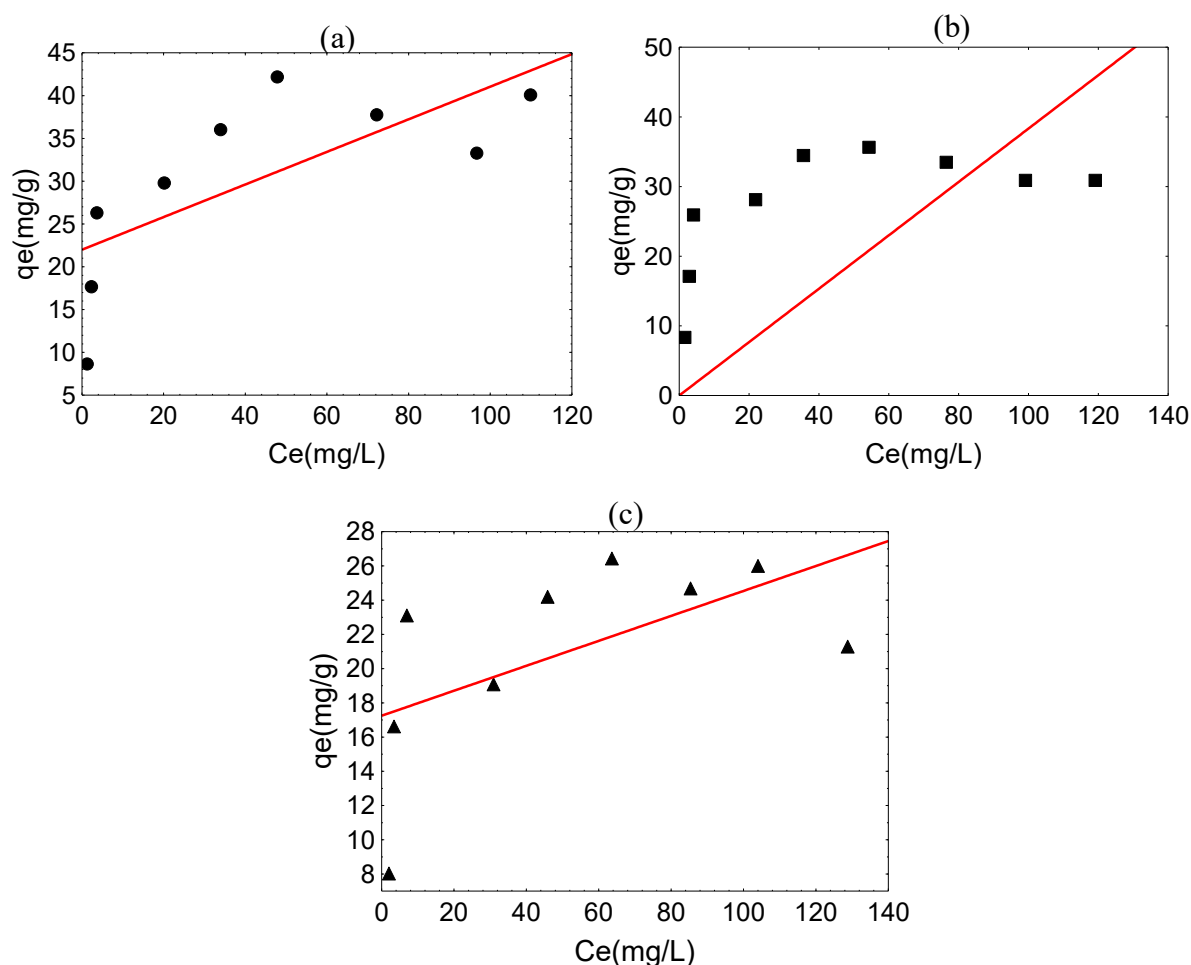


Figura 4.16 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo da isoterma de Henry para massa de resina Purolite Mista MB 478 0,1 g e na temperatura 25°C variam entre -9,3 a 36,9 mg/g ( $q_e$  33,30 e 53,00 mg/g) com  $R^2 = 0,51$ . Na temperatura 35°C os valores variam entre -13,3 a 37,3 mg/g ( $q_e$  30,90 e 51,65 mg/g) com  $R^2 = 0,50$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variam entre -14,3 a 34,3 mg/g ( $q_e$  21,30 e 46,45 mg/g) com  $R^2 = 0,33$ . Pode-se

afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

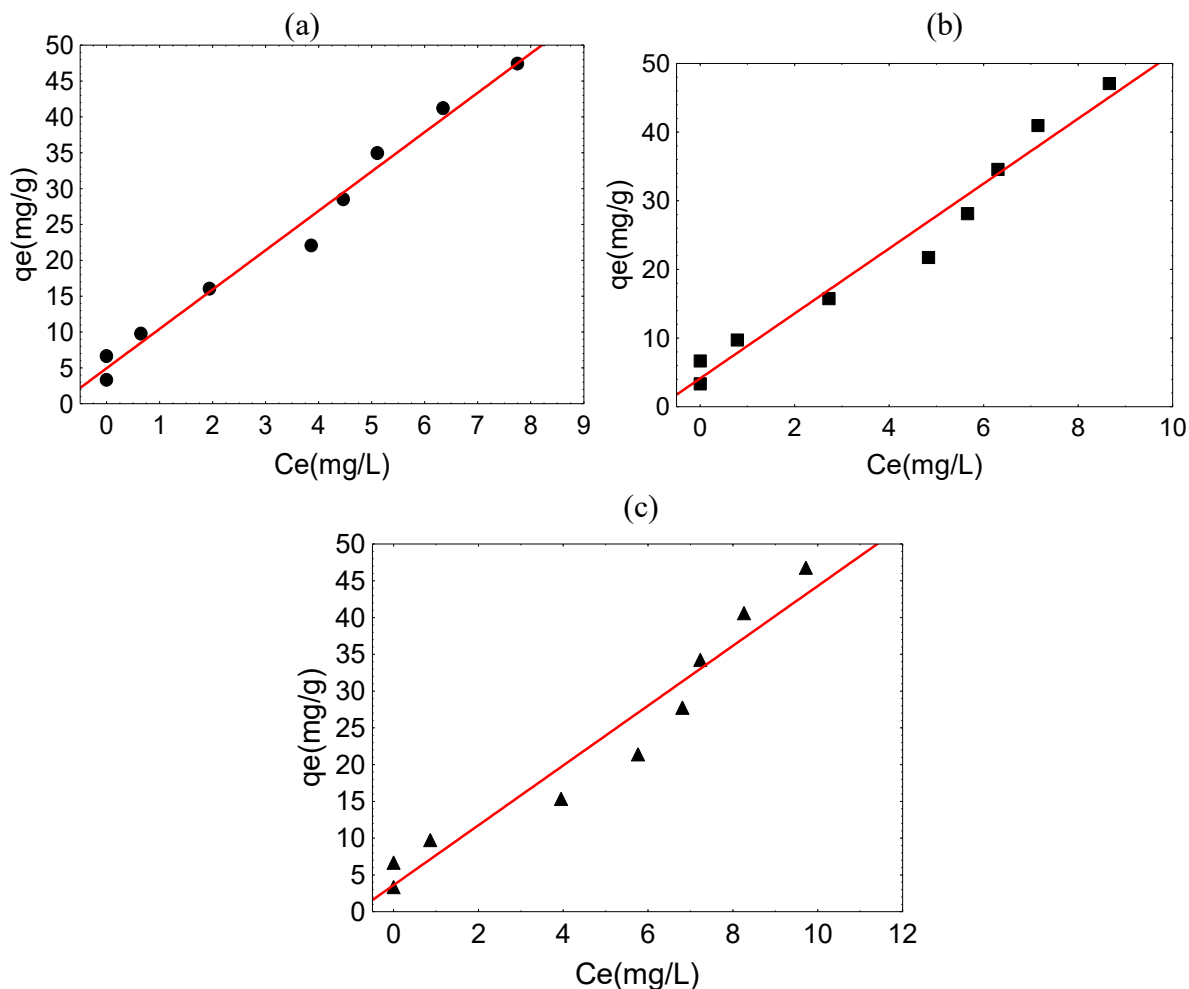


Figura 4.17 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C e (massa de resina Catiônica C 100 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Henry para massa de resina Purolite Catiônica C 100 0,3 g e na temperatura 25°C variaram entre -11,1 a 12,3 mg/g ( $q_e$  22,04 e 6,66 mg/g) com  $R^2 = 0,98$ . Na temperatura 35°C os valores variaram -8,8 a 10,2 mg/g ( $q_e$  21,72 e 6,66 mg/g) com  $R^2 = 0,97$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -6,7 a 9,2 mg/g ( $q_e$  21,41 e 6,66 mg/g) com  $R^2 = 0,95$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

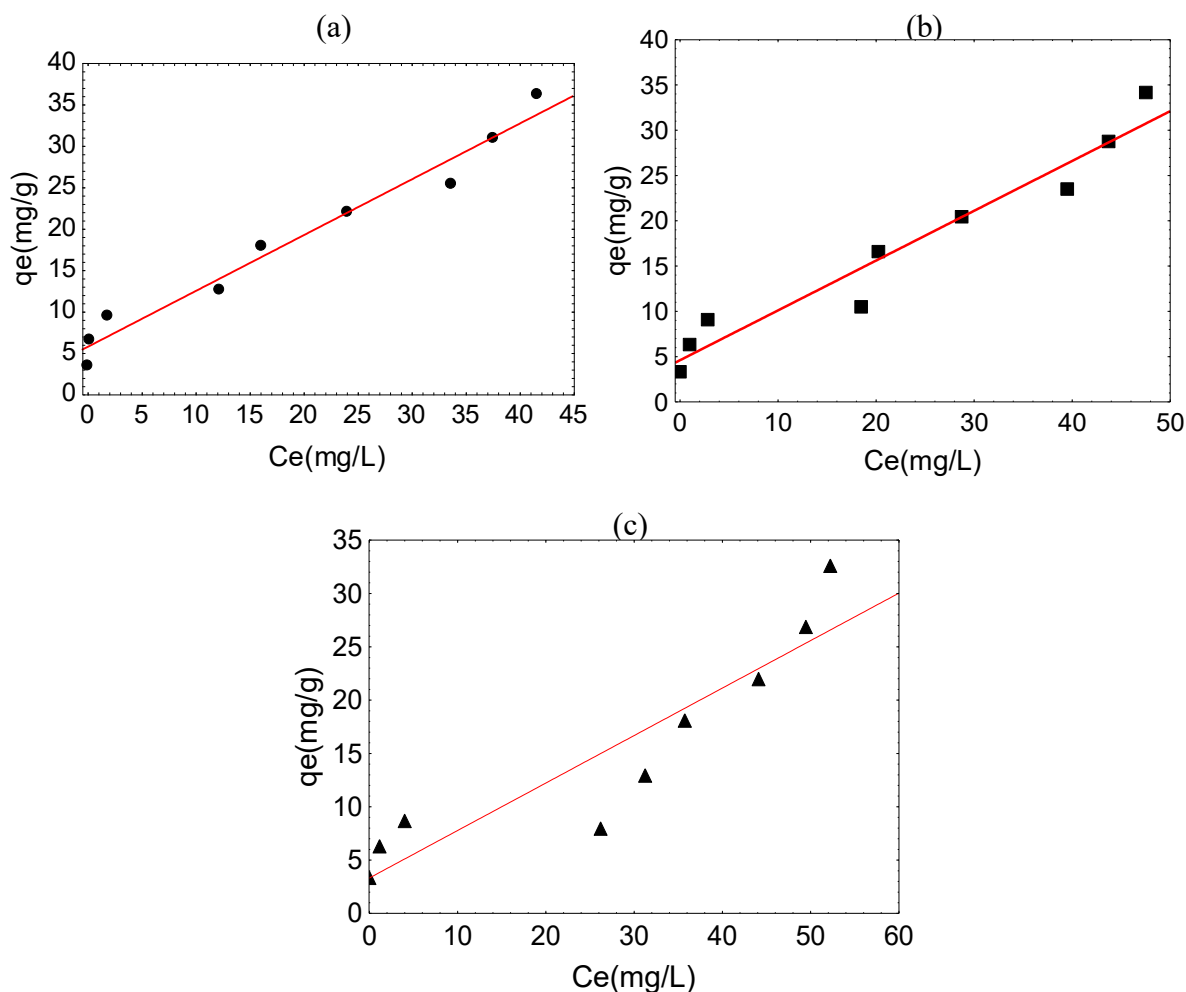


Figura 4.18 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Henry para massa de resina Purolite Mista MB 478 0,3 g e na temperatura 25°C variaram entre -3,7 a 11,9 mg/g ( $q_e$  25,43 e 9,36 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -2,2 a 9,9 mg/g ( $q_e$  235 e 9,05 mg/g) com  $R^2 = 0,94$ , e na temperatura 45°C os valores variaram entre -1,9 a 8,4 mg/g ( $q_e$  7,93 e 8,67 mg/g)  $R^2 = 0,84$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos para as temperaturas de 25°C e 35°C, não representando para os dados obtidos na temperatura de 45°C.

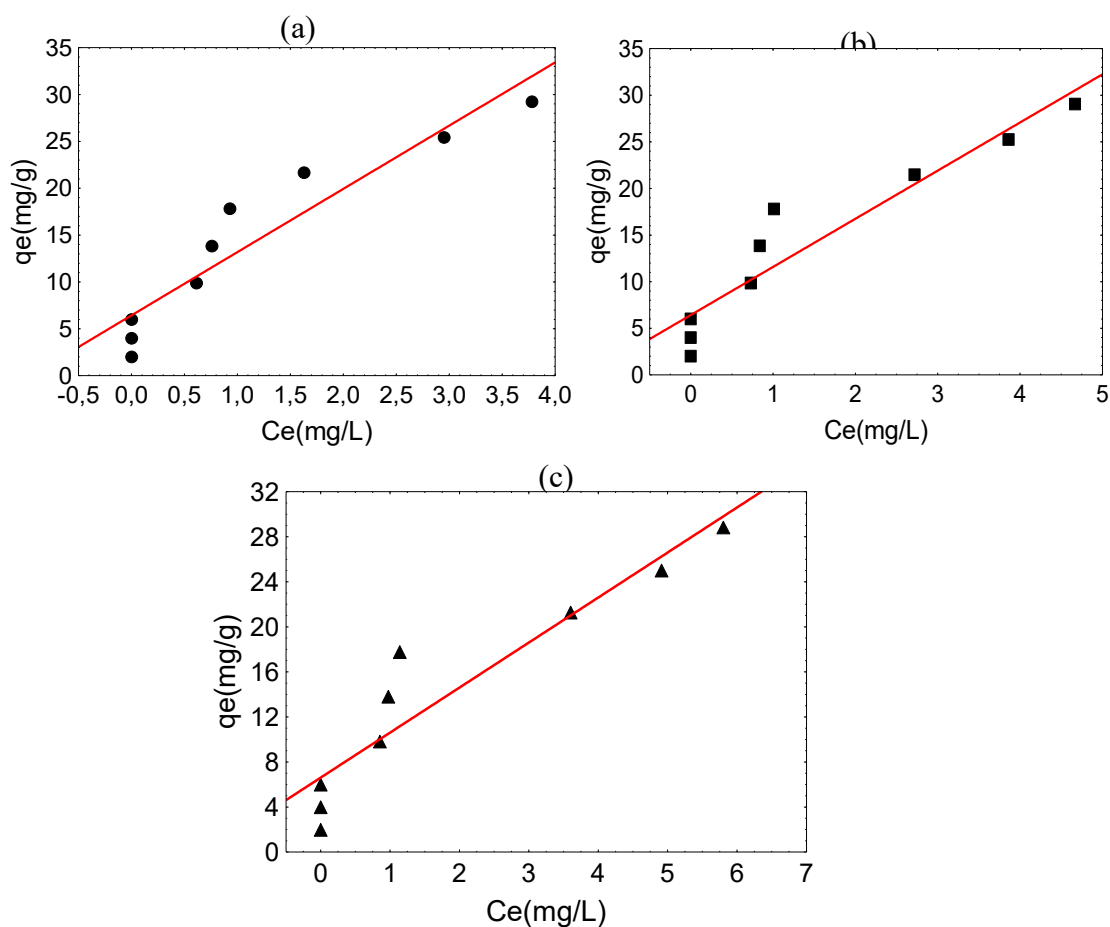


Figura 4.19 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Henry para massa de resina Purolite Catiônica C 100 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -6,6 a 15,6 mg/g ( $q_e$  29,24 e 17,81 mg/g) com  $R^2 = 0,95$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -5,6 a 16,1 mg/g ( $q_e$  29,06 e 17,79 mg/g) com  $R^2 = 0,90$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -4,9 a 16,4 mg/g ( $q_e$  28,84 e 17,77 mg/g) com  $R^2 = 0,91$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

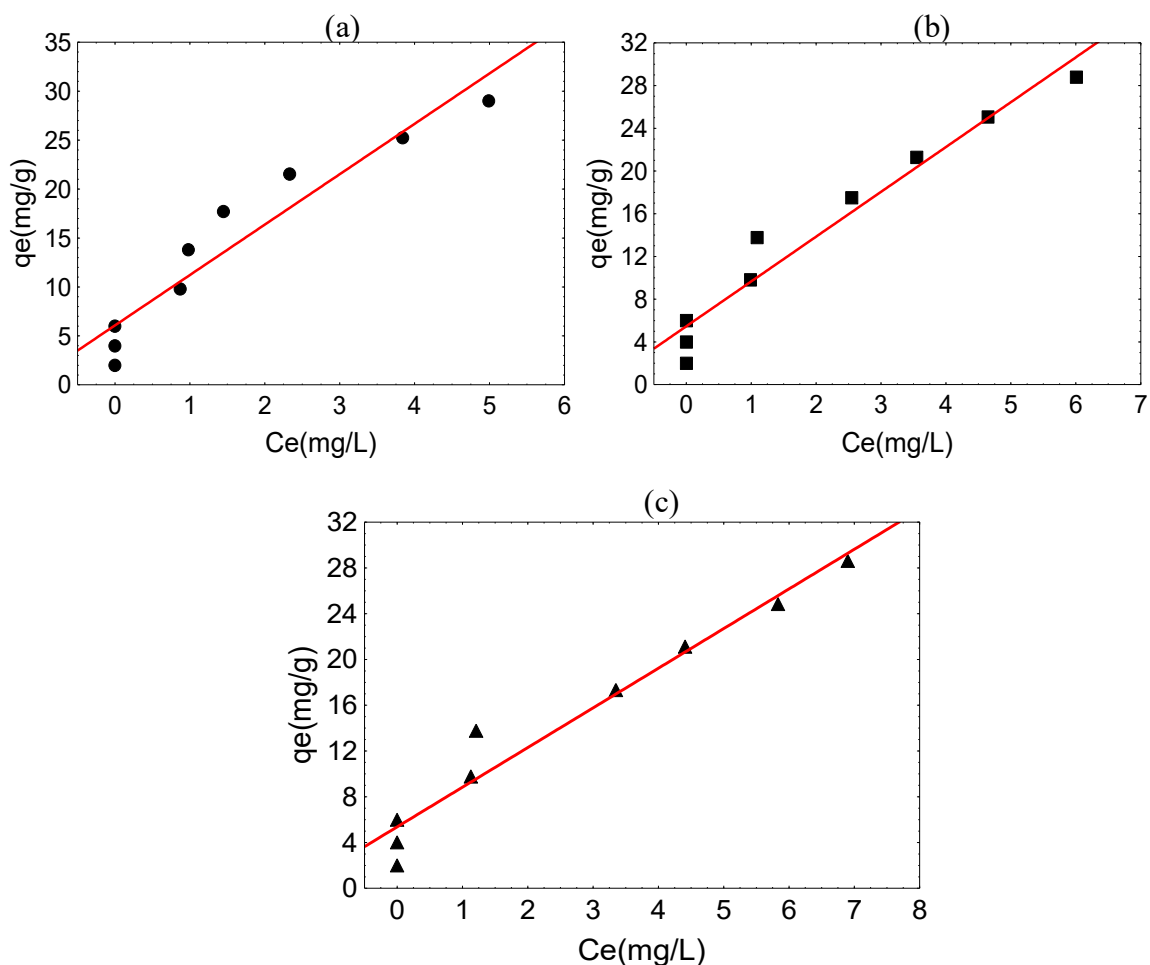


Figura 4.20 – (a) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Henry para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Henry para massa de resina Purolite Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -7,2 a 14,6 mg/g ( $q_e$  29,00 e 17,71 mg/g) com  $R^2 = 0,91$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -7,5 a 12,5 mg/g ( $q_e$  28,79 e 13,78 mg/g) com  $R^2 = 0,95$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -5,8 a 12,6 mg/g ( $q_e$  28,62 e 13,75 mg/g) com  $R^2 = 0,95$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

A Tabela 4.2 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma de Henry.

Tabela 4.2– Constante de Henry para ferro:

Henry							
Resina	Catiônica C 100				Mista MB 478		
	Temperatura	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	k (L/g)	2,97	2,47	1,84	0,44	0,37	0,28
	p-level	0,000	0,000	0,000026	0,001	0,002	0,002
	Resíduos						
	médios	12,70	8,18	15,13	16,22	16,02	15,76
	(mg/g)						
	R <sup>2</sup>	0,91	0,95	0,78	0,51	0,50	0,33
Resina 0,3 g	k (L/g)	6,39	5,38	4,56	0,85	0,68	0,53
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Resíduos						
	médios	2,99	2,98	3,69	3,34	3,11	3,65
	(mg/g)						
	R <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,95	0,97	0,94	0,84
Resina 0,5 g	k (L/g)	9,24	7,07	6,90	6,94	5,59	4,53
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Resíduos						
	médios	5,15	4,83	4,76	4,76	3,79	3,60
	(mg/g)						
	R <sup>2</sup>	0,90	0,90	0,91	0,91	0,95	0,95

Pode-se observar ao avaliar as constantes calculadas que os valores de k reduziram com o aumento da temperatura em todas as massas de resinas e temperaturas estudadas, o que indica que o processo de adsorção é prejudicado com o aumento da temperatura. Os valores k aumentaram com o aumento de massa de resina. Os coeficientes k da resina Mista MB 478 apresentam valores menores que para a resina Catiônica C 100, indicando maior afinidade do íon ferro com a resina Catiônica C 100. Comparando os resíduos médios e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), pode-se observar que o modelo de Henry representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Catiônica C100, nas massas resinas e temperatura



estudadas, exceto para massa de resina 0,1 g na temperatura de 45°C. Já para resina Purolite Mista MB 478 para massa de resina 0,1 g, o modelo de Henry não representa os dados obtidos, sendo que para massa resina de 0,3 g e 0,5 g o modelo representa dos dados obtidos.

As Figuras 4.21 a 4.26 apresentam os ajustes para o íon cromo para Langmuir.

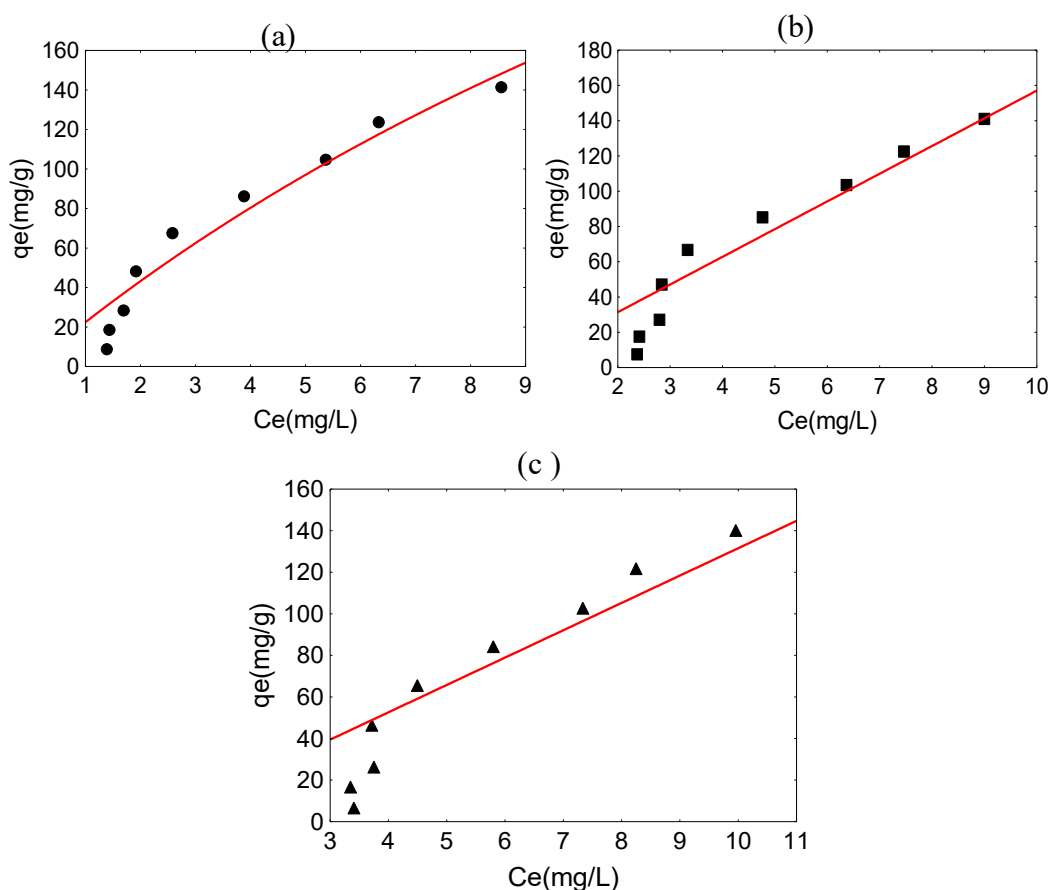


Figura 4.21 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Aniônica A 400 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -22,20 a 12,75 mg/g ( $q_e$  8,60 67,41 mg/g) com  $R^2 = 0,94$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -29,54 a 14,27 mg/g ( $q_e$  7,63 e 66,66 mg/g) com  $R^2 = 0,89$  e na temperatura 45°C os valores variaram entre -38,28 a 13,26 mg/g ( $q_e$  6,58 e 121,75 mg/g) com  $R^2 = 0,83$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas,

que o modelo não representa os dados obtidos, pois os ajustes não mostram significância p-valor  $> 0,050$ .

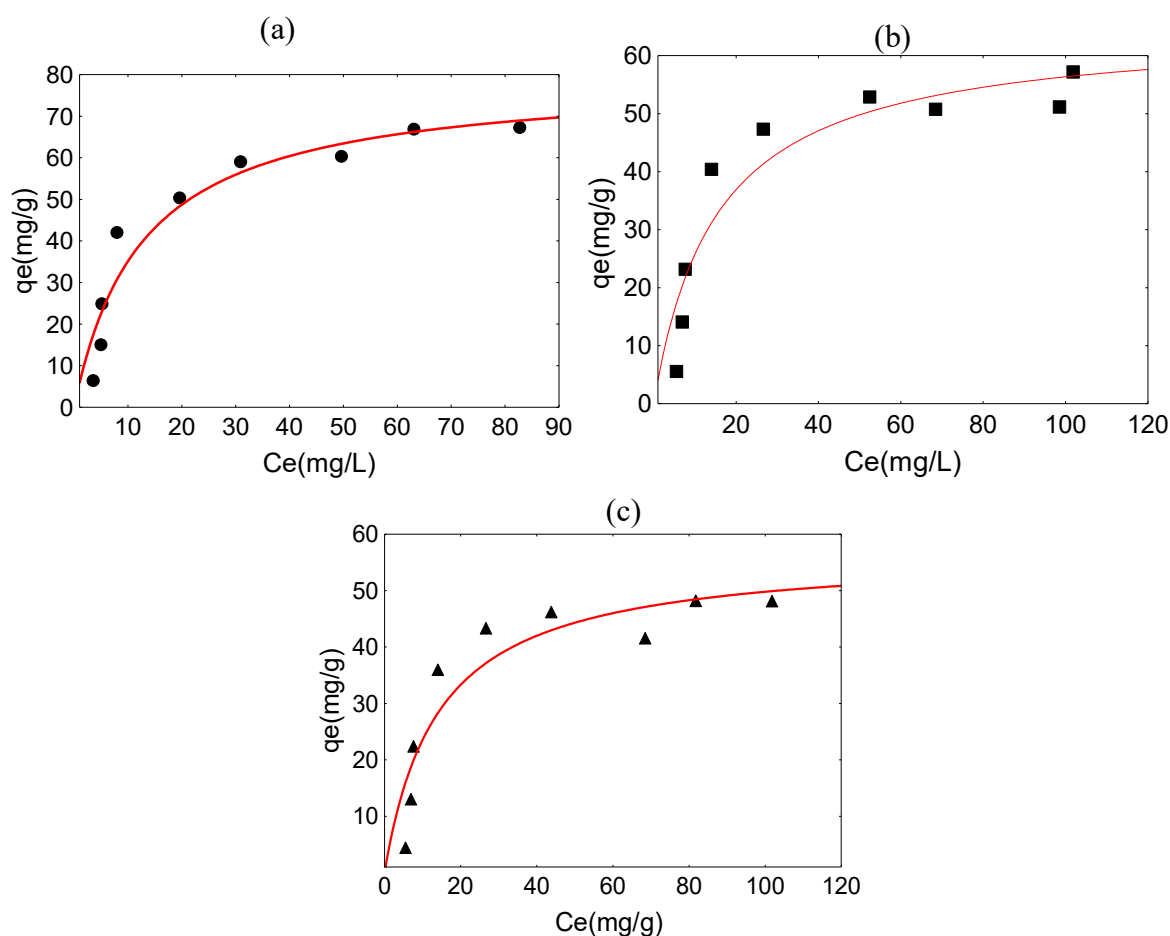


Figura 4.22 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g)

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -11,18 a 11,25 mg/g ( $q_e$  6,41 e 42,03 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -11,73 a 9,28 mg/g ( $q_e$  5,55 e 40,42 mg/g) com  $R^2 = 0,88$  e na temperatura 45°C os valores variaram entre -11,44 a 7,70 mg/g ( $q_e$  4,49 e 36,00 mg/g) com  $R^2 = 0,85$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos para a temperatura de 35°C e 45°C e representa os dados para temperatura de 25°C.

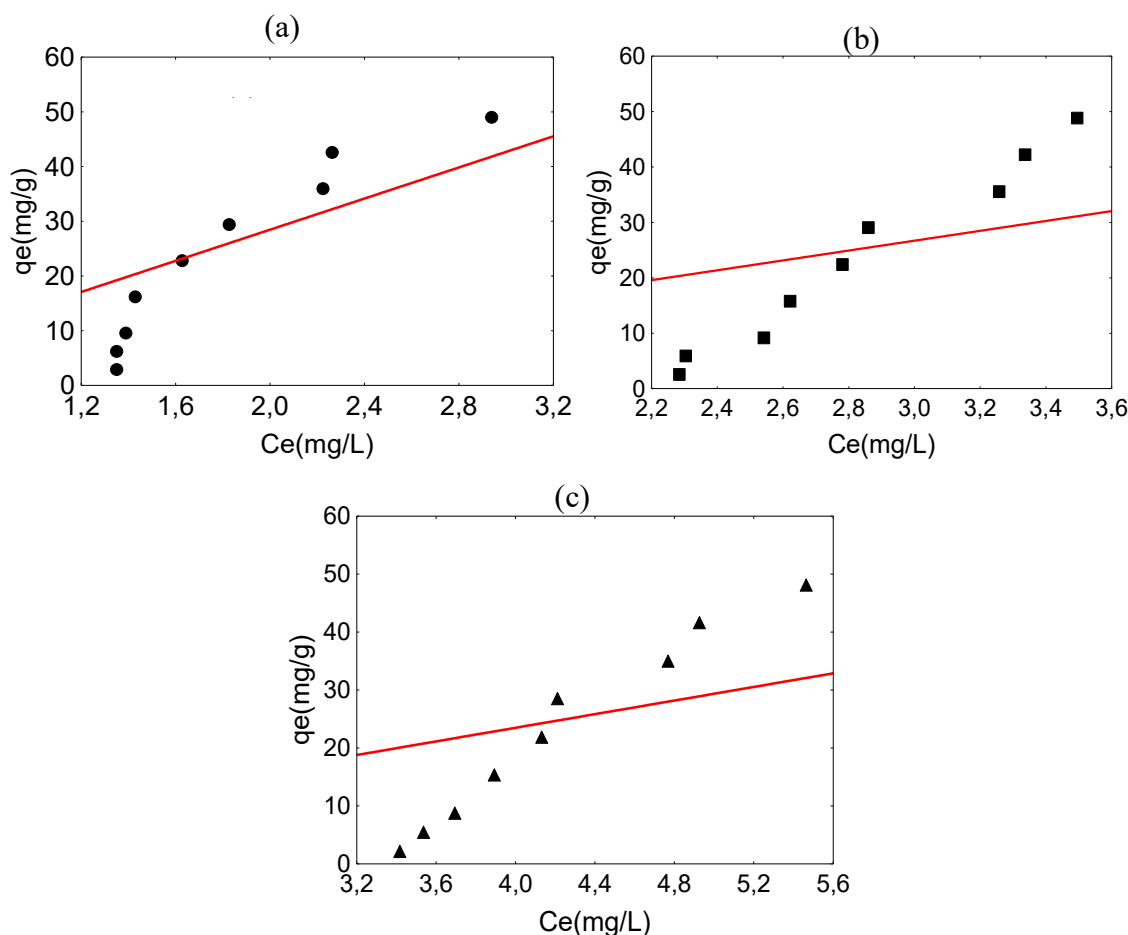


Figura 4.23 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Resina Aniônica A 400 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -22,20 a 1275 mg/g ( $q_e$  8,60 e 67,41 mg/g) com  $R^2 = 0,67$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -29,54 a 14,27 mg/g ( $q_e$  7,63 e 66,66 mg/g) com  $R^2 = 0,40$  e na temperatura 45°C os valores variaram entre -38,28 a 13,26 mg/g ( $q_e$  6,58 e 121,75 mg/g) com  $R^2 = 0,41$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

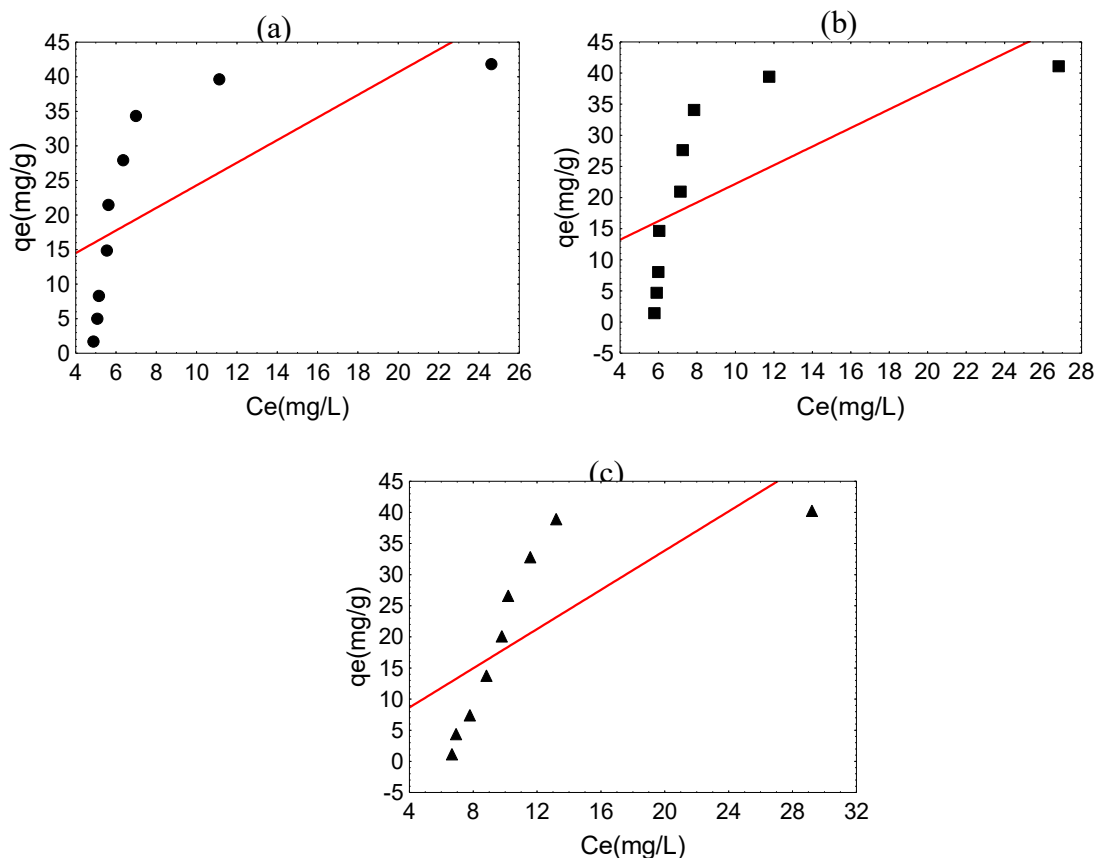


Figura 4.24 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -14,24 a 13,19 mg/g ( $q_e$  1,70 e 34,33 mg/g) com  $R^2 = 0,58$ . Na temperatura 35°C variaram entre -14,74 a 13,44 mg/g ( $q_e$  1,40 e 34,04 mg/g) com  $R^2 = 0,54$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -12,78 a 10,44 mg/g ( $q_e$  1,11 e 32,80 mg/g) com  $R^2 = 0,60$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

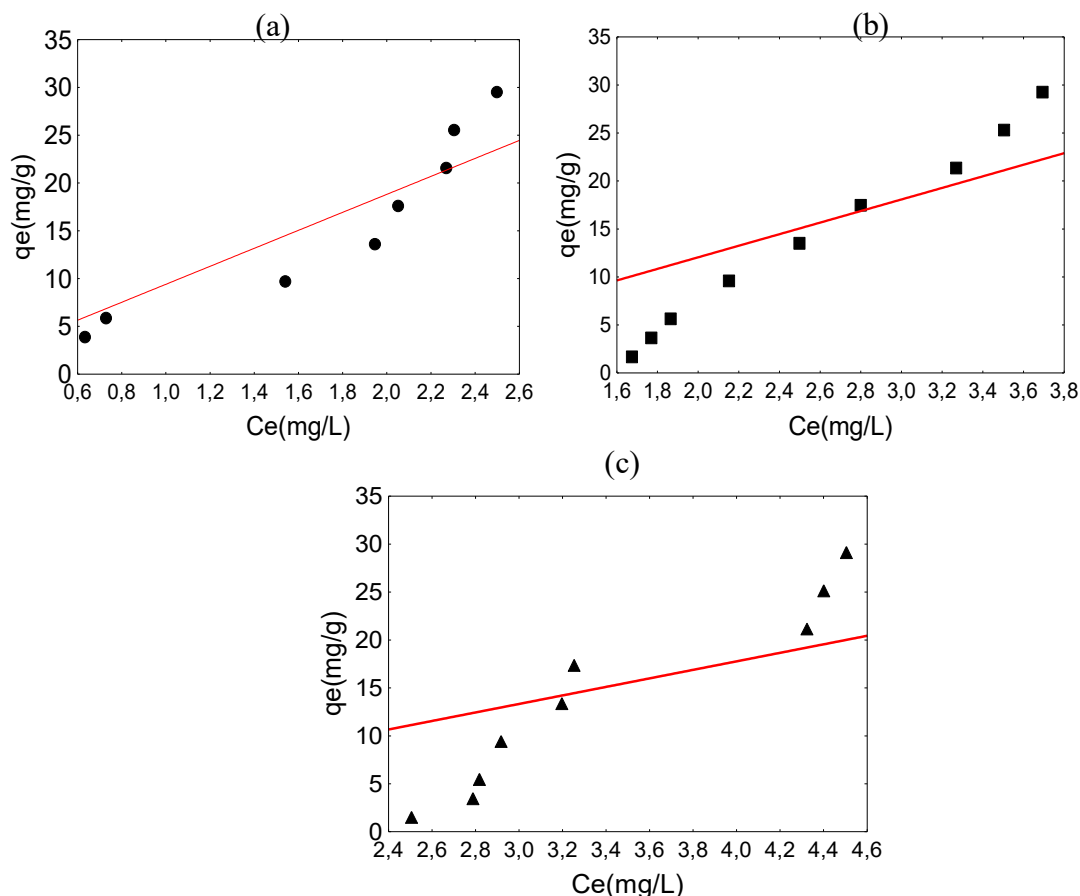


Figura 4.25 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Resina Aniônica A 400 0,5 g na temperatura 25°C variam entre -16,32 a 10,37 mg/g ( $q_e$  2,88 e 42,02 mg/g) com  $R^2 = 0,85$ . Na temperatura 35°C variam entre -17,78 a 16,11 mg/g ( $q_e$  2,57 e 48,83 mg/g) com  $R^2 = 0,70$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variam entre -17,85 a 16,11 mg/g ( $q_e$  2,19 e 48,17 mg/g) com  $R^2 = 0,53$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

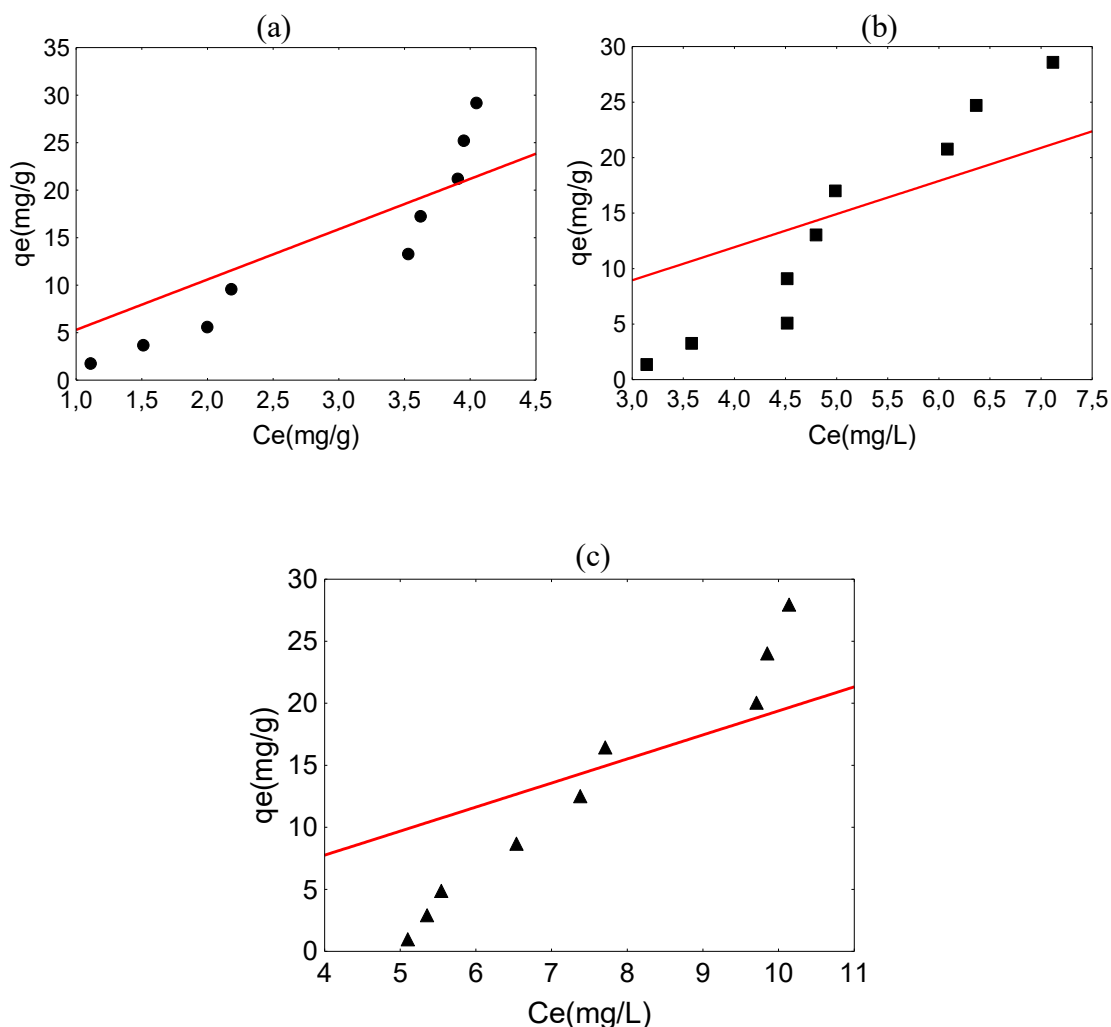


Figura 4.26 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para cromo na temperatura de 45°C e (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre - 5,35 a 7,80 mg/g ( $q_e$  13,29 e 29,19 mg/g) com  $R^2 = 0,77$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -8,37 a 7,34 mg/g ( $q_e$  5,09 e 28,52 mg/g) com  $R^2 = 0,59$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -8,90 a 8,32 mg/g ( $q_e$  0,98 e 27,97 mg/g) com  $R^2 = 0,61$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, não representa os dados obtidos. Tabela 4.3 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma de Langmuir.

