

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO RESINA  
AMBERLITE IR-120 EM SISTEMA BATELADA**

**PIETRO ESCOBAR FRANCO**

**TOLEDO – PR**

**2011**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO RESINA AMBERLITE IR-120**  
**EM SISTEMA BATELADA**

Pietro Escobar Franco  
Bacharel em Engenharia Química, UFSC, 2005

Orientador: Prof. Dra. Márcia T. Veit

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba  
Prof. Dra. Márcia R. F. Klen

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

**TOLEDO – PR**

**2011**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Esta é a versão da Dissertação submetida por Pietro Escobar Franco à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 07 de Fevereiro de 2011.

**COMISSÃO JULGADORA**

Prof.<sup>a</sup> Márcia Teresinha Veit, Dr. Eng.  
Orientadora

Prof. Carlos Eduardo Borba, Dr. Eng.  
Co-orientador

Prof.<sup>a</sup> Márcia Regina Fagundes Klen, Dr. Eng.  
Co-orientador

Prof.<sup>a</sup> Araceli Aparecida Seolatto, Dr. Eng.  
Membro

Prof. Edson Antônio da Silva, Dr. Eng.  
Membro

*“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original”  
(Albert Einstein).*

## **AGRADECIMENTOS**

A Jesus Cristo, meu Senhor e Salvador, pelo dom da vida e graças alcançadas.

As orientadoras Marcia Teresinha Veit e Márcia Regina Fagundes Klen pela orientação, dedicação e confiança em mim depositada.

Ao orientador Carlos Eduardo Borba pela orientação e auxílio prestado nas modelagens matemáticas e simulações presentes neste trabalho.

Ao aluno e amigo de iniciação científica Pedro Suzake pelo auxílio nos experimentos.

A minha esposa Rosana, pelo apoio e por sempre estar ao meu lado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 A INDÚSTRIA GALVÂNICA.....	4
2.2 NÍQUEL: CONSIDERAÇÕES.....	7
2.3 ZINCO: CONSIDERAÇÕES.....	8
2.4 O PROCESSO DE TROCA IÔNICA.....	9
2.5 RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	10
2.5.1 <i>Tipos de resinas de troca iônica e características</i> .....	12
2.6 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM UM PROCESSO DE TROCA IÔNICA.....	16
2.7 TROCA IÔNICA EM SISTEMA BATELADA.....	18
2.8 EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA.....	21
2.8.1 <i>Isotermas de adsorção</i> .....	21
2.8.2 <i>Lei da ação das massas (LAM)</i> .....	23
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
3.1 REAGENTES.....	26
3.2 CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA.....	26
3.3 PREPARAÇÃO DA RESINA DE TROCA IÔNICA AMBERLITE IR-120.....	27
3.4 EXPERIMENTOS DE TROCA IÔNICA.....	28
3.4.1 <i>Ph e especiação metálica</i> .....	28
3.4.2 <i>Cinética de troca iônica</i> .....	28
3.4.3 <i>Equilíbrio de troca iônica</i> .....	31
<b>CAPÍTULO 4 – MODELAGEM MATEMÁTICA.....</b>	<b>35</b>
4.1 CINÉTICA DE TROCA IÔNICA.....	35
4.1.1 <i>Modelagem matemática - cinética de troca iônica para sistemas binários (reação de troca iônica)</i> .....	35
4.1.2 <i>Modelagem matemática - cinética de troca iônica para sistemas binários (difusão na resina)</i> .....	40
4.2 EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA.....	42
4.2.1 <i>Modelagem matemática - lei da ação das massas para sistemas binários</i> .....	42

4.2.2 Modelagem matemática - lei da ação das massas para sistemas ternários não ideais .....	46
<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA .....	50
5.2 PH E ESPECIAÇÃO METÁLICA .....	52
5.3 ESTEQUIOMETRIA DE TROCA IÔNICA.....	58
5.3.1 Estequiometria nos experimentos de cinética de troca iônica.....	58
5.3.2 Estequiometria nos experimentos de equilíbrio de troca iônica.....	64
5.4 CINÉTICA DE TROCA IÔNICA .....	67
5.5 EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA .....	76
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>88</b>
<b>CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Valores permitidos pela legislação brasileira para lançamento de efluentes e para consumo humano (potabilidade) para metais pesados (CONAMA (2005); Ministério da Saúde (2004), adaptados). .....	2
Tabela 2. Matérias-primas empregadas no revestimento das peças em indústrias de galvanoplastia e suas principais aplicações (RIANI, 2008). .....	5
Tabela 3. Categorias de efluentes de uma indústria de galvanoplastia (RIANI (2008), adaptado). .....	6
Tabela 4. Classificação e propriedades das resinas trocadoras de íons (WACHINSKI e ETZEL; 1996, adaptado). .....	11
Tabela 5. Resinas de troca iônica (SIMPSON & LAURIE, 1999). .....	12
Tabela 6. Características da resina Amberlite IR-120 na forma iônica Na <sup>+</sup> (ALGUACIL <i>et al.</i> , 2004). .....	13
Tabela 7. Estudos de troca iônica empregando a resina Amberlite IR-120 para remoção de metais. ....	14
Tabela 8. Reagentes analíticos utilizados nos experimentos de troca iônica. ....	26
Tabela 9. Experimentos para obtenção de dados cinéticos de troca iônica em sistema batelada. ....	29
Tabela 10. Experimentos para obtenção de dados de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada. ....	31
Tabela 11. Quantidade de resina utilizada nos experimentos de equilíbrio binários e ternários de troca iônica a 300ppm. ....	32
Tabela 12. Quantidade de resina utilizada nos experimentos binários de equilíbrio de troca iônica a 160ppm. ....	32
Tabela 13. Quantidade de resina utilizada no experimento ternário de equilíbrio de troca iônica a 160ppm. ....	33
Tabela 14. Caracterização de efluente de galvanoplastia de empresa do oeste do Paraná. ....	51
Tabela 15. Faixa de pH com predominância dos íons Ni <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> e Na <sup>+</sup> . ....	56



Tabela 16. Valores de pH obtidos durante os experimentos cinéticos de troca iônica.....	57
Tabela 17. Valores de pH obtidos durante os experimentos de equilíbrio de troca iônica. ....	58
Tabela 18. Parâmetros para as modelagens cinéticas para os sistemas binários de troca iônica. .....	72
Tabela 19. Comparativos entre os valores experimentais das frações na resina no equilíbrio e valores obtidos por simulação para os sistemas binários níquel-sódio. ....	72
Tabela 20. Comparativos entre os valores experimentais das frações na resina no equilíbrio e valores obtidos por simulação para os sistemas binários zinco-sódio.....	73
Tabela 21. Constantes de equilíbrio e parâmetros de interação de Wilson obtidos para o equilíbrio binário. ....	78
Tabela 22. Comparação entre os dados experimentais e os dados preditos pela modelagem..	82
Tabela 23. Comparativo entre valores de constantes termodinâmicas e parâmetros de interação de Wilson. ....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes (SANTOS, 2006).....	6
Figura 2. Mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de troca iônica (BORBA; 2010, adaptado). .....	16
Figura 3. Dinâmica da troca iônica em sistema batelada (BORBA, 2009).....	18
Figura 4. Diagrama de especiação para o sistema níquel-sódio 6,81meq/L usado nos experimentos cinéticos: (a) diagrama de especiação do $Ni^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação $Na^{+}$ . .....	53
Figura 5. Diagrama de especiação para o sistema níquel-sódio 10,22meq/L usado nos experimentos de equilíbrio: (a) diagrama de especiação do $Ni^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação $Na^{+}$ .....	54
Figura 6. Diagrama de especiação para o sistema zinco-sódio 6,12meq/L usado nos experimentos cinéticos: (a) diagrama de especiação do $Zn^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação $Na^{+}$ . .....	54
Figura 7. Diagrama de especiação para o sistema zinco-sódio 9,18meq/L usado nos experimentos de equilíbrio: (a) diagrama de especiação do $Zn^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação $Na^{+}$ .....	54
Figura 8. Diagrama de especiação para o sistema níquel-zinco-sódio 12,93meq/L usado nos experimentos cinéticos: (a) diagrama de especiação do $Ni^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação $Zn^{+2}$ ; (c) diagrama de especiação $Na^{+}$ .....	55
Figura 9. Diagrama de especiação para o sistema níquel-zinco-sódio 19,40meq/L usado nos experimentos de equilíbrio: (a) diagrama de especiação do $Ni^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação $Zn^{+2}$ ; (c) diagrama de especiação $Na^{+}$ .....	55
Figura 10. Desvio de estequiometria para a cinética do sistema níquel-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 20ppm). .....	59
Figura 11. Desvio de estequiometria para a cinética do sistema zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 20ppm). .....	59