Tabela 4.3– Constantes de Langmuir para cromo:

Langmuir							
Resina	Aniônica A 400				Mista MB 478		
	Temperatura	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	q <sub>m</sub> (L/mg)	572,7	9771,1	1559,1	79,46	64,84	56,84
	p-level	0,174	0,999	0,999	0,000	0,000	0,000
	k (L/g)	0,0408	0,0	0,0	0,079	0,065	0,070
	p-level	0,262	0,218	0,999	0,000	0,209	0,308
	Resíduos médios (mg/g)	9,51	11,46	14,90	4,62	5,04	4,92
	R <sup>2</sup>	0,94	0,89	0,83	0,92	0,88	0,85
Resina 0,3 g	q <sub>m</sub> (L/mg)	435241,6	232182,2	231650,9	86,42	89,65	129,44
	p-level	0,999	0,999	0,000	0,167	0,219	0,422
	k (L/g)	0,00003	0,00003	0,00002	0,046	0,037	0,018
	p-level	0,999	0,999	0,999	0,346	0,393	0,529
	Resíduos médios (mg/g)	7,70	10,68	10,63	8,50	7,58	7,94
	R <sup>2</sup>	0,67	0,40	0,41	0,58	0,54	0,60
Resina 0,5 g	q <sub>m</sub> (L/mg)	291310,2	292511,9	197507,9	24166,2	21945,3	13147,0
	p-level	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,992
	k (L/g)	0,0003	0,0002	0,00002	0,00002	0,00001	0,00007
	p-level	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999914	0,992
	Resíduos médios (mg/g)	3,11	4,38	5,50	3,91	5,25	4,88
	R <sup>2</sup>	0,85	0,70	0,53	0,77	0,59	0,61

Pode-se observar comparando os resíduos e o coeficiente de correlação ( R<sup>2</sup>) que o modelo de Langmuir não representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina

Purolite Aniônica A 400 e resina Purolite Mista MB 478, exceto para massa de resina Purolite Mista MB 478 na temperatura de 25°C em que os resíduos, o coeficiente de correlação junto a de significância mostram representatividade do modelo.

As Figuras 4.27 a 4.32 apresentam os ajustes para o íon ferro par o Langmuir.

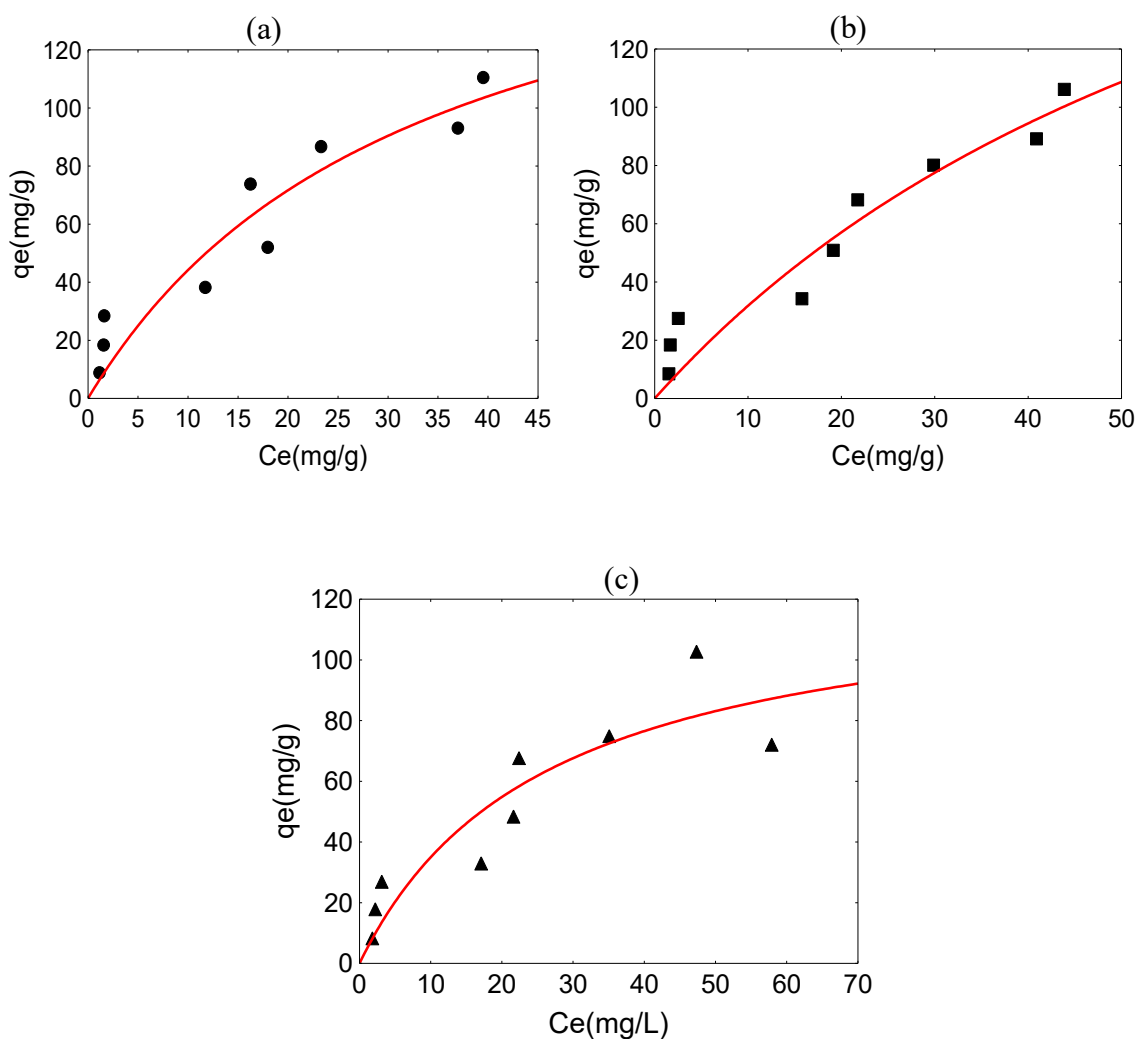


Figura 4.27 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre - 15,03 a 19,34 mg/g ( $q_e$  52,00 e 28,35 mg/g) com  $R^2 = 0,89$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -12,93 a 18,57 mg/g ( $q_e$  34,20 e 27,45 mg/g) com  $R^2 = 0,91$  e na temperatura



45°C os de resíduos variaram entre -17,11 a 13,36 mg/g ( $q_e$  32,90 e 26,87 mg/g) com  $R^2 = 0,82$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e o p-valor  $> 0,050$  das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

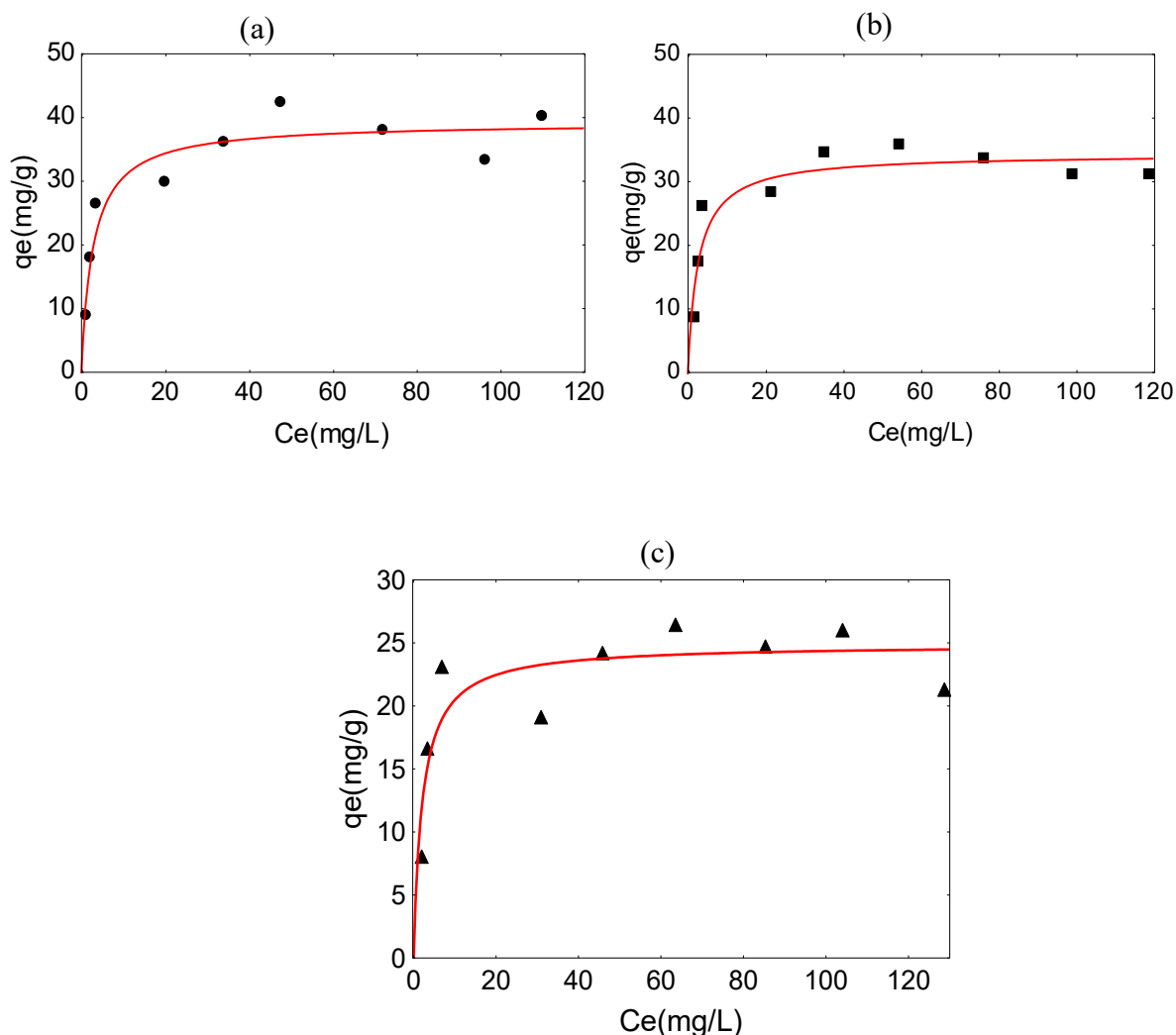


Figura 4.28 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 45°C ( massa de Resina Mista MB 478 0,1 g)

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -4,65 a 531 mg/g ( $q_e$  33,30 e 42,20 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -4,67 a 5,37 mg/g ( $q_e$  8,35 e 25,95 mg/g) com  $R^2 = 0,87$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -4,15 a 4,16 mg/g ( $q_e$  19,10 e 23,11 mg/g) com  $R^2$

= 0,74. Pode-se afirmar ao analisar os resíduos, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e o p-valor > 0,050 das isothermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

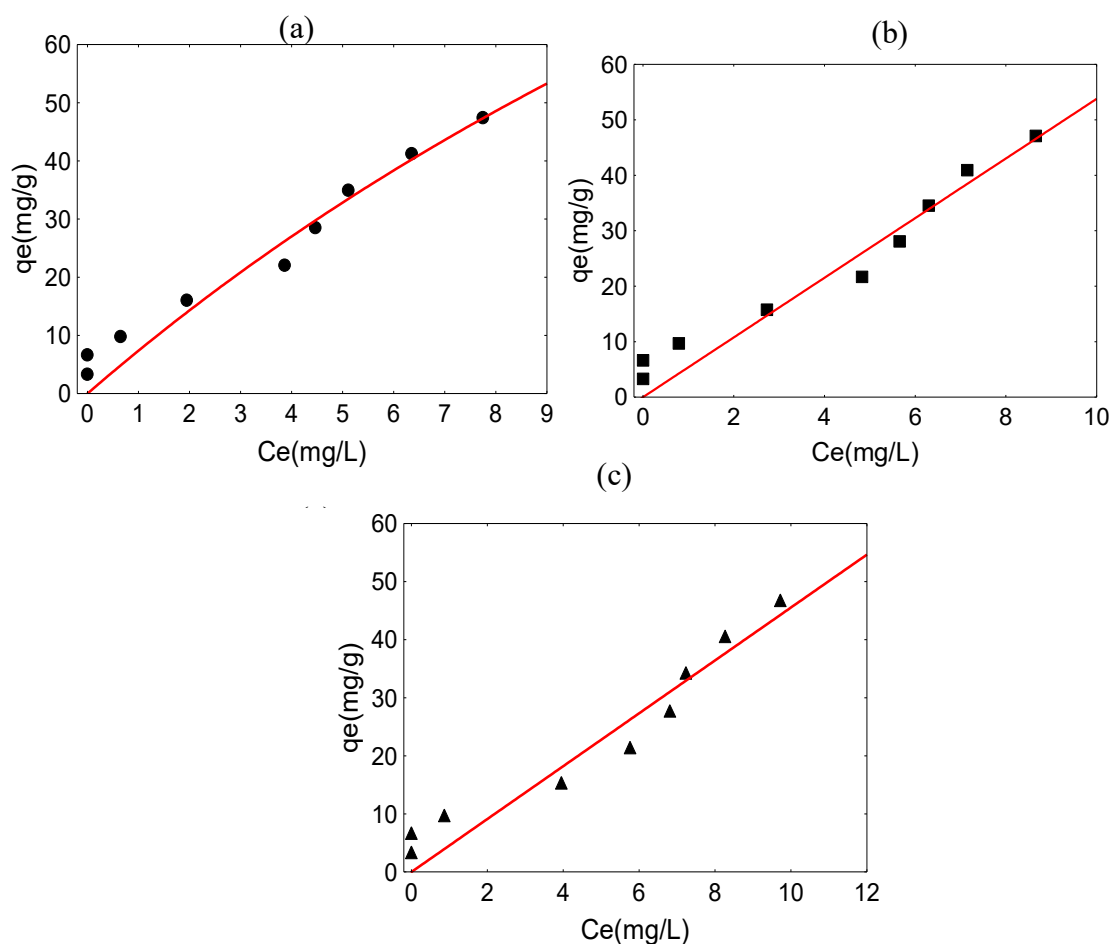


Figura 4.29 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -4,15 a 6,66 mg/g ( $q_e$  22,04 e 6,66 mg/g) com  $R^2 = 0,94$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -4,26 a 6,66 mg/g ( $q_e$  21,41 e 6,66 mg/g) com  $R^2 = 0,94$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -4,87 a 6,66 mg/g ( $q_e$  21,41 e 6,66 mg/g)  $R^2 = 0,92$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e o p-valor > 0,050 das isothermas ajustadas, o modelo não representa os dados obtidos.

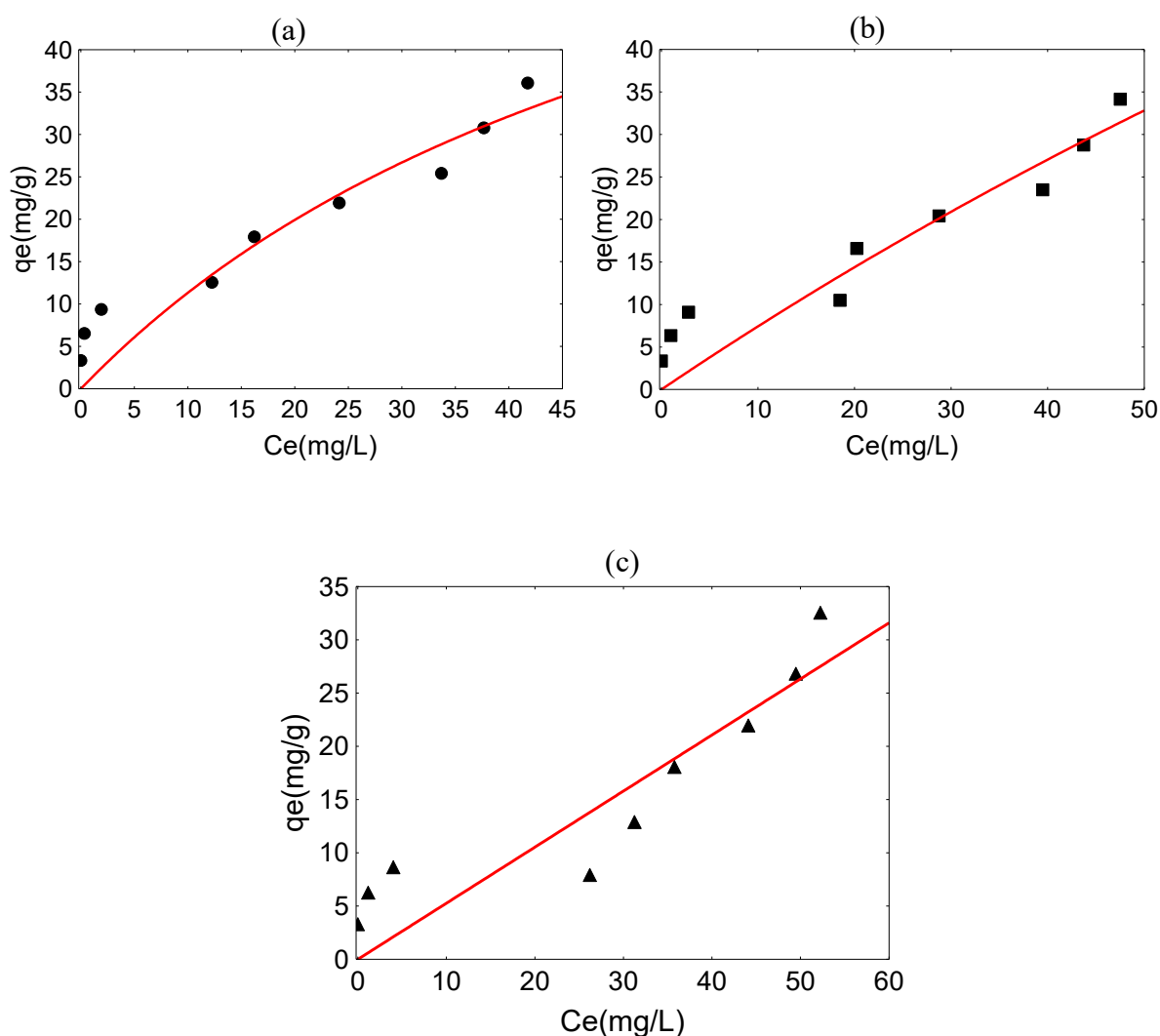


Figura 4.30 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Langmuir para massa de resina Purolite Resina MB 478 100 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -341 a 6,94 mg/g ( $q_e$  25,43 e 9,36 mg/g) com  $R^2 = 0,88$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -3,24 a 6,90 mg/g ( $q_e$  23,50 e 9,05 mg/g) com  $R^2 = 0,86$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -5,84 a 6,57 mg/g ( $q_e$  7,93 e 8,67 mg/g) com  $R^2 = 0,80$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

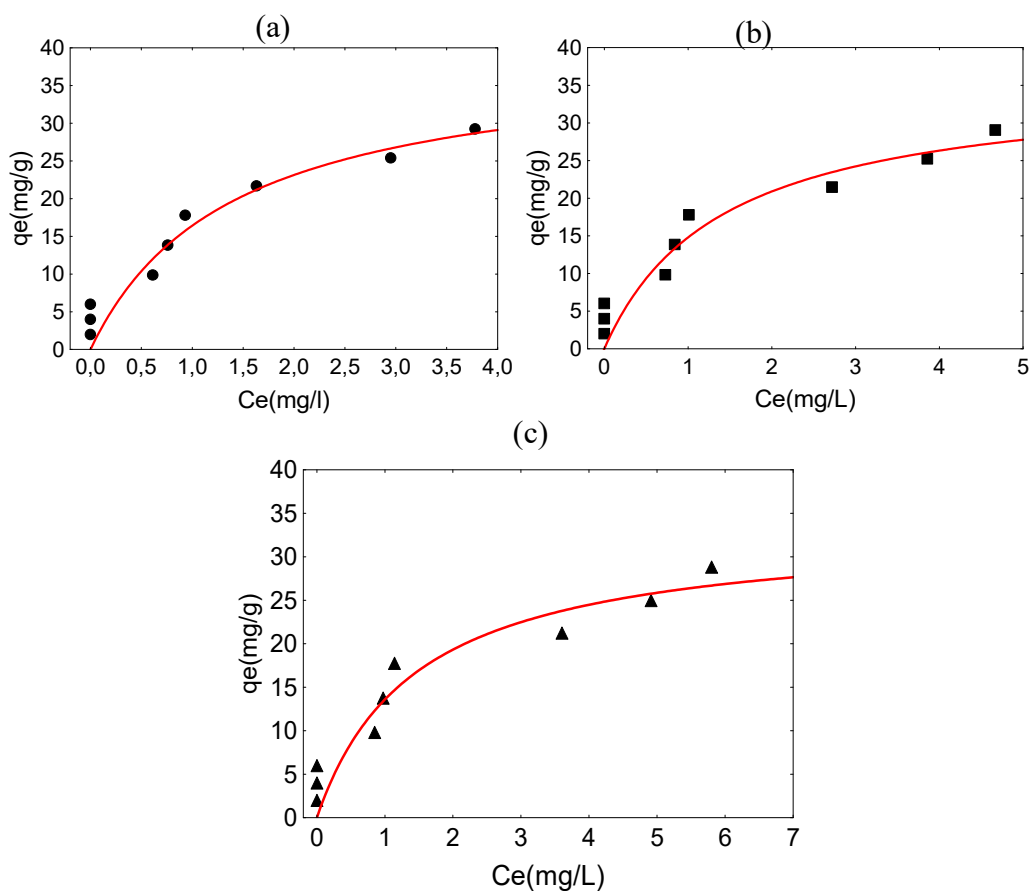


Figura 4.31 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Langmuir para resina para massa de Purolite Resina Catiônica C 100 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -2,15 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,87 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,91$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -2,47 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,83 e 6,00 mg/g)  $R^2 = 0,90$ , e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,31 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,85 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,88$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados na temperatura 25 °C onde o p-valor é  $< 0,050$  e nas temperaturas 35°C e 45° C o modelo não representa os dados obtidos.

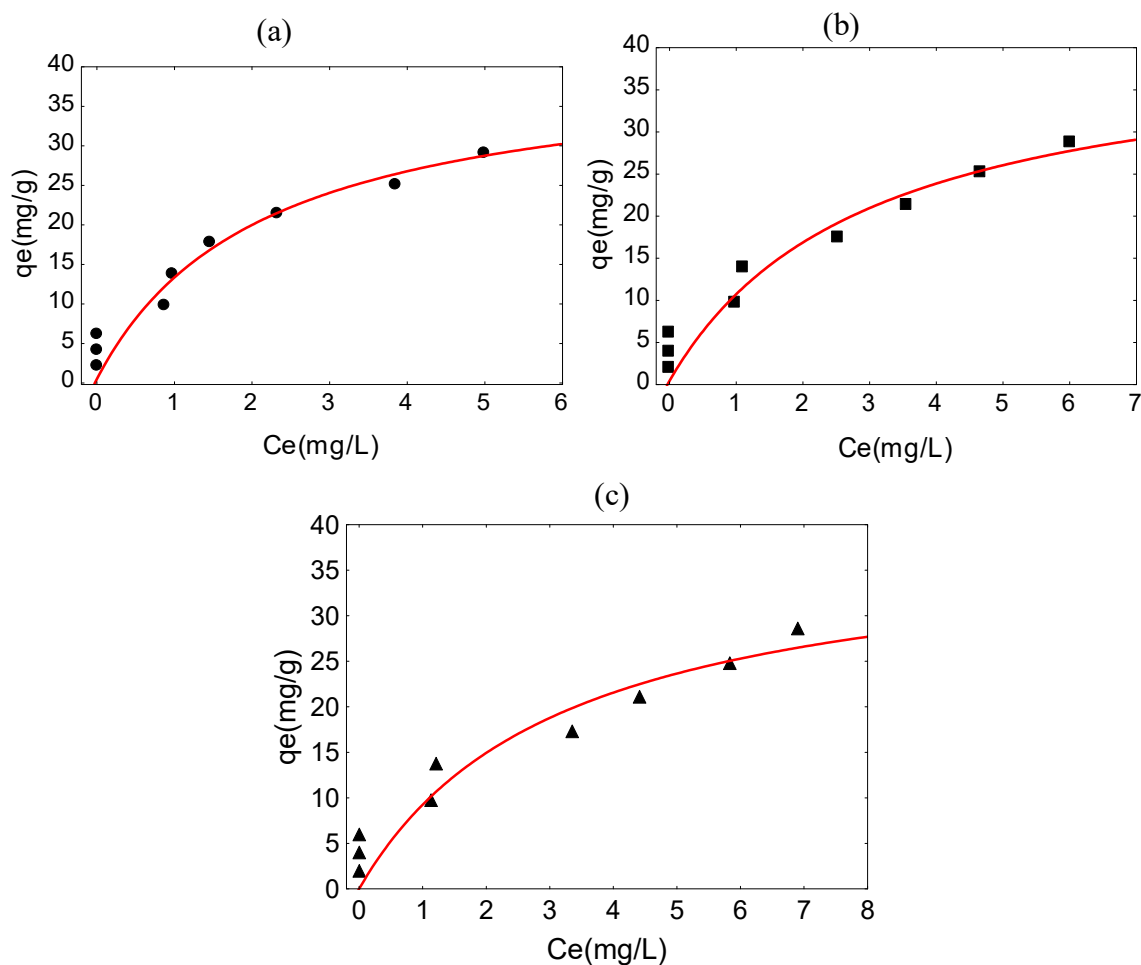


Figura 4.32 – (a) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Langmuir para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de isoterma de Langmuir para resina para massa de Purolite Resina MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -2,03 a 6,000 mg/g ( $q_e$  9,82 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,91$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -1,57 a 6,00 mg/g ( $q_e$  17,49 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,90$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,51 a 6,00 mg/g ( $q_e$  17,33 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,89$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, representam os dados nas temperaturas 25 °C e 35°C, pois p-valor > 0,050 e na temperatura e 45° C o modelo não representa os dados obtidos.

Tabela 4.4 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma de Langmuir para o íon ferro.

Tabela 4.4– Constantes de Langmuir para ferro:

	Langmuir						
Resina		Catiônica C100			Mista MB 478		
	Temperatura	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	$q_m$ (L/mg)	189,,6	274,33	126,7	39,07	34,19	24,88
	p-level	0,026	0,165	0,016	0,000	0,000	0,000
	k (L/g)	0,03	0,01	0,03	0,35	0,37	0,46
	p-level	0,165	0,274	0,204	0,008	0,009	0,035
	Resíduos médios (mg/g)	10,18	8,18	10,58	2,74	2,68	2,39
	$R^2$	0,89	0,91	0,82	0,90	0,87	0,74
Resina 0,3 g	$q_m$ (L/mg)	240,16	115910,6	316293	83,07	226,03	195821
	p-level	0,390	0,998	0,999	0,164	0,698	0,999
	k (L/g)	0,031	0,0004	0,00001	0,0157	0,0034	0,0002
	p-level	0,466	0,998	0,999	0,335	0,732	0,999
	Resíduos médios (mg/g)	2,77	2,98	3,69	2,88	3,05	3,64
	$R^2$	0,94	0,94	0,92	0,88	0,86	0,80
Resina 0,5 g	$q_m$ (L/mg)	39,20	35,56	33,40	40,67	41,05	38,71
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,005
	k (L/g)	0,72	0,71	0,68	0,47	0,34	0,31
	p-level	0,048	0,062	0,064	0,557	0,100	0,130
	Resíduos médios (mg/g)	2,06	2,48	2,60	1,98	2,14	2,40
	$R^2$	0,91	0,90	0,88	0,91	0,90	0,89

Pode-se observar ao avaliar as constantes calculadas que os valores de  $k$  reduzem com o aumento da temperatura, nas massas de resina 0,1 e 0,3 g de resina Purolite Catiônica C 100e na resina Purolite Mista MB 478. Comparando os resíduos médios, coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e o  $p$ -valor  $> 0,050$  pode -se observar os modelo de Langmuir não representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Catiônica e a resina Purolite Mista MB 478, exceto para os dados obtidos para resina Purolite Catiônica C 100 na massa de resina 0,5 g e na temperatura 25°C no qual o  $p$ -valor mostrou a significância dos parâmetros obtidos.

As Figuras de 4.33 a 4.38 apresentam os ajustes realizados para a isoterma de Freundlich para o íon cromo.

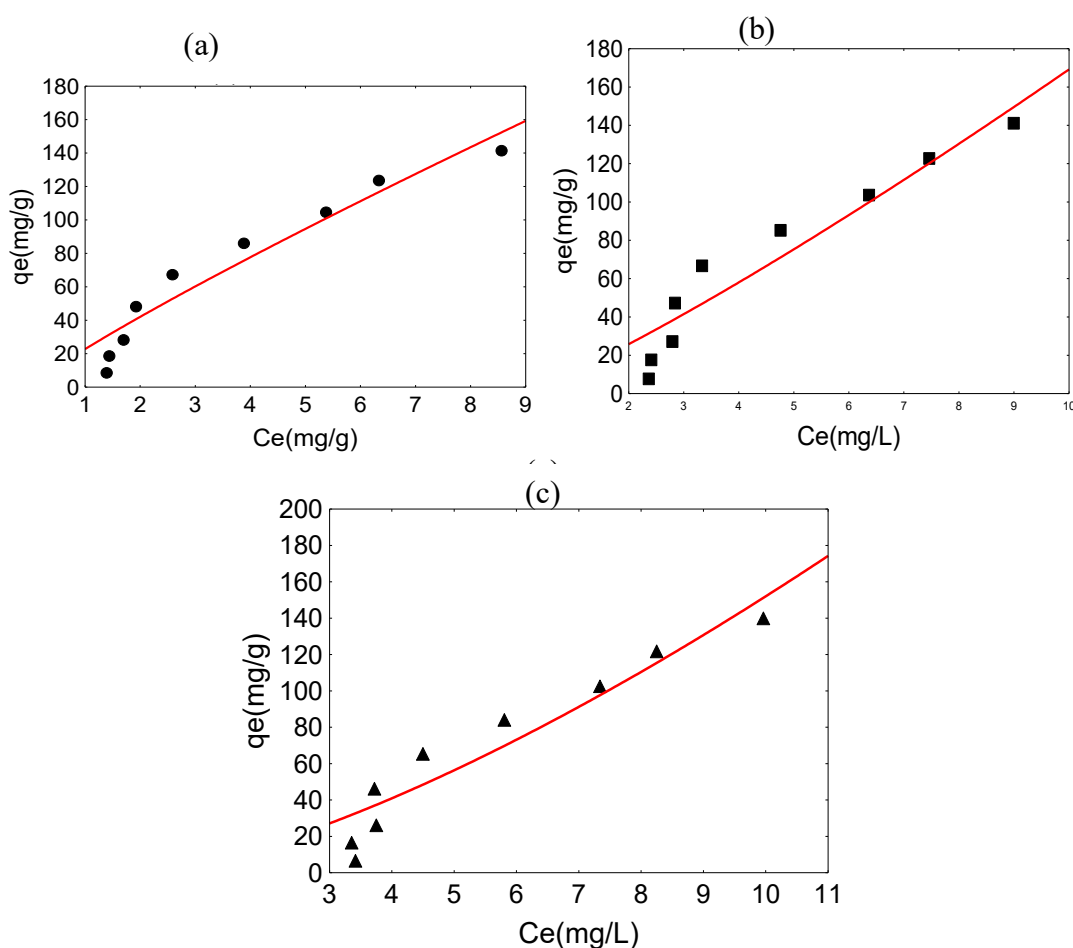


Figura 4.33 – (a) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A400 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Aniônica A400 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -21,94 a 14,60 mg/g ( $q_e$  8,60 e 67,41 mg/g) com  $R^2 = 0,93$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -23,82 a 19,70 mg/g ( $q_e$  7,63 e 66,66 mg/g)  $R^2 = 0,90$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -26,00 a 17,06 mg/g ( $q_e$  6,58 e 65,50 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

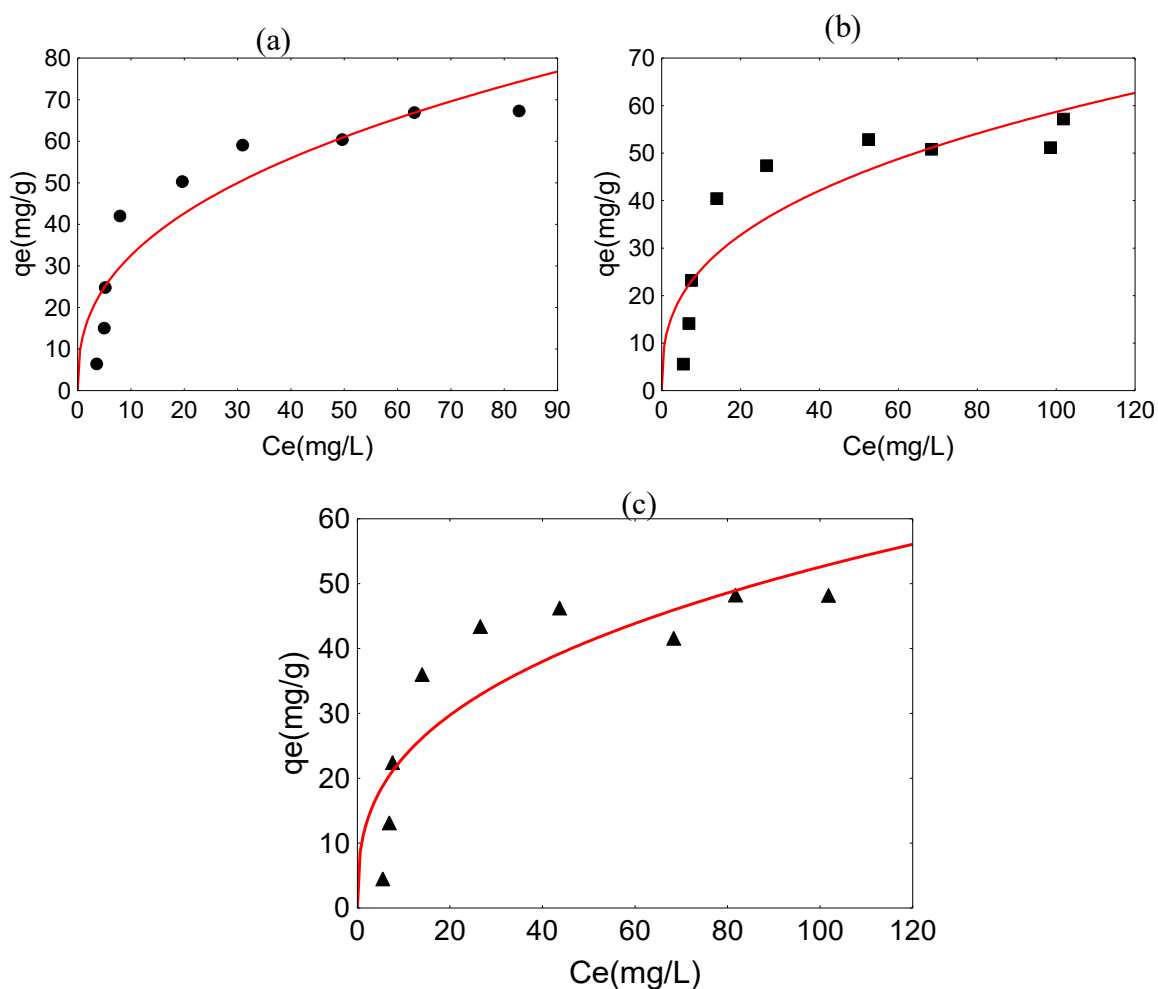


Figura 4.34 – (a) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -15,37 a 12,26 mg/g ( $q_e$  6,41 e 42,03 mg/g) com  $R^2 = 0,84$ . Na temperatura 35°C os valores variaram



entre -14,97 a 11,03 mg/g ( $q_e$  5,55 e 47,34 mg/g) com  $R^2 = 0,77$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -14,33 a 10,49 mg/g ( $q_e$  4,49 e 43,38 mg/g) com  $R^2 = 0,52$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

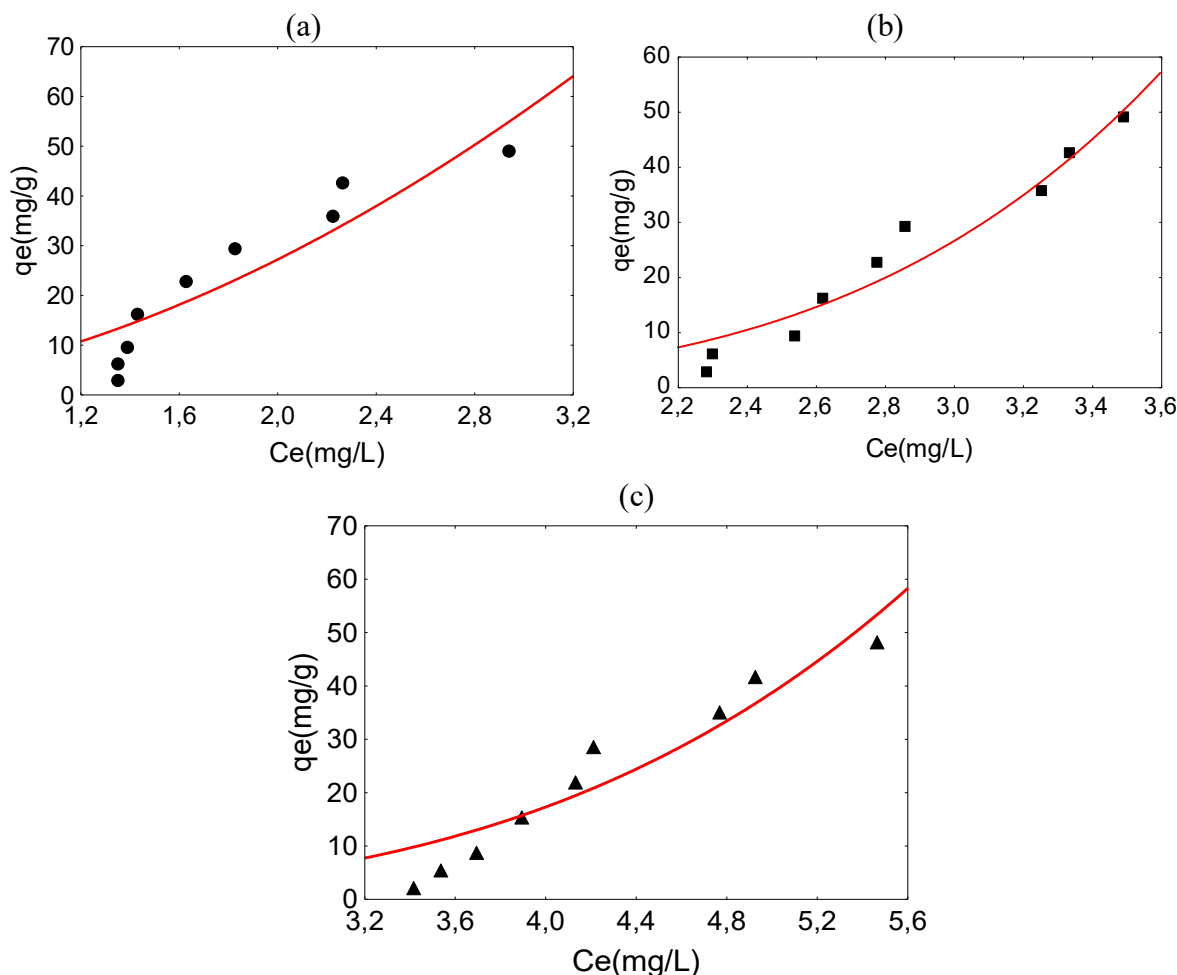


Figura 4.35 – (a) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A400 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Aniônica A400 0,3g na temperatura 25°C variaram entre -10,45 a 8,41 mg/g ( $q_e$  2,88 e 42,57 mg/g) com  $R^2 = 0,84$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -5,78 a 7,46 mg/g ( $q_e$  2,57 e 29,04 mg/g) com  $R^2 = 0,94$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -7,61 a 7,74 mg/g ( $q_e$  2,19 e 28,59 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Pode-se

afirmar ao analisar os resíduos, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e o p-valor  $> 0,050$  das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

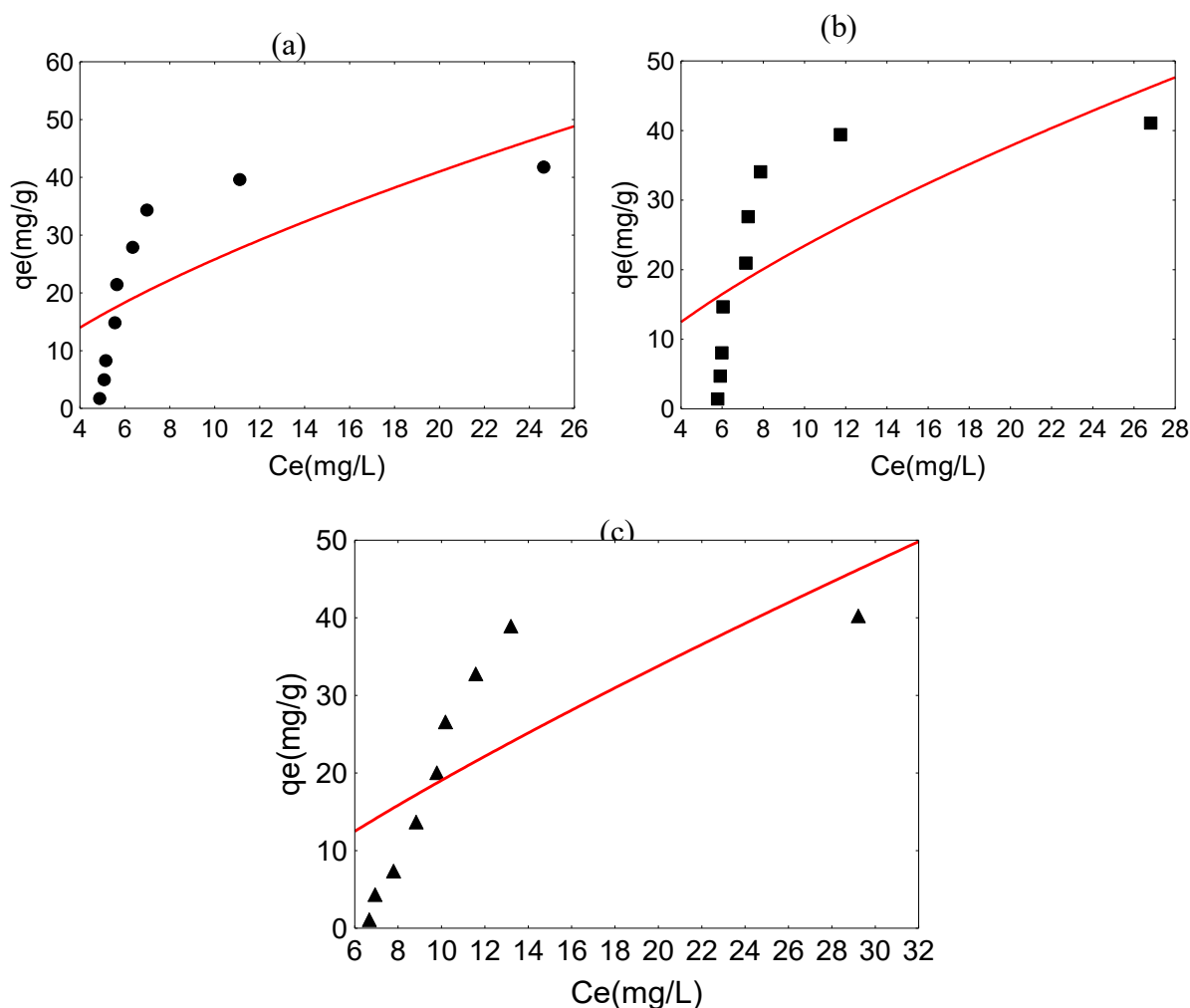


Figura 4.36 – (a) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de Resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -14,28 a 14,02 mg/g ( $q_e$  1,70 e 34,33 mg/g) com  $R^2 = 0,52$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -14,67 a 14,18 mg/g ( $q_e$  1,40 e 34,04 mg/g) com  $R^2 = 0,50$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -12,52 a 14,98 mg/g ( $q_e$  1,11 e 38,93 mg/g) com  $R^2 = 0,57$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos, visualmente pode-se observar que as isotermas têm características de isotermas favoráveis.