Figura 12. Desvio de estequiometria para a cinética do sistema níquel-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 200ppm). .....	60
Figura 13. Desvio de estequiometria para a cinética do sistema zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 200ppm). .....	61
Figura 14. Desvio de estequiometria para a cinética do sistema níquel-zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 20ppm). .....	62
Figura 15. Desvio de estequiometria para a cinética do sistema níquel-zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 200ppm). .....	63
Figura 16. Desvio de estequiometria para o sistema níquel-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 160 e 300 ppm). .....	64
Figura 17. Desvio de estequiometria para o sistema zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 160 e 300 ppm). .....	65
Figura 18. Desvio de estequiometria para o sistema níquel-zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 300 ppm). .....	66
Figura 19. Desvio de estequiometria para o sistema níquel-zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25 <sup>0</sup> C; C <sub>0</sub> = 160 ppm). .....	66
Figura 20. Cinética experimental e simulação do processo de troca iônica em batelada do sistema binário níquel-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por reação de troca iônica); (b) fração das espécies na solução (limitado por reação de troca iônica); (c) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (b) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina). C <sub>0</sub> = 20ppm; T = 25°C; pH = 4,5. ....	68
Figura 21. Cinética experimental e simulação do processo de troca iônica em batelada do sistema binário níquel-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por reação de troca iônica); (b) fração das espécies na solução (limitado por reação de troca iônica); (c) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (b) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina). C <sub>0</sub> = 200ppm; T = 25°C; pH = 4,5. ....	69
Figura 22. Cinética experimental e simulação do processo de troca iônica em batelada do sistema binário zinco-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por reação de troca iônica); (b) fração das espécies na solução (limitado por reação de troca iônica); (c) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (b) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina). C <sub>0</sub> = 20ppm; T = 25°C; pH = 4,5. ....	70

Figura 23. Cinética experimental e simulação do processo de troca iônica em batelada do sistema binário zinco-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por reação de troca iônica); (b) fração das espécies na solução (limitado por reação de troca iônica); (c) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (b) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina). $C_0 = 200\text{ppm}$ ; $T = 5^\circ\text{C}$ ; $\text{pH} = 4,5$ . .....	71
Figura 24. Cinética experimental do processo de troca iônica em batelada do sistema ternário níquel-zinco-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (b) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina); $C_0 = 20\text{ppm}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\text{pH} = 4,5$ . .....	73
Figura 25. Cinética experimental do processo de troca iônica em batelada do sistema ternário níquel-zinco-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (b) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina); $C_0 = 200\text{ppm}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\text{pH} = 4,5$ . .....	74
Figura 26. Isoterma de troca iônica para o sistema binário níquel-sódio ( $C_0 = 160\text{ppm}$ $T = 25^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 4,5$ ).....	76
Figura 27. Isoterma de troca iônica para o sistema binário níquel-sódio ( $C_0 = 300\text{ppm}$ $T = 25^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 4,5$ ).....	76
Figura 28. Isoterma de troca iônica para o sistema binário zinco-sódio ( $C_0 = 160\text{ppm}$ $T = 25^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 4,5$ ).....	77
Figura 29. Isoterma de troca iônica para o sistema binário zinco-sódio ( $C_0 = 300\text{ppm}$ $T = 25^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 4,5$ ).....	77
Figura 30. Dados de equilíbrio de troca iônica para o sistema ternário níquel-zinco-sódio ( $C_0 = 160\text{ppm}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 4,5$ ): (a) base livre de níquel; (b) base livre de zinco; (c) base livre de sódio.....	79
Figura 31. Dados de equilíbrio de troca iônica para o sistema ternário níquel-zinco-sódio ( $C_0 = 300\text{ppm}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 4,5$ ): (a) base livre de níquel; (b) base livre de zinco; (c) base livre de sódio.....	79
Figura 32. Diagrama de resíduos para a fração equivalente dos íons $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$ e $\text{Na}^+$ calculada pela LAM não ideal para o sistema ternário.....	83

## NOMENCLATURA

### Latinas

- $q$  = Quantidade de metal adsorvido na resina (meq/g);
- $K_L$  = Constante de Langmuir (L/meq);
- $q_{\max}$  = Quantidade de íon metálico adsorvido em um dado equilíbrio (meq/g);
- $C$  = Concentração do íon metálico na solução (meq/L);
- $C_t$  = Concentração total da solução (meq/L);
- $N$  = Número de espécies no sistema de troca iônica;
- $a$  = Constante relacionada com o adsorvente na isoterma de Freundlich;
- $p$  = Constante relacionada à intensidade da adsorção na isoterma de Freundlich;
- $K$  = Constante termodinâmica de equilíbrio;
- $y$  = Fração equivalente na resina;
- $x$  = Fração equivalente na solução;
- $z$  = Valência de um íon;
- $V$  = Volume da solução (L);
- $m_R$  = Massa de resina seca (g);
- $CTC$  = Capacidade de troca iônica da resina (meq/g);
- $k_D$  = Constante cinética da reação de troca iônica direta;
- $k_{-D}$  = Constante cinética da reação de troca iônica indireta;
- $t$  = Tempo (min);
- $k_s$  = Coeficiente de transferência de massa na resina ( $\text{min}^{-1}$ );
- $n_C$  = Número de contra-íons na resina;
- $m$  = Molalidade (molal);
- $T$  = Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ );
- $A_\gamma$  = Constante do modelo de Bromley;

- $I$  = Força iônica da solução;  
 $Z$  = Média das valências utilizada no modelo de Bromley;  
 $F_{OBJ}$  = Função erro ou função objetivo;  
 $F_B$  = Desvio médio absoluto.

#### Gregas

- $\gamma_R$  = Coeficiente de atividade na resina;  
 $\gamma_S$  = Coeficiente de atividade na solução;  
 $\Lambda$  = Parâmetro de interação de Wilson;  
 $\beta$  = Soma da interação entre ânions e cátions no modelo de Bromley;  
 $\Omega$  = Parâmetro do modelo de Bromley (interação eletrostática entre íons);  
 $\omega$  = Parâmetro de interação entre cátions e ânions do modelo de Bromley.

#### Subscritos

- mod = Modelo;  
exp = Experimental;  
 $i, j, k$  = Elemento não específico envolvido na troca iônica;  
A, B, C = Elemento específico envolvido na troca iônica;

#### Sobrescritos

- \* = Equilíbrio;  
0 = Inicial.

## **REMOÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO RESINA AMBERLITE IR-120 EM SISTEMA BATELADA**

**AUTOR: PIETRO ESCOBAR FRANCO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MÁRCIA TERESINHA VEIT**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 07 de fevereiro de 2011. 114p.

### **RESUMO**

O presente trabalho avaliou a remoção dos íons de metais pesados  $Zn^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  através do processo de troca iônica utilizando a resina catiônica Amberlite IR-120/ $Na^+$ . A caracterização do efluente de uma indústria do ramo de galvanoplastia foi realizada e os resultados obtidos serviram de base para a obtenção da solução aquosa utilizada no trabalho. Experimentos foram realizados em sistema batelada para a avaliação da cinética de troca iônica dos sistemas binários  $Ni^{+2}-Na^+$ ,  $Zn^{+2}-Na^+$  e para o sistema ternário  $Ni^{+2}-Zn^{+2}-Na^+$  nas concentrações iniciais de 20ppm e 200ppm, nas condições de pH de 4,5, velocidade de agitação de 150rpm e temperatura de 25°C.

Dois modelos foram testados para obtenção de parâmetros de cinética de troca iônica. Na simulação do modelo cinético em que a reação de troca iônica foi considerada a etapa limitante o modelo não se ajustou aos dados experimentais. Uma segunda simulação, em que a difusão na resina (modelo da força motriz linear) foi assumida como etapa limitante apresentou melhor ajuste e evidencia a hipótese de que para as condições experimentais adotadas o processo de troca iônica apresenta limitações difusionais. O valor dos coeficientes de transferência de massa na resina ( $k_s$ ) apresentaram valores entre 0,0032-0,043 $min^{-1}$ .

Estudos cinéticos mostraram que o equilíbrio é atingido em torno de 400 minutos para os sistemas com concentração inicial de 20ppm e de 60 minutos para os sistemas com concentração inicial de 200ppm.

Experimentos para obtenção de dados de equilíbrio de troca iônica foram realizados para os sistemas binários  $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  e para o sistema ternário  $\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  nas concentrações de 160ppm e 300ppm (pH de 4.5, velocidade de agitação de 150rpm e temperatura de 25°C). As isotermas foram modeladas com uso da lei da ação das massas ideal e não ideal. Os modelos de Bromley e Wilson foram utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade na solução e na resina. Realizou-se simulação para a determinação do valor da constante termodinâmica de equilíbrio e dos parâmetros de interação de Wilson. Os resultados mostraram que a lei da ação das massas não ideal se ajustou bem aos dados experimentais dos sistemas binários.

A simulação do sistema de equilíbrio ternário foi realizada de forma preditiva, baseada nos parâmetros de interação de Wilson e constantes de equilíbrio fornecidas pelas modelagens dos sistemas binários. Os dados preditos pelo modelo foram comparados com os dados experimentais e os resultados mostraram que o modelo foi capaz de prever o comportamento do sistema ternário. A afinidade dos íons estudados com a resina Amberlite IR-120 mostrou a seguinte ordem:  $\text{Zn}^{+2} \approx \text{Ni}^{+2} > \text{Na}^+$ .

Para todos os experimentos realizados neste trabalho, a variação de pH e de estequiometria ao longo dos experimentos foram avaliados. Para o parâmetro pH, gráficos de especiação foram realizados com o uso do software HYDRA e os resultados mostram que os íons de interesse nas soluções ( $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ ) estavam acima de 95%. O desvio médio da estequiometria não foi superior a 8%.

**PALAVRAS-CHAVE:** troca iônica, equilíbrio, cinética, lei da ação das massas (LAM).



## REMOVAL OF HEAVY METAL USING AMBERLITE IR-120 ON THE BATCH SYSTEM

**AUTHOR: PIETRO ESCOBAR FRANCO**

**SUPERVISOR: PROF. DR. MÁRCIA TERESINHA VEIT**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February, 07th 2011. 114p.

### ABSTRACT

This study evaluated the removal of heavy metal ions  $Zn^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  through the ion exchange process using a cationic resin Amberlite IR-120/ $Na^+$ . The characterization of wastewater from an industry of electroplating was performed and the results were the basis for obtaining the aqueous solution used at work. Experiments were performed in batch system for the evaluation of ion exchange kinetics of the binary systems  $Ni^{+2}-Na^+$ ,  $Zn^{+2}-Na^+$  and the ternary system  $Ni^{+2}-Zn^{+2}-Na^+$  in the initial concentrations of 20ppm and 200ppm, in the conditions of pH 4.5, agitation speed of 150rpm and 25°C.

Two models were tested to obtain kinetic parameters of ion exchange. In the simulation of kinetic model in which the ion exchange reaction was considered the limiting step during the model does not fit the experimental data. A second simulation, where the diffusion in the resin (linear driving force model) was assumed to be limiting step had better fit and evidence for the hypothesis that the experimental conditions the ion exchange process presents diffusional limitations. The value of mass transfer coefficients in the resin ( $k_s$ ) varied from 0.0032 to 0.043 $min^{-1}$ .

Kinetic studies showed that equilibrium is reached around 400 minutes for the systems with initial concentration of 20ppm and 60 minutes for systems with initial concentration of 200ppm.

Experiments to obtain data of ion exchange equilibrium were performed for the binary systems  $Ni^{+2}-Na^+$ ,  $Zn^{+2}-Na^+$  and for the ternary system  $Ni^{+2}-Zn^{+2}-Na^+$  at concentrations of

160ppm and 300ppm (pH 4.5, agitation speed of 150rpm and 25°C). The isotherms were modeled using the law of mass action ideal and not ideal. The Bromley and Wilson models were used to calculate the activity coefficient in solution and resin. Simulations were conducted for determining the value of the constant and equilibrium thermodynamics of the interaction parameters of Wilson. The results showed that the law of mass action is not ideal fits well the experimental data of binary systems.

The simulation of the ternary equilibrium system was accomplished using a predictive, based on the interaction parameters of Wilson and equilibrium constants provided by the modeling of binary systems. The data predicted by the model were compared with experimental data and the results showed that the model was able to predict the behavior of the ternary system. The affinity of the studied ions with Amberlite IR-120 showed the following order:  $Zn^{+2} \approx Ni^{+2} > Na^{+}$ .

For all experiments conducted in this study, the variation of pH and stoichiometry during the experiments were evaluated. For the parameter pH, speciation graphics were done using the HYDRA software and the results show that ions of interest in the solutions ( $Zn^{+2}$  and  $Ni^{+2}$ ) were above 95%. The average deviation from stoichiometry was less than 8%.

PALAVRAS-CHAVE: Ion exchange, equilibrium, kinetic, mass action law (MAL) .

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

---

### 1.1 Introdução

A água é o bem mais precioso do planeta. Sem ela, a existência humana (em conjunto com maioria dos seres vivos) e o equilíbrio do meio ambiente estariam comprometidos. Com a crescente demanda industrial (iniciados a partir da revolução industrial), a água, que durante milênios foi utilizada de forma indiscriminada e considerada por muitos como recurso infindável, começou a dar sinais que se não houvesse mudanças, o homem poderia estar caminhando para a própria destruição.

Com o avanço científico e conhecimento do funcionamento do ciclo da água na natureza, aliado a problemas de escassez de água em muitas regiões do mundo, a sociedade passou a perceber que a água não é um recurso infinito e que precisa ser preservada. O uso racional da água, assim como a minimização dos efeitos poluidores produzidos pelas atividades humanas são realidades no mundo contemporâneo e ganham importância maior na medida em que o tempo avança.

Entre os principais poluentes da água, estão os metais pesados. Metais pesados são descarregados para o meio ambiente principalmente por meio de despejos industriais, e são fontes causadoras de diversas doenças (KOCAOBA, 2007). Entre as indústrias que se utilizam de metais pesados estão às indústrias de galvanoplastia. Como principais metais pesados presentes nos efluentes industriais, podem-se citar o chumbo, cádmio, zinco, níquel e cromo.

Para o tratamento de efluentes industriais que contenham metais pesados, a literatura apresenta processos como à precipitação química, eletrofloculação, osmose inversa, adsorção em carvão ativado e troca iônica (BISKUP & SUBOTIC, 2004). Entre os processos citados, é crescente o interesse pela técnica de troca iônica, já que a precipitação química não é

suficiente para atender a alguns parâmetros de lançamentos e produzem grande quantidade de lodo (SHEK *et al.*, 2009) e a osmose inversa ainda é um processo muito oneroso. Processos adsorptivos também são bastante populares, mas nem sempre permitem a recuperação do metal pesado ao final do processo, aumentando a quantidade de resíduos para a disposição em aterros industriais.

Processos de troca iônica com o uso de substância naturais ou resinas sintéticas tem apresentado resultados satisfatórios para a remoção de diversos metais pesados de efluentes presentes em baixas concentrações (KUMAR *et al.*, 2009), casos em que a precipitação química não consegue atingir os níveis de concentração exigidos para o descarte de efluentes. Além disso, as resinas podem facilmente ser regeneradas e reusadas (LEE *et al.*, 2007).

Um das resinas que tem sido objeto de pesquisas é a resina Amberlite IR-120, fabricada pela empresa Rhom and Hass. A resina Amberlite IR-120 já foi usada em estudos para a remoção dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$  (BORBA *et al.*, 2010; ALGUACIL *et al.*, 2004; ÖZMETIN *et al.*, 2009; OTHMAN *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2009; KOCAOBA, 2007; LEE *et al.*, 2007). Estes estudos foram desenvolvidos tanto em processo batelada quanto em coluna de leito fixo.

No Brasil, os parâmetros para o lançamento de efluentes são normatizados pela resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 357, de 17 de março de 2005. Para o consumo humano (água potável), a legislação a ser seguida é a Portaria 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004. A Tabela 1 apresenta os valores exigidos para lançamento de efluentes e para consumo humano com relação aos metais pesados mais comuns.