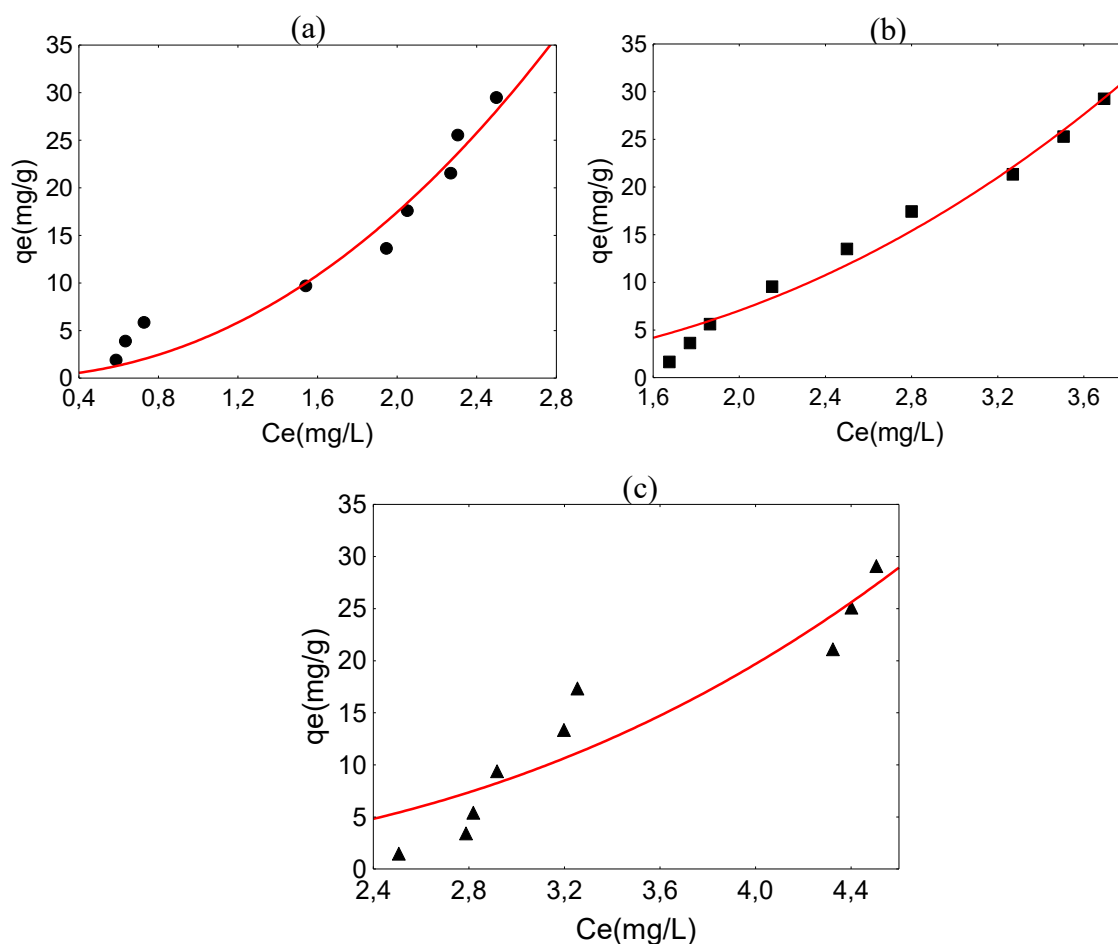


Figura 4.37 – (a) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 45°C e (massa de resina Aniônica A400 0,5g)

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Aniônica A400 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -2,85 a 2,37 mg/g ( $q_e$  13,61 e 3,87 mg/g) com  $R^2 = 0,95$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -3,00 a 2,04 mg/g ( $q_e$  1,66 e 17,44 mg/g) com  $R^2 = 0,96$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -3,92 a 6,20 mg/g ( $q_e$  1,49 e 17,34 mg/g) com  $R^2 = 0,88$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos para as temperaturas de 25 °C e 35°C, para a temperatura de 45°C o modelo não representa os dados obtidos.

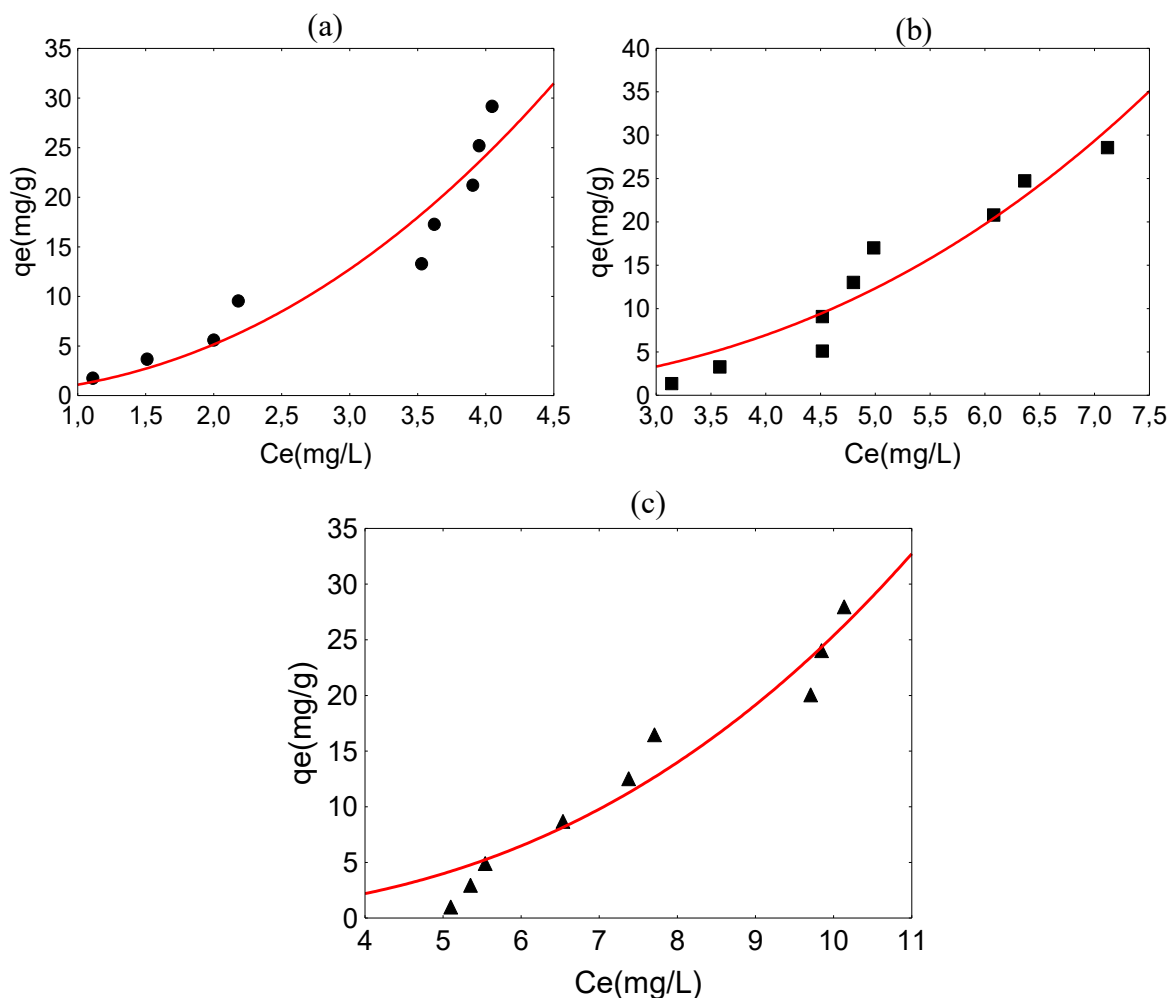


Figura 4.38 – (a) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste do modelo de Freundlich para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no modelo Freundlich para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -5,01 a 4,35 mg/g ( $q_e$  13,29 e 29,19 mg/g) com  $R^2 = 0,91$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -4,39 a 4,74 mg/g ( $q_e$  5,09 e 17,00 mg/g) com  $R^2 = 0,92$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -3,21 a 3,80 mg/g ( $q_e$  0,98 e 16,45 mg/g)  $R^2 = 0,94$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e o p-valor 0,05 das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados.

Tabela 4.4 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma de Langmuir.

Tabela 4.5– Constantes do modelo de Freundlich para cromo:

Freundlich							
Resina	Aniônica A 400				Mista MB 478		
	Temperatura	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	n	0,88	1,16	1,43	0,39	0,36	0,35
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,001	0,005	0,007
	k (L/g)	22,77	11,5	5,62	13,22	11,05	10,28
	p-level	0,001	0,048	0,033	0,011	0,029	0,034
	Resíduos médios (mg/g)	10,77	11,79	12,86	6,85	6,86	6,67
	R <sup>2</sup>	0,93	0,90	0,90	0,84	0,77	0,74
Resina 0,3 g	n	1,82	4,22	3,60	0,66	0,68	0,82
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,290	0,026	0,018
	k (L/g)	7,71	0,25	0,29	5,53	4,79	2,84
	p-level	0,011	0,145	0,293	0,170	0,171	0,231
	Resíduos médios (mg/g)	5,66	3,14	4,51	8,95	8,93	8,29
	R <sup>2</sup>	0,84	0,94	0,90	0,52	0,50	0,57
Resina 0,5 g	n	2,13	2,32	2,27	2,23	2,57	2,67
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000
	k (L/g)	3,95	1,40	0,43	1,09	0,192	0,054
	p-level	0,009	0,004	0,198	0,173	0,179	0,251
	Resíduos médios (mg/g)	1,71	1,27	2,82	2,21	2,21	1,82
	R <sup>2</sup>	0,95	0,97	0,88	0,91	0,92	0,94

Pode-se observar ao avaliar as constantes calculadas que os valores de  $k$  reduziram com o aumento da temperatura em todas as massas de resinas e temperaturas estudadas, o que indica que o processo de adsorção é prejudicado com o aumento da temperatura. Os valores da constante  $k$  são maiores para resina Purolite Aniônica A 400 indicando maior afinidade do íon cromo com a resina.

Comparando os resíduos médios e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) pode-se observar que o modelo de Freundlich representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Aniônica A 400 quando utilizado a massa resina 0,1 g. Quando utilizada a massa de 0,3 g para a resina Aniônica o modelo não representa os dados obtidos, pois as constantes calculadas apresentam  $p\text{-valor} > 0,05$  indicando que as constantes não são significativas. Na massa de resina Aniônica 0,5 g o modelo de Freundlich representa os dados obtidos para as temperaturas de 25°C e 35°C e não representa os dados para a temperatura de 45°C.

Os resultados obtidos para o íon cromo com a resina Purolite Mista MB 478 para massa de 0,1 e 0,3 g mostram que o modelo de Freundlich não representa os dados obtidos. Para massa de resina 0,5 g com resina Mista o modelo não representa os dados, as constantes apresentam  $p\text{-valor} > 0,05$  o que indica que os resultados obtidos não são significativos.

As Figuras 4.39 a 4.44 apresentam os ajustes para o íon ferro para o modelo de Freundlich.

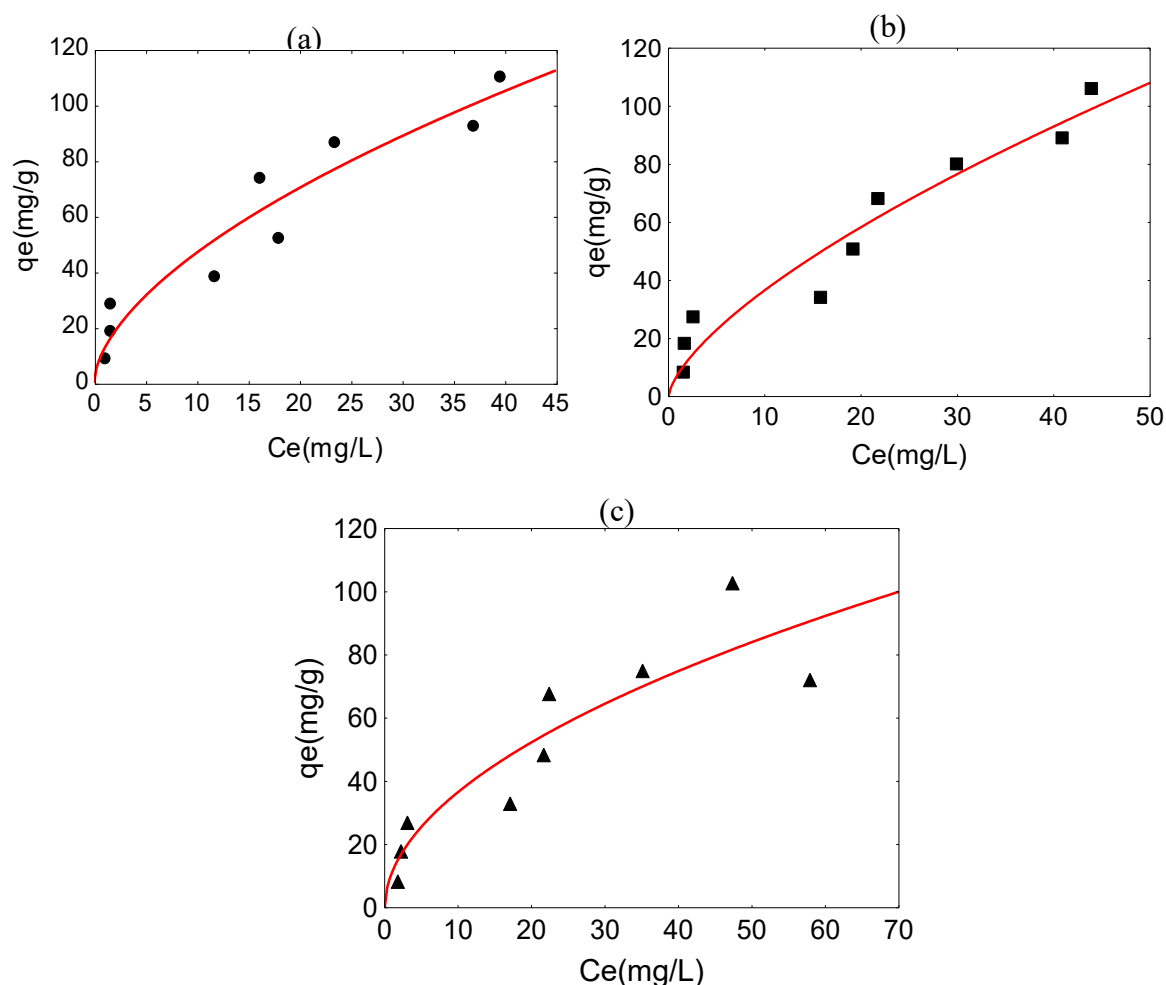


Figura 4.39 – (a) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -13,90 a 12,00 mg/g ( $q_e$  52,00 e 28,35 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -15,64 a 18,83 mg/g ( $q_e$  39,20 e 28,45 mg/g) com  $R^2 = 0,92$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -18,58 a 20,91 mg/g ( $q_e$  72,10 e 67,60 mg/g) com  $R^2 = 0,83$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos para as temperaturas de 25°C e 35°C e não representa para a temperatura de 45°C.

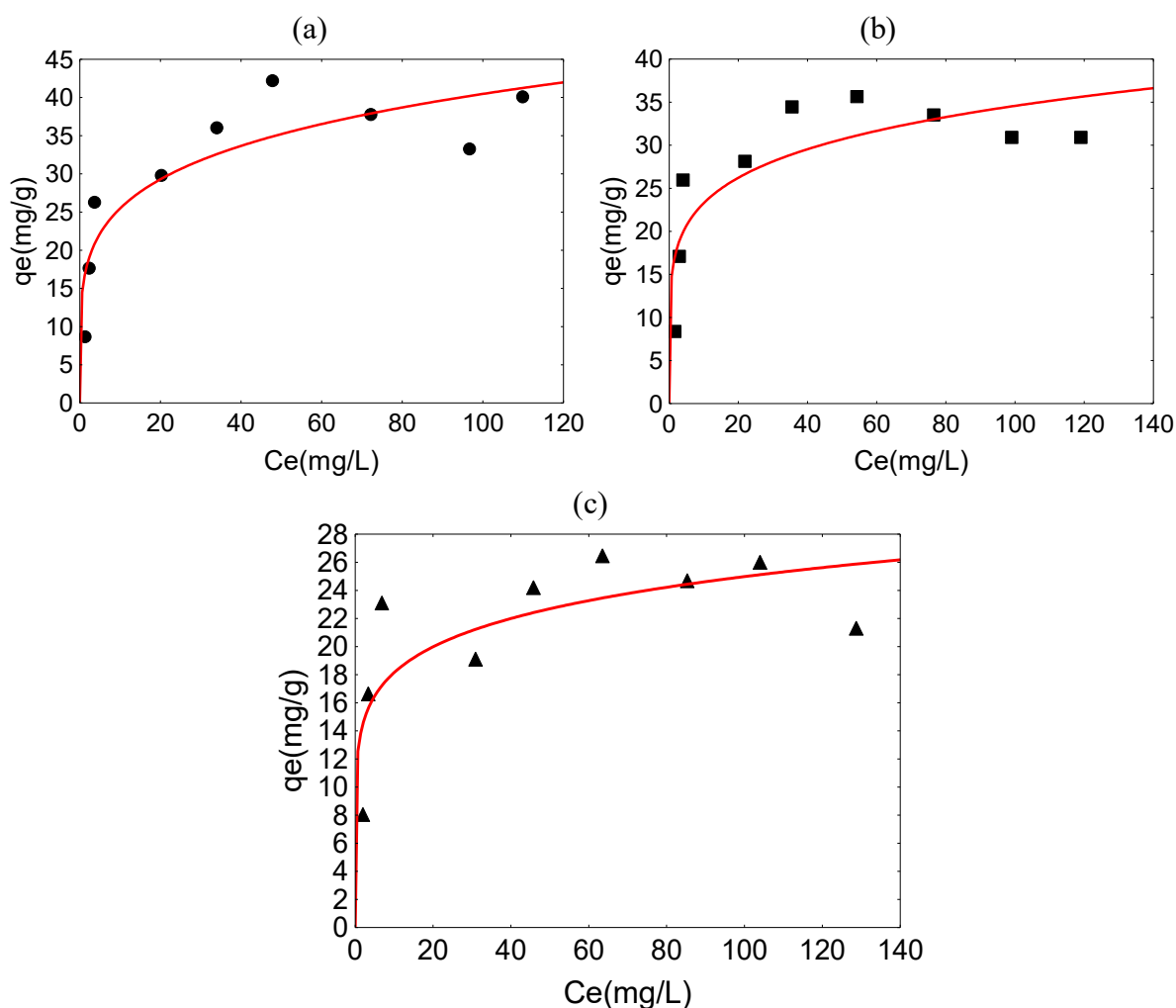


Figura 4.40– (a) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -8,27 a 7,30 mg/g ( $q_e$  8,68 e 42,20 mg/g) com  $R^2 = 0,78$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -8,37 a 6,01 mg/g ( $q_e$  8,35 e 25,95 mg/g) com  $R^2 = 0,69$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -6,41 a 5,87 mg/g ( $q_e$  8,05 e 23,11 mg/g) com  $R^2 = 0,60$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.



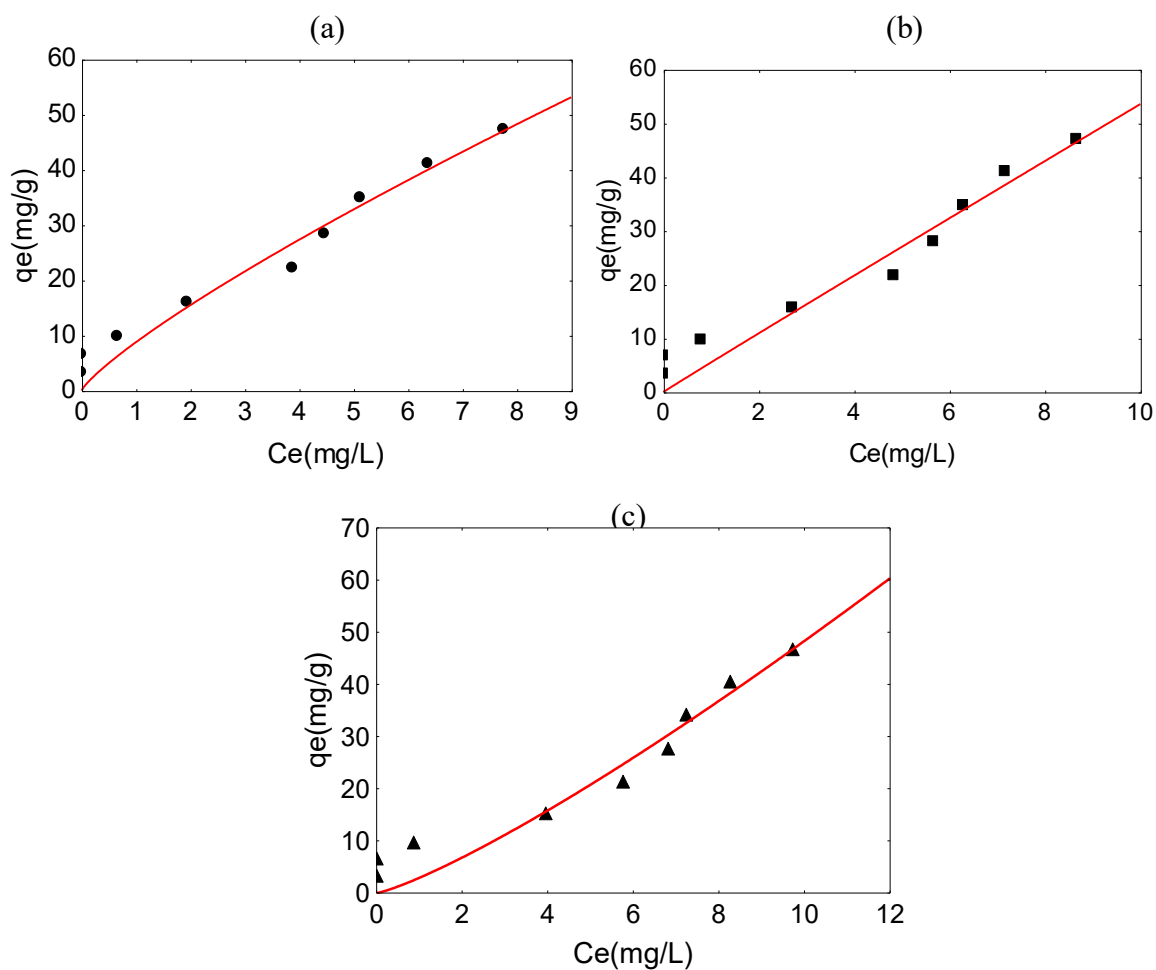


Figura 4.41 – (a) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Resina Catiônica C 100 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -4,51 a 6,66 mg/g ( $q_e$  22,04 e 6,66 mg/g) com  $R^2 = 0,95$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -4,35 a 6,66 mg/g ( $q_e$  21,72 e 6,66 mg/g) com  $R^2 = 0,94$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -3,28 a 7,25 mg/g ( $q_e$  21,41 e 9,71 mg/g) com  $R^2 = 0,93$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

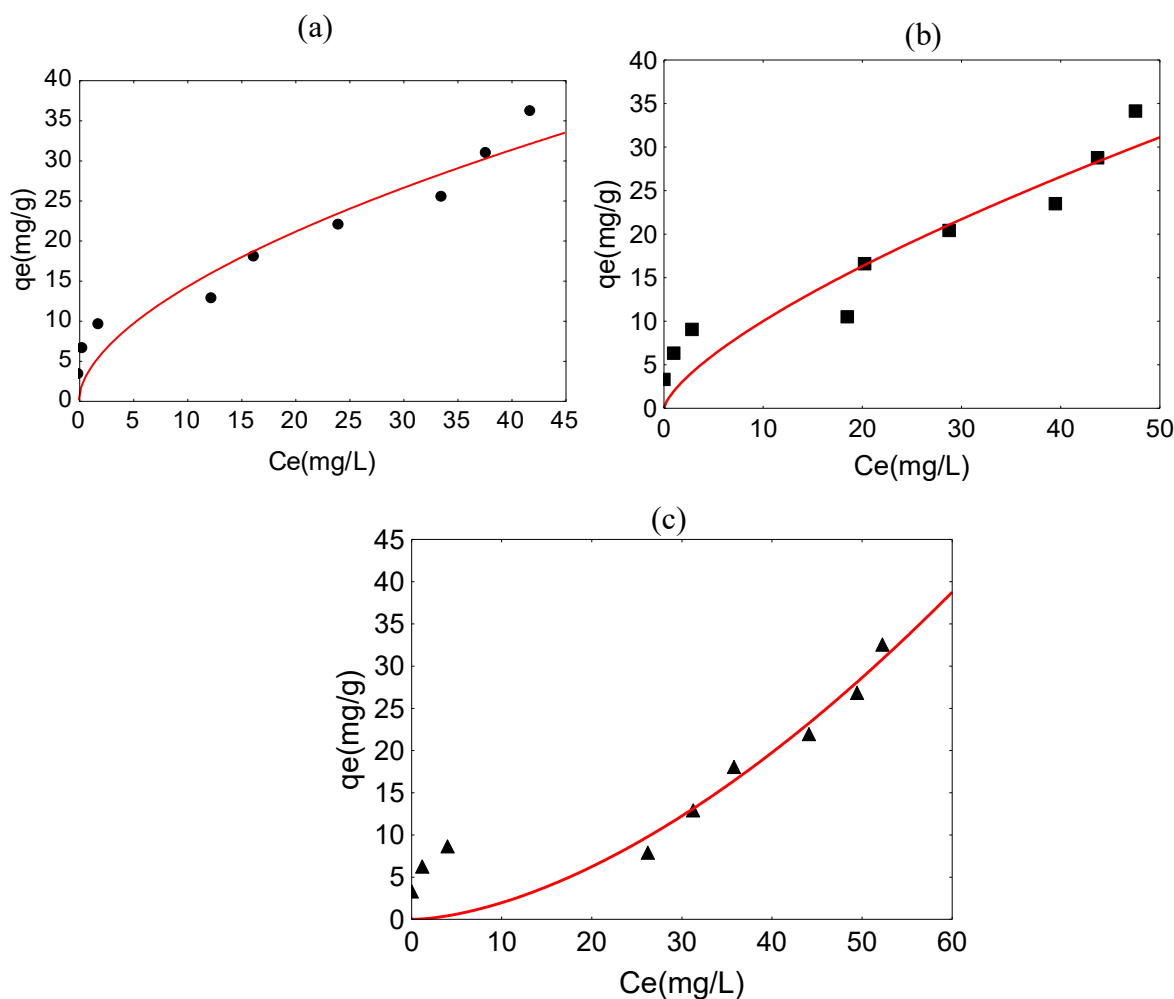


Figura 4.42 – (a) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de Resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -3,89 a 4,53 mg/g ( $q_e$  9,36 e 6,55 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -4,95 a 4,94 mg/g ( $q_e$  10,50 e 9,05 mg/g) com  $R^2 = 0,88$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -1,85 a 6,22 mg/g ( $q_e$  7,93 e 6,28 mg/g) com  $R^2 = 0,84$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos para temperatura de 25°C e não representa os dados obtidos para temperatura de 35°C e 45°C.

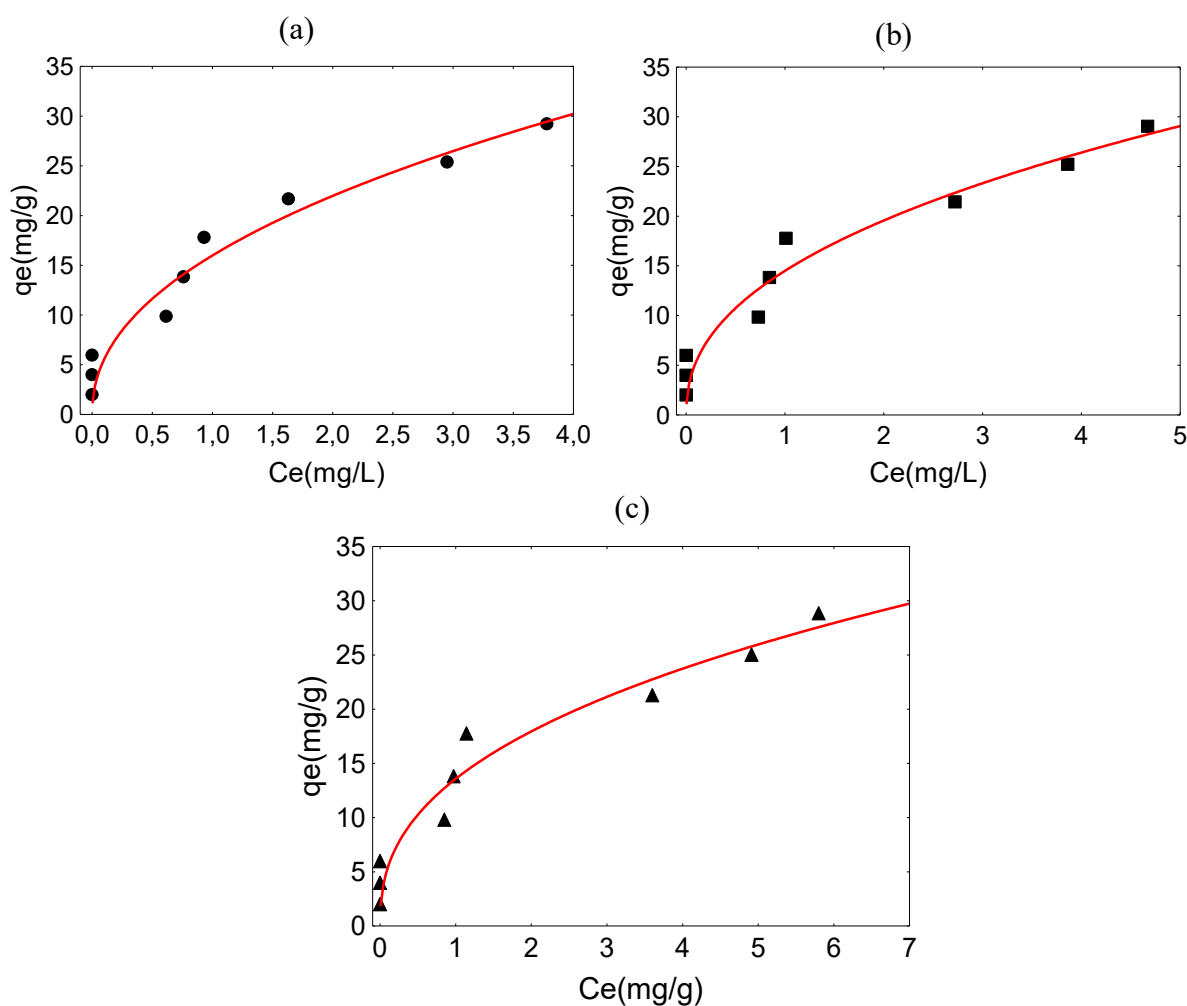


Figura 4.43 – (a) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -2,90 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,87 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -2,81 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,85 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,90$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,89 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,83 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

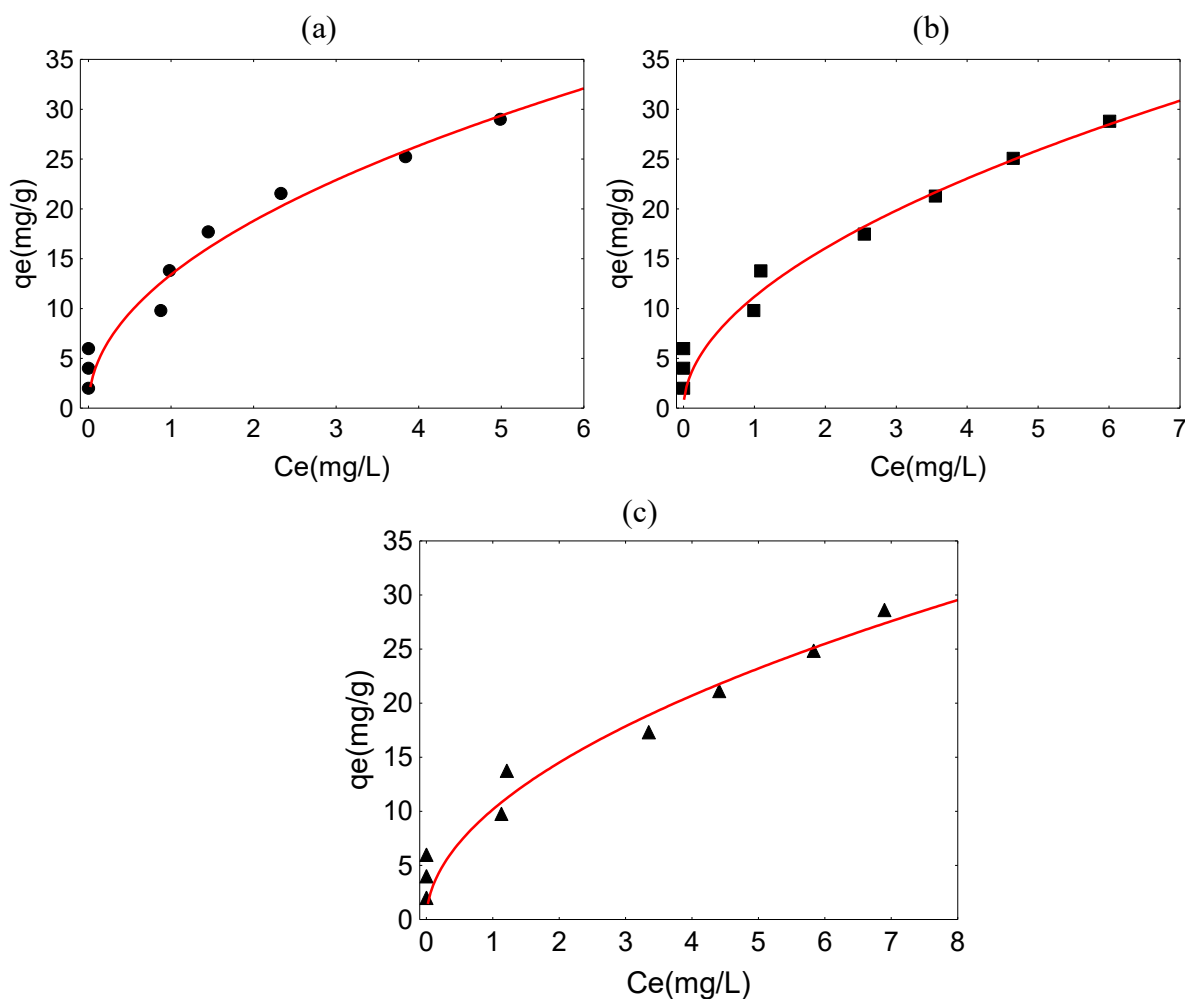


Figura 4.44 – (a) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao modelo de Freundlich para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no modelo de Freundlich para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -2,72 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,82 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -1,32 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,77 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,90$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -1,05 a 6,00 mg/g ( $q_e$  9,77 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

Tabela 4.6 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma de Langmuir.