**Tabela 1. Valores permitidos pela legislação brasileira para lançamento de efluentes e para consumo humano (potabilidade) para metais pesados (CONAMA (2005); Ministério da Saúde (2004), adaptados).**

<b>Parâmetro</b>	<b>Lançamento de Efluentes (CONAMA 357/2005) mg/L</b>	<b>Consumo humano (potabilidade). VMP* (Portaria 518/2004) mg/L</b>
Cádmio total	0,005	0,005
Chumbo total	0,01	0,01
Cobre dissolvido	0,005	2
Cromo total	0,05	0,05
Mercúrio total	0,0002	0,001
Níquel total	0,025	-**
Zinco total	0,09L	5

\*VMP = Valor Máximo Permitido

\*\* = Não referenciado na Portaria 518/2004

A resolução CONAMA 357 em seu artigo 35 permite que os órgãos ambientais responsáveis restrinjam os valores limites de lançamento de efluentes, caso se observe a necessidade.

## 1.2 Objetivos

Diante do apresentado, este trabalho tem como objetivo geral estudar a remoção dos íons de metais pesados  $Zn^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  através do processo de troca iônica empregando a resina catiônica Amberlite IR-120/ $Na^+$  em sistema batelada.

Os objetivos específicos deste estudo são apresentados abaixo:

- Caracterizar o efluente oriundo de uma indústria de galvanoplastia do oeste do Paraná;
- Obter e avaliar dados experimentais de cinética de troca iônica em sistema batelada com a utilização da resina Amberlite IR-120 para os sistemas binários  $Ni^{+2}-Na^+$  e  $Zn^{+2}-Na^+$  e para o sistema ternário  $Ni^{+2}-Zn^{+2}-Na^+$  em meio aquoso;
- Obter parâmetros cinéticos para os sistemas binários  $Ni^{+2}-Na^+$  e  $Zn^{+2}-Na^+$  com o emprego de dois modelos matemáticos (cinética limitada por reação de troca iônica e cinética limitada por difusão interna – modelo da força motriz linear);
- Obter e avaliar dados experimentais de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada com a utilização da resina Amberlite IR-120 para sistemas binários  $Ni^{+2}-Na^+$ ,  $Zn^{+2}-Na^+$  e sistema ternário  $Ni^{+2}-Zn^{+2}-Na^+$  em meio aquoso;
- Obter parâmetros termodinâmicos de equilíbrio para os sistemas binários  $Ni^{+2}-Na^+$ ,  $Zn^{+2}-Na^+$  e ternário  $Ni^{+2}-Zn^{+2}-Na^+$  com o emprego da lei da ação das massas ideal e não ideal

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 A indústria galvânica

Os benefícios advindos das indústrias de galvanoplastia a colocam como um importante ramo da economia de um país, seja pela grande aplicação dos seus produtos, seja pelos aspectos sociais relacionados à atividade. No entanto, especial atenção deve ser dada aos efeitos danosos que os efluentes industriais oriundos dos processos de galvanoplastia podem causar à saúde humana e ao meio ambiente (RIANI, 2008). Ramo da indústria metal-mecânica usa-se o termo galvanoplastia para as indústrias que trabalham com a eletrodeposição de metais nos mais variados tipos de material base, com a aplicação de diversos elementos, tais como cobre, cádmio, estanho, prata, cromo e zinco (FAVARON, 2004). Entre os objetivos da galvanoplastia, pode-se citar:

- Embelezamento de peças;
- Aumento da durabilidade (proteção contra corrosão);
- Melhoria das propriedades de superfície (espessura, lubrificação, condutividade e resistência).

O processo industrial de galvanoplastia, de maneira geral, pode ser resumido em três etapas. A primeira é a etapa de desengraxe, onde é realizada a limpeza do material base para eliminação de óleos e graxas. Normalmente, nesta etapa são aplicados desengraxantes a base de silicatos, hidróxidos, sabões e agentes tensoativos. A segunda etapa é a decapagem ácida, que tem como objetivo a remoção de óxido e ferrugem da superfície da peça. O ácido clorídrico é o insumo mais comum desta etapa. A terceira é a etapa de eletrodeposição, onde o metal escolhido é aplicado sobre o material base. Entre estas etapas, normalmente ocorrem etapas de lavagem, com a geração de efluentes. Outras etapas podem ocorrer após a eletrodeposição, tais como a ativação (muito usado na eletrodeposição de zinco) e a

passivação (aumento das propriedades anti-corrosivas) (FAVARON, 2004). Na Tabela 2 são apresentados os revestimentos mais utilizados pelas indústrias de galvanização nacionais.

**Tabela 2. Matérias-primas empregadas no revestimento das peças em indústrias de galvanoplastia e suas principais aplicações (RIANI, 2008).**

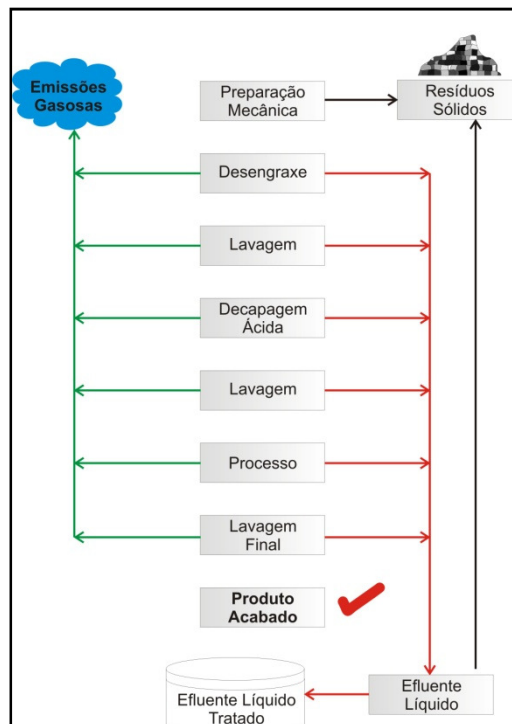
<b>Metal</b>	<b>Finalidade</b>	<b>Matérias-primas</b>
Cromo	Dureza e resistência ao desgaste; Embelezamento da peça.	Ácido sulfúrico; Anidrido de ácido crômico.
Níquel	Proteção à peça, além de proporcionar uma base para a cromeação.	Sulfato de níquel; Cloreto de níquel; Sais de amônia.
Zinco	Resistência à corrosão; Embelezamento da peça.	Sulfato de zinco; Cloreto de zinco; Ácido bórico; Sais de alumínio; Cloretos de zinco, sódio e alumínio; Óxidos ou cianeto de zinco; Hidróxido de sódio.
Cádmio	Resistência à corrosão; Embelezamento da peça.	Óxido ou cianeto de cádmio em cianeto de sódio.
Cobre	Embelezamento da peça.	Sulfato de cobre; Ácido sulfúrico; Tiouréia ou umectantes; Fluorborato de cobre; Ácido borofluídrico; Ácido bórico; Cianeto de sódio; Cianeto de cobre.

Os efluentes de uma galvanoplastia podem ser divididos em quatro categorias, conforme mostrado na Tabela 3:

Tabela 3. Categorias de efluentes de uma indústria de galvanoplastia (RIANI (2008), adaptado).

Tipo de Efluente	Descrição
Ácidos	Soluções de ácido sulfúrico, nítrico e fluorídrico, contendo cromo
Ácidos isentos de cromo	Isento de cromo, mas contendo outros metais (cobre, zinco, cádmio, níquel)
Alcalinos	Sais de sódio, zinco e potássio, emulsionantes orgânicos e detergentes sintéticos, contendo cianetos.
Alcalinos isentos de cianeto	Isento de cianetos, mas contendo outros ânions (hidróxidos, silicatos).

Na Figura 1 é apresentada as etapas de um clássico processo de galvanização, acompanhados dos pontos de geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos.



**Figura 1.** Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes (SANTOS, 2006).

O lodo gerado da precipitação química dos efluentes conhecidos como lama galvânica é classificado como resíduo perigoso (conforme classificação da norma ABNT NBR



10004:2004). Portanto, a lama galvânica deve ser disposta em aterros industriais para resíduos perigosos (classe I). Devido às exigências na legislação, formas de tratamento ou processos que visem a eliminação ou redução da geração de lodo galvânico são muito estudadas nos últimos anos.

## 2.2 Níquel: considerações

Trata-se de um metal de transição de coloração branco – prateada, localizado no grupo 8B da tabela periódica. Possui número atômico 28 e massa atômica de 58,7 unidades de massa atômica, raio covalente de 1,15 angstroms, raio iônico de 0,69 angstroms para o estado de oxidação  $\text{Ni}^{+2}$ , primeira energia de ionização de 736 kJ/mol e eletronegatividade de 1,8 na escala de Pauling. Apresenta características de condução de eletricidade e calor, ductibilidade, maleabilidade e propriedades ferromagnéticas (LEE, 1996). Uma de suas características mais importantes é a resistência à corrosão, fato que atrai diversos ramos da indústria. Apesar de poder ser encontrado nos estados de oxidação (-I), (0), (I), (III) e (IV), o seu estado de oxidação mais comum é o (II) (VEIT, 2006).

O níquel é um dos mais importantes metais consumidos pela indústria do aço inoxidável, que tem crescido a uma taxa de 5-6% nos últimos 20 anos. Ele é extraído dos minérios na forma de sulfetos e óxidos lateríticos em torno de 20 países ao redor do mundo. De acordo com dados da literatura, as laterites eram responsáveis pelo fornecimento de 28% da demanda de níquel mundial em 1968, passando para 42% em 2003 e com expectativa de alcançar a marca de 51% até 2012 (ZAINOL & NICOL, 2009).

O níquel é um dos metais freqüentemente encontrados no efluente bruto de atividades industriais tais como mineração, galvanoplastia, pigmentos e indústrias cerâmicas, refinarias de prata, indústrias hidrometalúrgicas, curtume, além de indústrias que produzem baterias e acumuladores (PARAB *et al.*, 2006; DIZGE *et al.*, 2009). De acordo PRIYA *et al.* (2009), efluentes oriundos de alguns dos ramos citados apresentam concentração de níquel acima dos 130mg/L. Quando comparado a outros metais pesados, o níquel é conhecido como o poluente mais recalcitrante (assim são chamados os elementos de difícil destruição ou eliminação, que persistem no meio ambiente), sendo com freqüência despejado pela indústria na sua forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) (ALYÜZ & SEVIL, 2009).

Entre as várias doenças ou desordens que o níquel pode causar estão inclusos, edema renal, dermatites, fibrose pulmonar e desarranjo intestinal, náuseas, vômitos e diarreias. É um elemento não biodegradável e carcinogênico e possui a tendência de se acumular em organismos vivos. A *Food & Agricultural Organization* (FAO), órgão das Nações Unidas recomenda um nível máximo de 200 microgramas/L ( $\mu\text{g/L}$ ) para águas utilizadas em irrigação (DIZGE *et al.*, 2009).

### 2.3 Zinco: considerações

Trata-se de um elemento químico localizado no grupo 2B da tabela periódica. Possui o número atômico 30 e massa atômica de 65,4 unidades de massa atômica. À temperatura ambiente, o zinco é encontrado no estado sólido. Possui raio covalente de 1,25 angstroms, raio iônico de 0,74 angstroms, primeira energia de ionização de 906 kJ/mol e eletronegatividade de 1,6 na escala de Pauling (LEE, 1996).

Zinco é um dos mais importantes poluentes de águas superficiais e subterrâneas. Por causa da sua não biodegradabilidade, os resíduos (líquidos e sólidos) que contém zinco em sua composição são considerados resíduos perigosos (ALYÜZ & SEVIL, 2009).

Este metal é uma matéria-prima usada para produção de ligas resistentes à corrosão e é largamente utilizado na indústria do aço e produtos derivados do ferro. O óxido de zinco é um pigmento branco utilizado nas indústrias de borracha e papel e na indústria de pilhas e baterias. O aumento da demanda das baterias alcalinas de zinco-manganês em vez das baterias que utilizam mercúrio traz sérios problemas quando estas baterias não são dispostas apropriadamente (OSTROSKI *et al.*, 2009). No Brasil o descarte de pilhas e baterias é regido pela resolução CONAMA 257/2009.

Por outro lado, o zinco também é um elemento essencial para a saúde humana, pois se trata do componente de diversas proteínas encontradas no corpo humano. Apesar de ser um elemento chave para o homem, zinco na sua forma iônica livre ( $\text{Zn}^{+2}$ ) é altamente tóxica para plantas, invertebrados e peixes. Traços de zinco na forma iônica podem causar pesados danos ao meio ambiente e matar diversos organismos. Excessivo consumo de zinco podem promover deficiência na dieta de outros minerais (SHEK *et al.*, 2009).

De acordo com o *Guidelines for Drinking Water Quality* (Guia para Qualidade da Água Potável) da Organização Mundial da Saúde, o consumo diário de zinco para um adulto

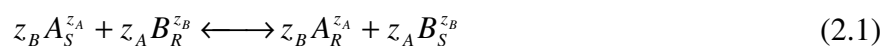
deve ser de 15-22mg/dia. A USPEA (*United States Protection Envoromental Agency* – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos) ainda não possui dados suficientes para avaliar o possível efeito carcinogênico do zinco e seus compostos (SHEK *et al.*, 2009).

## 2.4 O processo de troca iônica

Provavelmente um dos fenômenos mais usados no mundo contemporâneo, a troca iônica encontra aplicações no campo da química, bioquímica, medicina, na indústria e mais recentemente na área ambiental (WACHINSKY & ETZEL, 1996). A troca iônica pode ser considerada como um caso especial de adsorção, no qual uma resina trocadora de íons, especialmente preparada serve de adsorvente. A principal diferença entre os processos adsortivos e os processos de troca iônica são que os processos de troca iônica são reversíveis e estequiométricos.

A troca iônica foi originalmente usada no tratamento de água, mas posteriormente desenvolveram-se diversas outras aplicações. Usa-se a troca iônica na dessalinização da água salobra e na recuperação de antibióticos de mosto de fermentação (FOUST, 1986). Outras aplicações podem ser citadas, como na separação de aminoácidos e ácidos nucleicos (LIN *et al.*, 2008) e mais recentemente para a remoção de metais pesados de efluentes industriais (CAVACO *et al.*, 2009), principalmente na remoção de metais pesados em solução com baixa concentração. Na maioria dos casos citados, o processo de troca iônica tem se mostrado muito efetivo (DIZGE *et al.*, 2009). A primeira tentativa de aplicação do processo de troca iônica relatada na literatura está ligada à recuperação de cobre de despejos da indústria de latão e de prata e dos resíduos da indústria de filmes fotográficos (RIANI, 2008).

A troca iônica pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução). Para um trocador iônico em que os cátions B (originalmente no trocador iônico – representado por R) são os íons trocados pelos cátions A (originalmente em solução – representado por S), a Equação (2.1) pode ser utilizada para descrever o processo (TENÓRIO & ESPINOSA, 2001).



Em que  $z_A$  e  $z_B$  representam a valência dos íons A e B.

A Equação (2.1) representa uma reação de troca iônica, na qual temos uma carga aniônica fixa (não difusível), chamada co-íon e os íons  $A^+$  e  $B^+$  (difusíveis) são chamados de contra-íons (TENÓRIO & ESPINOSA, 2001; SOLDATOV, 1995). Entre os fatores que interferem no processo de troca iônica, pode-se citar (ANAND *et al.*, 2001):

- Natureza das espécies iônicas, tais como tamanho, cargas e grau de hidratação. Estes fatores influenciam a capacidade de troca iônica, a qual se refere a quantidade total de íons trocáveis;
- A forma iônica dos íons em solução, influenciada por parâmetros como concentração, pH, força iônica, temperatura e ainda a presença de outras espécies;
- Especificação, a qual consiste na avaliação da distribuição do metal entre as várias formas ou espécies, ou seja, a forma em que um metal está presente em uma dada matriz.

## 2.5 Resinas de troca iônica

Diversos tipos de resinas de troca iônica estão disponíveis atualmente no mercado e são classificados de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca e características físico-químicas. Uma resina de troca iônica é um material orgânico sintético, sendo que o polímero base mais comum para as matrizes da resina é o poliestireno (produzida a partir da polimerização do estireno) (SHEK *et al.*, 2009). Quando o poliestireno, que apresenta uma estrutura linear, é combinado com o divinil-benzeno, uma estrutura com fortes ligações cruzadas é formada. Quanto mais intensas forem estas ligações cruzadas (*cross-linking*), maior é o grau de copolimerização da resina. São as ligações cruzadas que determinam o comportamento físico das resinas (estabilidade térmica e mecânica). Resinas também podem utilizar como matriz outros polímeros, como o poliacrilato de metila ou serem à base de formaldeído (SANTOS, 2006).

Resinas de troca iônica são classificadas de acordo com os íons difusíveis. Quando o íon difusível é um cátion, a resina é chamada de catiônica, e quando o íon difusível for um ânion, a resina é chamada de aniônica (BORBA, 2009). Ambas as resinas (catiônicas e aniônicas) são produzidas a partir do mesmo polímero, diferindo apenas quanto ao

grupamento ionizáveis presos às cadeias carbônicas e é este grupamento que determina o comportamento químico da resina (SANTOS, 2006). Outra classificação ainda pode ser utilizada, na qual as resinas de troca iônica são subdivididas em fortemente ou fracamente ácidas (resinas catiônicas) e fortemente ou fracamente básicas (resinas aniônicas).