Tabela 4.6– Constantes de Freundlich para ferro:

Freundlich							
Resina	Catiônica C100				Mista MB 478		
	Temperatura	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	n	0,58	0,67	0,51	0,20	0,17	0,13
	p-level	0,000	0,000	0,004	0,004	0,013	0,029
	k (L/g)	12,25	7,79	11,15	16,03	15,67	13,18
	p-level	0,002	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001
	Resíduos médios (mg/g)	9,03	7,34	8,91	3,83	3,03	2,88
	R <sup>2</sup>	0,92	0,94	0,83	0,78	0,69	0,60
Resina 0,3 g	n	0,81	0,98	1,21	0,57	0,70	1,66
	p-level	0,000	0,000	0,001	0,002	0,005	0,007
	k (L/g)	8,76	5,49	2,92	3,78	1,97	0,0430
	p-level	0,003	0,023	0,083	0,046	0,158	0,575
	Resíduos médios (mg/g)	2,64	2,98	30,3	275	2,86	2,87
	R <sup>2</sup>	0,95	0,94	0,93	0,92	0,88	0,84
Resina 0,5 g	n	0,45	0,43	0,40	0,48	0,52	0,51
	p-level	0,002	0,003	0,005	0,002	0,002	0,004
	k (L/g)	15,99	14,50	13,58	13,41	11,18	10,16
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001
	Resíduos médios (mg/g)	2,24	2,32	2,47	2,12	1,88	2,15
	R <sup>2</sup>	0,90	0,90	0,90	0,90	0,91	0,90

Pode-se observar ao avaliar nas constantes calculadas que os valores de  $k$  reduziram com o aumento da temperatura em todas as massas de resinas e temperaturas estudadas o que indica que o processo de adsorção é prejudicado com o aumento da temperatura. Os valores  $k$  aumentaram com o aumento de massa de resina. Os valores da constante  $k$  são maiores para resina Purolite Catiônica C 100 quando comparado com os valores da constante  $k$  para resina Mista MB 478 indicando uma maior afinidade do íon ferro com a resina Purolite Catiônica C 100.

Comparando os resíduos médios e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) pode-se observar os modelos de Freundlich representam os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Catiônica C100 em todas as massas de resina e temperatura estudadas, exceto para massa de resina 0,1 g na temperatura de 45°C, todas as constantes calculadas mostram p-valor  $<0,05$  o que indica a significância das constantes.

Para resina Purolite Mista MB478 ao analisar os resíduos médios e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), pode-se observar que o modelo de Freundlich representa os dados obtidos no processo de adsorção para massa 0,3 g de resina na temperatura de 25°C e para massa de resina 0,5 g em todas as temperaturas estudadas. O modelo de Freundlich não representa os dados obtidos para resina Purolite Mista MB 478 quando utilizado massa de resina 0,1 g.

Na tentativa de encontrar modelos de isothermas que se ajustem melhor aos dados obtidos no processo de adsorção dos íons cromo e ferro, foram propostos 2 modelos de isothermas, os quais foram denominados de Modelo 1 e Modelo 2 (Equação 3.2 e 3.3).

Os ajustes para os modelos propostos podem ser observados nas Figuras 4.45 a 4.68. Os parâmetros foram obtidos da curva de  $q_e$  em função de  $C_e$  para os modelos testados. Os parâmetros obtidos dos ajustes dos modelos de isothermas propostos podem ser observados nas Tabelas 4.7 a 4.10.

As Figuras 4.45 a 4.50 apresentam os ajustes realizados para o Modelo 1 de isoterma proposto para o íon cromo.

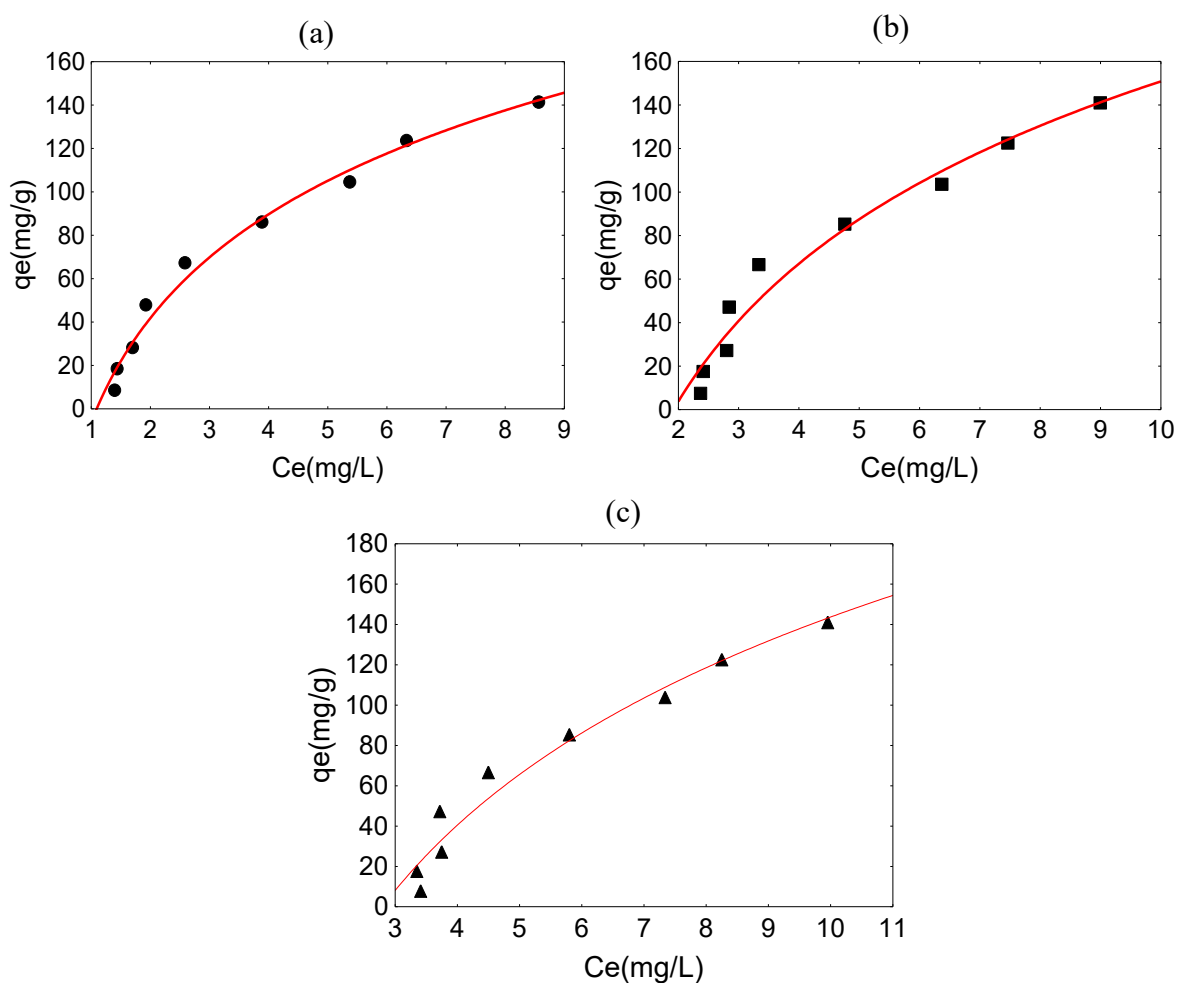


Figura 4.45 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,1 g)

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Aniônica A 400 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -8,27 a 8,91 mg/g ( $q_e$  8,60 e 48,07 mg/g) com  $R^2 = 0,99$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -11,52 a 16,15 mg/g ( $q_e$  7,63 e 66,66 mg/g) com  $R^2 = 0,97$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -14,95 a 15,06 mg/g ( $q_e$  6,58 e 46,28 mg/g) com  $R^2 = 0,96$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

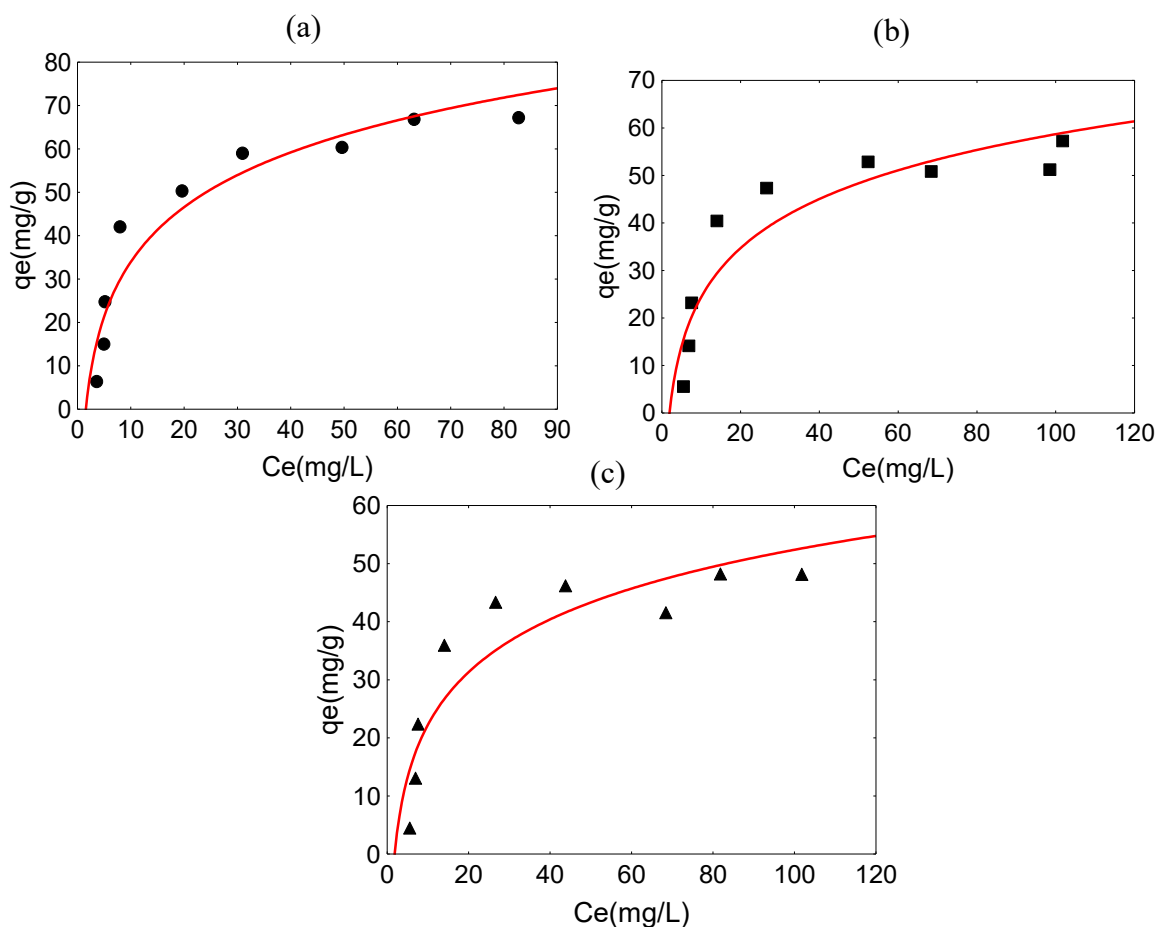


Figura 4.46 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -8,86 a 12,19 mg/g ( $q_e$  6,41 e 42,03 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -9,96 a 11,02 mg/g ( $q_e$  5,55 e 40,42 mg/g) com  $R^2 = 0,86$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -9,95 a 9,35 mg/g ( $q_e$  4,49 e 36,00 mg/g) com  $R^2 = 0,86$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados. Na temperatura de 25°C o modelo não representa devido o p-valor  $> 0,05$  o que indica que as constantes ajustadas não são significativas.



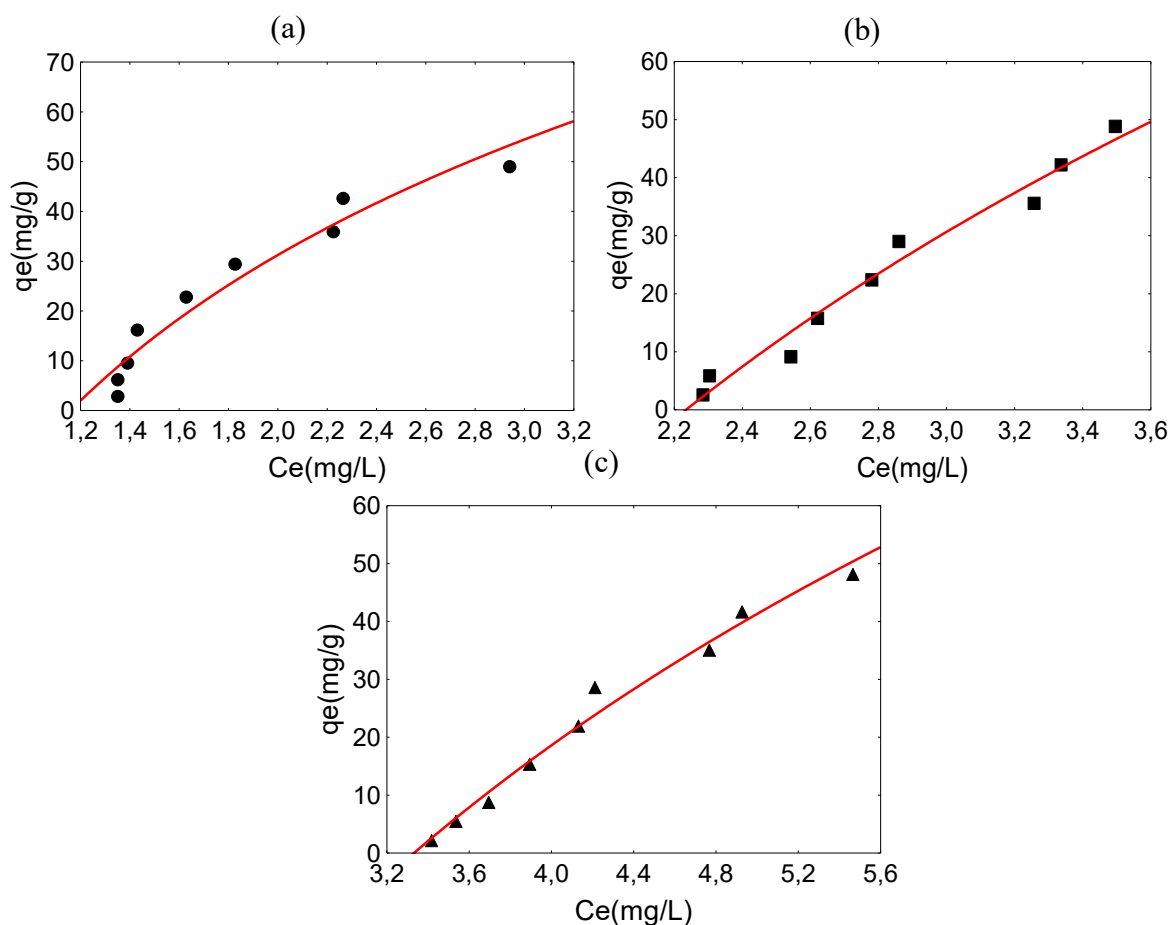


Figura 4.47 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Aniônica A 400 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -5,88 a 4,23 mg/g ( $q_e$  2,88 e 42,57 mg/g) com  $R^2 = 0,94$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -4,27 a 3,36 mg/g ( $q_e$  9,15 e 35,58 mg/g) com  $R^2 = 0,97$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,17 a 4,76 mg/g ( $q_e$  48,17 e 28,59 mg/g) com  $R^2 = 0,98$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

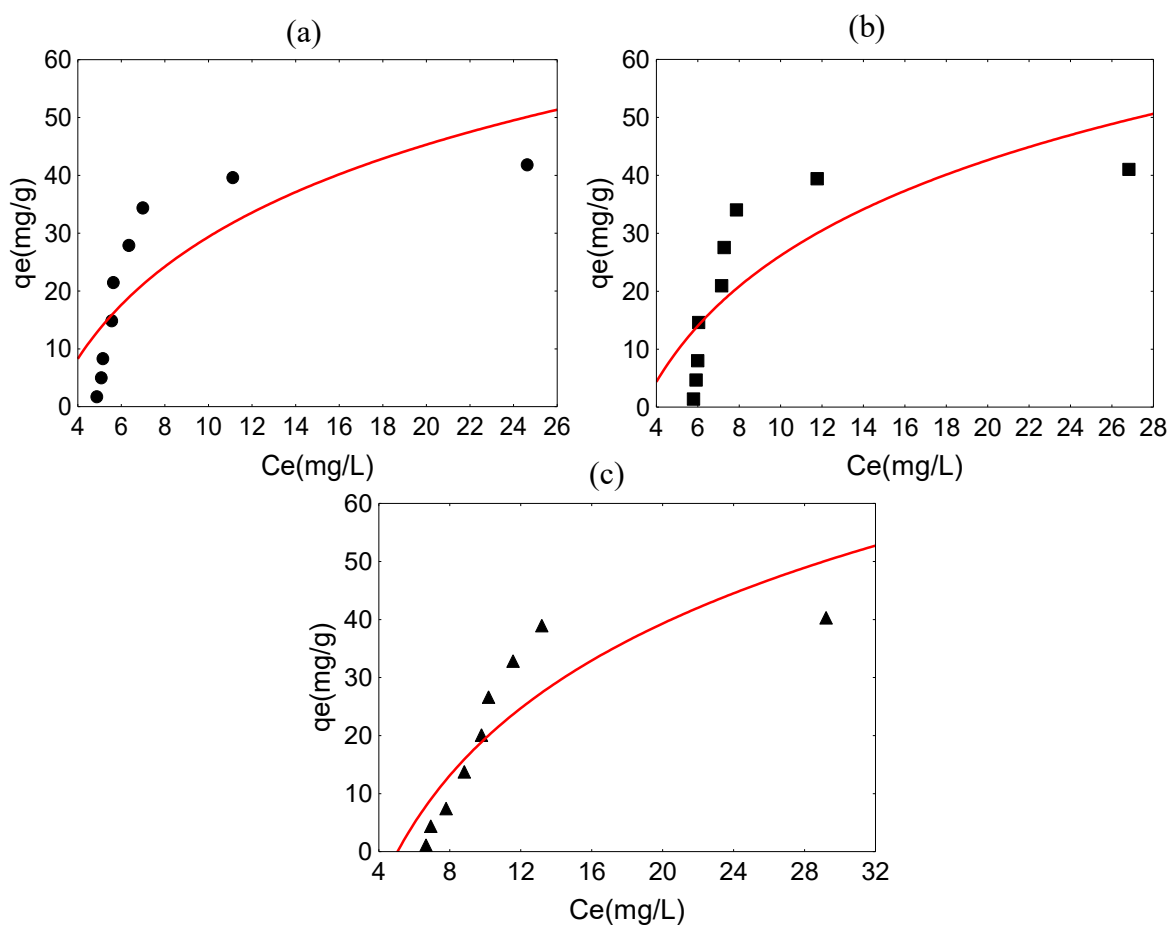


Figura 4.48 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de Resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -11,17 a 13,20 mg/g ( $q_e$  1,70 e 34,33 mg/g) com  $R^2 = 0,64$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -11,76 a 13,60 mg/g ( $q_e$  1,40 e 34,04 mg/g) com  $R^2 = 0,62$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -6,79 a 11,53 mg/g ( $q_e$  1,11 e 38,93 mg/g) com  $R^2 = 0,74$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

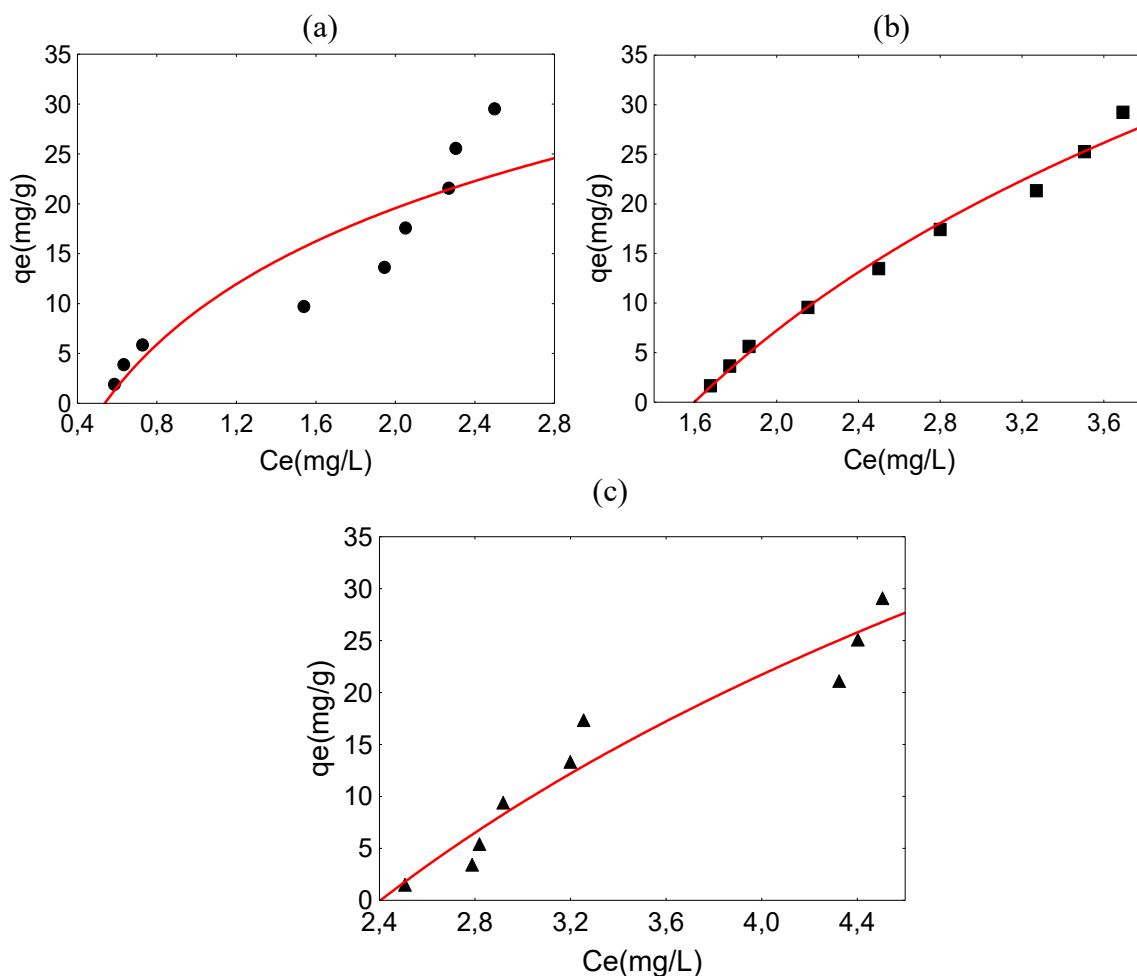


Figura 4.49 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Aniônica A 400 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -5,98 a 6,61 mg/g ( $q_e$  9,68 e 29,50 mg/g) com  $R^2 = 0,86$ . Na temperatura 35°C os valores variaram -1,73 a 4,42 mg/g ( $q_e$  21,34 e 29,26 mg/g) com  $R^2 = 0,99$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -3,89 a 4,42 mg/g ( $q_e$  21,13 e 17,34 mg/g) com  $R^2 = 0,93$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos para as temperaturas de 35°C e 45°C e não representa os dados obtidos para a temperatura de 25°C.

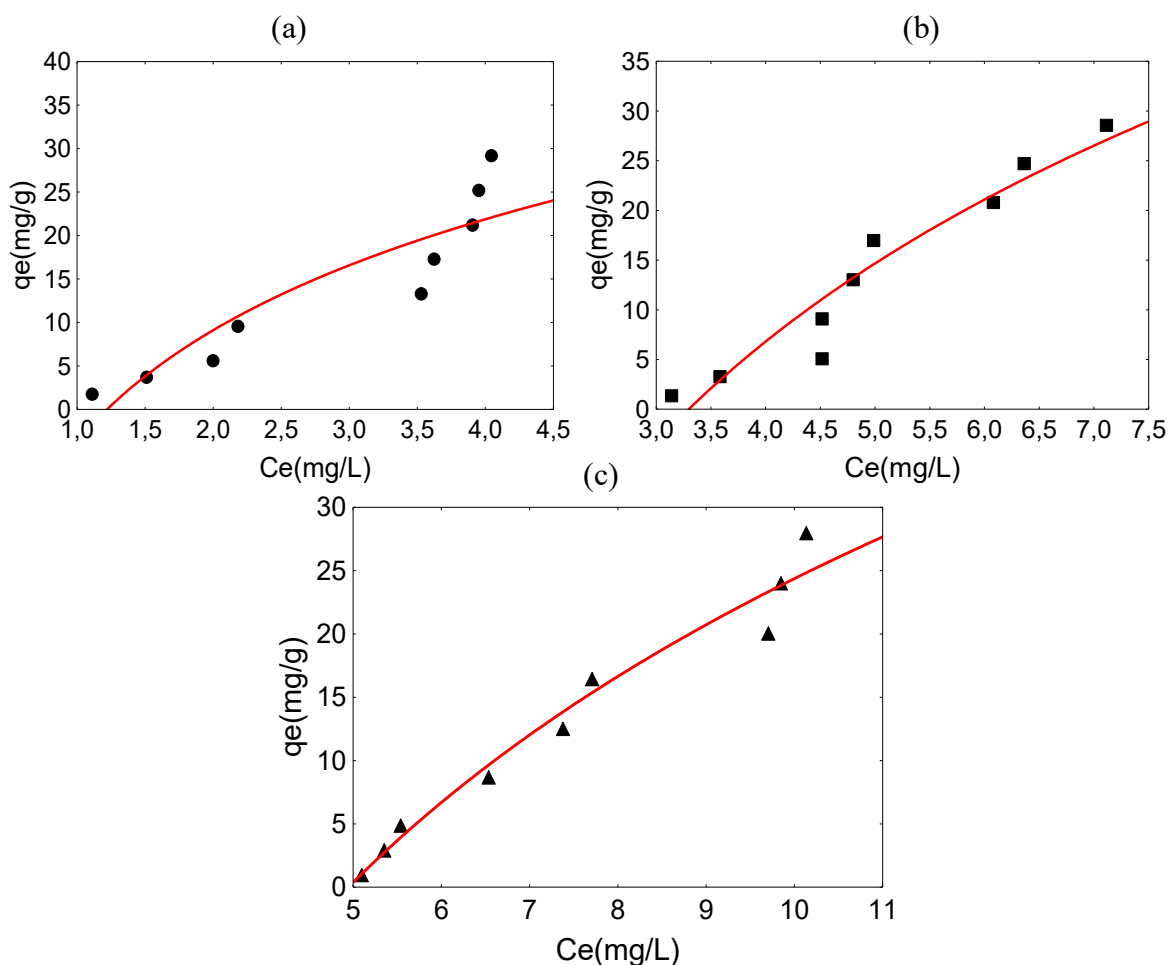


Figura 4.50 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para cromo na temperatura de 45°C (massa de Resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -3,27 a 7,10 mg/g ( $q_e$  13,29 e 29,19 mg/g) com  $R^2 = 0,81$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -5,98 a 2,42 mg/g ( $q_e$  5,09 e 17,00 mg/g) com  $R^2 = 0,92$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -3,27 a 3,13 mg/g ( $q_e$  20,05 e 16,45 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos para as temperaturas de 35°C e 45°C e não representa os dados para temperatura de 25°C.

Tabela 4.7 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma do modelo 1.

Tabela 4.7– Constantes de Modelo 1 para cromo:

		Catiônica C 100			Mista MB 478		
Temperatura		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	k (L/g)	159,03	210,47	259,40	41,94	34,29	30,14
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	C	-6,042	-59,62	-115,69	-7,98	-9,90	-7,89
	p-level	0,170	0,000	0,000	0,245	0,239	0,330
	Resíduos médios (mg/g)	4,20	6,59	6,95	5,28	5,79	5,79
	R <sup>2</sup>	0,99	0,97	0,96	0,92	0,86	0,83
Resina 0,3 g	k (L/g)	131,80	239,60	234,30	52,99	54,73	65,81
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,009	0,011	0,002
	C	-8,43	-83,66	-122,45	-23,63	-28,58	-46,32
	p-level	0,035	0,000	0,000	0,114	0,101	0,018
	Resíduos médios (mg/g)	3,33	2,01	1,49	7,83	7,83	6,32
	R <sup>2</sup>	0,94	0,97	0,98	0,64	0,62	0,74
Resina 0,5 g	k (L/g)	34,32	74,14	98,21	42,39	81,09	79,71
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	C	9,23	-15,07	-37,40	-3,65	-42,01	-55,33
	p-level	0,001	0,000	0,000	0,324	0,002	0,000
	Resíduos médios (mg/g)	3,08	0,74	2,01	3,14	1,98	1,24
	R <sup>2</sup>	0,86	0,99	0,93	0,82	0,92	0,97

Pode-se observar ao avaliar nas constantes calculadas que os valores de k são maiores para resina Purolite Aniônica A 400 quando comparados com a resina Purolite Mista MB 478 o que indica maior afinidade do íon cromo com a resina Purolite Aniônica A 400. Comparando os resíduos médios e o coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) pode-se observar que o Modelo 1 representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Aniônica A 400 para as massas resinas 0,1 g e 0,3 g. Para massa de 0,5 g o modelo representa os dados

obtidos nas temperaturas 35° e 45°C, não representando os dados para temperatura de 25°C. Já para resina Purolite Mista MB 478 para as massas de resina 0,1 g e 0,3 g o Modelo 1 não representa os dados obtidos, sendo para massa resina 0,5 g o modelo representa dos dados obtidos nas temperaturas 35° e 45°C, não representando os dados para temperatura de 25°C.

Os ajustes do íon ferro para o Modelo 1 são apresentados nas Figuras 4.51 a 4.56.

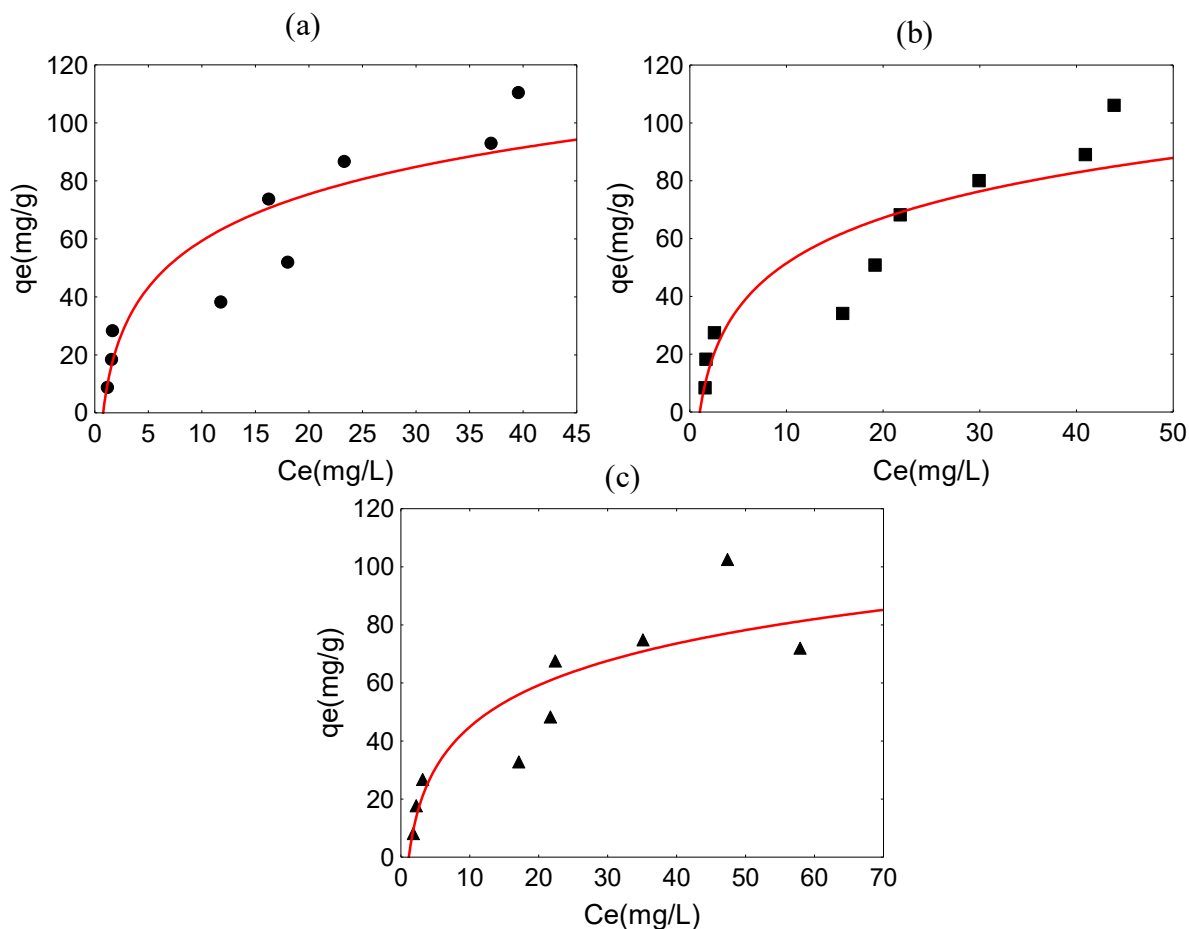


Figura 4.51 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -24,83 a 19,19 mg/g ( $q_e$  38,23 e 91,25 mg/g) com  $R^2 = 0,84$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -27,63 a 21,41 mg/g ( $q_e$  34,20 e 106,10 mg/g)  $R^2 = 0,82$ , e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -23,08 a 25,56 mg/g ( $q_e$  72,10 e 67,00 mg/g) com  $R^2 = 0,80$ . Pode-se afirmar

ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

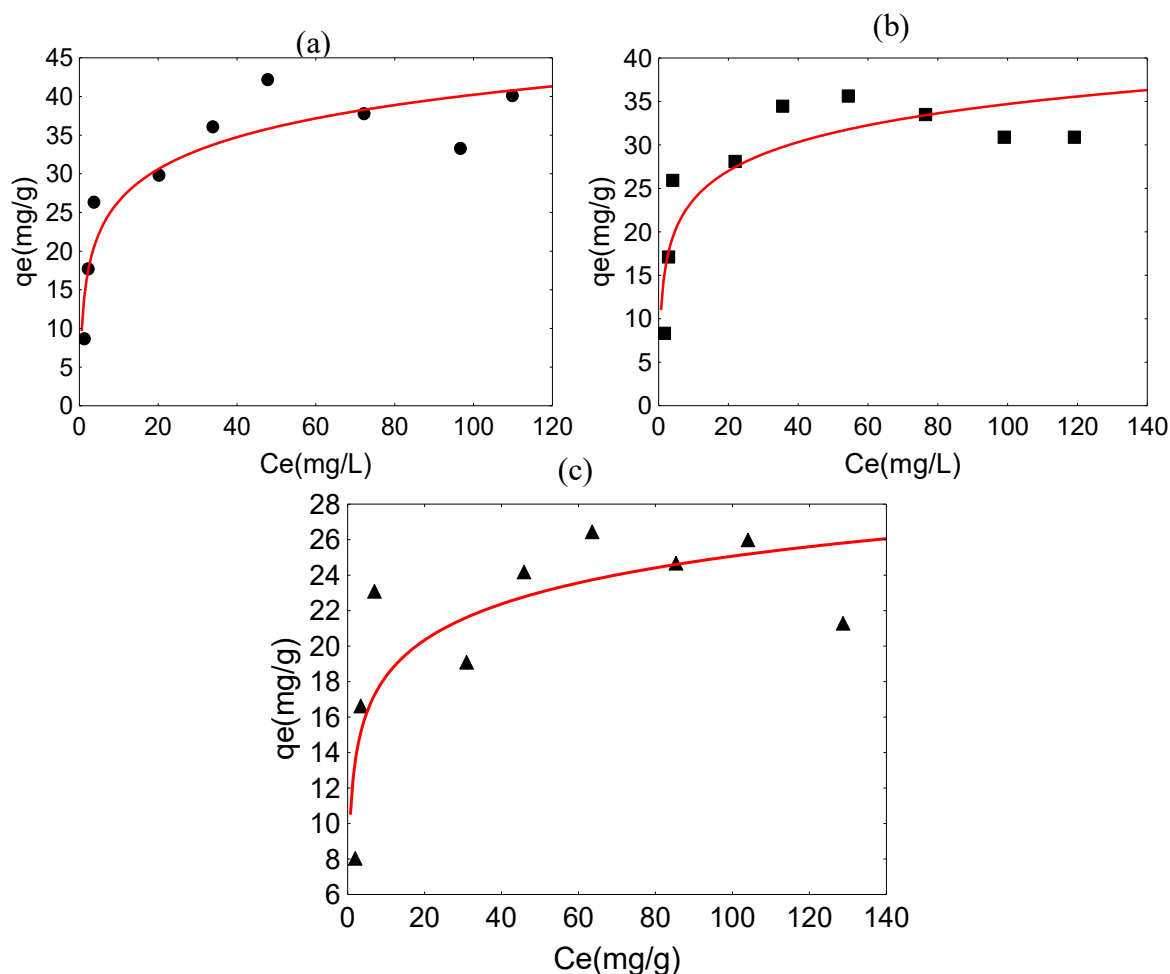


Figura 4.52 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -5,66 a 6,38 mg/g ( $q_e$  8,68 e 42,20 mg/g) com  $R^2 = 0,84$ . Na temperatura 35°C variaram entre -6,73 a 6,56 mg/g ( $q_e$  8,35 e 25,95 mg/g) com  $R^2 = 0,75$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -5,44 a 5,90 mg/g ( $q_e$  8,05 e 2311 mg/g) com  $R^2 = 0,62$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

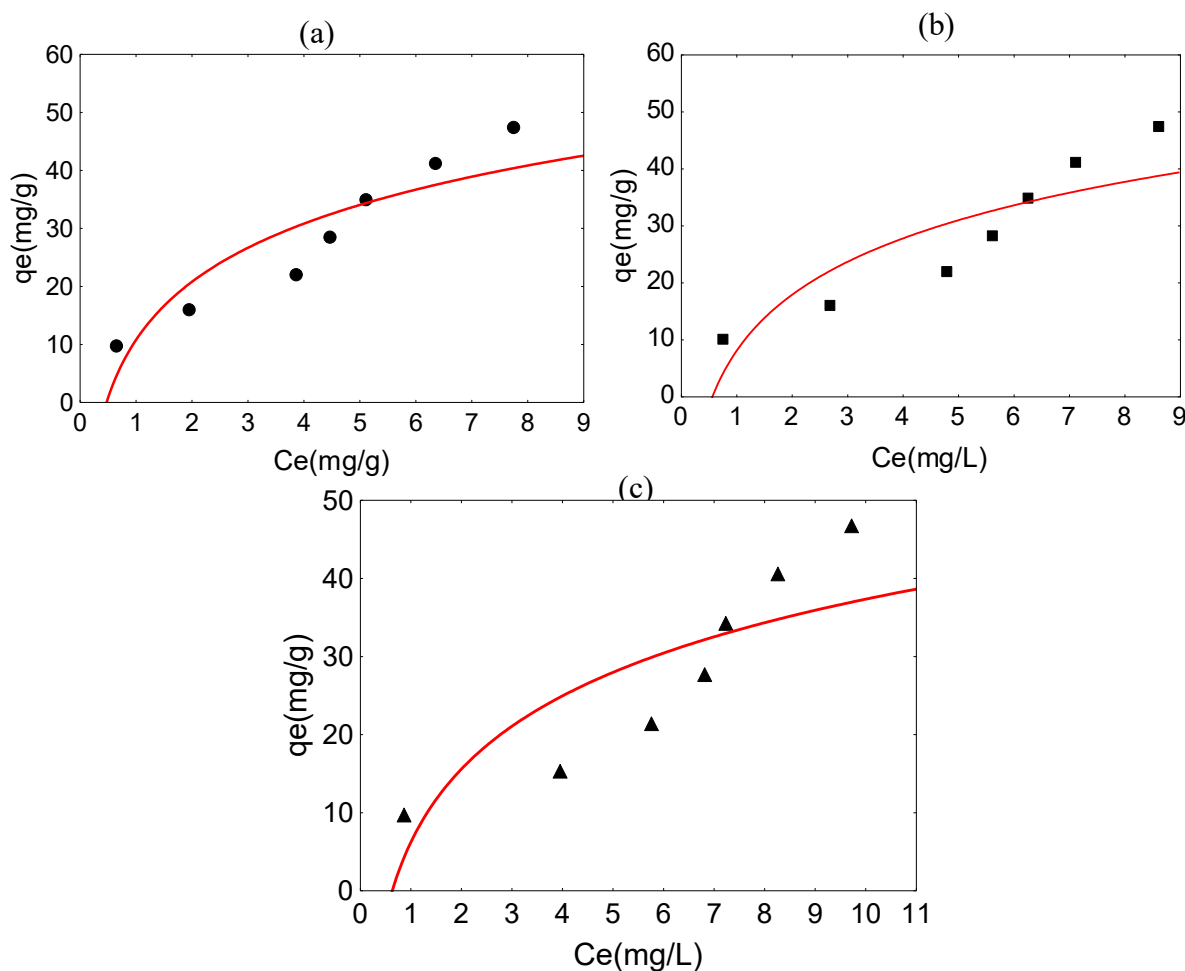


Figura 4.53 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiónica C 100 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Catiónica C 100 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -8,28 a 7,02 mg/g ( $q_e$  22,04 e 47,41 mg/g) com  $R^2 = 0,8$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -8,57 a 8,43 mg/g ( $q_e$  21,72 e 47,41 mg/g) com  $R^2 = 0,76$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -9,44 a 9,79 mg/g ( $q_e$  15,35 e 46,76 mg/g) com  $R^2 = 0,67$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.