A classificação e algumas propriedades das resinas trocadoras de íons são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4. Classificação e propriedades das resinas trocadoras de íons (WACHINSKI e ETZEL; 1996, adaptado).**

<b>Tipo de resina de troca iônica</b>	<b>Classificação</b>	<b>Propriedades</b>
<b>Catiônica</b>	<i>Fortemente ácida</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comportamento semelhante à de um ácido forte;</li> <li>• A capacidade de troca iônica é menos sensível ao pH do meio (pode ser utilizada em diversas faixas de pH);</li> <li>• Grupamento mais comum: sulfônico (R-SO<sub>3</sub>).</li> </ul>
	<i>Fracamente ácida</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comportamento semelhante à de um ácido orgânico fraco;</li> <li>• A capacidade de troca iônica é bastante afetada pelo pH do meio (pH abaixo de 6);</li> <li>• Grupamento mais comum: carboxila (COOH).</li> </ul>
<b>Aniônica</b>	<i>Fortemente básica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altamente ionizáveis, podem ser usadas em diversas faixas de pH.</li> </ul>
	<i>Fracamente básica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sofrem grande influencia do pH, e a capacidade de troca iônica é mínima em pH maiores que 7.</li> </ul>

### 2.5.1 Tipos de resinas de troca iônica e características

A literatura apresenta diversos tipos de resinas para a remoção de metais pesados de água ou efluentes, seja em escala laboratorial, piloto ou industrial. Na Tabela 5 são apresentados alguns tipos de resinas usadas no processo de troca iônica e seus respectivos fabricantes e grupos funcionais.

**Tabela 5. Resinas de troca iônica (SIMPSON & LAURIE, 1999).**

<b>Resina</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Grupo funcional</b>
Amberlite IR-120	Rohm e Hass	Sulfônico
Chelex 100	Sigma	Iminodiacético
Duolite C-467	Supelco	Aminofosfônico
Duolite GT-73	Supelco	Tiol
Diaion CR-20	Supelco	Poliamina
Lewatit TP-207	Bayer	Iminodiacético
Metalfix Chelamine	Fluka	Poliamina
Metalfix Chelosolve	Fluka	Poliamina-acético
Purolite C-105	Purolite	Carboxílico
Purolite C-100H	Purolite	Sulfonado
Purolite S-930	Purolite	Iminodiacético

Dentre os vários tipos de resina disponíveis no mercado, destaca-se aqui o especial interesse pela resina Amberlite IR-120, fabricada pela empresa Rohm e Hass, que possui como matriz polimérica o copolímero de poliestireno – DVB. O grupo funcional é o sulfônico ( $R-SO_3^-$ ), e utiliza o íon sódio ( $Na^+$ ) como contra-íon, apesar de que alguns estudos também são realizados com o uso do contra-íon  $H^+$ . Esta resina é classificada como catiônica fortemente ácida (conforme classificação descrita na Tabela 4). As características mais detalhadas da resina Amberlite IR-120 na forma iônica de  $H^+$  e na forma iônica  $Na^+$  são apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6. Características da resina Amberlite IR-120 na forma iônica Na<sup>+</sup> (ALGUACIL *et al.*, 2004).**

Tipo	Resina catiônica
Grupo ativo	Sulfônico (R-SO <sub>3</sub> -)
Matriz	Copolímero poliestireno-divinilbenzeno
Forma iônica	Na <sup>+</sup>
Tamanho médio das partículas (mm)	0,5 (partículas esféricas)
Faixa de pH de trabalho	0-14
Capacidade de troca iônica*	5meq/g resina seca
Temperatura máxima de operação	120°C
Fabricante	Rhom & Haas

\* Para o caso em que a resina utiliza o íon H<sup>+</sup> como trocador, a capacidade de troca iônica passa ser de 4,4meq/g de resina seca.

Na Tabela 7 é apresentada uma revisão de alguns estudos que utilizaram a resina Amberlite IR-120 para a remoção de diferentes íons metálicos. Os estudos apresentados na Tabela 7 foram realizados em sistema batelada e/ou coluna de leito fixo, com a investigação de cinéticas, equilíbrios e influência de parâmetros tais como pH, temperatura, quantidade de resina, velocidade de agitação e concentração inicial da solução.

Tabela 7. Estudos de troca iônica empregando a resina Amberlite IR-120 para remoção de metais.

Referência	Metal	Forma iônica	Faixa de temperatura (°C)	Faixa de concentração do íon	Sistema
				metálico (meq/L)	
DEMIRBAS <i>et al.</i> (2005)	Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> e Cd <sup>+2</sup>	H <sup>+</sup>	20 – 65	2	Binário
KUMAR <i>et al.</i> (2009)	Cu <sup>+2</sup>	H <sup>+</sup>	Temperatura ambiente	10,21-23,84	Binário
OTHMAN <i>et al.</i> (2009)	Be <sup>+2</sup>	H <sup>+</sup>	31-65	20	Binário
KOCAOBA (2007)	Pb <sup>+2</sup> e Cd <sup>+2</sup>	H <sup>+</sup>	20	0,048-0,965 (Pb <sup>+2</sup> ) 0,089-1,78 (Cd <sup>+2</sup> )	Binário
KOCAOBA & AKCIN (2005)	Cr <sup>+3</sup> e Cd <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup> e H <sup>+</sup>	Temperatura ambiente	0,115-2,88 (Cr <sup>+3</sup> ) 0,035-0,89 (Cd <sup>+2</sup> )	Binário
ÖZMETIN <i>et al.</i> (2009)	Ca <sup>+2</sup>	H <sup>+</sup>	20-50	29,94	Binário
LUCAS <i>et al.</i> (2002)	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	40	-	Binário
VALVERDE <i>et al.</i> (2001)	Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> e Zn <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	10-30	100-200	Binário
VALVERDE <i>et al.</i> (2002)	Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> e Zn <sup>+2</sup>	H <sup>+</sup>	10-30	100	Binário
ALGUACIL <i>et al.</i> (2004)	Cr <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	20	0,577 – 2,30	Binário
PRIYA <i>et al.</i> (2009)	Ni <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	30	5,45-14,99	Binário
LEE <i>et al.</i> (2007)	Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> e Cd <sup>+2</sup>	H <sup>+</sup>	25-85	0,4-4,7 (Cu <sup>+2</sup> ) 0,6-4,7 (Zn <sup>+2</sup> ) 0,6-3,1 (Cd <sup>+2</sup> )	Binário
BORBA <i>et al.</i> (2010)	Cu <sup>+2</sup> e Zn <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup> e Cu <sup>+2</sup>	25	1-5	Binário e Ternário
CHAKRAVARTI & SENGUNPTA (1983)	Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> e H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> e Mg <sup>+2</sup>	25	200	Binário e Ternário
CARMONA <i>et al.</i> (2008)	Pb <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> e Cr <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	10-50	100	Binário



Os estudos mostrados na Tabela 7 revelam o potencial do uso da resina Amberlite IR-120 na remoção de metais pesados, metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos.

Uma constatação importante nos trabalhos está relacionada aos valores de pH adotados nas pesquisas. Apesar da resina catiônica Amberlite IR-120 estar apta para trabalhar em todas as faixas de pH (0-14), os valores de pH adotados pelos pesquisadores estão predominantemente situados na faixa entre 4,0 e 6,0. A limitação neste caso não é atribuída à resina, mas sim aos íons metálicos utilizados nos experimentos, que em sua maioria precipitam quando situados em valores de pH alcalinos. ÖZMETIN *et al.* (2009) relataram que em valores baixos de pH (menores que 1) a resina Amberlite IR-120 altera a sua carga na superfície tornando-se mais protonada (carga positiva), passando a competir com os íons  $\text{Ca}^{+2}$  utilizados nos estudos. Os autores citam que o mesmo comportamento também foi observado em seus estudos preliminares com uso do íon  $\text{Mg}^{+2}$ .