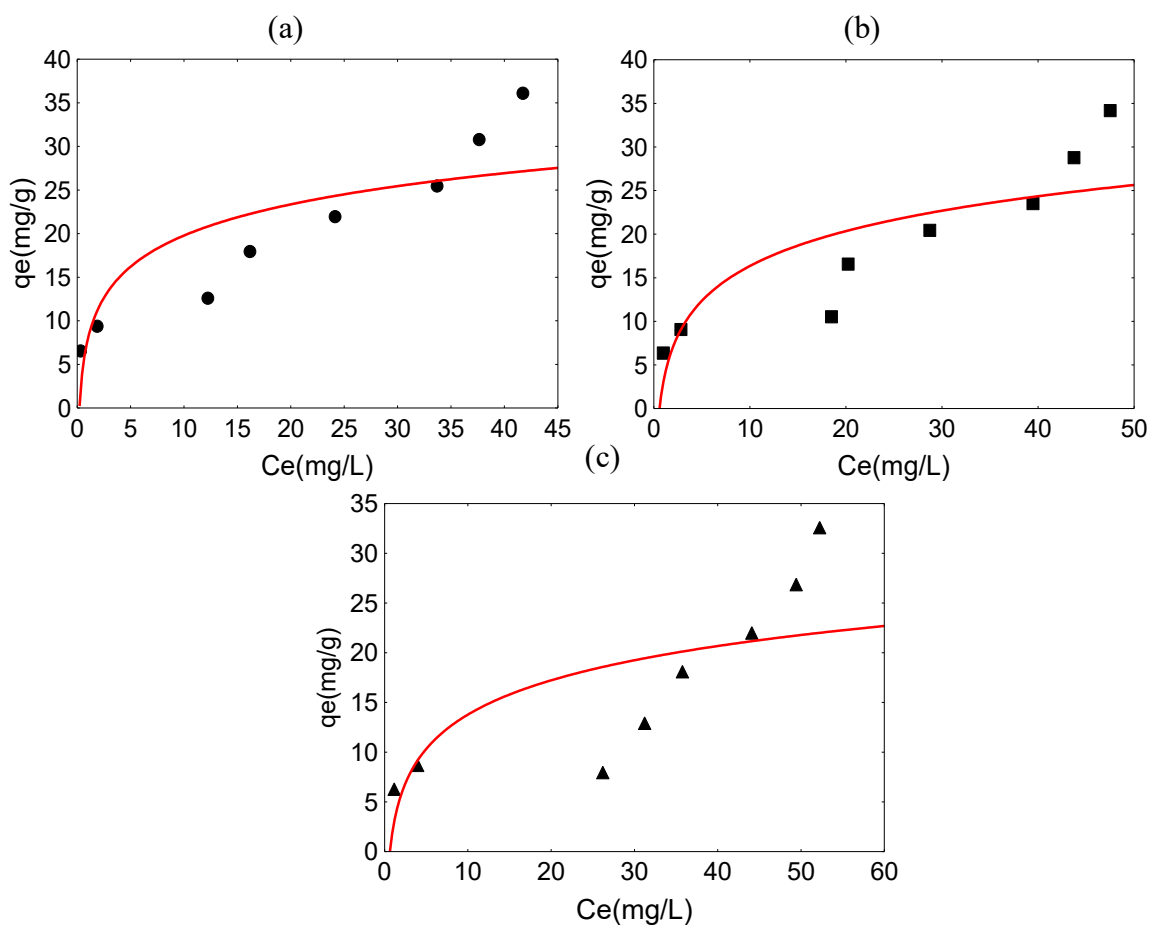


Figura 4.54 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -8,24 a 8,92 mg/g ( $q_e$  12,58 e 36,08 mg/g) com  $R^2 = 0,72$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -9,39 a 8,80 mg/g ( $q_e$  10,50 e 32,58 mg/g) com  $R^2 = 0,69$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -19,64 a 19,57 mg/g ( $q_e$  7,93 e 32,58 mg/g) com  $R^2 = 0,52$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

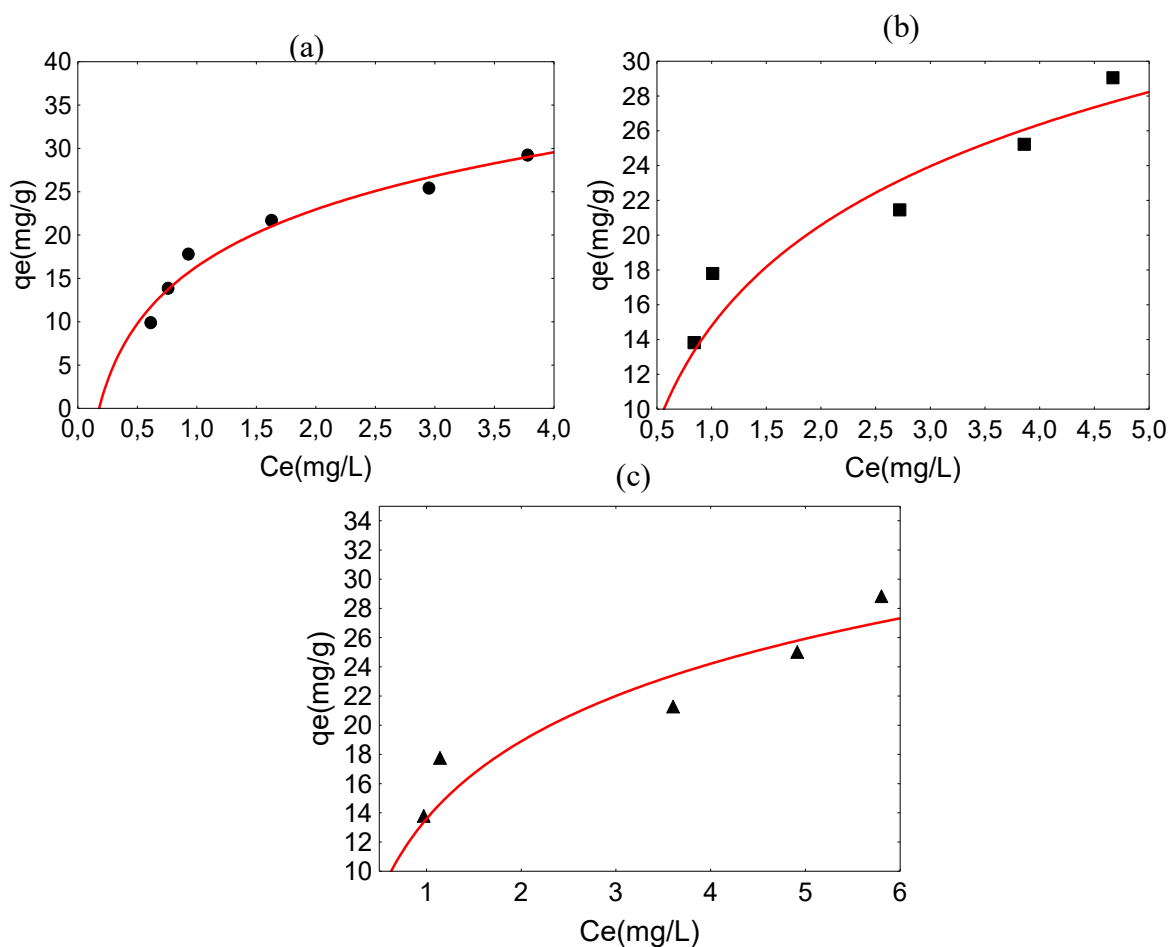


Figura 4.55 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -1,85 a 2,13 mg/g ( $q_e$  9,87 e 17,81 mg/g) com  $R^2 = 0,96$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -2,30 a 3,17 mg/g ( $q_e$  9,85 e 17,79 mg/g) com  $R^2 = 0,93$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,12 a 3,17 mg/g ( $q_e$  21,28 e 17,77 mg/g) com  $R^2 = 0,90$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

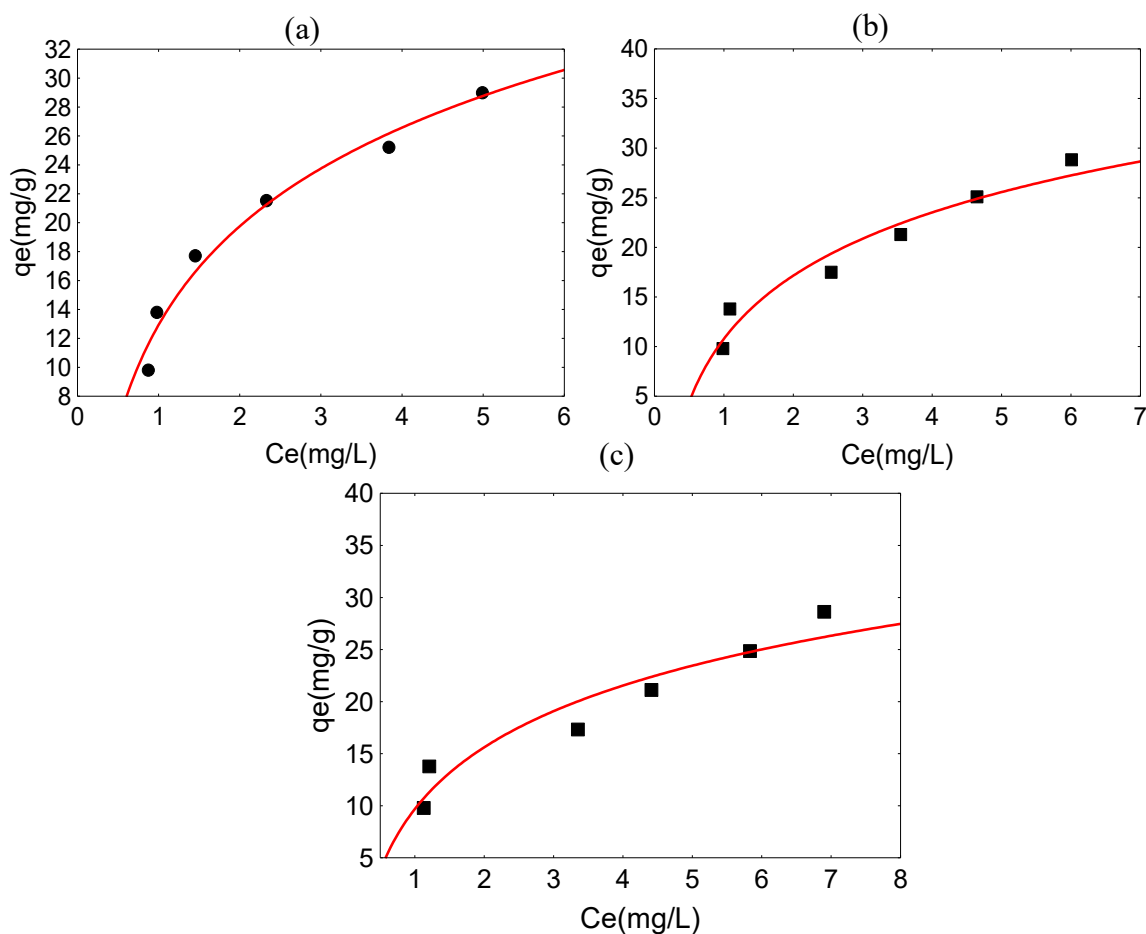


Figura 4.56 – (a) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 1 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 1 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -1,77 a 1,11 mg/g ( $q_e$  9,82 e 17,77 mg/g) com  $R^2 = 0,95$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -1,89 a 2,21 mg/g ( $q_e$  17,49 e 13,78 mg/g) com  $R^2 = 0,95$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,69 a 2,43 mg/g ( $q_e$  17,33 e 13,75 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos.

Tabela 4.8 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma do Modelo 1 para o íon ferro .

Tabela 4.8– Constantes de Modelo 1 para ferro:

		Catiônica C 100			Mista MB 478		
Temperatura		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	k (L/g)	53,45	52,10	47,70	13,77	11,00	6,76
	p-level	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,011
	C	5,88	-0,61	-2,82	12,68	12,69	11,53
	p-level	0,564	0,955	0,805	0,006	0,008	0,007
	Resíduos médios (mg/g)	10,30	9,95	10,18	3,22	3,51	2,77
	R <sup>2</sup>	0,84	0,83	0,80	0,84	0,75	0,62
Resina 0,3 g	k (L/g)	33,30	33,04	31,13	11,87	13,29	11,45
	p-level	0,004	0,010	0,021	0,007	0,010	0,042
	C	10,77	7,69	6,21	7,90	3,05	2,32
	p-level	0,056	0,242	0,432	0,078	0,544	0,721
	Resíduos médios (mg/g)	4,73	5,53	6,38	4,35	4,00	4,93
	R <sup>2</sup>	0,83	0,76	0,69	0,72	0,69	0,52
Resina 0,5 g	k(L/g)	21,89	19,23	17,64	22,66	21,16	19,68
	p-level	0,000	0,002	0,003	0,000	0,001	0,002
	C	16,36	14,78	13,59	12,93	10,77	9,69
	p-level	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005
	Resíduos médios (mg/g)	1,03	1,61	1,80	0,90	1,30	1,64
	R <sup>2</sup>	0,96	0,93	0,90	0,97	0,95	0,92

Pode-se observar ao avaliar nas constantes calculadas que os valores de k reduziram com o aumento da temperatura em todas as massas de resinas e temperaturas estudadas o que indica que o processo de adsorção é prejudicado com o aumento da temperatura. Comparando os valores das constantes de k pode-se observar que os valores da constante k para a resina Purolite Catiônica C 100 são maiores que os valores da constante k obtidos para resina Purolite Mista MB 478 o que indica uma maior afinidade do íon ferro com a resina

Purolite Catiônica C 100.

Comparando os resíduos médios e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) pode-se observar que o Modelo 1 representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Catiônica C100 e para resina Purolite Mista MB 478 apenas na massa de resina 0,5 g em todas as temperaturas. Já para as massas 0,1 g e 0,3 g de resina Purolite Catiônica C100 e resina Purolite Mista MB o modelo não representa os dados obtidos.

As Figuras 4.57 a 4.62 apresentam os ajustes para o íon cromo par o Modelo 2.

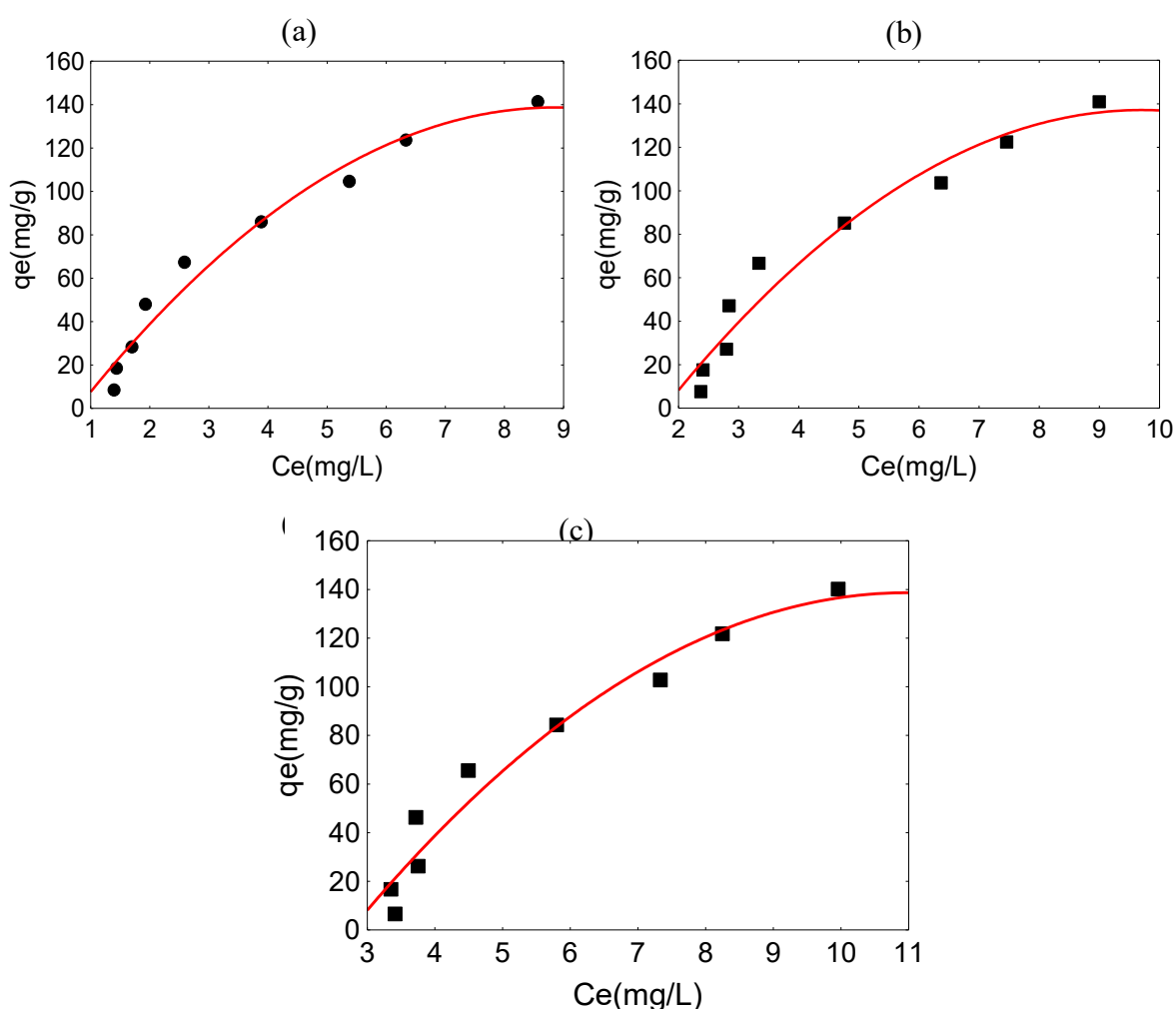


Figura 4.57 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Aniônica A 400 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Aniônica A 400 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -11,8 a 12,2 mg/g ( $q_e$  8,60

e 67,41 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -12,6 a 17,5 mg/g ( $q_e$  7,63 e 66,66 mg/g) com  $R^2 = 0,96$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -14,6 a 15,7 mg/g ( $q_e$  6,58 e 46,28 mg/g) com  $R^2 = 0,96$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos, devido a p-valor  $> 0,05$  mostrando que as constantes não são significativas.

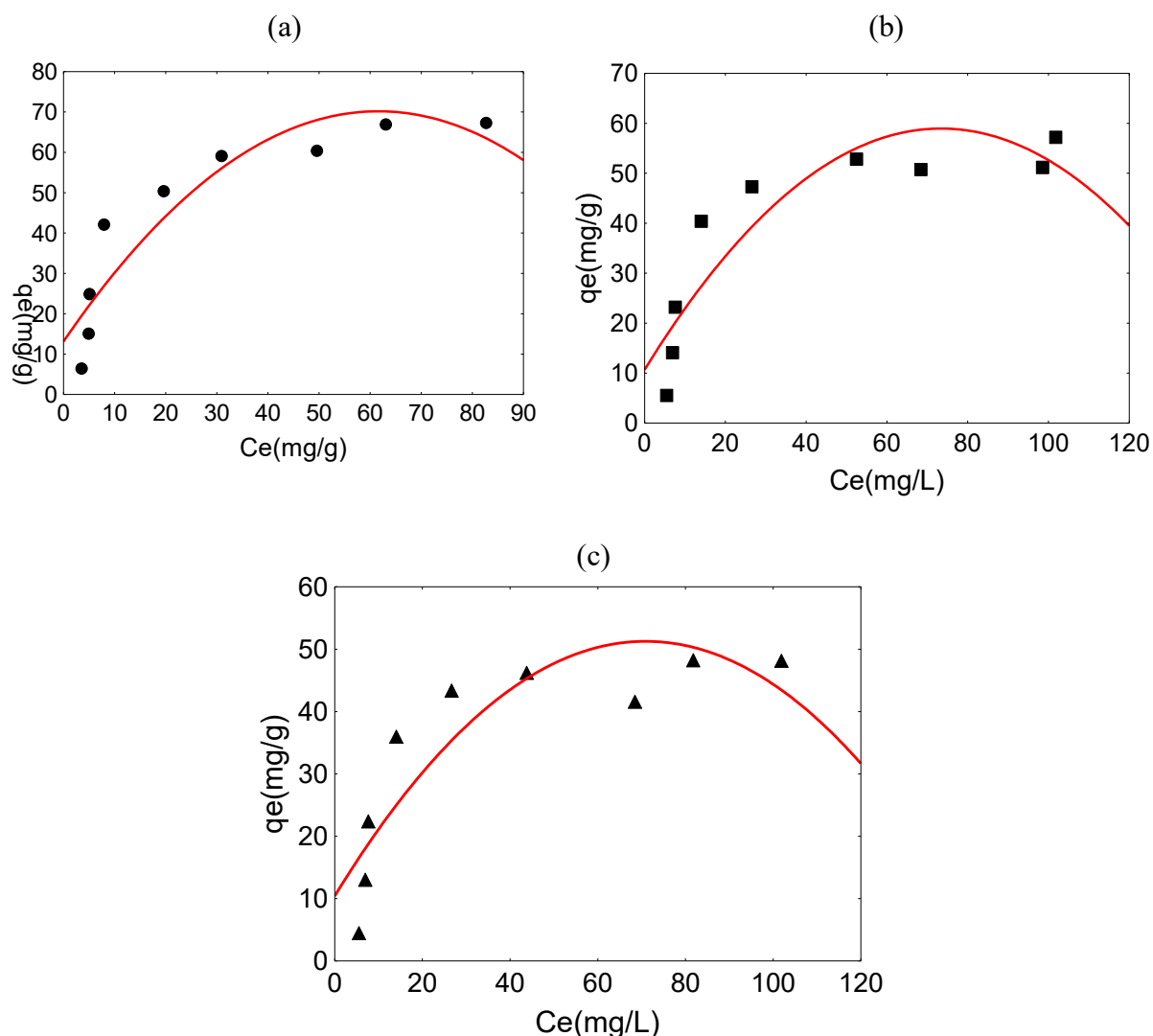


Figura 4.58 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 2 para massa resina Purolite Resina Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -16,5 a 21,3 mg/g ( $q_e$  6,41 e 45,62 mg/g) com  $R^2 = 0,85$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -13,1 a 15,1 mg/g

( $q_e$  5,55 e 40,42 mg/g) com  $R^2 = 0,87$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -12,4 a 11,8 mg/g ( $q_e$  4,49 e 36,00 mg/g) com  $R^2 = 0,77$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

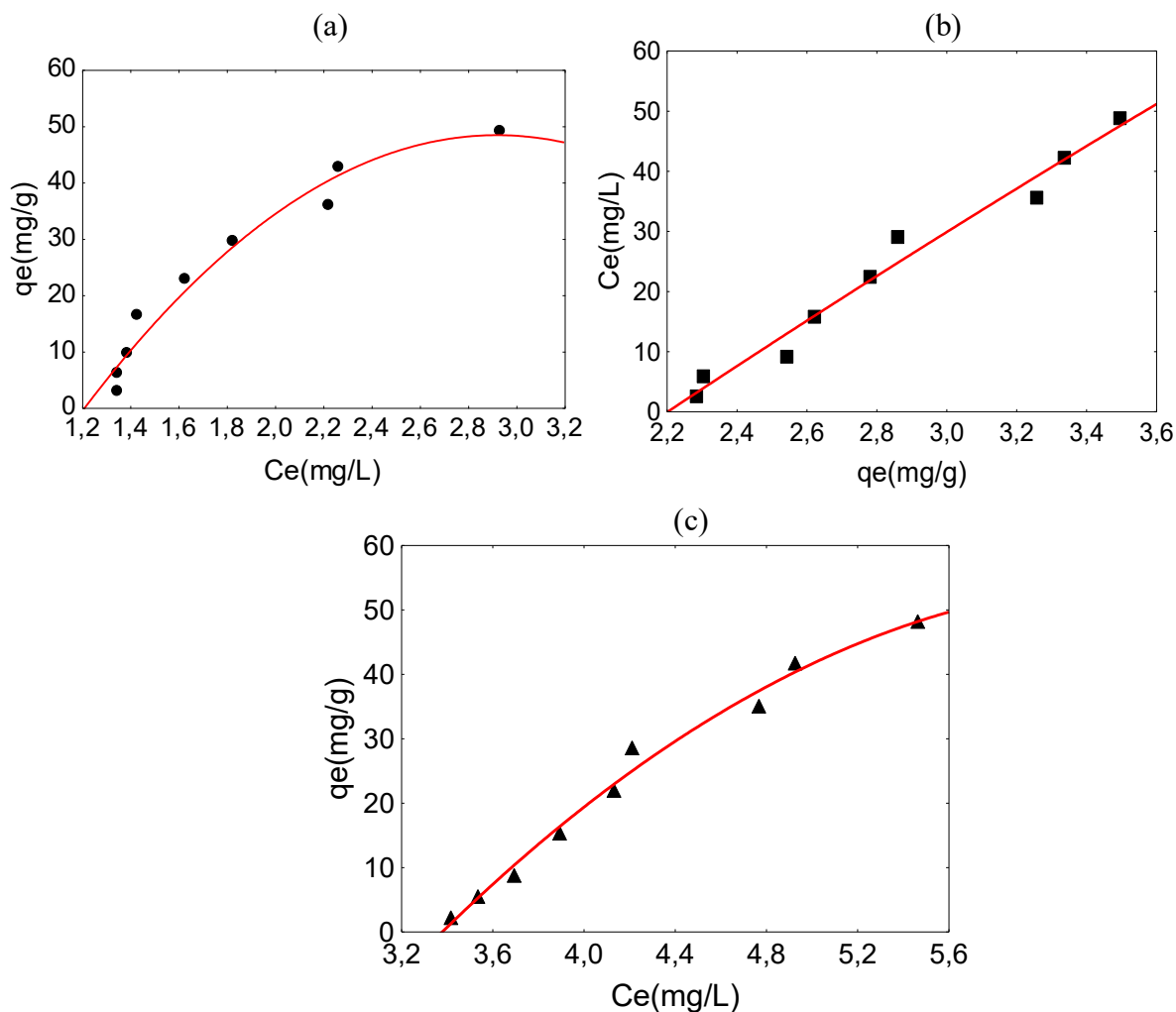


Figura 4.59 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C e (massa de resina Aniônica A 400 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Aniônica A 400 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -4,5 a 4,7 mg/g ( $q_e$  2,88 e 16,18 mg/g) com  $R^2 = 0,98$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -3,8 a 4,2 mg/g ( $q_e$  9,15 e 29,04 mg/g) com  $R^2 = 0,98$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,3 a 3,5 mg/g ( $q_e$  35,07 e 28,59 mg/g) com  $R^2 = 0,99$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não

representa os dados obtidos devido a  $p\text{-valor} > 0,05$  mostrando que os valores das constantes não são significativos.

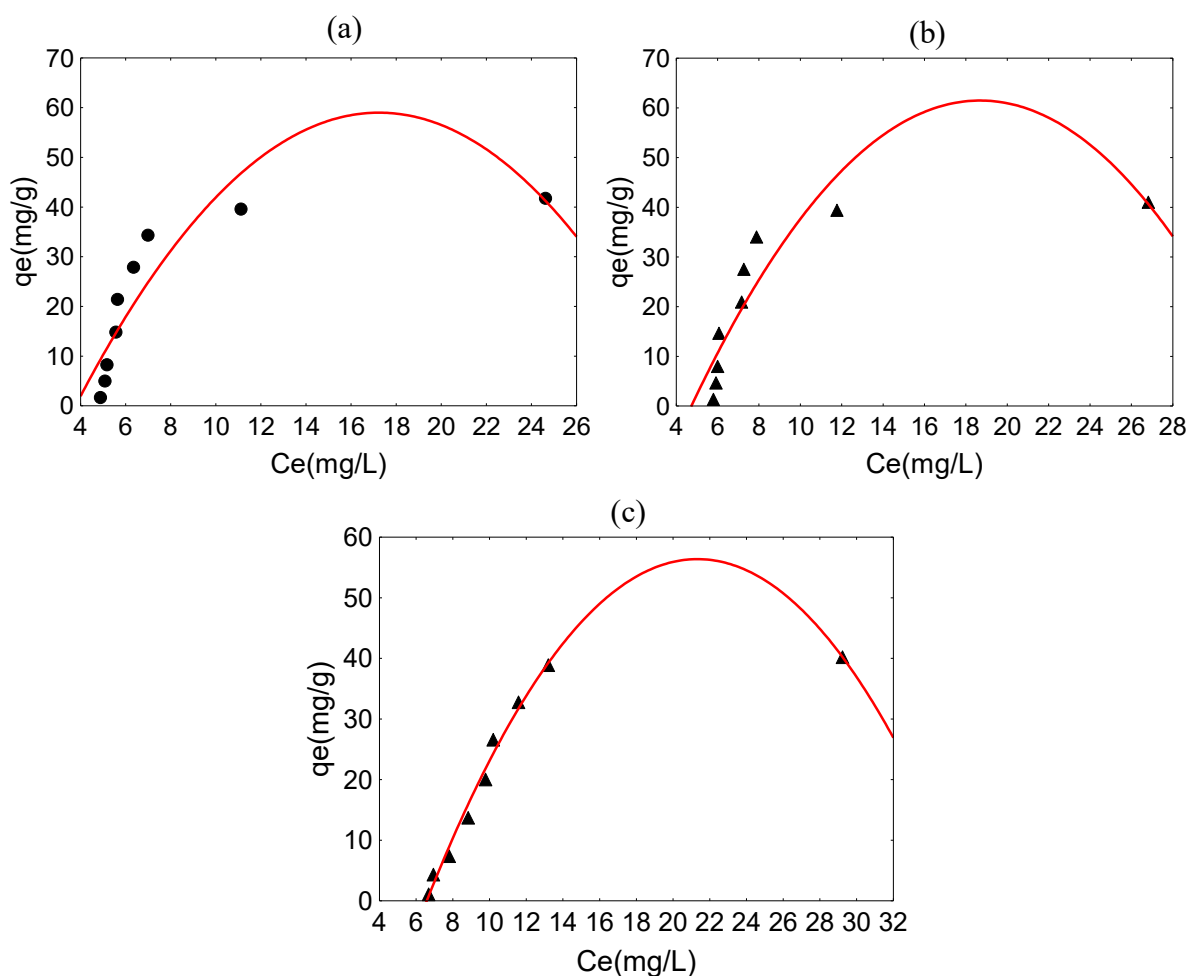


Figura 4.60 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,3g na temperatura 25°C variaram entre -7,6 a 9,5 mg/g ( $q_e$  1,70 e 34,33 mg/g) com  $R^2 = 0,81$ . Na temperatura 35°C os valores variaram -7,5 a 9,5 mg/g ( $q_e$  1,40 e 34,04 mg/g) com  $R^2 = 0,84$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -7,5 a 9,5 mg/g ( $q_e$  1,40 e 27,57 mg/g) com  $R^2 = 0,98$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos nas temperaturas de 25°C e 35°C e na temperatura de 45°C não representa devido o  $p\text{-valor} > 0,05$  mostrando que as constantes obtidas não são significativas.



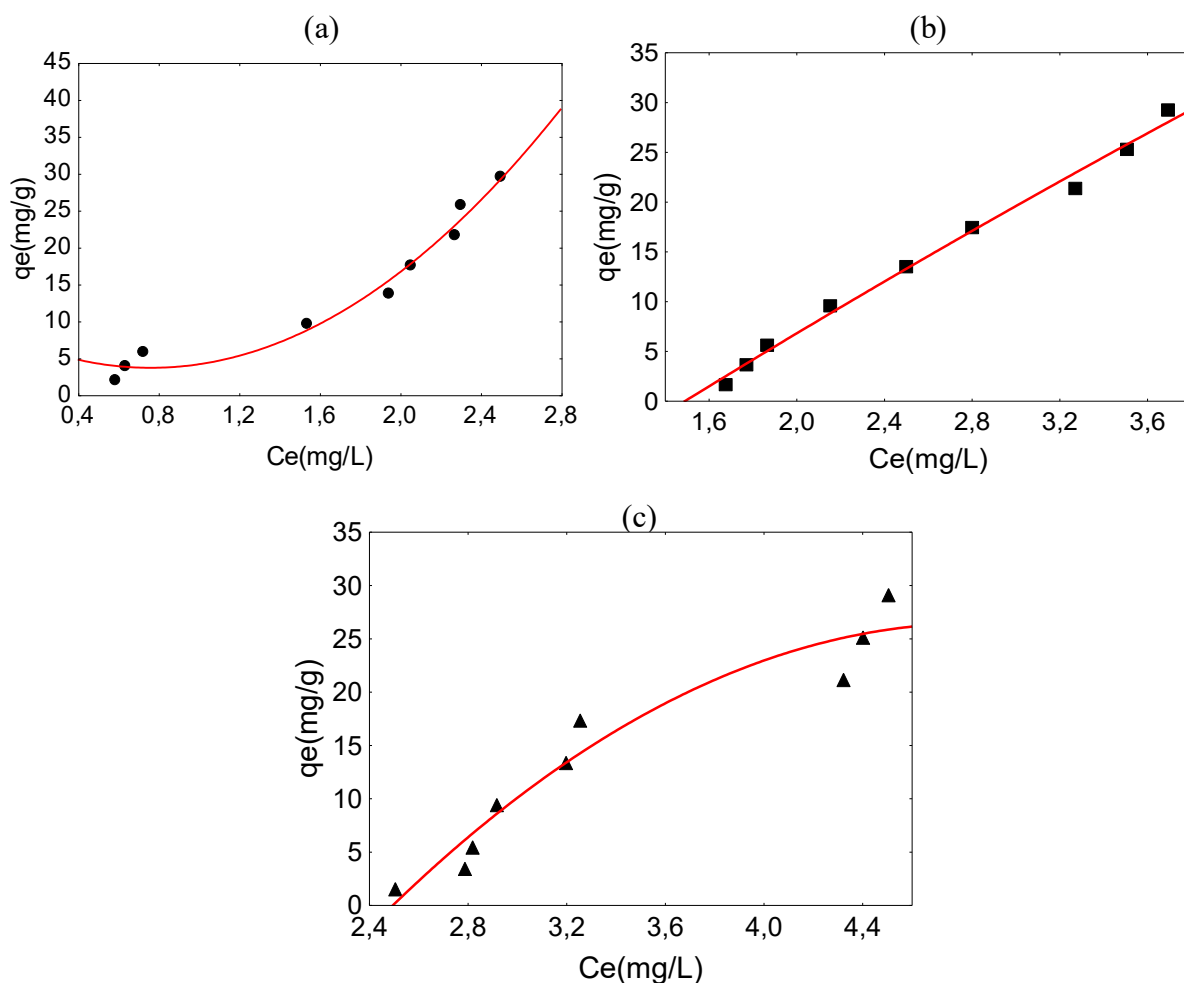


Figura 4.61 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 45°C ( massa de Resina Aniônica A 400 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Aniônica A 400 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -4,6 a 4,1 mg/g ( $q_e$  1,88 e 5,85 mg/g) com  $R^2 = 0,98$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -4,7 a 3,7 mg/g ( $q_e$  21,34 e 29,26 mg/g) com  $R^2 = 0,99$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -3,4 a 2,6 mg/g ( $q_e$  21,13 e 29,09 mg/g) com  $R^2 = 0,94$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos devido o p-valor  $> 0,05$  mostrando que as constantes obtidas não são significativas.

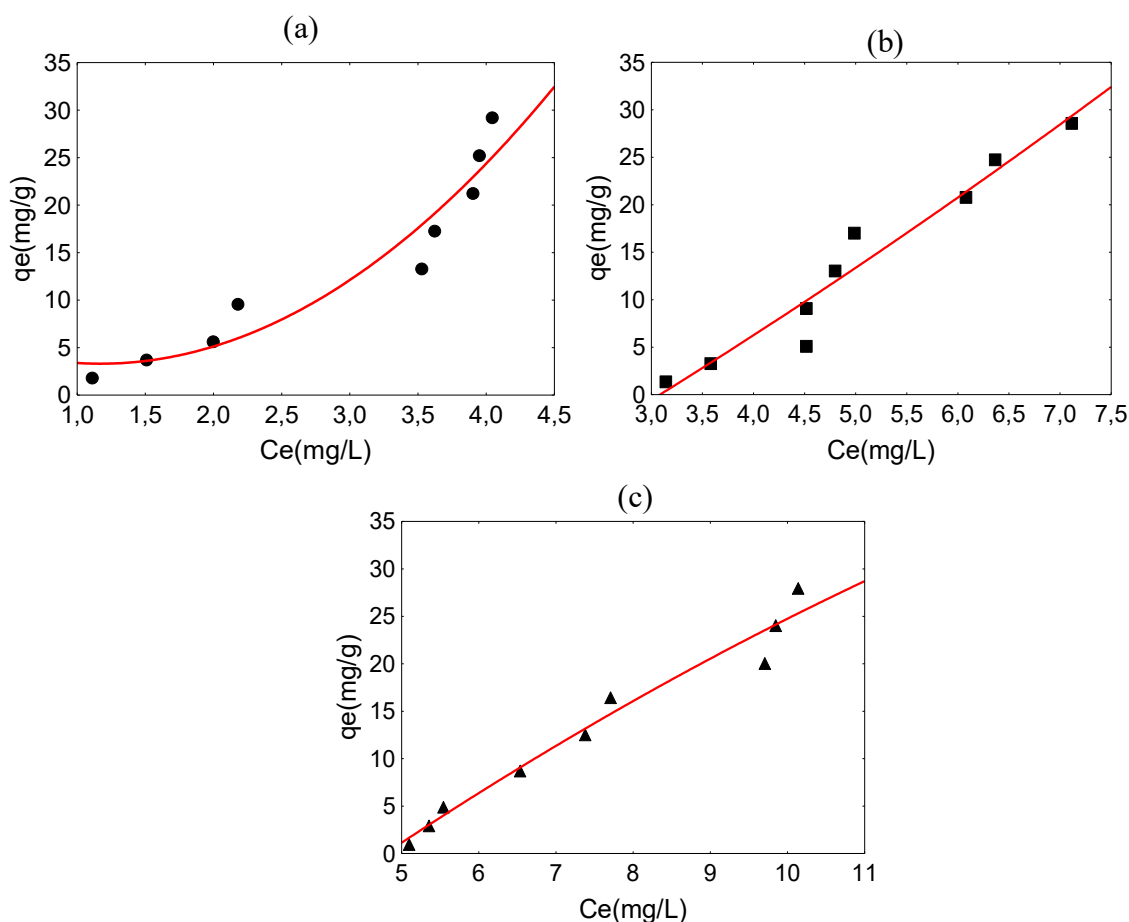


Figura 4.62– (a) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para cromo na temperatura de (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon cromo no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre  $-2,0$  a  $2,1$  mg/g ( $q_e$  13,29 e 29,19 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre  $-1,5$  a  $1,2$  mg/g ( $q_e$  5,09 e 17,00 mg/g) com  $R^2 = 0,94$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre  $-3,9$  a  $3,2$  mg/g ( $q_e$  20,05 e 27,07 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos devido o p-valor  $> 0,05$  mostrando que as constantes obtidas não são significativas.

Tabela 4.9 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma do Modelo 2 para o íon cromo.

Tabela 4.9– Constantes de Modelo 2 para cromo:

Temperatura		Aniônica A 400			Mista MB 478		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	k (L/g)	-2,12	-2,17	-2,05	-0,015	-0,009	-0,008
	p-level	0,016	0,075	0,077	0,041	0,017	0,067
	B	37,59	42,08	44,97	1,85	1,31	1,15
	p-level	0,000	0,008	0,010	0,008	0,013	0,021
	C	-27,85	-67,27	-108,40	13,13	10,66	11,78
	p-level	0,047	0,036	0,020	0,086	0,152	10,401
	Resíduos médios (mg/g)	5,90	8,00	7,30	9,18	7,43	8,00
	R <sup>2</sup>	0,97	0,96	0,96	0,85	0,82	0,77
Resina 0,3 g	k (L/g)	-16,60	-1,41	-5,52	-0,33	-0,32	-0,25
	p-level	0,011	0,847	0,022	0,016	0,009	0,000
	B	96,99	44,81	71,90	11,22	11,69	11,79
	p-level	0,002	0,312	0,004	0,008	0,005	0,000
	C	-93,31	-91,78	-179,93	-37,73	-48,72	-48,76
	p-level	0,002	0,162	0,002	0,040	0,020	0,000
	Resíduos médios (mg/g)	2,23	1,83	1,33	5,33	4,96	4,53
	R <sup>2</sup>	0,98	0,98	0,99	0,81	0,84	0,98
Resina 0,5 g	k (L/g)	8,45	-0,37	-4,73	2,63	0,15	-0,1270
	p-level	0,004	0,696	0,170	0,151	0,814	0,665
	B	-12,89	14,66	45,98	-6,15	5,79	6,63
	p-level	0,067	0,024	0,079	0,501	0,382	0,174
	C	8,57	-21,00	-85,23	6,91	-19,23	-28,81
	p-level	0,048	0,013	0,063	0,512	0,253	0,114
	Resíduos médios (mg/g)	1,85	0,68	1,86	2,17	1,57	1,83
	R <sup>2</sup>	0,98	0,99	0,94	0,92	0,94	0,97

Os valores  $k$  negativos no modelo indicam a concavidade do modelo e não tem significado físico. Comparando os resíduos médios e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) pode-se observar que o Modelo 2 não representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Aniônica A 400 na massa de resina 0,1 g e 0,5 g devido o  $p$ -valor  $> 0,05$  indicando que as constantes não são significativas. Para massa de resina 0,3 g o modelo representa os dados nas temperaturas de 25°C e 45°C onde  $p$ -valor  $< 0,05$  indicando que as constantes são significativas. Na temperatura de 35°C o modelo não representa devido suas constantes não serem significativas. Já para resina Purolite Mista MB 478 para massa de resina 0,1 g, 0,3 g e 0,5 g modelo não representa os dados obtidos, devido suas constantes não serem significativas, exceto para massa resina de 0,3 g na temperatura de 45°C o modelo representa dos dados obtidos.

As Figuras 4.63 a 4.68 apresentam os ajustes para o íon ferro para o Modelo 2.

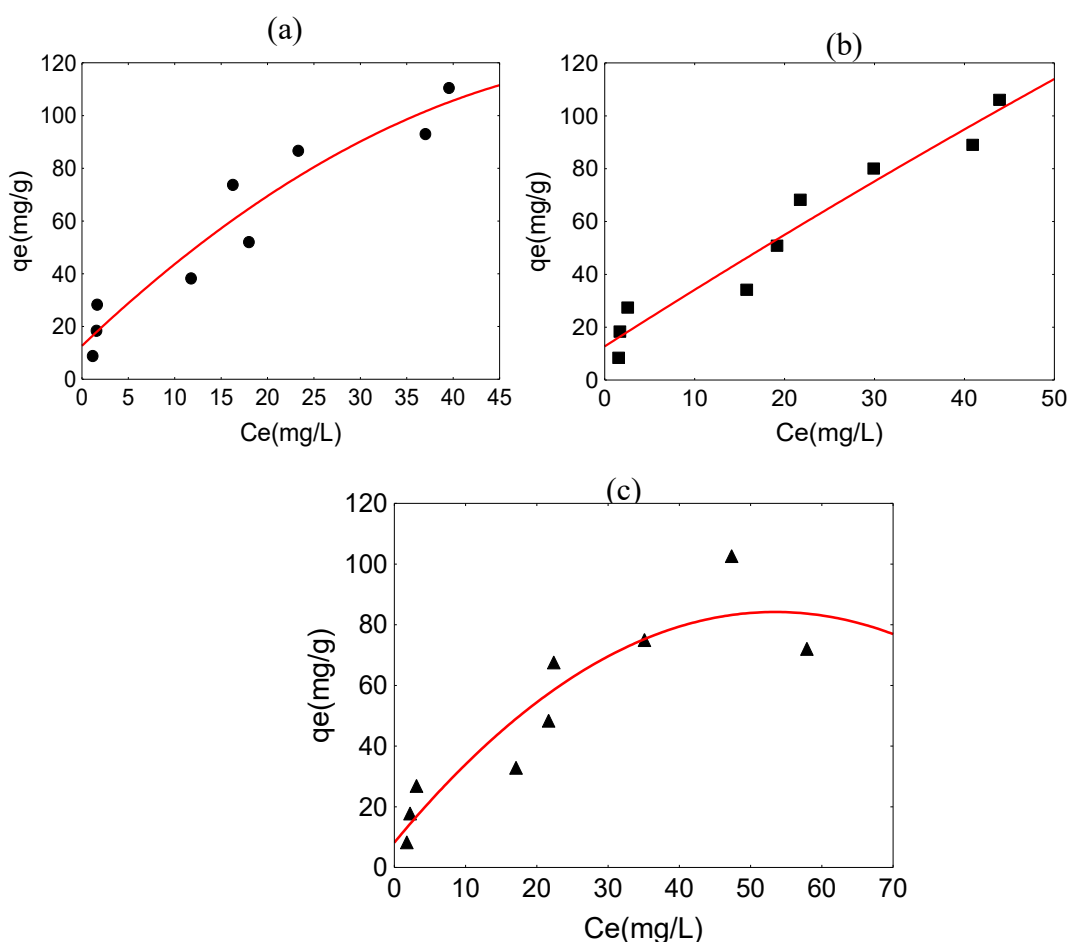


Figura 4.63 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -12,7 a 13,3 mg/g ( $q_e$  52,00 e 73,75 mg/g) com  $R^2 = 0,92$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -12,0 a 7,7 mg/g ( $q_e$  34,20 e 68,25 mg/g) com  $R^2 = 0,95$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -16,1 a 19,4 mg/g ( $q_e$  32,90 e 102,00 mg/g) com  $R^2 = 0,86$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos pois suas constantes não são significantes.

As Figuras 4.63 a 4.68 apresentam os ajustes para o íon ferro para o Modelo 2.

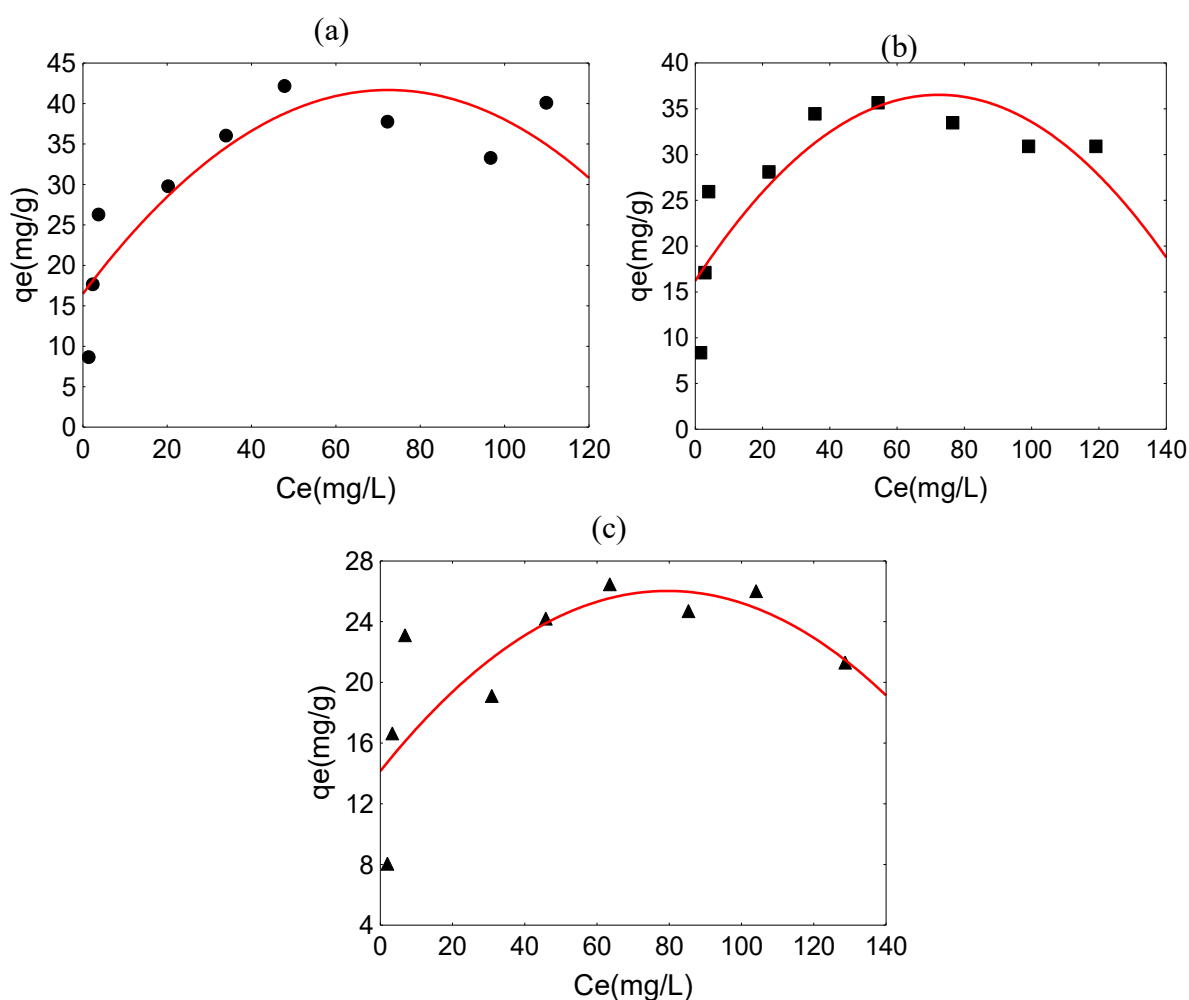


Figura 4.64 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,1 g na temperatura 25°C variaram entre -12,3 a 17,2 mg/g ( $q_e$  27,77 e 53,20 mg/g) com  $R^2 = 0,77$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -11,2 a 17,4 mg/g ( $q_e$  25,50 e 51,65 mg/g) com  $R^2 = 0,74$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -12,3 a 15,0 mg/g ( $q_e$  17,70 e 46,45 mg/g) com  $R^2 = 0,61$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos.

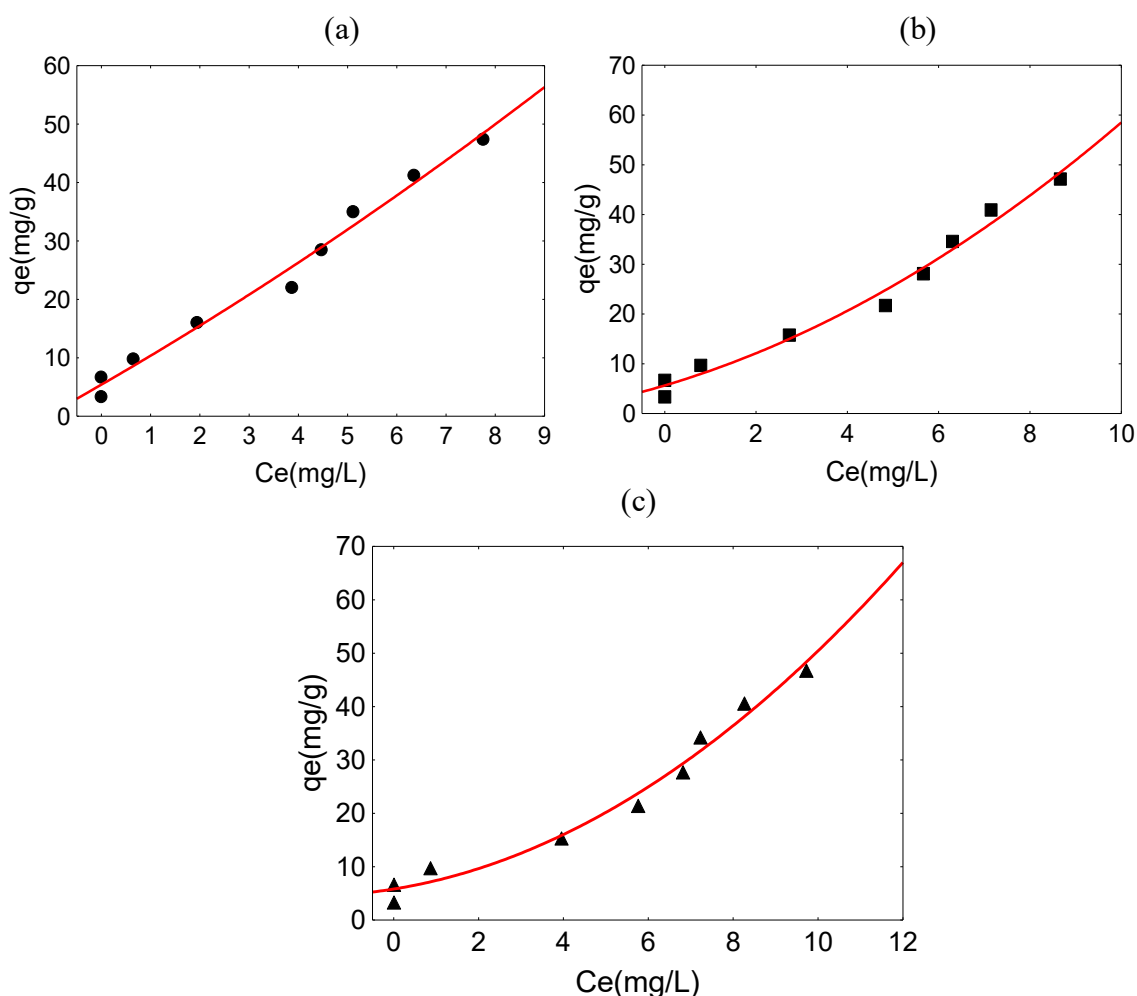


Figura 4.65 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Catiônica C 100 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -3,5 a 2,3 mg/g ( $q_e$  22,04 e 34,96 mg/g) com  $R^2 = 0,99$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -0,1 a 0,1 mg/g

( $q_e$  27,11 e 40,95 mg/g) com  $R^2 = 0,99$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,41 a 2,5 mg/g ( $q_e$  3,33 e 34,25 mg/g) com  $R^2 = 0,98$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos, pois p-valor  $>0,05$  indicando que os valores das constantes não são significantes.

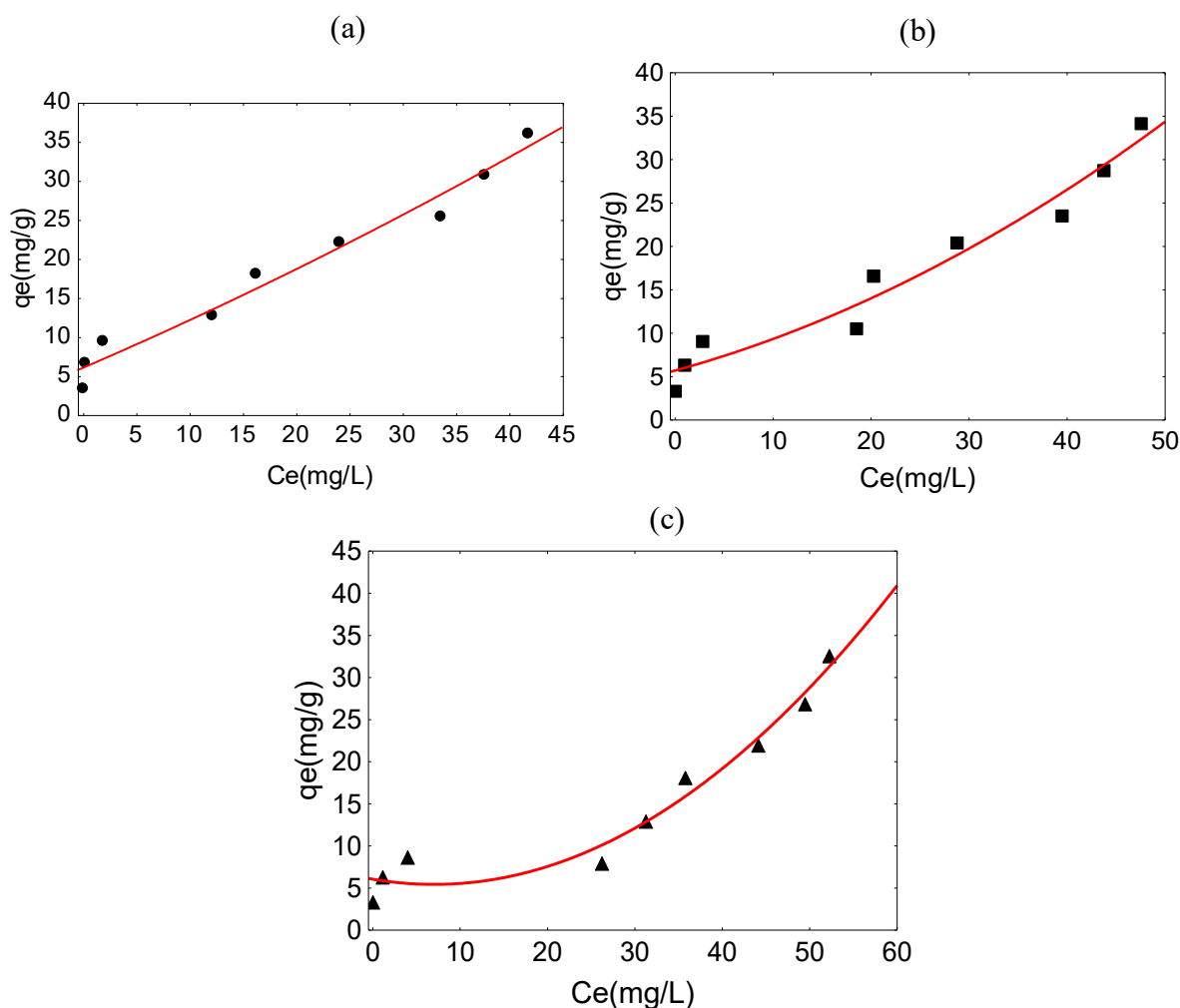


Figura 4.66 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,3 g na temperatura 25°C variaram entre -2,8 a 2,2 mg/g ( $q_e$  25,43 e 9,36 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -2,7 a 2,4 mg/g ( $q_e$  10,50 e 9,05 mg/g) com  $R^2 = 0,96$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,7 a 2,2 mg/g ( $q_e$  3,33 e 8,67 mg/g) com  $R^2 = 0,96$ . Pode-se afirmar ao analisar os

resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo não representa os dados obtidos, pois  $p\text{-valor} > 0,05$  indicando que os valores das constantes não são significantes.

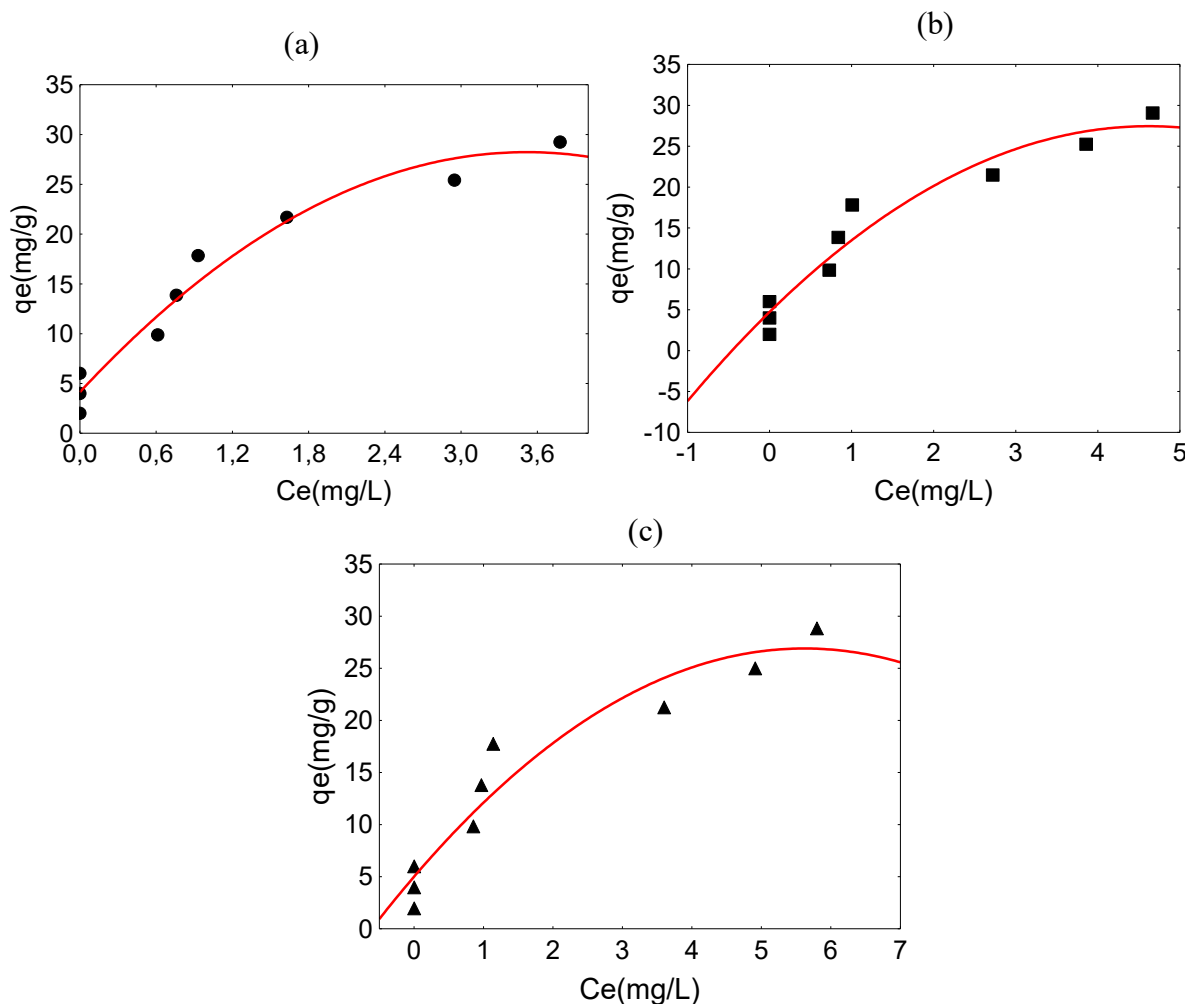


Figura 4.67 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 2 para massa de resina Purolite Catiônica C 100 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -2,2 a 2,6 mg/g ( $q_e$  25,41 e 17,81 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -2,7 a 4,2 mg/g ( $q_e$  2,00 e 17,79 mg/g) com  $R^2 = 0,94$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -3,0 a 4,7 mg/g ( $q_e$  2,00 e 17,77 mg/g) com  $R^2 = 0,93$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos apenas para a temperatura de 25°C, nas temperaturas de 35°C e 45°C o modelo não



representa os dados devido as constantes não serem significantes ao modelo ajustado.

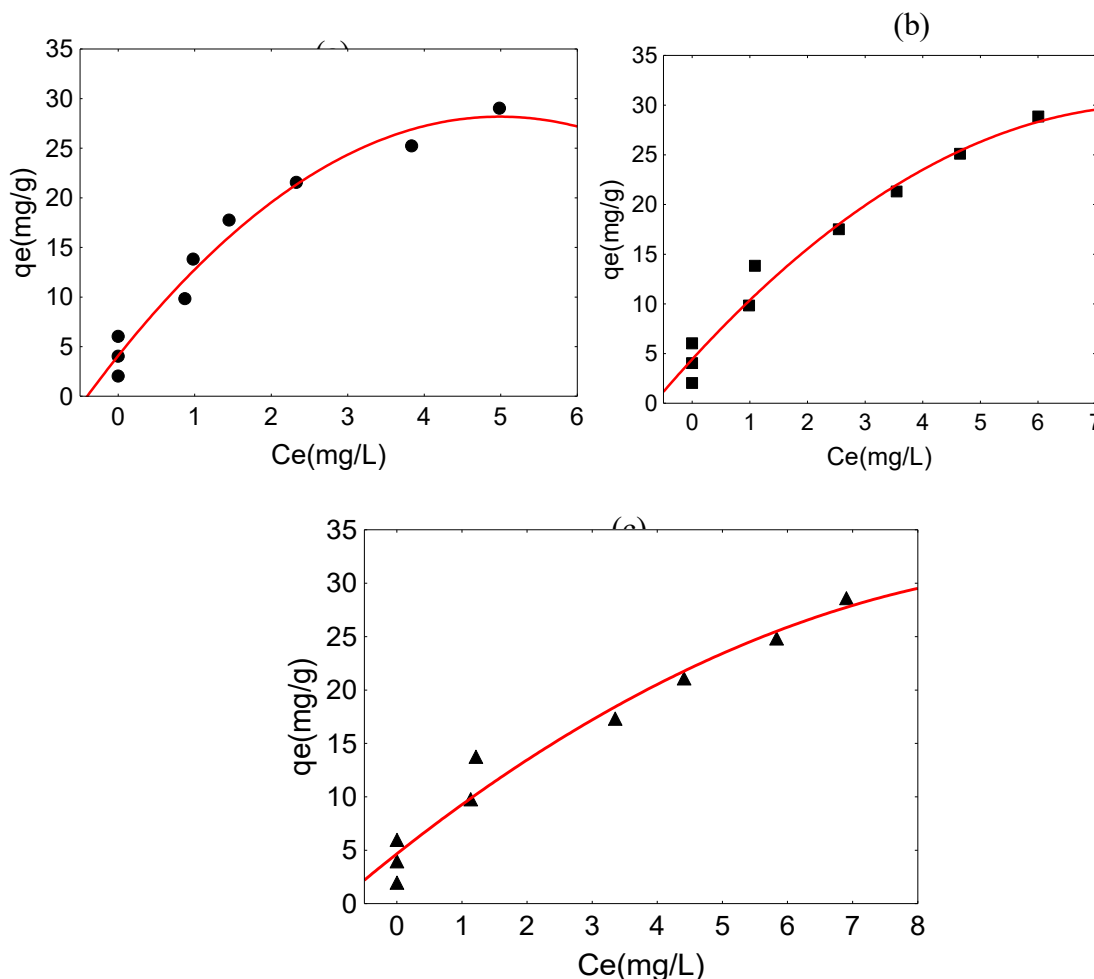


Figura 4.68 – (a) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 25°C; (b) Ajuste ao Modelo 2 para ferro o na temperatura de 35°C; (c) Ajuste ao Modelo 2 para ferro na temperatura de 45°C (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

Os valores de resíduos para o íon ferro no Modelo 2 para massa de resina Purolite Resina Mista MB 478 0,5 g na temperatura 25°C variaram entre -2,0 a 1,6 mg/g ( $q_e$  2,00 e 6,00 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Na temperatura 35°C os valores variaram entre -2,4 a 2,9 mg/g ( $q_e$  2,00 e 13,78 mg/g) com  $R^2 = 0,97$  e na temperatura 45°C os valores de resíduos variaram entre -2,6 a 3,5 mg/g ( $q_e$  2,00 e 13,75 mg/g) com  $R^2 = 0,97$ . Pode-se afirmar ao analisar os resíduos e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das isotermas ajustadas, que o modelo representa os dados obtidos apenas para a temperatura de 25°C, nas temperaturas de 35°C e 45°C o modelo não representa os dados devido as constantes não serem significantes ao modelo ajustado.

Tabela 4.10 mostra as constantes calculadas no ajuste da isoterma do Modelo 2.

Tabela 4.10– Constantes de Modelo 2 para ferro:

		Catiônica C 100			Mista MB 478		
Temperatura		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Resina 0,1 g	k(L/g)	-0,026	-0,003	-0,03	-0,005	-0,005	-0,004
	p-valor	0,330	0,859	0,106	0,036	0,029	0,082
	b	3,35	2,17	2,85	0,72	0,66	0,29
	p-valor	0,014	0,021	0,012	0,011	0,012	0,038
	C	12,70	12,77	8,17	16,62	16,12	15,80
	p-valor	0,145	0,079	0,393	0,003	0,002	0,001
	Resíduos médios (mg/g)	8,73	6,59	9,33	7,44	7,32	7,16
	R <sup>2</sup>	0,92	0,95	0,86	0,77	0,74	0,61
Resina 0,3 g	K (L/g)	0,08	0,25	0,32	0,002	0,005	0,012
	p-valor	0,513	0,061	0,015	0,636	0,216	0,004
	b	4,87	0,97	1,28	0,59	0,31	-0,18
	p-valor	0,001	0,024	0,015	0,016	0,132	0,279
	C	5,40	2,62	5,82	5,98	5,70	6,06
	p-valor	0,006	0,007	0,281	0,003	0,011	0,005
	Resíduos médios (mg/g)	1,54	5,64	1,87	1,50	1,87	1,57
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,98	0,97	0,96	0,96
Resina 0,5 g	K (L/g)	-1,95	-1,06	-0,69	-0,96	-0,39	-0,21
	p-valor	0,009	0,065	0,104	0,009	0,060	0,217
	b	13,72	9,84	7,79	9,66	6,34	4,82
	p-valor	0,000	0,003	0,008	0,000	0,000	0,003
	C	4,13	4,73	5,01	4,08	4,43	4,66
	p-valor	0,009	0,015	0,019	0,005	0,003	0,005
	Resíduos médios (mg/g)	1,42	193	2,14	1,28	1,10	1,27
	R <sup>2</sup>	0,97	0,94	0,93	0,97	0,97	0,97

Os valores  $k$  negativos não tem significado físico. Comparando os resíduos médios e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) pode-se observar os Modelo 2 não representa os dados obtidos no processo de adsorção para resina Purolite Catiônica C 100 nas massa de resina e temperaturas testadas pois o p-valor  $> 0,05$  das constantes demonstram que seus valores não são significantes, exceto para massa de resina 0,5g na temperatura 25°C onde o modelo representa os dados obtidos. Já para resina Purolite Mista MB 478 não representa nas massa de resina e temperaturas testadas, pois o p-valor  $> 0,05$  das constantes demonstram que seus valores não são significantes, exceto para massa de resina 0,5g na temperatura 25°C onde o modelo representa os dados obtidos p-valor  $< 0,050$ .

#### 4.1.5 – Parâmetros Termodinâmicos

Para melhor avaliar os efeitos da temperatura no equilíbrio de adsorção dos metais cromo e ferro nas resinas de troca iônica, parâmetros termodinâmicos como variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ), também, foram obtidos. Os cálculos dos parâmetros termodinâmicos foram realizados utilizando o *software Statistica 7.0*. A equação 2.10 foi utilizada para o cálculo de variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) a partir da inclinação e intercessão do gráfico  $\ln k$  em função de  $1/T$ , respectivamente, os resultados para tais cálculos se encontram nas Tabelas 4.11 a 4.16 e os gráficos nas Figuras 4.69 a 4.80.

A energia de gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) é calculada para cada concentração de cromo e ferro e temperatura nas condições estudadas. Os resultados da variação na energia de gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) podem ser observados nas Tabelas 4.16 e 4.17

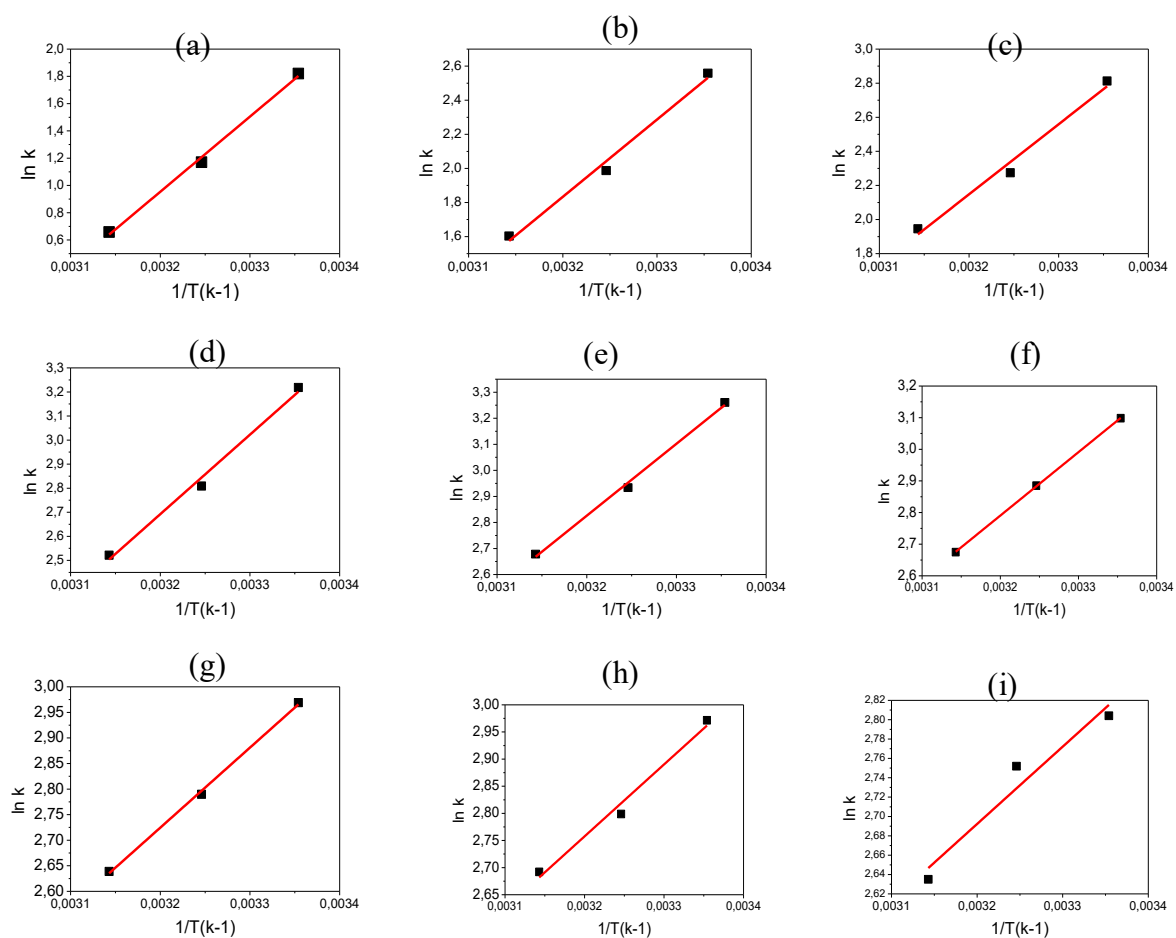


Figura 4.69 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Aniônica A400 0,1 g).

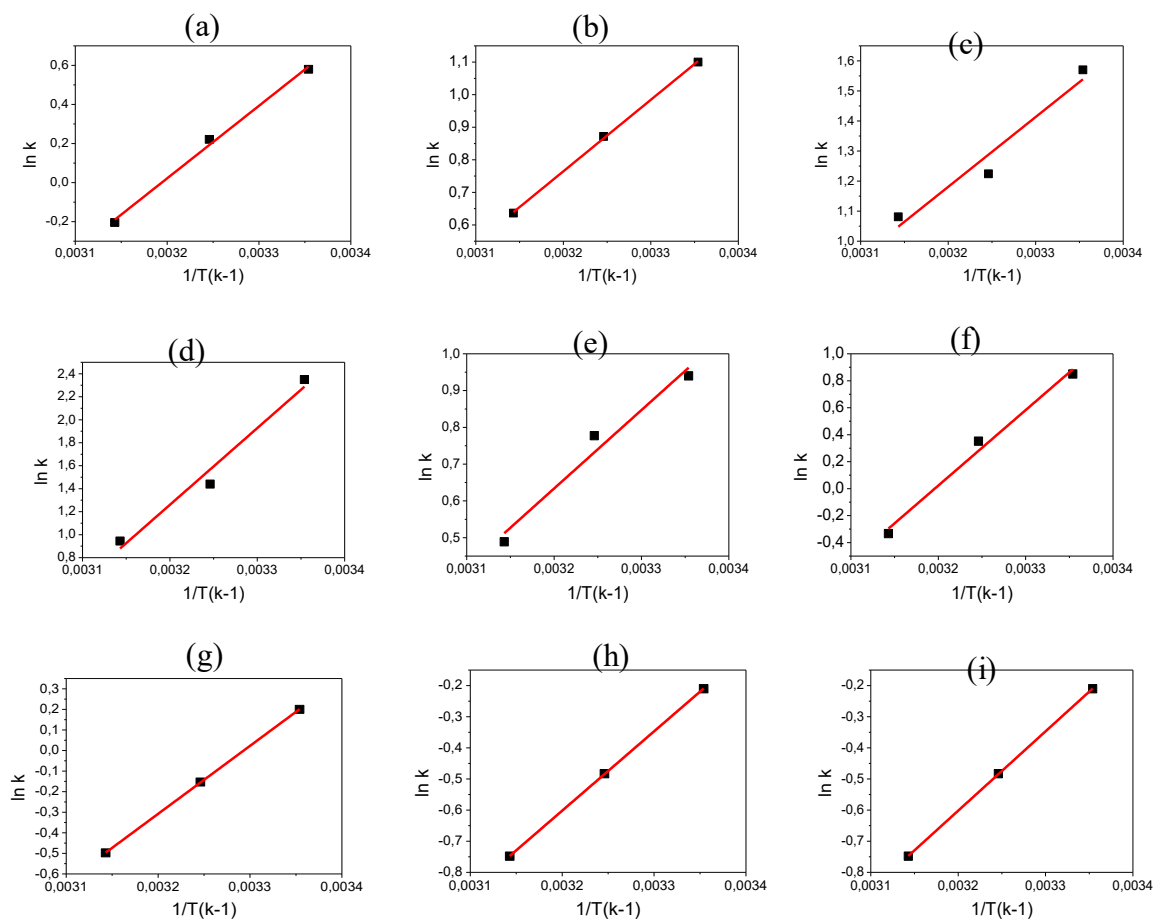


Figura 4.70 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

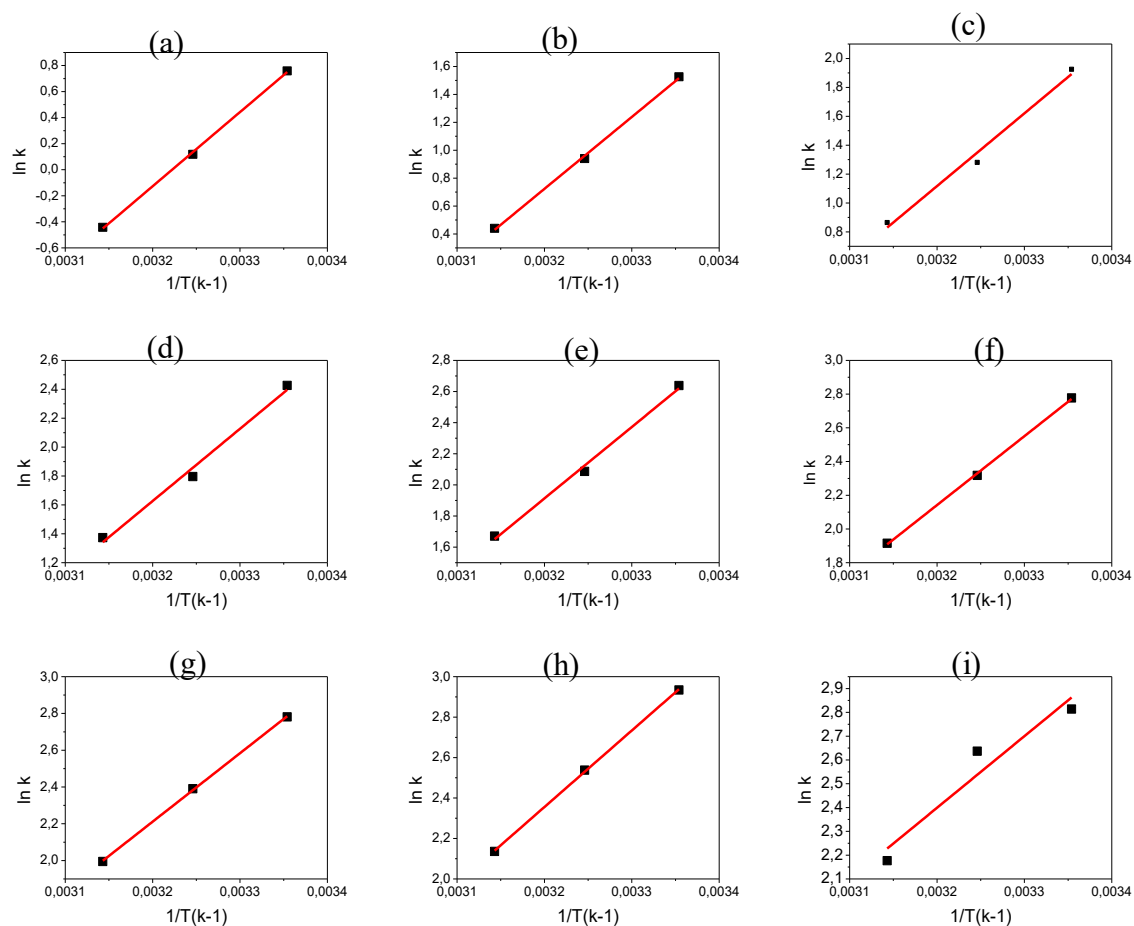


Figura 4.71– Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Aniônica A400 0,3 g).