Nos trabalhos em que as capacidades de remoção de metais pesados com a resina Amberlite IR-120 foram estudadas, a maioria dos autores concorda que a capacidade de remoção foi satisfatória. KUMAR *et al.* (2009) relatam taxas de remoção superiores a 99% (para o íon  $\text{Cu}^{+2}$  na faixa de concentração compreendida entre 10,21-23,84meq/L, pH de alimentação 5, taxa de alimentação/recirculação 100 e tempo de contato de 14 minutos). PRIYA *et al.* (2009) em seus estudos de remoção do íon  $\text{Ni}^{+2}$  obtiveram valores de concentração de equilíbrio menores do que 1,0ppm quando trabalharam a coluna de leito fixo em modo de recirculação batelada (as concentrações iniciais partiram de 5,45meq/L a 14,99meq/L de  $\text{Ni}^{+2}$ ). DEMIRBAS *et al.* (2005) ratificam o bom desempenho na remoção de metais tóxicos e afirmam que a resina também pode ser utilizada em processos de separação com objetivo de isolar íons de determinada solução.

Quanto aos estudos referentes à temperatura (Tabela 7), observa-se que a menor temperatura investigada foi de 10°C pelos autores VALVERDE *et al.* (2002), e a maior foi de 85°C utilizada por LEE *et al.* (2007). Nenhum dos estudos realizados empregou valor de temperatura próxima a temperatura máxima de operação da resina, que é de 120°C.

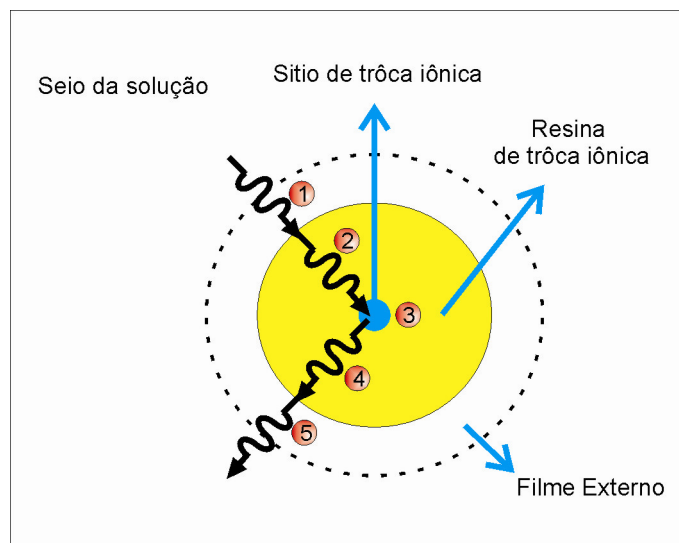
KOCAOBA & AKCIN (2005) estudaram a remoção dos íons  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  usando a resina Amberlite IR-120 na forma de  $\text{Na}^{+}$  e  $\text{H}^{+}$ . Os autores constataram que a resina na sua forma iônica  $\text{Na}^{+}$  demonstrou melhor desempenho para a remoção dos referidos íons metálicos.

## 2.6 Mecanismos de transferência de massa em um processo de troca iônica

Compreender os mecanismos envolvidos no processo de troca iônica é de grande importância para o desenvolvimento de projetos baseados nesta tecnologia (DIZGE *et al.*, 2009). São vários os mecanismos que controlam ou contribuem para a taxa global de troca iônica. De acordo com ELSHAZLY & KONSOWA (2003), em um processo de troca iônica estão presentes os seguintes mecanismos:

- (1) Difusão do(s) íon(s) do seio da solução até a superfície da partícula de troca iônica (difusão no filme ou difusão externa);
- (2) Difusão deste(s) íon(s) nos poros das partículas da resina até os sítios de troca iônica (difusão interna);
- (3) Reação de troca iônica (onde os íons trocam de posição nos sítios de troca iônica presentes no interior da partícula);
- (4) Difusão do(s) íon(s) deslocado(s) através dos poros das partículas da resina;
- (5) Difusão do(s) íon(s) deslocado(s) da superfície da partícula para o seio da solução (difusão no filme ou difusão externa).

A Figura 2 demonstra os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de troca iônica citados.



**Figura 2.** Mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de troca iônica (BORBA; 2010, adaptado).

A difusão no filme (conhecida também como difusão externa) ocorre na chamada camada limite ou filme, em que o gradiente de concentração existente nesta camada atua como força motriz para que os íons presentes no seio da solução migrem para a interface resina-solução. O fluxo de massa na camada limite, portanto, está relacionado diretamente com o gradiente de concentração formado no filme e com o coeficiente de difusão. Matematicamente, este fenômeno é representado pela primeira lei de Fick.

Entre os fatores que podem afetar a taxa de difusão externa estão a temperatura, a concentração iônica no seio da solução e a extensão da camada limite, ligada diretamente à velocidade do fluido (afetada pela velocidade de agitação em sistemas bateladas ou pela vazão volumétrica em casos de coluna de leito fixo).

Logo após a difusão no filme, existe a necessidade da difusão dos íons da interface resina-solução até os sítios ativos presentes no interior da partícula, ou vice-versa. É o fenômeno da difusão na resina (ou difusão interna). A difusão agora ocorre nos poros da resina, onde as resistências à transferência de massa podem ser importantes. A primeira lei de Fick, a exemplo da difusão no filme, pode ser aplicada à difusão na resina. Neste caso, o fluxo de massa é proporcional ao gradiente de concentração na resina e ao coeficiente de difusão do íon na resina (este diferente do coeficiente de difusão usado para a difusão no filme). Entre os fatores que podem afetar a difusão na resina, estão o raio e a carga iônica dos íons em difusão, além do tamanho dos poros da resina. O tamanho dos poros da resina está relacionado com as ligações cruzadas. Quanto mais fortes forem as ligações cruzadas, maiores são as probabilidades de que os efeitos de transferência de massa na resina sejam predominantes (CREN *et al.*, 2009; OTHMAN *et al.*, 2009).

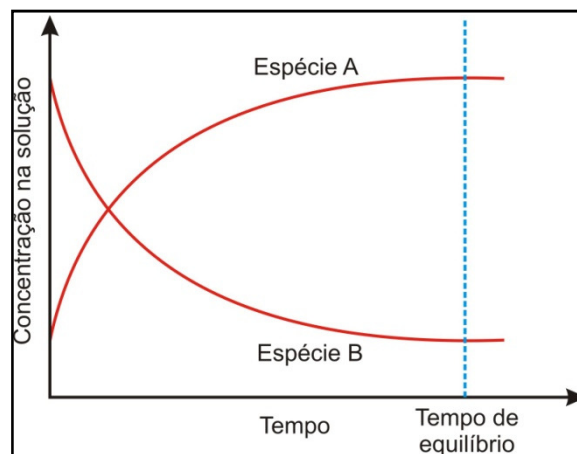
Em geral, as etapas de difusão no filme e/ou difusão na resina são as limitantes do processo de transferência de massa em um sistema de troca iônica. Finalmente, temos a troca iônica propriamente. Em geral, esta etapa é rápida e raramente é a etapa limitante do processo. Normalmente, a reação de troca iônica é considerada instantânea, e neste caso a reação de troca iônica pode ser representada por isotermas.

Nos casos em que a reação de troca iônica é limitante do processo de troca iônica, deve-se estabelecer uma equação para a representação da taxa cinética que represente a contribuição desta etapa nos mecanismos de transferência de massa.

É importante salientar, que independentemente das hipóteses e mecanismos utilizados para explicar a transferência de massa nos processos de troca iônica, a eletroneutralidade deve ser mantida, pois o processo de troca iônica é estequiométrico.

## 2.7 Troca iônica em sistema batelada

Para a obtenção de dados experimentais de cinética de troca iônica, podem-se utilizar sistemas em batelada ou coluna de leito fixo. A cinética em sistema batelada é obtida com o monitoramento das concentrações presentes na solução em função do tempo. A Figura 2 exemplifica o processo de troca iônica em batelada para um sistema binário, em que uma solução possui inicialmente um íon da espécie B e a resina trocadora de íons um íon da espécie A.



**Figura 3.** Dinâmica da troca iônica em sistema batelada (BORBA, 2009).

Como esperado, no início a taxa de troca iônica é maior, com uma remoção rápida do íon presente na solução e vai decrescendo na medida em que o tempo avança, fato este atribuído principalmente à diminuição dos sítios ativos disponíveis para a troca iônica (saturação da resina) e pela diminuição da concentração do íon inicialmente presente na solução.

Entre os parâmetros que podem influenciar a cinética de troca iônica em sistema batelada estão o pH, quantidade de resina, temperatura, concentração inicial da solução e velocidade de agitação do sistema (SHEK *et al.*, 2009).