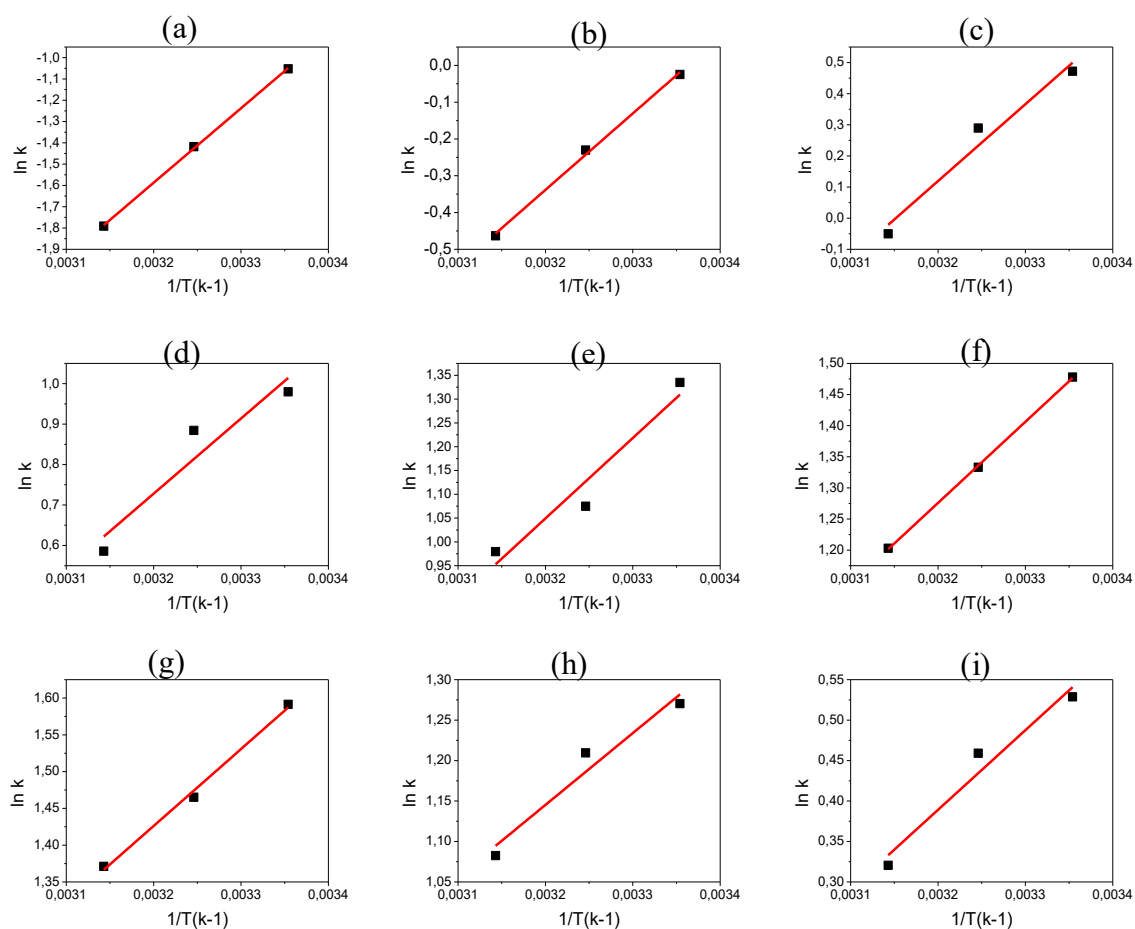


Figura 4.72 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

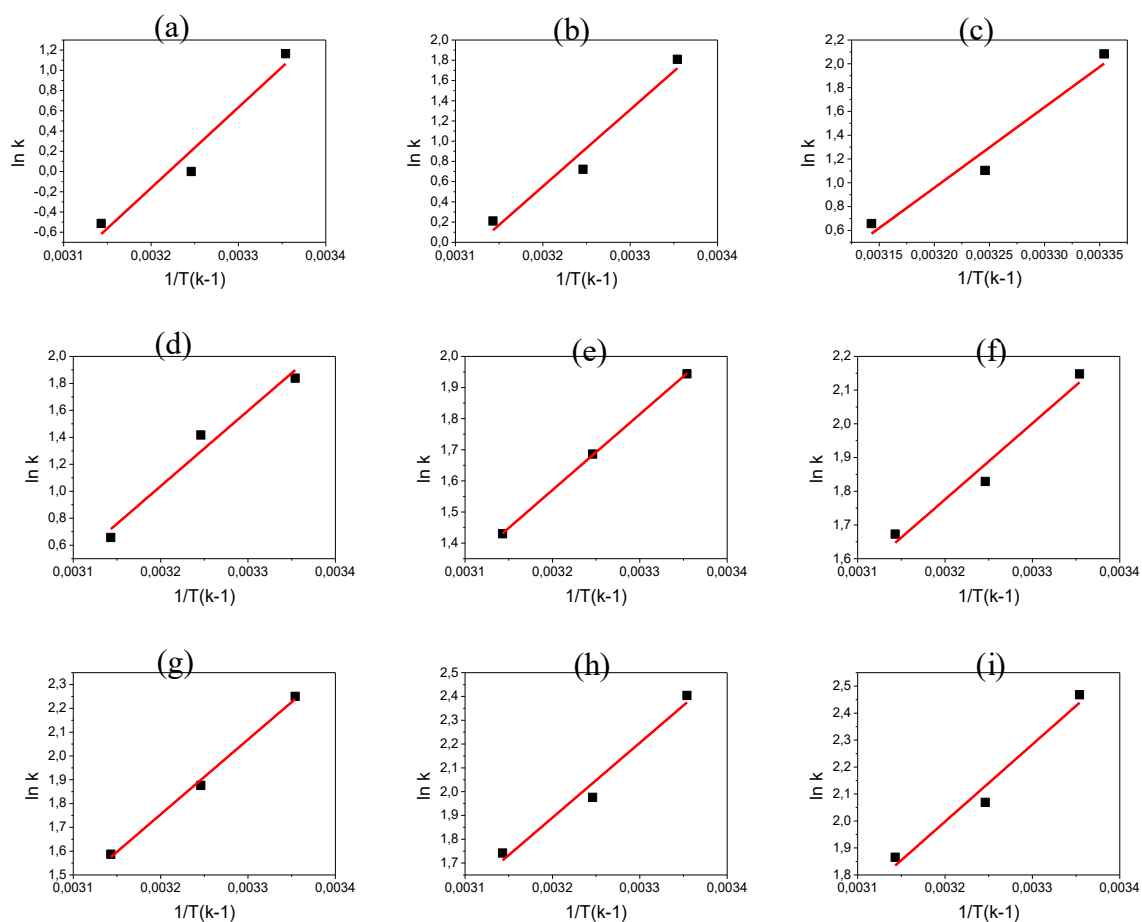


Figura 4.73 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Aniônica A400 0,5 g).



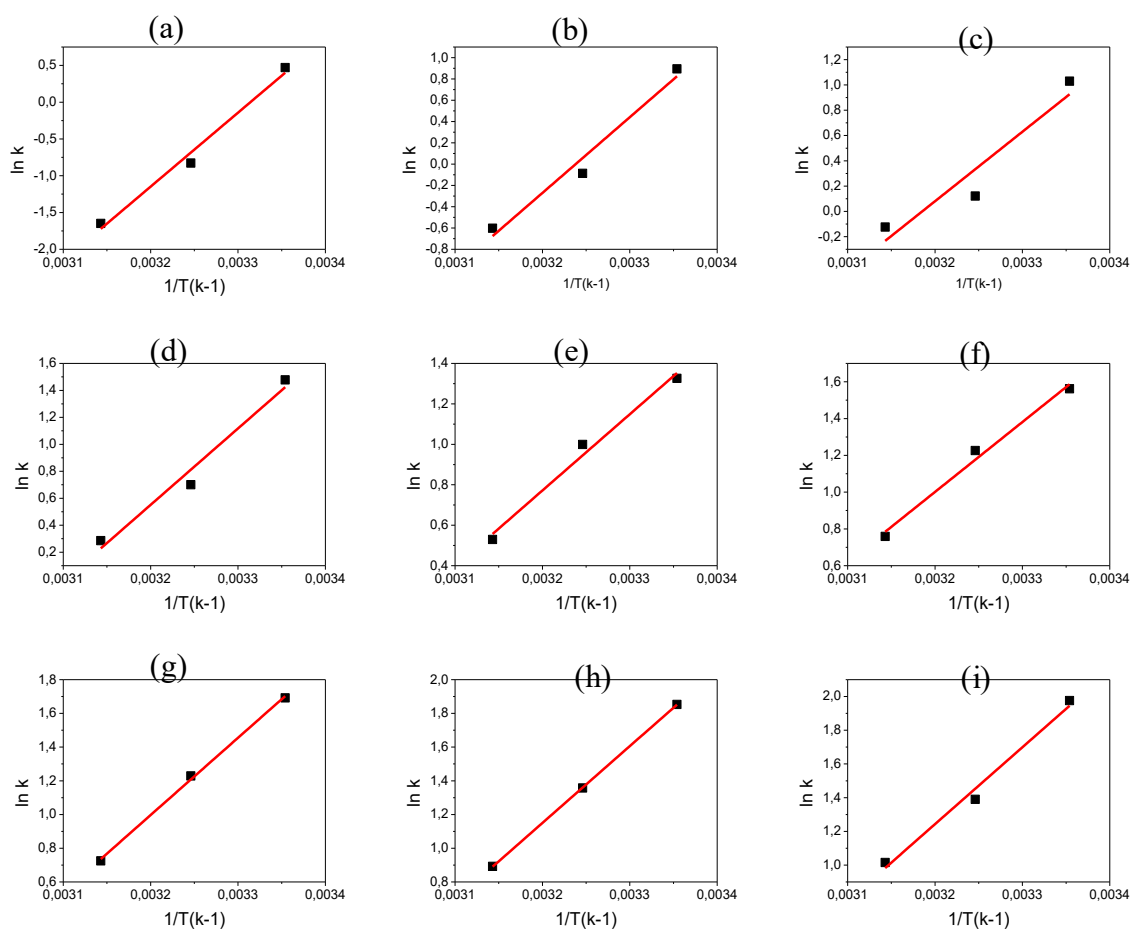


Figura 4.74 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal cromo (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

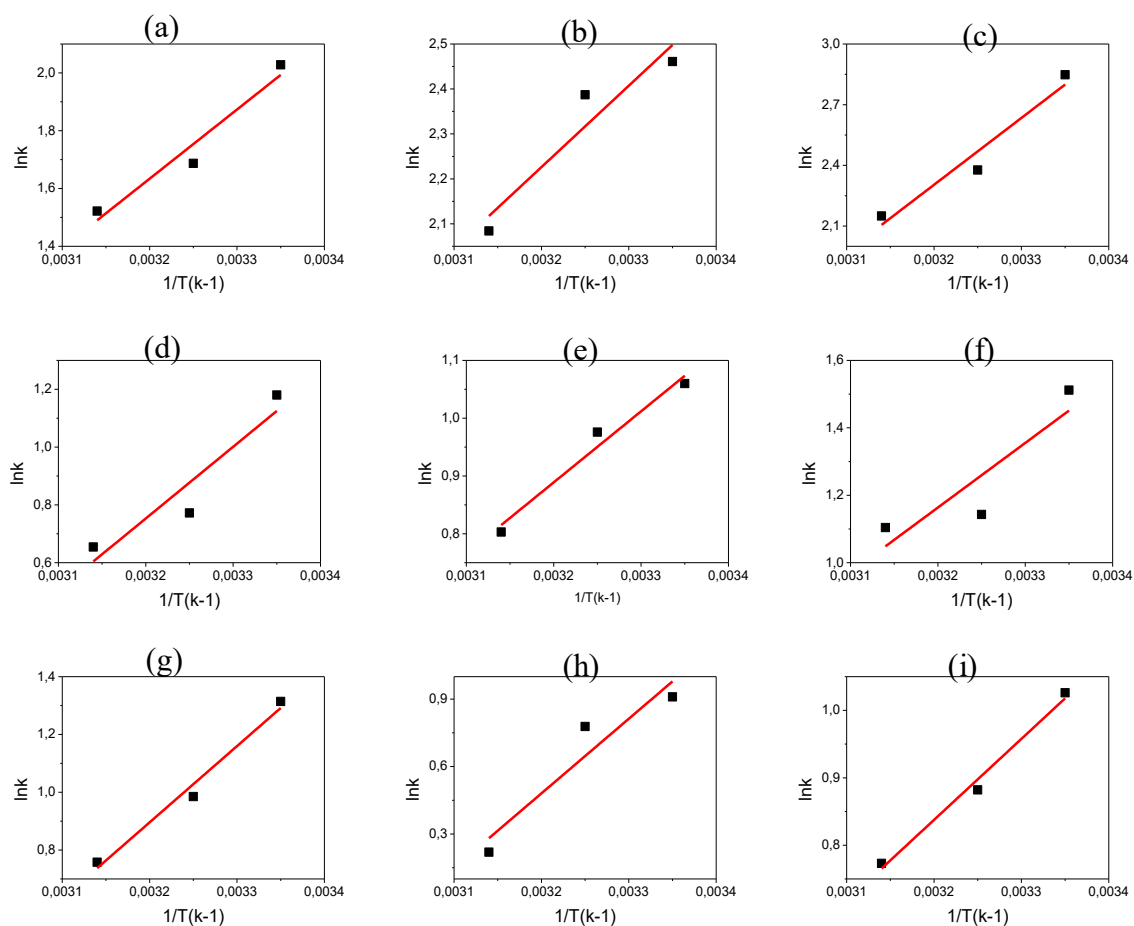


Figura 4.75 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Catiônica C100 0,5 g).

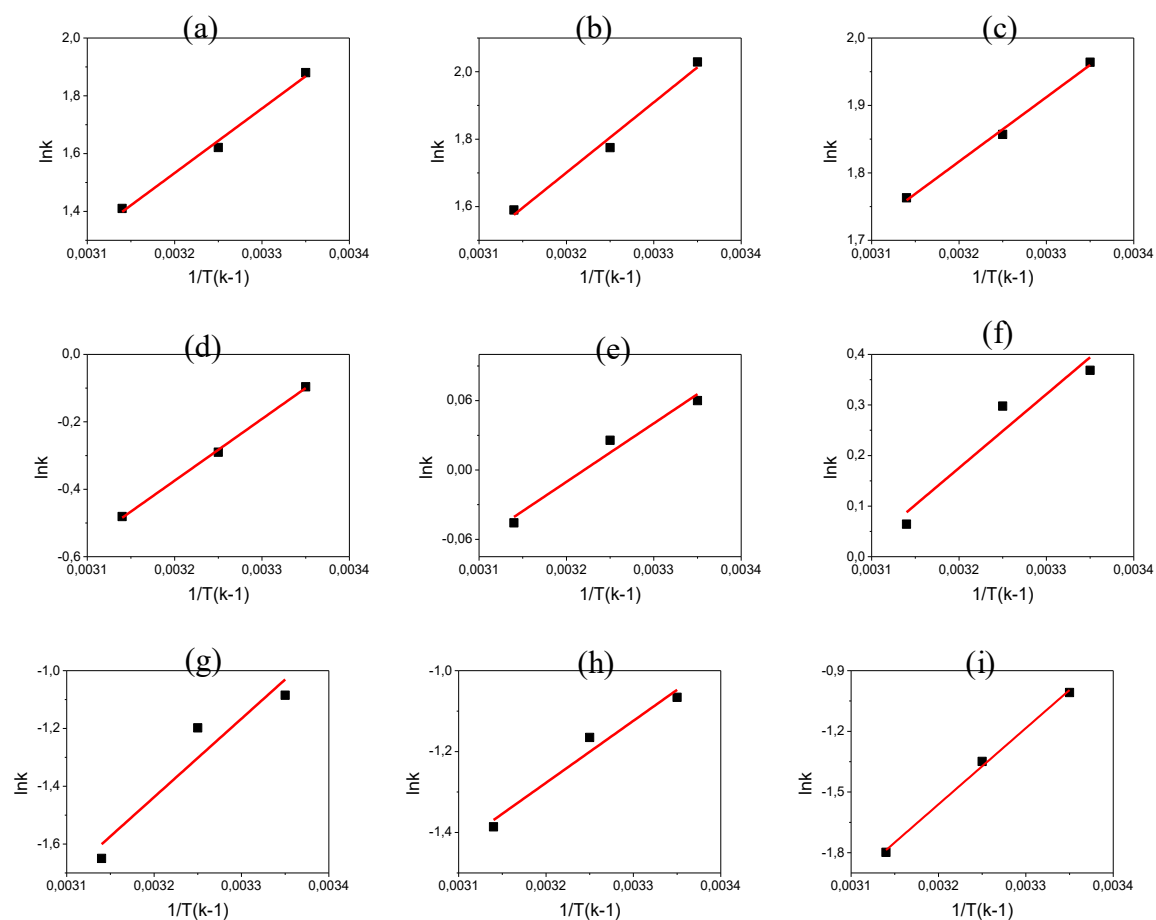


Figura 4.76 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; (d) 50 mg/L; (e) 70 mg/L; (f) 90 mg/L; (g) 110 mg/L; (h) 130 mg/L; (i) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,1 g).

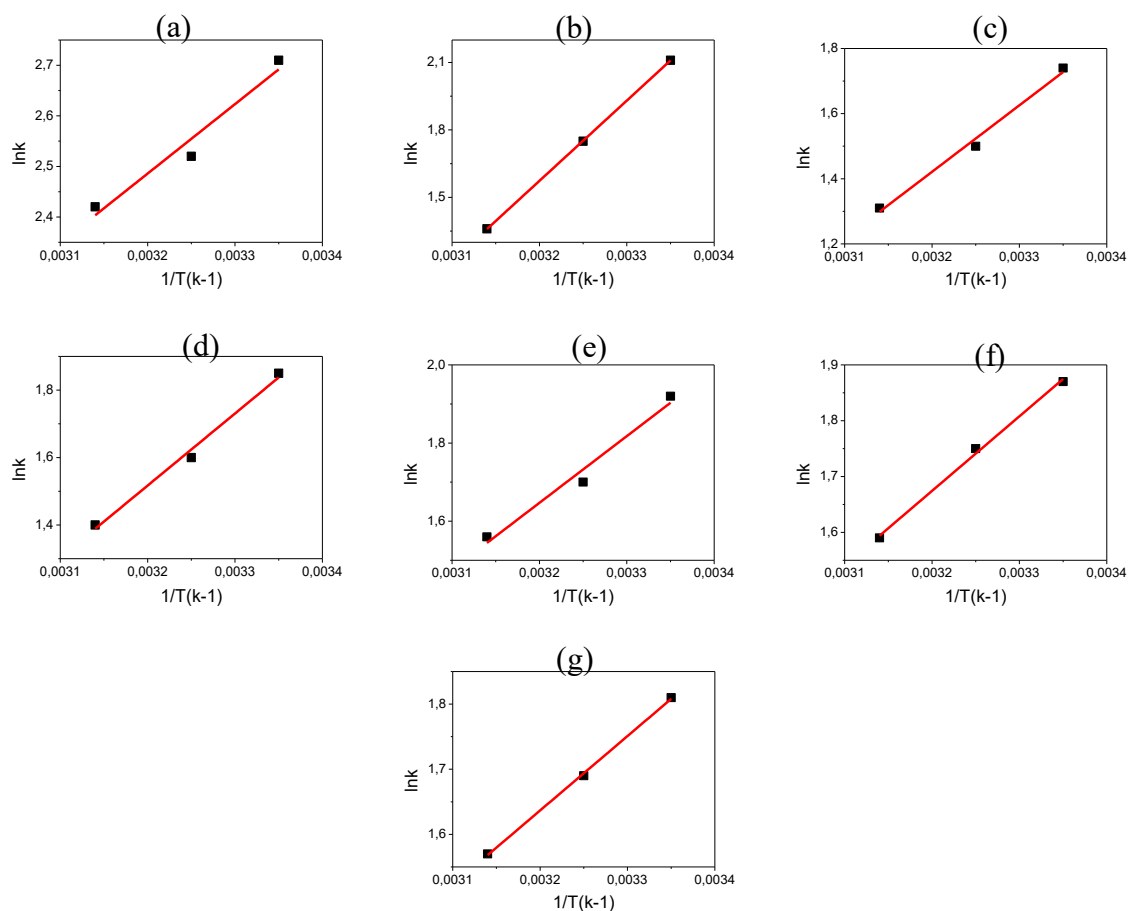


Figura 4.77 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro (a) 30 mg/L; (b) 50 mg/L resina; (c) 70 mg/L; (d) 90mg/L.; (e) 110 mg/L resina; (f) 130 mg/L; (g) 150 mg/L (massa de resina Catiônica C 100 0,3 g)

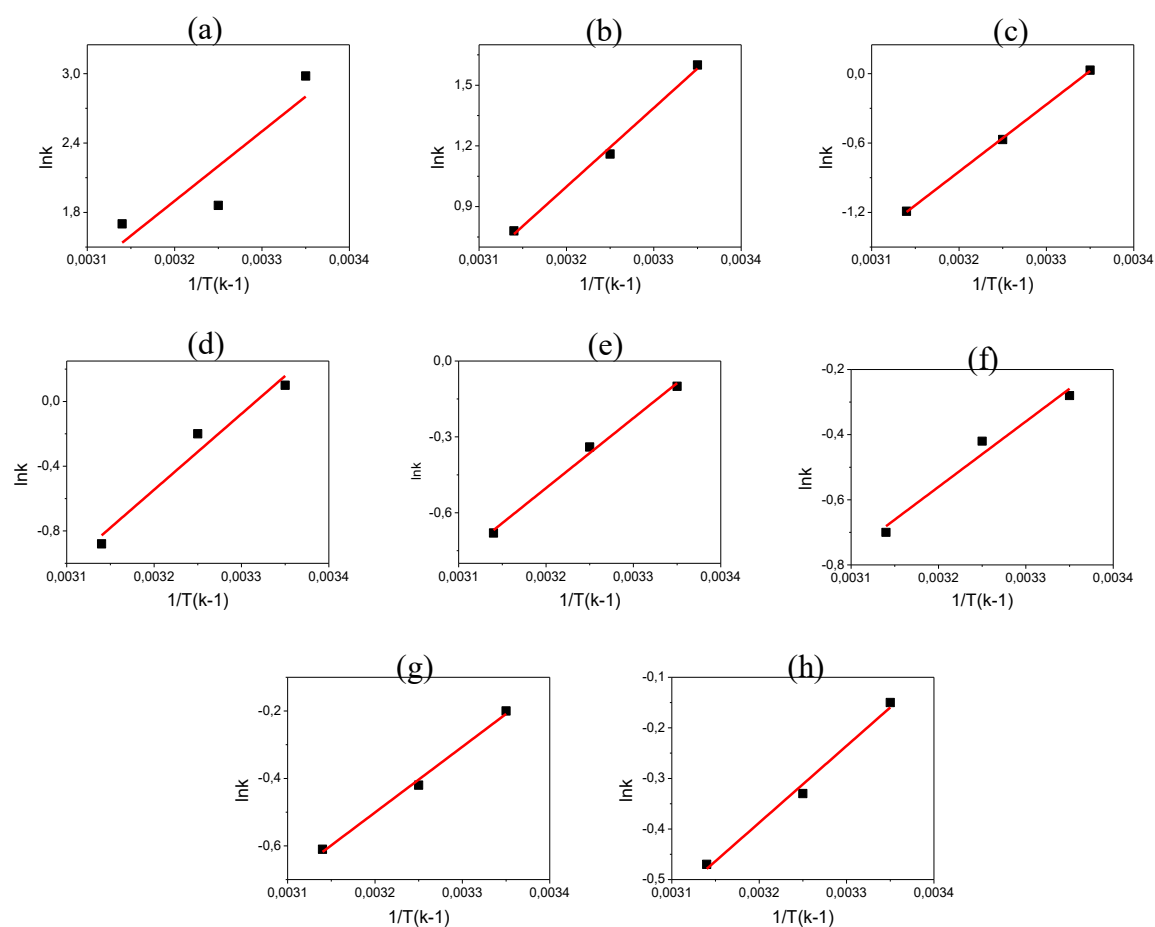


Figura 4.78 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro (a) 20 mg/L; (b) 30 mg/L; (c) 50 mg/L; (d) 70mg/L; (e) 90 mg/L; (f) 110 mg/L; (g) 130 mg/L; (h) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,3 g).

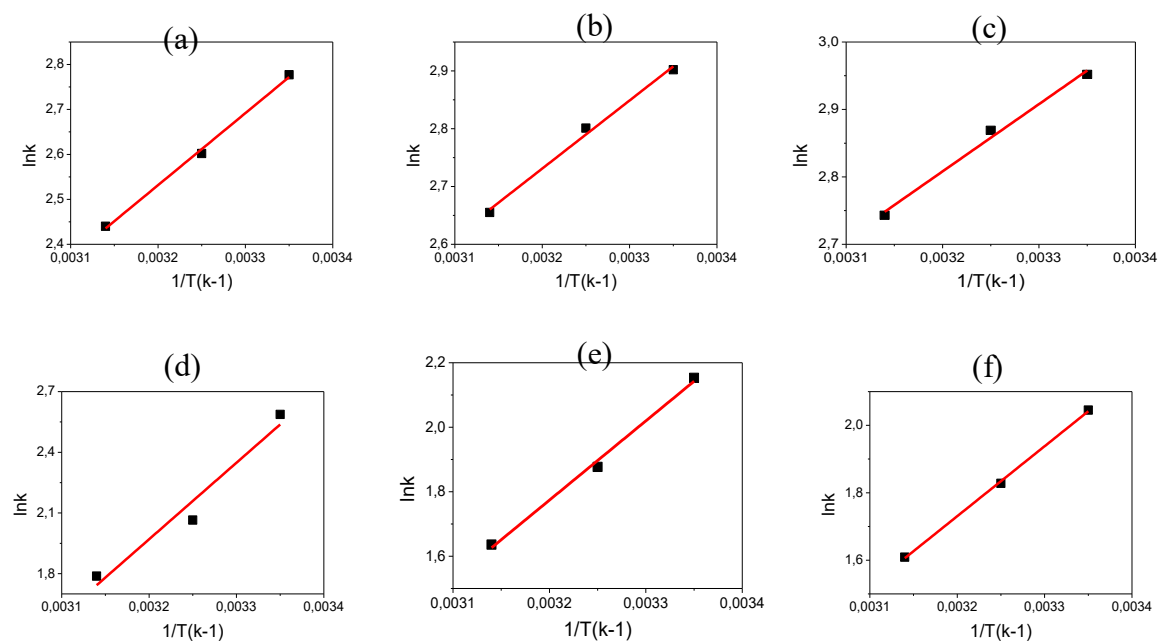


Figura 4.79 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro (a) 50 mg/L; (b) 70 mg/L; (c) 90 mg/L; (d) 110 mg/L; (e) 130 mg/L; (f) 150 mg/L ( massa de resina Catiônica C 100 0,5 g).

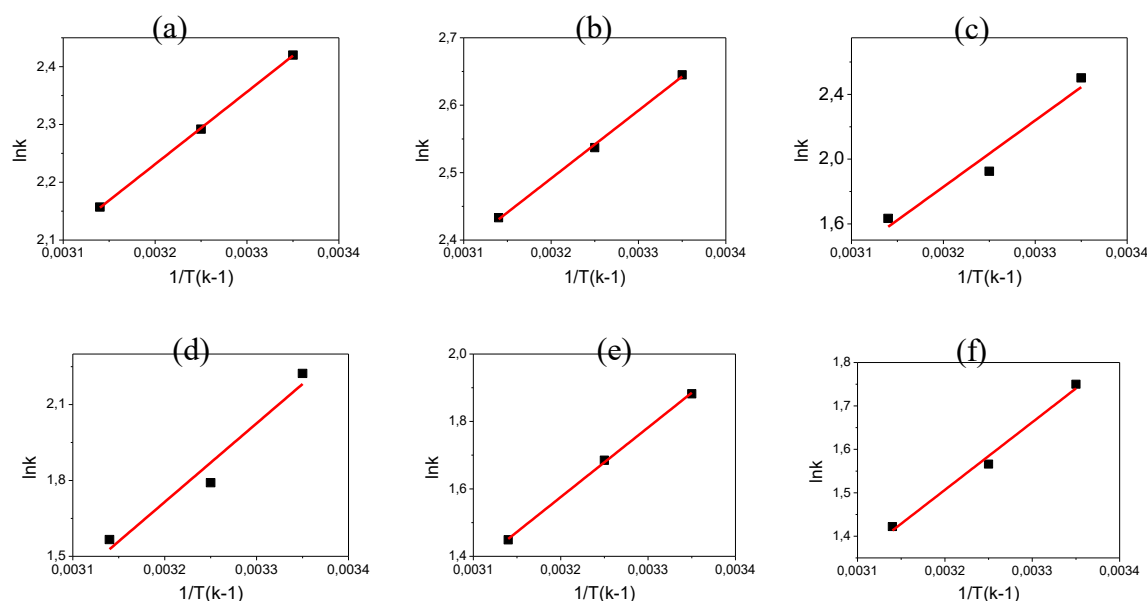


Figura 4.80– Cálculo dos parâmetros termodinâmicos para metal ferro (a) 50 mg/L; (b) 70 mg/L ; (c) 90 mg/L.; (d) 110 mg/L; (e) 130 mg/L; (f) 150 mg/L (massa de resina Mista MB 478 0,5 g).

As Tabelas 4.11 a 4.13 apresentam variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) para a adsorção de cromo.

Tabela 4.11 – Parâmetros termodinâmicos para cromo com massa de resina 0,1 g ( $[Cr]$ = concentração de cromo).

Resina Aniônica A 400				Resina Mista MB 478		
$[Cr]$	$\Delta S^\circ (J/K.mol)$	$\Delta H^\circ (J/mol)$	$R^2$	$\Delta S^\circ (J/K.mol)$	$\Delta H^\circ (J/mol)$	$R^2$
10 mg/L	-138,7	-45832,3	0,99	-99,3	-31081	0,99
20 mg/L	-105,4	-37700,5	0,99	-52,4	-18356,9	0,99
30 mg/L	-91,4	-34159,4	0,99	-51,7	-19217,6	0,97
50 mg/L	-65,5	-27477	0,99	-166,5	-55322	0,98
70 mg/L	-50,1	-22994,9	0,99	-52,1	-17924,7	0,99
90 mg/L	-30,4	-16744	0,99	-149,9	-46917,6	0,99
110 mg/L	-19,1	-13045,1	0,99	-90,8	-27591,8	0,99
130 mg/L	-12,3	-11012,5	0,99	-139,2	-41459,4	0,98
150 mg/L	-1,98	-6388,7	0,97	-73,1	-21278,6	0,99

Tabela 4.12 – Parâmetros termodinâmicos para cromo com massa de resina 0,3 g ([Cr]= concentração de cromo).

Resina Aniônica A 400				Resina Mista MB 478		
[Cr]	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>
10 mg/L	-152,9	-47454,6	0,99	-106,6	-29200,7	0,99
20 mg/L	-131,3	-42920,8	0,99	-58,4	-17376,4	0,99
30 mg/L	-124,5	-41819,0	0,98	-120,5	-37374,7	0,95
50 mg/L	-119,4	-41542,1	0,99	-44,2	-15706,6	0,97
70 mg/L	-106,3	-38213,4	0,99	-35,9	-13956,3	0,96
90 mg/L	-91,2	-34066	0,99	-24,2	-10869,7	0,99
110 mg/L	-81,1	-31098,1	0,99	-15,97	-8698,9	0,99
130 mg/L	-81,4	-31581	0,99	-14,38	-7470,9	0,99
150 mg/L	-61,3	-25385,8	0,98	-23,26	-8279,7	0,99

Tabela 4.13 – Parâmetros termodinâmicos para cromo com massa de resina 0,5 g ([Cr]= concentração de cromo).

Resina Aniônica A 400				Resina Mista MB 478		
[Cr]	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>
10 mg/L	-207,8	-65977,2	0,97	-276,6	-83493,2	0,99
20 mg/L	-192,2	-62852,7	0,97	-190,8	-58941,5	0,98
30 mg/L	-167,7	-56079,3	0,97	-144,1	-45247,8	0,94
50 mg/L	-138,6	-46973,1	0,98	-145,6	-46947,7	0,98
70 mg/L	-50,9	-20336,9	0,99	-94,7	-31603,5	0,99
90 mg/L	-44	-18688,9	0,98	-936	-31853,4	0,99
110 mg/L	-67,7	-26190,9	0,99	-114,2	-38280,8	0,99
130 mg/L	-67,7	-26075,3	0,98	-112	-37998,2	0,99
150 mg/L	-59,2	-23712,5	0,98	-110,9	-37885,2	0,99

Os valores da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) para massa de resina Purolite Aniônica A400 0,1 g, nas concentrações estudadas na adsorção de cromo foram para  $\Delta H$  -6388,7 a -45833,3 J/mol e para  $\Delta S$  -138,8 a -1,98 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Aniônica A400 0,3 g nas concentrações estudadas os valores apresentados



foram para  $\Delta H$  -25385,6 a -4754,6 J/mol e para  $\Delta S$  -152,9 a -61,3 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Aniônica A400 0,5 g nas concentrações estudadas os valores apresentados foram para  $\Delta H$  -65977,2 a -18688,9 J/mol e para  $\Delta S$  -207,8 a -44 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Mista 0,1 g nas concentrações estudadas os valores apresentados foram para  $\Delta H$  -46917,6 a -17924,7 J/mol e para  $\Delta S$  -166,5 a -51,7 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Mista 0,3 g nas concentrações estudadas os valores apresentados foram para  $\Delta H$  -37374,7 a -7470,9 J/mol e para  $\Delta S$  -106,6 a -24,2 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Mista 0,5 g nas concentrações estudadas os valores apresentados foram para  $\Delta H$  -83493,2 a -31603,5 J/mol e para  $\Delta S$  -276,6 a -110,9 J/K.mol. Os valores de entalpia para o íon cromo mostram que o processo de adsorção é exotérmico e os valores da variação de entropia demonstram que houve uma ordenação no do cromo ao ser adsorvido pela resina.

Os cálculos da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) para o processo de adsorção de ferro mostraram a mesma tendência da adsorção de cromo com valores negativos para entalpia e entropia indicando que o processo é exotérmico. Quando utilizado a massa de resina 0,3 g e 0,5 g para algumas concentrações de ferro os valores de variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) não foram obtidos devido ao fato da remoção do íon ferro ter sido de 100%. As Tabelas 4.14 a 4.16 apresentam variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) para a adsorção de ferro.

Tabela 4.14 – Parâmetros termodinâmicos para ferro com massa de resina 0,1 g ([Fe]= concentração de ferro).

Resina Catiônica C 100				Resina Mista MB 478		
[Fe]	$\Delta S^o$ (J/K.mol)	$\Delta H^o$ (J/mol)	R <sup>2</sup>	$\Delta S^o$ (J/K.mol)	$\Delta H^o$ (J/mol)	R <sup>2</sup>
10 mg/L	-50,1	-19907,1	0,97	-46,7	-18563,3	0,99
20 mg/L	-29,7	-15058,1	0,95	-41,3	-17323,8	0,99
30 mg/L	-68,7	-27460,1	0,97	-10,31	-7943,51	0,99
50 mg/L	-59,7	-20614,7	0,78	-51,8	-15229,0	0,99
70 mg/L	-25,3	-10223,0	0,95	-13,54	-4205,25	0,97
90 mg/L	-41,3	-15933,5	0,60	-37,4	-12132,4	0,93
110 mg/L	-62,7	-21935,6	0,98	-84,2	-22564,6	0,82
130 mg/L	-85,7	-28032,7	0,83	-51,4	-12736,0	0,94
150 mg/L	-24,9	-9986,85	0,99	-113,2	-31320,7	0,99

Tabela 4.15 – Parâmetros termodinâmicos para ferro com massa de resina 0,3 g ([Fe]= concentração de ferro).

Resina Catiônica C 100				Resina Mista MB 478		
[Fe]	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>
10 mg/L	-	-	-	-	-	-
20 mg/L	-	-	-	-144,3	-50034,7	0,95
30 mg/L	-15,9	-11416,1	0,96	-95,4	-32402,0	0,99
50 mg/L	-81,9	-29689,3	0,99	-161,5	-48276,5	0,99
70 mg/L	-42,5	-16979,6	0,99	-129,4	-39008,0	0,96
90 mg/L	-44,3	-17770,9	0,99	-77,8	-23007,9	0,99
110 mg/L	-31,7	-14191,6	0,98	-58,1	-16703,4	0,97
130 mg/L	-21,6	-11102,1	0,99	-56,0	-16201,0	0,99
150 mg/L	-16,77	-9494,54	0,99	-43,7	-12634,3	0,99

Tabela 4.16 – Parâmetros termodinâmicos para ferro com massa de resina 0,5 g ([Fe]= concentração de ferro).

Resina Catiônica C 100				Resina Mista MB 478		
[Fe]	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>
10 mg/L	-	-	-	-	-	-
20 mg/L	-	-	-	-	-	-
30 mg/L	-	-	-	-	-	-
50 mg/L	-21,6	-13323,8	0,99	-14,8	-10408,8	0,99
70 mg/L	-8,65	-9799,7	0,99	-6,10	-8380,3	0,99
90 mg/L	-3,20	-8295,2	0,99	-94,1	-34159,0	0,95
110 mg/L	-84,3	-31455,1	0,96	-68,5	-25861,3	0,94
130 mg/L	-50,6	-20430,8	0,99	-41,8	-17154,0	0,99
150 mg/L	-40,8	-17249,7	0,99	-28,9	-12950,8	0,99

Os valores da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) para massa de resina Purolite Catiônica C 100 0,1 g, nas concentrações estudadas na adsorção de ferro apresentaram valores para entalpia ( $\Delta H$ ) -28032,7 a -9986,85 J/mol e para entropia ( $\Delta S$ ) -85,7 a -24,9 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Catiônica C 100 0,3 g nas concentrações estudadas apresentaram valores para entalpia ( $\Delta H$ ) -29689,3 a -9494,5 J/mol e para entropia

( $\Delta S$ ) -81,9 a -15,9 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Catiônica C 100 0,5 g nas concentrações estudadas apresentaram valores para entalpia ( $\Delta H$ ) -20430,8 a -8295,2 J/mol e para entropia ( $\Delta S$ ) -84,3 a -3,20 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Mista MB 478 0,1 g nas concentrações estudadas apresentaram valores para entalpia ( $\Delta H$ ) -31320,7 a -4205,25 J/mol e para entropia ( $\Delta S$ ) -113,2 a -13,5 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Mista 0,3 g nas concentrações estudadas apresentaram valores para entalpia ( $\Delta H$ ) -50034,7 a -12634,3 J/mol e para entropia ( $\Delta S$ ) -161,5 a -43,7 J/K.mol. Para massa de resina Purolite Mista 0,5 g nas concentrações estudadas apresentaram valores para entalpia ( $\Delta H$ ) -34159,0 a -8380,3 J/mol e para entropia ( $\Delta S$ ) -94,1 a -6,10 J/K.mol. Os valores negativos de entalpia mostraram que o processo de adsorção é exotérmico, ou seja, libera calor no processo de adsorção. Os valores de negativos de entropia indicam que houve uma ordem do ferro adsorvido na superfície da resina.

A variação da energia livre de gibbs  $\Delta G^\circ$  não pode ser calcula em algumas concentrações de ferro quando se utilizou massa de resina 0,3 g e 0,5 g devido ao fato adsorção de ferro ter sido total.

A variação da energia livre de gibbs  $\Delta G^\circ$  mostra que o processo de adsorção é espontâneo os valores da variação podem ser observados nas Tabelas 4.17 e 4.18 para cromo e ferro respectivamente.

Tabela 4.17 – Energia de Gibbs  $\Delta G^\circ$  (J/mol) para íon cromo ( [Cr] = concentração de cromo).

	Resina Aniônica A 400				Resina Mista MB 478		
	[Cr]	25 °C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Massa de resina 0,1 g	10 mg/L	-4512,9	-2998,9	-1741,3	-1441,5	-568,5	541,2
	20 mg/L	-6341,8	-5090,9	-4239,6	-2733,1	-2233,7	-1682,6
	30 mg/L	-6971,5	-5826,2	-5146,5	-3895,5	-3136,4	-2860,3
	50 mg/L	-7977,6	-7196,1	-6670,6	-5813,1	-3689,4	-2499,9
	70 mg/L	-8082,7	-7672,5	-7084,6	-2335,2	-1888,9	-1293,3
	90 mg/L	-7680,1	-7391,2	-7075,4	-2108,6	-903,9	880,9
	110 mg/L	-7359,7	-7147,1	-6979,9	-485,4	392,9	1316,4
	130 mg/L	-7365,8	-7170,4	-7120,8	238,9	1107,1	3022,2
	150 mg/L	-6950,9	-7050,4	-6992,3	513,1	1238,9	1978,7
Massa de resina 0,3 g	10 mg/L	-1879,8	-303,1	1170,5	2610,3	3633,9	4739,4
	20 mg/L	-3784,3	-2408,5	-1163,3	55,7	589,9	1225,9
	30 mg/L	-4773,2	-3281,8	-2286,4	-1170,9	-741,6	132,8
	50 mg/L	-6015,2	-4600,5	-3632,3	-2428,4	-2265,6	-1549,5
	70 mg/L	-6540,5	-5345,9	-4418,5	-3311,3	-2754,1	-2591,3
	90 mg/L	-6885,8	-5938,7	-5067,1	-3665,2	-3415,8	-3184,2
	110 mg/L	-6895,8	-6125,3	-5279,3	-3945,1	-3753,8	-3626,9
	130 mg/L	-7273,1	-6502,0	-5649,4	-3149,3	-3098,8	-2863,6
	150 mg/L	-6975,3	-6755,6	-5757,6	-1310,7	-1091,4	-848,1
Massa de resina 0,5 g	10 mg/L	-1165,3	2121,3	4361,4	-2886,5	16,9	1358,9
	20 mg/L	-2218,5	222,2	1593,5	-4483,7	-1850,6	-557,9
	30 mg/L	-553,4	-309,7	328,8	-5165,1	-2829,8	-1738,1
	50 mg/L	-3663,72	-1793,9	-755,4	-4559	-3822,1	-3099,7
	70 mg/L	-3288,06	-2561,2	-1400,7	-4821	-4320,7	-3782,3
	90 mg/L	-3872,15	-3142,4	-2007,4	-5325,4	-4686,4	-4426,9
	110 mg/L	-4195,88	-3148,7	-1920,2	-5578,4	-4806,3	-4197,9
	130 mg/L	-4593,32	-3477,5	-2359,9	-5961,5	-5063,5	-4607,2
	150 mg/L	-4898,46	-3561,7	-2685,4	-6118,6	-5302,3	-4934,5

Tabela 4.18 – Energia de Gibbs  $\Delta G^\circ$  (J/mol) para íon ferro ( [Fe] = concentração de ferro).

	[Fe]	Resina Catiônica C 100			Resina Mista MB 478		
		25 °C	35°C	45°C	25 °C	35°C	45°C
Massa de resina 0,1 g	10 mg/L	-5028,6	-4323,4	-4025,4	-4668,6	-4154,2	-3750,3
	20 mg/L	-6102,4	-6117,4	-5512,7	-5031,5	-4548,9	-4220,3
	30 mg/L	-7061,5	-6090,8	-5687,1	-4868,8	-4758,7	-4665,1
	50 mg/L	-2925,7	-1978,4	-1730,9	238,1	743,1	1272,4
	70 mg/L	-2629,7	-2501,9	-2125,2	-148,8	-65,8	120,9
	90 mg/L	-3749,4	-2929,8	-2921,6	-913,6	-762,8	-170,5
	110 mg/L	-3257,2	-2524,6	-2004,9	2690,9	3069,4	4368,3
	130 mg/L	-2284,7	-1994,8	-580,2	2642,6	2985,6	3666,9
	150 mg/L	-2545,7	-2260,8	-2046,7	2499,1	3456,6	4757,9
Massa de resina 0,3 g	10 mg/L	-	-	-	-	-	-
	20 mg/L	-	-	-	-7389,1	-4762,3	-4491,8
	30 mg/L	-6721,2	-6444,1	-6396,1	-3953,8	-2983,1	-2052,8
	50 mg/L	-5226,5	-4491,1	-3590,5	-66,5	1451,0	3160,1
	70 mg/L	-4315,8	-3852,0	-3473,2	-251,9	511,8	2336,9
	90 mg/L	-4594,9	-4106,4	-3714,1	236,8	876,9	1802,8
	110 mg/L	-4766,8	-4361,3	-4114,8	721,1	1330,4	1843,5
	130 mg/L	-4636,4	-4471,2	-4210,6	499,1	1075,6	1615,4
	150 mg/L	-4490,2	-4339,6	-4155,1	361,6	848,1	1249,1
Massa de resina 0,5 g	10 mg/L	-	-	-	-	-	-
	20 mg/L	-	-	-	-	-	-
	30 mg/L	-	-	-	-	-	-
	50 mg/L	-6884,5	-6667,7	-6475,1	-6000,9	-5873,6	-5706,8
	70 mg/L	-7194,9	-7176,9	-7024,2	-6556,9	-6500,2	-6430,2
	90 mg/L	-7318,9	-7350,6	-7265,1	-6203,4	-4933,1	-4347,2
	110 mg/L	-6414,1	-5291,4	-4699,9	-5512,3	-4589,2	-4142,9
	130 mg/L	-5337,7	-4809,5	-4307,1	-4666,7	-4316,4	-3833,3
	150 mg/L	-5071,5	-4684,3	-4242,5	-4362,6	-4014,3	-3762,9

Pode-se observar na adsorção do íon cromo com as resinas Purolite Aniônica A 400 e Mista MB 478 e para o íon ferro com as resinas Purolite Catiônica C 100 e Mista MB 478 que os valores negativos de energia livre de gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indicam que o processo de adsorção é espontâneo. Nos processos espontâneos, a energia livre assume valores negativos, e quanto mais negativos esses valores, maior a força motriz favorecendo o processo de sorção (Aksu; Isoglu, 2005). Em geral, nos sistemas de sorção onde predominam processo de natureza física

a variação da energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) assume valores entre -20 kJ/mol e aos processos de quimissorção são associados valores entre -80 e -400 kJ/mol (ATIKINS; PAULA, 2004). Portanto neste trabalho os resultados obtidos indicam que o processo do sistema de adsorção é de quimissorção. Pode-se afirmar que os valores negativos de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) indicam que o processo é exotérmico, pois com o aumento da temperatura, ocorre a diminuição da eficiência do processo (Perry, 1980). Os valores de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), estão relacionados com a distribuição do íon na interface sólido-líquido, os valores negativos demonstram que ocorreu uma certa ordenação do íon cromo na superfície do adsorvente. Valores negativos de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) também foram encontrados por Li et. al., (2012).

#### **4.1.6 – Análise dos sólidos.**

Os sólidos foram avaliados utilizando microscópio de varredura para observar os metais cromo e ferro adsorvidos pelas resinas utilizadas. As imagens obtidas podem ser observadas nas Figuras 4.81 e 4.82.

Pode-se observar na resina Purolite Aniônica A400 em todos os valores de pH testados há um acúmulo de cromo na superfície da resina quando comparado com a imagem (a) da Figura 4.81. A microscopia de varredura eletrônica da resina Purolite Aniônica A400 mostra uma superfície lisa na imagem (a) onde a resina está virgem, ou seja, não foi utilizada para o processo de adsorção. Por outro lado, a resina utilizada no processo de adsorção de cromo apresenta uma camada, com uma superfície uniformemente coberta, que pode ser observado nas imagens (b) à (f). A adsorção de cromo pela resina Aniônica A 400 ocorreu em todos os valores de pH testados como mostra as imagens do microscópio de varredura eletrônica.

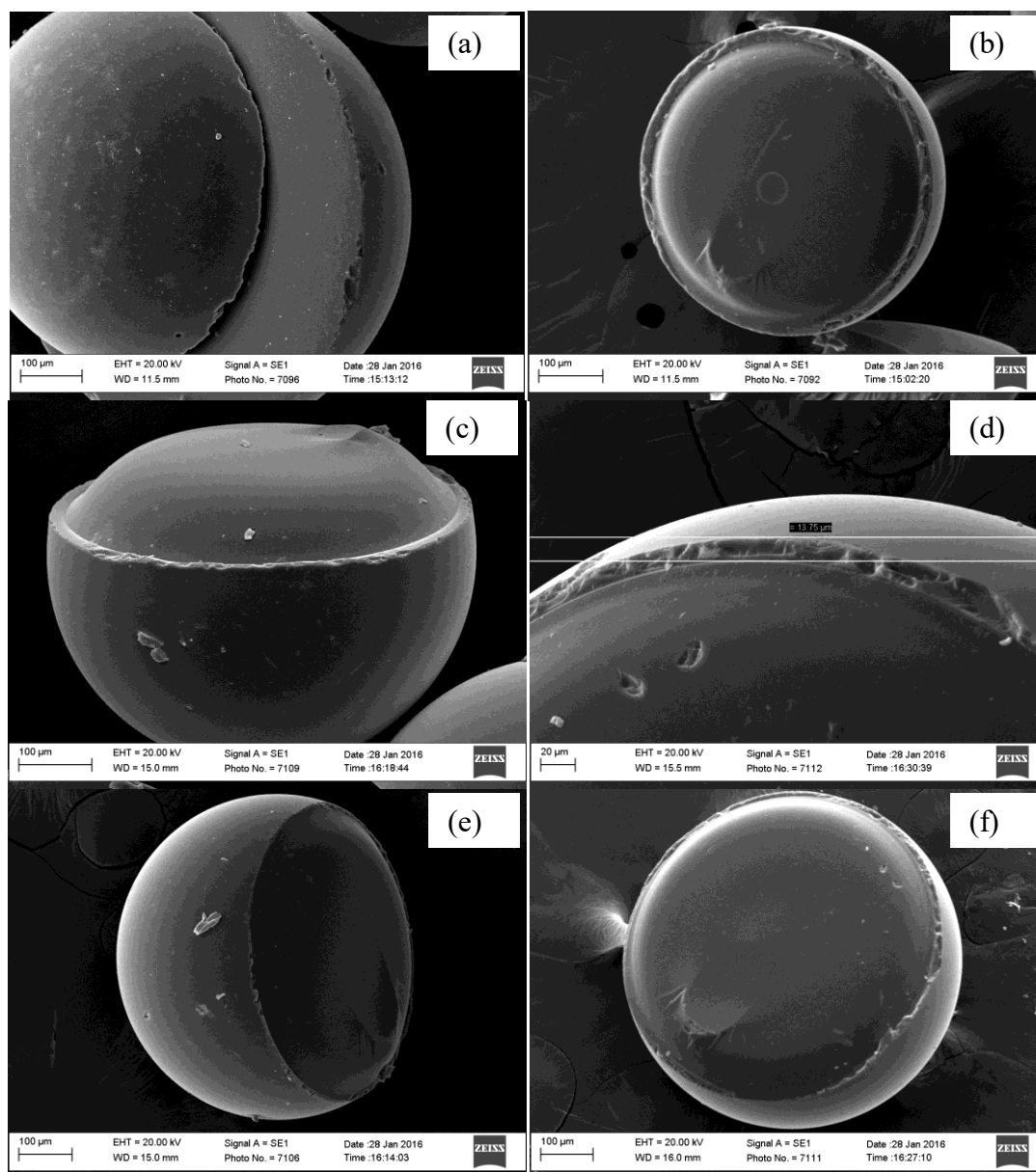


Figura 4.81 – (a) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 (x 320); (b) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 2 ( x 720) (c) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 4 ( x 420); (d) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 5,5 ( x 1000); (e) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 8 (x 310) e (f) Imagem da superfície da resina Aniônica A 400 na adsorção do íon cromo no pH 10 ( x 300)( temperatura de 25°C).

Observou-se na adsorção de ferro que as resina Purolite Catiônica C 100 apresentou uma deformação e manchas escuras após a adsorção do íon ferro o que pode ser observado comparando a imagem (a) da Figura 4.82 com as demais imagens da mesma Figura.

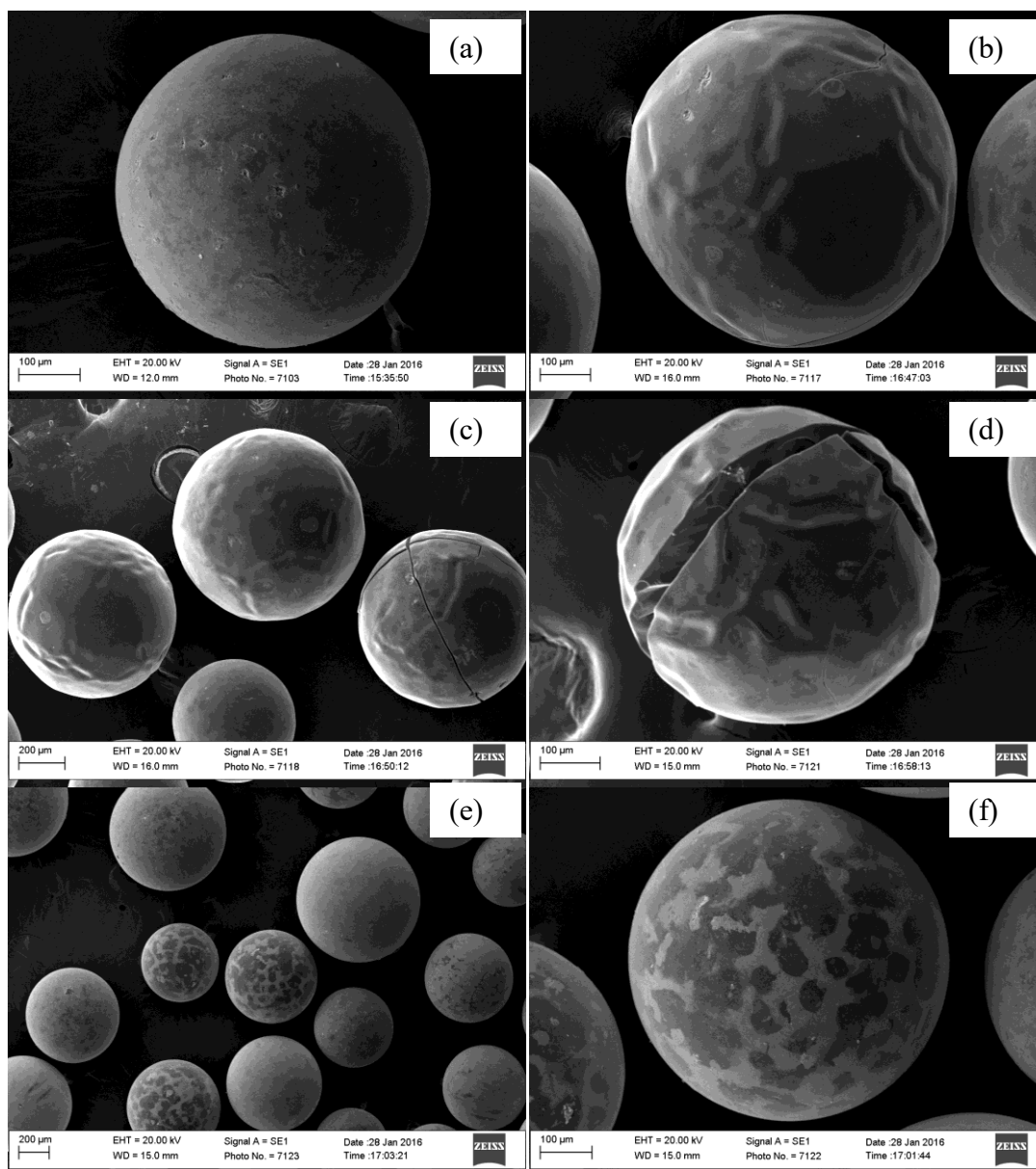


Figura 4.82 – (a) Imagem da superfície da resina Catiônica A 100 (x 300) ; (b) Imagem da superfície da resina Catiônica A 100 na adsorção do íon ferro no pH 2,5 ( x 330); (c) Imagem da superfície da resina Catiônica A 100 na adsorção do íon ferro no pH 3 (x 315); (d) Imagem da superfície da resina Catiônica A 100 na adsorção do íon ferro no pH 4 ( x 350); (e) Imagem da superfície resina Mista MB 478 na adsorção do íon ferro no pH 4 ( x 90) e (f) Imagem da superfície da resina Mista MB 478 na adsorção do íon ferro no pH 4 ( x 300) ( temperatura de 25°C).

A microscopia de varredura eletrônica da resina Purolite Catiônica C100 virgem tem uma superfície lisa como mostra a imagem (a) da Figura 4.82. Quando utilizada para o



processo de adsorção do ferro, em todos os valores de pH testados, apresentou rachaduras, manchas escuras na sua superfície e irregularidades que podem ser visualizadas nas imagens (b) à (f) da Figura 4.82 .

---

## CAPITULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

#### 5.1- Conclusões

O processo de adsorção utilizando resinas Purolite Catiônica C100, Purolite Aniônica A 400 e Purolite Mista MB 478 para íon cromo mostrou-se eficaz quando utilizado no processo a Purolite Aniônica A 400 e Purolite Mista MB 478. Para a resina Purolite Catiônica C100 o processo de adsorção não apresentou uma adsorção significativa para o íon cromo. A resina Purolite Aniônica A 400 apresentou melhor remoção de Cromo quando comparada a resina Purolite Mista MB 478.

No processo de adsorção do íon ferro utilizando resinas Purolite Catiônica C100, Purolite Aniônica A 400 e Purolite Mista MB 478 mostrou-se eficiente quando utilizadas as resinas Purolite Catiônica C100 e Mista MB 478 sendo que a resina Purolite Catiônica C100 apresenta melhor remoção de íon ferro quando comparada a resina Purolite Mista MB 478. A resina Purolite Aniônica A 400 não apresenta uma adsorção significativa para o íon ferro.

Pode-se concluir ao avaliar a adsorção em valores de pH diferentes que a remoção dos íons ferro e cromo foi superior a 90% em todos os valores de pH estudados. Durante o processo de adsorção observou-se que temperatura influência no processo de remoção dos íons cromo e ferro sendo a temperatura de 25 °C a que apresentou melhor remoção dos entre as temperaturas estudadas neste trabalho. Pode-se afirmar que o processo de adsorção dos íons cromo e ferro são espontâneo e exotérmico devido aos valores negativos encontrados nos cálculos da energia gibbs e entalpia.

Foi observado nos modelos testados descritos na literatura, Henry, Langmuir e Freundlich que o modelo de Henry representou um maior número de dados obtidos no processo de adsorção para os íons ferro e cromo nas condições testadas quando comparado ao modelo de Langmuir e Freundlich. Dentre os modelos propostos o Modelo 1 ajustou um maior número de dados obtidos no processo de adsorção para os íons ferro e cromo nas condições testadas quando comparado ao Modelo 2.

## 5.2- Sugestões

- Testar as resinas Purolite Catiônica C100, Purolite Mista MB 478 e Purolite Aniônica A 400 para adsorção de outros metais;
- Utilizar reator coluna na adsorção com as resinas Purolite Catiônica C100, Purolite Mista MB 478 e Purolite Aniônica A 400.
- Reaproveitar as resinas utilizadas em novos processos de adsorção;
- Utilizar as resinas utilizadas para produção ligas metálicas.
- Testar a eficiência das resinas em efluentes industriais.

---

## CAPITULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, Metales pesados, disponível em [www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts2.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.html) acesso em 16/05/2013.

AHMAD, A.; SIDDIQUE, J. A.; LASKAR, M. A.; KUMAR, R.; MOHD-SETAPAR, S. H.; KHATOON, A.; SHIEKH, R. A. New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review. **Journal Environmental Science** 31. p. 104-123, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.12.008>

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. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00067-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00067-0)

AKSU, Z.; ISOGLU, I. A.; Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3031-3044, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004>

ALYÜZ, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal of hazardous materials**, 167(1), 482-488, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006>

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, Washington, 1995.

ASSUNÇÃO, J. V. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA. IN: CASTELLANO, E. G., Ed.

**Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias.** São Paulo, Academica de Ciências do Estado de São Paulo, 1998.

ATKINS, P. PAULA, J. **Físico-Química**, 7. ed., vol.3, p.177, LTC-livros técnicos científicos editora, 2004.

AUGUSTYNOWICZ, J.; GROSICKI, M.; HANUS-FAJERSKA, E.; LEKKA, M., WALOSZEK, A.; KOLOCZEK, H.. Chromium(VI) bioremediation by aquatic macrophyte *Callitriche cophocarpa* Sendtn. **Chemosphere** 79, p. 1077e1083, 2010.

AYDIN FA, SOYLAK M. Thulium hydroxide: a new coprecipitant for speciation of chromium in natural water samples. **Journal of Hazardous Materials**. vol 162, p. 1228-1232, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.011>

BAJPAI, S.; GUPTA, S. K.; DEY, A.; JHA, M. K.; BAJPAI, V.; JOSHI, S.; GUPTA, A. Application of central composite design approach for removal of chromium(IV) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling, optimization, and study of interactive variables. **Journal of Hazardous Materials**, p. 436-444, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.016>

BARBIERI, J.C. **Desenvolvimento e meio ambiente: as estratégias de mudanças da Agenda 21**. Petrópolis, RJ: Vozes, 2001.

BARD, A. J.; ZOSKI, C. G., Voltammetric Retrospective, **Anal. Chem**, 72, 364 A, 2002.

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.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.122>

BERNADES, C. P.; SANTOS-FILHO, N. .A; GOMES, M. S.; TORRES, F. S.; COSTA, J., BORGES M. H., RICHARDSON, M.; SANTOS, D. M., CASTRO D. M.; HOMSI-BRANDEBURGO, M. I.; SOARES, A. M.; OLIVEIRA, F. Isolation and structural characterization of a new fibrin(ogen)olytic metalloproteinase from Bothrops moojeni snake venom. **Toxicon**, v.51, n. 4, p. 574-584, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2007.11.017>

BONIOLO, M. R. **Biossorção de Urânio nas cascas de banana**. Dissertação (MESTRADO). Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – Autarquia associada á Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

<https://doi.org/10.11606/D.85.2008.tde-19082009-155206>

BORBA, C.E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação(MESTRADO). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Março de 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**, CETESB, 1993

BRANCO, S. M.; CLEARY, R. W.; COIMBRA, R. M.; EIGER, S.; LUCA, S. J.; NOGUEIRA.V. P. Q.; PORTO, M. F. A.; PORTO, R. L. (ORG.). **Hidrologia Ambiental** – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1991. – (Coleção ABRH de Recursos Hídricos; v.3).

BRASIL. **Deliberação Normativa COPAM nº10 de 1986**. Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências. Diário do Executivo, MG, 10 jan. 1987.

BRASIL. MINISTÉRIO. MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 março 2005. p.58-63

BRAYNER, F. M. M. (1998). **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana**. São Carlos. 103p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

BRILHANTE, OM., and CALDAS, LQA., coord. **Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental** [online]. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 1999. 155 p. ISBN 85-85676-56-6 Available from SciELO Books .

CAVACO, S. A.; FERNANDES, S.; QUINA, M. M.; FERREIRA, L.M. Removal of Chromium from electroplating Industry effluents by íon Exchange Resins. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, p 634-638, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.087>

CHIFFOLEAU J, F. **Le chrome en milieu marin**. Paris, IFREMER, Reperes Océan N° 8, 1994.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga *Marinha Sargassum* sp.** Tese (Doutorado) Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

CREN, E. C. Processamento de soluções graxas em resina de troca iônica. Tese (doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas- SP, 2009.

DERMOU, E., VELISSARIOU, A., XENOS, D. VAYENAS, D.V. Biological chromium (VI) reduction using a trickling filter. **Journal of Hazardous Materials** B126, p.78–85, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.008>

DI BERNARDO, L. Coagulação e Floculação. São Carlos: Escola de Engenharia de São

Carlos, SP, p. 1992.

DIAS, N. M. P., ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C., CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, 2001, p. 229-234  
<https://doi.org/10.1590/S1415-43662001000200009>

DIZGE, N.; KESKINLER, B.; TANRISEVEN, A. Biodiesel production from canola oil by using lipase immobilized onto hydrophobic microporous styrene-divinylbenzene copolymer. **Biochemical Engineering Journal**, USA, v. 44, p. 220–225, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.12.008>

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics. Series on Chemical Engineering**, v. 2, p. 913, 1998. Estrutura da resina. Disponível: <http://www.reefclub.com.br/community/index.php?threads/sistema-indicado-para-tratamento-de-%C3%A1gua-para-%C3%A1gua-de-reposi%C3%A7%C3%A3o-de-aqu%C3%A1rios-marinhos.2026/> . Acesso 08 de abril de 2016.

FELDMANN, T.; DEMOPOULOS, G.P. Phase transformation kinetics of calcium sulfate phases in strong CaCl<sub>2</sub>–HCl solutions. **Hydrometallurgy**. p. 129-130, 126–134, 2012.

FERREIRA, L. M. G.; ROMÃO, I. S.; QUINA, M. J. Equilibrium and kinetic studies on removal of Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> from aqueous solutions using a chelating resin. **Chemical Engineering Journal**, p. 277-286, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.105>

FREIRE, M. L.; MELO, E. D.; FRANÇA, K. B. **Avaliação de um reator eletrodialítico para o aproveitamento do subproduto da dessalinização de soluções salinas via eletrodialise**, X Congresso Brasileiro de águas subterrâneas, 2011.

FU, F.; CHENG, Z.; DIONYSIOU, D. D.; TANG, B. Fe/Al bimetallic particles for the fast and highly efficient removal of Cr(VI) over a wide pH range: Performance and mechanism.



**Journal of Hazardous Materials** 298. p. 261 – 269, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.047>

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for ground water remediation and wastewater treatment: a review, **J. Hazard. Mater** 267.p. 194–205, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>

FU, F.; MA, J.; XIE, L.; TANG, B.; HAN, W.; LIN, S. Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Environmental Management** 128. p. 822-827, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.044>

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.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.041>

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Histórico da situação ambiental dos curtumes no Estado de Minas Gerais. Comunicado apresentado no 1º Seminário sobre controle ambiental de pequenos e médios curtumes em Minas Gerais.** Belo Horizonte, projeto DESA/GTZ, 1995.

GHARABAGHI, M.; IRANNAJAD, M.; AZADMEHR, A. R. Selective sulphide precipitation of heavy metals from acidic polymetallic aqueous solution by thioacetamide, **Ind. Eng. Chem. Res.** 51. p. 954–963, 2012.  
<https://doi.org/10.1021/ie201832x>

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. Surface area determination. London: **Butterworth**; 135 - 47, 1970.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D.. A System of Classification

of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal Chemistry Society**, Studies in Adsorption Part XI, 3973-3993, 1960.

GODE, F.; PEHLIVAN E. REMOVAL of Cr(VI) from Aqueous Solution by two lewattit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119, p. 175-182, 2005.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.004>

GOLONKA, M. C. Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A Review. **Polyhedron**, 21 3667-3689, 1995.

GRASSI, M.T. **As águas do planeta Terra**, Cadernos Temáticos de Química Nova. 2001.

GUALBERTO, F.F. **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitário mediante a utilização de sais de ferro como coagulante**. Dissertação ( MESTRADO). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.  
<https://doi.org/10.11606/D.3.2009.tde-20072009-150538>

GULLÓN, M.; FONT, R. Dynamic Pesticide Removal with Activated Carbon Fibers. **Water Research**, vol. 35, n. 2, pp. 516-520; 2000.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00262-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00262-1)

HABASHI, F. . **A textbook of hydrometallurgy: Metallurgie extractive**. Quebec, Canad; Enr. Quebec, 1993.

HAGHSERESHT F.; NOURI, S.; FINNERTY J. J.; LU G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 106, n° 42, p. 10935-10943, 2002.  
<https://doi.org/10.1021/jp025522a>

HAMAEED, B. H.. Adsorption Isotherms, Kinetics thermodynamics and Desorption Studies

of Basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. **Journal of Applied Sciences**, p. 2565-2571, 2010.

HANS, R.; SENANAYAKE, G.; DHARMASIRI, L. C. S.; MATHES, J. A. P.; KIM, D. J. A preliminary batch study of sorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions by a magnetic ion exchange (MIEX®) resin and determination of film/pore diffusivity. **Hydrometallurgy** 164. p. 208-218, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.007>

HARLAND, C. E. Ion Exchange theory and practice. **Royal society of chemistry paperbacks**, 2 ed., 1994

HASANAIN, M. A., HINES, A. L., Application of the adsorption potential theory to adsorption of carboxylic acids from aqueous solutions onto a macroreticular resin, *Ind. Eng., Chem. Process Des. Develop.*, 20, p. 621-625, 1981.  
<https://doi.org/10.1021/i200015a006>

He, B., Yun, Z.J., Shi, J.B., Jiang, G.B. Research progress of heavy metal pollution in China: sources, analytical methods, status, and toxicity. **Chin. Sci. Bull.** 58, p. 134 -140, 2013.  
<https://doi.org/10.1007/s11434-012-5541-0>

HELFFERICH, F.. **Ion Exchange**. New York:McGraw –Hill BOOK Company inc., 1962.

HODAIFA, G., OCHANDO-PULIDO, J.M., ALAMI, S.B.D., RODRÍGUEZ-VIVES, MARTÍNEZ-FÉREZ.A., 2013. Kinetic and thermodynamic parameters of iron Adsorption onto olivestones. **Ind. Crops Prod.** 49. p. 526–534, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.05.039>

HOPPE, T. R. G.; ARAÚJO, L. E. B. **Contaminação do meio ambiente pelo descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não utilizados**. REMOA/UFSM, v. 6, p. 1248-1262, 2012.

IKEM, A.; EGIEBOR N.O.; NYAVOR K.. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee lake, southeastern USA. **Water, Air, Soil Pollut.**, 149: 51–75. 2003.  
<https://doi.org/10.1023/A:1025694315763>

KARAOGLU, M.H.; DOGAN., ALKAN.M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination, Amsterdam**, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.021>

KENNEDY, D. C., Macroreticular polymeric adsorbents, Ind. Eng., **Chem. Prod. Res. Develop.**, 12 (1), p. 56-61, 1973.  
<https://doi.org/10.1021/i360045a008>

KLEIN, J., GUSLER, G. M., COHEN, Y., Removal of organics from aqueous systems: dynamic sorption/regeneration studies with polymeric resins, **AIChE Symposium Series**, 91 (309), p. 72-78, 1995.

KOCAOBA S. Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performance for the removal of heavy metals. **J. Hazard. Mater.**, Vol. 147, No. 1-2, pp. 488-496, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.037>

KOMÁREK, M.; TLUSTOS, P.; SZÁKOVÁ, J. & CHRASTNÝ, V. The use of poplar during a two-year induced phytoextraction of metals from contaminated agricultural soils. **Environ. Pollut.**, 27:1-12, 2007.

KUMAR, K. V.; CALAHORRO, C. V.; JUAREZ, J. M.; SABIO, M. M.; ALBERO, J. S.; REINOSO, F. R. Hybrid isotherms for adsorption and capillary condensation of N<sub>2</sub> at 77K on porous and non – porous materials. **Chemical Engineering Journal**. p. 424-429, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.058>

KUNIN, R.; MYERS, R.J.; **Ion Exchange Resins**. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1952.

LEVY, L.S., VENITT, S. Carcinogenicity and mutagenicity of chromium compounds: the association between bronchial metaplasia and neoplasia. *Carcinogenesis* Oxford, England, v 7, p. 831-835, 1986.

LI, H.; LI, J.; CHI, Z.; KE, W. Kinetic and equilibrium studies of chromium (III) removal from aqueous solution by IRN-77 cation-exchange resin. **Procedia Environmental Sciences**, 16, p. 646-655, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.089>

LI, J.; CHEN, Z.; DI, D. Preparative separation and purification of Rebaudioside A from *Stevia rebaudiana* Bertoni crude extracts by mixed bed of macroporous adsorption resins. **Food Chemistry**, 132, p. 268-276, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.077>

LI, K. Membrane Science and Membrane Separation Processes. Lecture Notes. **Department of Chemical Engineering & Chemical Technology**. London: Imperial College, 102p, 2008.

MOUNI, L.; MERABET, D.; BOUZAZA, A.; BELKHIRI, L. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. **Desalination**, 276, p. 148-153, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.038>

MOURA, J. P.; MONTEIRO, G. S.; SILVA, J. N.; PINTO, F. A.; FRANÇA, K. P. **Aplicações do processo de osmose reversa para o aproveitamento de água salobra do semi-árido nordestino**, Campinas – SP, 2011.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. (Org.) . **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), v. 1, 2014.

NIKOLOSKI, A. N.; ANG, K. L.; LI, D. Recovery of platinum, palladium and rhodium from

acidic chloride leach solution using ion exchange resins. **Hydrometallurgy** 152, p. 20–32, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>

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

[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00168-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00168-1)

PAGNANELLI, F.; TRIFONI, M.; BEOLCHINI, F.; ESPÓSITO, A.; TORO, L.; VEGLIO, F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. **Process Biochemistry**, London, v. 37, n. 2, p. 115-124, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00180-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00180-7)

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

PAN, J.-J.; JIANG, J.; XU, R.-K. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/FeSO<sub>4</sub> combined with peanut straw biochar. **Chemosphere** 101, p.71 -76, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.026>

PARK, D.; YUN, Y.S.; PARK, J.M. Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed Ecklonki biomass. **Environ. Sci. Technol.** 38, 4860 – 4864, 2004.

<https://doi.org/10.1021/es035329+>

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada**. MESTRADO. São Carlos. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos – SP, 2001.

PLAAMI, S. Myoinositol phosphates: analysis, content in foods and effects in nutrition. **Libensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 30, n. 7, p. 63-647, 1997.

POHL, P.; PRUSISZ, B. Chemical fractionation of Cu, Fe and Mn in canned Polish beers, **J. Food Compos. Anal.** 23.p. 86 – 94, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.08.002>

PORPINO, K. K. P. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. Prince Hall PTR.1999.

RAKHUNDE, R.; JASUDKAR, D.; DESHPANDE, L.; JUNEJA, H.D.; LABHASETWAR, P. Health effects and significance of arsenic speciation in water. **Int. J. Environ. Sci. Res.** 1, 92–96, 2012.

RENGARAJ, S.; JOO, C. K.; KIM, Y.; YI, J. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion Exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. **Journal of Hazardous Materials**, p. 257-275. 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00209-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00209-7)

RIANI, J. C. Utilização de resinas de troca-ionica em efluentes de galvanoplastia. Tese de doutorado (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2008 RIVEROS, P.A. The extraction of Fe(III) using cation-exchange carboxylic resins. **Hydrometallurgy**. 72, p. 279-290, 2004.

ROCCA, A. C. **C.Resíduos Sólidos Industriais**. CETESB. São Paulo, 1993.

RUTHVEN D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SAFAVI, A.; ABDOLLAHI, H., Speciation of Fe(II) and Fe(III) with chromagenic mixed reagents by principal-component regression. **Microchemin. J.** v.63, 211-217, 1999.  
<https://doi.org/10.1006/mchj.1999.1796>

SAHA, R.; NANDI, R.; SAHA, B. SOURCES and toxicitu of hexavalent chromium. **Journal of Coordination Chemistry**, 2011.  
<https://doi.org/10.1080/00958972.2011.583646>

SAHU, S.K.; MESHRAM, P.; PANDEY B.D.; KUMAR V.; MANKHAND, T.R. Removal of chromium (III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment. **Hydrametallurgy**. p. 170-174, 2009.

SARI, A.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay, **Jounal of Hazardous Materials**, 2006.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, **Jounal of Hazardous Materials**, 2007.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of colloid and interface Science**, 279, p.307-313, 2004.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.042>

SHARMA, S.K., KAPPELHOF, J., GROENENDIJK, M., SCHIPPERS, J.C., Comparison of physicochemical iron removal mechanisms in filters, **J. Water SRT – Aqua**, 50; 187-198, 2001.

SHI, T.; WANG, Z.; LIU, Y.; JIA, S.; CHANGMING, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**. 161, p. 900-906, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.041>

SHIH, Y.H.; CHEN, M.Y.; SU, Y.F. Pentachlorophenol reduction by Pd/Fe bimetallic nanoparticles: Effects of copper, nickel, and ferric cations, **Appl. Catal. B: Environ.** 105. p.



24–29,

2011.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.024>

SHUANG C.; LI, P.; LI, A.; ZHOU, Q.; ZHANG, M.; ZHOU, Y. Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes, **Water Res.** 46. p. 4417–4426, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.052>

SILVA, J. I. S.; MELO, E. J.; FRANÇA, K. B.. **Obtenção de água para fins de análises através de um sistema composto por membranas eletrodialíticas e resinas trocadoras de íons.** Congresso: Congresso Brasileiro de Química, 2010.

SKKOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, R.S. **Fundamentos de Química Analítica.**8.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B.; Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. **Anal. Chem.**, 64, 3101-3108, 1992.  
<https://doi.org/10.1021/ac00048a007>

SREEJALEKSHMI, K. G.; KRISHNAN, K.A.; ANIRUDHAN, T. S. Adsorption of Pb(II) and Pb (II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. **Journal of Hazardous Materials**, 161, p. 1506-1513, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.002>

SRINIVASAN, K.; BALASUBRAMANIAN, N.; RAMAKRISHNA, T.V. **Indian J. Environ. Health** 30. 1988.

STEFAN, D. S.; MEGHEA, I. Mechanism of simultaneous removal of Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> ions from aqueous solutions using Purolite1 S930 ion exchange resin. **Comptes Rendus Chimie** 17. p. 496-502, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.09.010>

STRATHMANN, H. Ion-exchange membrane separation processes. **Membrane Science and Technology Series**. Amsterdam: Elsevier, v.9, 2004.

UCUN, H.; BAYHAN, Y.K.; KAYA, Y.; CAKICI, A.; ALGUR, O.F. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinussylvestris*. **Desalination**, 154: 233 – 238, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)80038-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)80038-3)

UM, N.; HIRATO, T. Precipitation behavior of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , and  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  from  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , and  $\text{MnCl}_2$  in  $\text{NaOH-H}_2\text{O}$  solutions and study of lithium recovery from seawater via two-stage precipitation process. **Hydrometallurgy** 146, 142–148, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.006>

VIEIRA, D.M., **Biossorção de Chumbo por macro e micro biosistemas e influência na biocorrosão**. Tese (DOUTORADO). Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

VILAR, V.J.P., VALLE, J.A.B., BHATNAGAR, A., SANTOS, J.C., DE SOUZA, S.M.A.G.U., DE SOUZA, A.A.U., BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R. Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: distribution of chromium ionic species on the binding sites. **Chem. Eng. J.** p. 140e148., 2012.

VIROLAINEN, S., ET AL., Ion exchange recovery of silver from concentrated base metalchloride solutions. **Hydrometallurgy** 152, p. 100–106, 2015

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.011>

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. **Biosorption of heavy metals**. American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers, p. 235-251, 1995.

WANG, J.; LI, A.; XU, L.; ZHOU, Y. Adsorption of tannic and gallic acids on a new polymeric adsorbent and the effect of  $\text{Cu}(\text{II})$  on their removal, **J. Hazard. Mater** 169. p. 794

— 800, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.013>

WANG, L., LIU.W., WANG, T., NI, J. Highly efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes. **Chem. Eng. J.** 225, p. 153–163, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.081>

WANG, W. S.; LI, Y. B.; GAO, B. J.; HUANG, X. W.; ZHANG, Y. Q.; XU, Y.; AN, F. Q. Effective removal of Fe(II) impurity from rare earth solution using surface imprinted polymer. **Chemical Engineering Research and Design** 91. p. 2759 – 2764, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.05.006>

WANG, X.; WU, C.; TIAN, L.; LI, G.; ZHANG, X.; LEI, F.; QU, J.; LIU, P. Cationic polymer chain tethered on the pore-wall of 3-D ordered macroporous resin for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution. **Reactive and Functional Polymers** 95. p. 55 – 61, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.08.004>

WHEATON, R. M.; LEFEVRE, L. J.. **Fundamentals of ion exchange**. 2000. Disponível: [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0032/0901b803800326ca.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01837.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b803800326ca.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01837.pdf&fromPage=GetDoc) Acesso: 08 de abril 2016 13:15

WINIARSKA-MIECZAN, A.; KRUSINSKI, R.; KWIECIEN, M. Tannic acid influence on lead and cadmium accumulation in the hearts and lungs of rats, **Adv. Clin. Exp. Med.** 22. p. 615 - 620, 2013.

XIAO, K.; XU, F.; JIANG, L.; DAN, Z.; DUAN, N. The oxidative degradation of polystyrene resins on the removal of Cr(VI) from wastewater by anion exchange. **Chemosphere** 156. p. 236-333. 2016  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.116>

XIAO, K.; XU, F.; JIANG, L.; DAN, Z.; DUAN, N.; ZHENG, S. Resin oxidization phenomenon and its influence factor during chromium(VI) removal from wastewater using gel-type anion exchangers. **Chemical Engineering Journal** 283. p. 1349 – 1356, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.084>

XIONG, C.; LI, Y.; WANG, G.; FANG, L.; ZHOU, S.; YAO, C.; CHEN, Q.; ZHENG, Z.; QI, D.; FU, Y.; ZHU, Y. Selective removal of Hg(II) with polyacrylonitrile-2-amino-1,3, 4-thiadiazole chelating resin: Batch and column study. **Chemical Engineering Journal** 259. p. 257-265, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.114>

XU, F.; DENG, S.; XU, J.; ZHANG, W.; WU, M.; WANG, B.; HUANG, J.; YU, G. Highly active and stable Ni–Fe bimetal prepared by ball milling for catalytic hydrodechlorination of 4-Chlorophenol, **Environ. Sci. Technol.** 46. p. 4576–4582, 2012. <https://doi.org/10.1021/es203876e>

YU, Z.; QI, T.; QU, J.; GUO, Y. Application of mathematical models for ion-exchange removal of calcium ions from potassium chromate solutions by Amberlite IRC 748 resin in a continuous fixed bed column. **Hydrometallurgy**. p. 165-171, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.015>

ZOLA, R. S. **Estudo de adsorção-dessorção: Equação cinética e efeito memória**. Dissertação (MESTRADO). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2007.

ZYDORCZAK, B.; MAY, P. M.; MEYRICK, D. P.; BATKA, D.; HEFTER, G. Dissolution of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) and the behavior of chromium in concentrated NaOH solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.** 51, p. 16537–16543, 2012. <https://doi.org/10.1021/ie302096e>

## APÊNDICE

Apêndice 1- Porcentagem de remoção de cromo.

Remoção %							
Massa de resina	Cromo (mg/L)	Aniônica A 400			Mista MB 478		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
0,1 g	10	86,06	76,33	65,89	64,14	55,53	44,90
	20	92,81	87,94	83,24	75,07	70,51	65,39
	30	94,33	90,67	87,50	82,80	77,28	74,68
	50	96,15	94,32	92,58	84,06	80,85	72,01
	70	96,15	95,23	93,57	71,95	67,64	61,99
	90	95,68	94,71	93,55	65,62	58,73	51,38
	110	95,12	94,21	93,33	54,88	46,71	37,81
	130	95,13	94,26	93,66	51,44	39,36	37,12
	150	94,29	94,00	93,36	44,84	38,14	32,12
0,3 g	10	86,49	77,15	65,84	51,14	42,07	33,33
	20	93,25	88,48	82,32	74,58	70,44	65,37
	30	95,37	91,53	87,69	82,79	80,03	74,05
	50	97,14	94,76	92,21	88,88	87,90	82,35
	70	97,67	96,03	94,10	91,94	89,90	86,02
	90	97,97	96,82	95,32	92,94	91,92	88,69
	110	97,98	97,04	95,67	93,64	91,85	89,47
	130	98,26	97,43	96,21	91,44	90,96	89,86
	150	98,04	97,67	96,36	83,58	82,12	80,52
0,5 g	10	94,13	83,24	74,95	88,89	68,60	49,02
	20	96,83	91,15	86,06	92,45	82,09	73,24
	30	97,57	93,78	90,61	93,34	84,95	81,53
	50	96,92	95,69	94,17	95,64	90,97	86,93
	70	97,22	96,43	95,43	94,96	93,14	89,46
	90	97,72	96,89	96,38	94,97	94,46	91,44

	110	97,94	97,03	96,07	96,45	94,47	91,18
	130	98,23	97,30	96,61	96,96	95,11	92,43
	150	98,33	97,54	97,00	97,30	95,26	93,24

Apêndice 2- Porcentagem de remoção de ferro.

Remoção %							
Massa de resina	Cromo (mg/L)	Aniônica A 400			Mista MB 478		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
0,1 g	10	88,38	84,39	82,08	86,80	83,50	80,50
	20	92,14	91,59	88,94	88,39	85,52	83,14
	30	94,52	91,51	89,57	87,70	86,50	85,37
	50	76,50	68,40	65,80	47,60	42,80	38,20
	70	74,2	72,64	69,07	51,50	50,64	48,86
	90	81,94	75,83	75,11	59,11	57,39	51,61
	110	78,81	72,82	68,09	25,25	23,18	16,09
	130	71,53	68,54	55,46	25,62	23,77	20,00
	150	73,63	68,53	68,43	26,73	20,60	14,20
0,3 g	10	100	100	100	100	100	100
	20	100	100	100	98,34	95,06	94,24
	30	97,83	97,38	97,12	93,67	90,58	86,70
	50	96,11	94,54	92,10	75,50	63,00	47,60
	70	94,48	93,10	91,77	76,86	71,07	55,36
	90	95,03	93,71	92,43	73,17	68,06	60,28
	110	95,35	94,27	93,43	69,36	64,09	59,91
	130	95,11	94,50	93,65	71,04	66,35	91,96
	150	94,83	94,23	93,52	72,17	68,30	65,17
0,5 g	10	100	100	100	100	100	100
	20	100	100	100	100	100	100
	30	100	100	100	100	100	100
	50	98,77	98,54	98,30	98,25	98,02	97,74

	70	98,91	98,80	98,61	98,60	98,44	98,27
	90	98,96	98,88	98,73	98,39	97,17	96,28
	110	98,51	97,53	96,73	97,88	96,77	95,99
	130	97,73	97,03	96,22	97,05	96,42	98,52
	150	97,48	96,89	96,13	96,67	95,99	95,40