O pH influencia a troca iônica, pois altera a forma iônica dos íons presentes na solução, e conseqüentemente afetam a cinética de troca iônica. DIZGE *et al.* (2009), em seus estudos de remoção de  $\text{Ni}^{+2}$  com o emprego da resina catiônica Lewatit MonoPlus (na forma  $\text{H}^+$ ) revelaram que a eficiência de remoção em pH 6 era maior do que em pH 2, quando todos os outros parâmetros eram mantidos fixos. Neste caso, em baixos valores de pH, existe uma maior formação de íons  $\text{H}^+$ , que passam a competir com os íons  $\text{Ni}^{+2}$  pelos sítios de troca iônica. Além disso, maiores valores de pH da solução promovem diminuição da carga positiva da superfície da resina, que resulta em uma menor repulsão entre a superfície da resina e os íons  $\text{Ni}^{+2}$ . De acordo com BORBA (2009) e ÖZMETIN *et al.* (2009), o pH da solução também pode alterar a carga na superfície da resina.

Em outros casos, o pH não permite a completa especiação dos íons de interesse ou podem promover a precipitação de compostos, como o relatado por ALYÜZ & VELI (2009), em seus estudos de remoção de  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  com o emprego da resina catiônica Dowex HCR (na forma  $\text{Na}^+$ ). Em faixas de pH maiores do que 8, a remoção dos metais pesados diminuiu devido a formação dos compostos  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (hidróxidos), diminuindo a quantidade de íons disponíveis para o processo de troca iônica.

Com relação ao parâmetro quantidade de resina, é natural que ocorra uma maior remoção dos íons metálicos quando esta é aumentada, porque uma maior superfície de troca iônica estará disponível para o processo (KOCAOBA, 2007). Exceção ocorre quando uma quantidade exagerada de resina é utilizada, o que pode promover uma aglomeração de partículas com diminuição da superfície de troca iônica (CRINI & BADOT (2008), citado por BORBA, 2009). Como as resinas de troca iônica geralmente possuem um custo elevado, estudos que promovam a otimização da quantidade de resina são importantes para projetos em grande escala.

Com relação à temperatura, ÖZMETIN *et al.* (2009), investigaram a remoção do íon  $\text{Ca}^{+2}$  utilizando a resina Amberlite IR-120 (na forma  $\text{H}^+$ ) e observaram que o aumento da temperatura foi benéfico, pois permitiram uma maior remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  com um menor tempo de contato.

LEE *et al.* (2007) avaliaram o efeito da concentração inicial na cinética de troca iônica em sistema batelada. Os autores relataram que um aumento na concentração inicial da solução promoveu uma maior quantidade de íons  $\text{Cu}^{+2}/\text{Zn}^{+2}$  adsorvidos na resina. Esse aumento da quantidade de íons removidos com o aumento da concentração inicial permanecendo inalterada a quantidade de resina é natural, e ocorre até a sua saturação.

A agitação pode alterar os efeitos de transferência de massa na difusão externa, pois altera as características da camada limite. Agitações vigorosas, além de uniformizarem a concentração no seio da solução, promovem uma diminuição da camada limite. Desta forma, espera-se que uma maior agitação em sistema batelada conduza a um aumento na taxa de remoção. OTHMAN *et al.* (2009) estudaram o efeito da agitação na cinética de remoção dos íons  $\text{Be}^{+2}$  com o uso da resina Amberlite IR-120 (na forma  $\text{H}^+$ ). Neste estudo, tanto os efeitos da difusão no filme quanto na resina foram etapas limitantes para a transferência de massa em baixas agitações. Porém, para as altas agitações os autores verificaram que a importância dos efeitos da difusão no filme diminuiu, predominando os efeitos relativos à difusão na resina.

Nos aspectos que envolvem modelos matemáticos e simulações para a descrição da cinética de troca iônica, ALGUACIL *et al.* (2004) realizaram experimentos com o uso da resina Amberlite IR-120 para a remoção de  $\text{Cr}^{+3}$  em sistema batelada e em coluna de leito fixo. Para as condições experimentais adotadas, os autores relataram que a etapa limitante do processo era a difusão no filme.

HELFFERICH (1962) citado por OTHMAN *et al.* (2009) comenta que existem poucos casos em que a reação de troca iônica é a etapa limitante do processo. Cita-se que existem pelo menos 11 exemplos em que a reação de troca iônica pode ter influência e/ou ser a etapa limitante do processo, todos eles relacionados a muitos tipos de reações iônicas paralelas na resina/solução que alteram a identidade dos íons envolvidos.

LIN & JUANG (2007) avaliaram a cinética de troca iônica em regime batelada para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  com o uso das resinas Chelex-100 e Amberlite IRC 748 (ambas na forma  $\text{Na}^+$ ) e a influência dos valores de pH e concentrações iniciais na cinética. Três modelos cinéticos foram utilizados. O primeiro modelo utilizado foi o do núcleo não reagido, em que a difusão na resina é a etapa limitante do processo. O segundo modelo também assume a difusão na resina como etapa limitante, mas foi descrita de acordo com a primeira lei de Fick. O terceiro modelo considera a reação de troca iônica como etapa limitante, com o uso de uma reação de segunda ordem reversível de acordo com a lei da ação das massas, mas que não leva em consideração a não idealidade do processo de troca iônica. Os autores não avaliaram os

efeitos da difusão no filme e descrevem que todos os modelos conseguiram bons ajustes. Acrescentam ainda, que apesar da maior facilidade do uso dos modelos difusionais, os coeficientes de transferência de massa obtidos mostraram maior dependência (maior variação nos valores) com relação às condições iniciais usadas nos experimentos (no caso, pH e concentração dos metais). O modelo baseado na reação de troca iônica mostrou menor dependência (menor variação) com relação às condições de pH e concentração de metais utilizadas, e escolheram o uso deste modelo para a próxima etapa de estudo, em que a cinética seria avaliada em coluna de leito fixo. Somente sistemas binários ( $Zn^{+2}-Na^{+}$  e  $Cu^{+2}-Na^{+}$ ) foram avaliados.

## 2.8 Equilíbrio de troca iônica

O projeto e eficiência operacional de um processo de troca iônica requerem dados de equilíbrio para uso em cinéticas e modelos de transferência de massa. Deste modo, a obtenção de dados de equilíbrio é uma etapa primordial para o desenvolvimento do processo de troca iônica (CARMONA *et al.*, 2008). As relações de equilíbrio entre as fases sólida e líquida dos sistemas podem ser discutidas mediante o emprego de isotermas. As isotermas utilizadas no processo de troca iônica, rigorosamente, devem ser expressas a partir da lei de ação das massas, pois este modelo é o que melhor descreve o equilíbrio no processo de troca iônica, pois leva em consideração a estequiometria, a não idealidade das fases líquidas e sólidas, além da interação íon-sólido e interação íon-íon (BORBA, 2009). Contudo, muitos pesquisadores (DEMIRBAS *et al.*, 2005; KUMAR *et al.*, 2009; ZAINOL & NICOL, 2009; ALYÜZ & VELI, 2009; SHEK *et al.*, 2009; PRIYA *et al.*, 2009) avaliaram o equilíbrio de troca iônica baseado em modelos de isotermas de adsorção.

### 2.8.1 Isotermas de adsorção

Como a troca iônica pode ser considerada como um caso particular de adsorção (onde ocorre estequiometria), diversos autores descrevem a distribuição de equilíbrio de um íon entre a fase sólida e a fase líquida utilizando as isotermas de adsorção (SANTOS, 2006). As formas mais utilizadas de representação desta distribuição de equilíbrio, associadas à troca iônica, são as isotermas de Langmuir e Freundlich, mas também existem outros modelos que

podem ser usados, como a isoterma de Redlich-Peterson, detalhada no trabalho realizado por SHEK *et al.* (2009) ou o modelo de Temkim, discutida por ALYÜZ & VELI (2009).

Em 1918, Langmuir desenvolveu uma teoria de isoterma de equilíbrio para calcular a quantidade de gás adsorvido na superfície de um sólido. É um modelo muito conhecido e aplicado para diversos sistemas de sorção (SHEK *et al.*, 2009). O modelo de Langmuir assume que as forças que atuam são similares em natureza àquelas que envolvem reação química. Considera-se implicitamente (RIANI, 2008):

- O sistema é ideal;
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida;
- A energia da entidade é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A isoterma de Langmuir para um sistema mono ou multicomponente é dada pela Equação (2.2):

$$q_j^* = \frac{q_{\max} K_{L,j} C_j^*}{1 + \sum_{i=1}^n K_{L,i} C_i^*} \quad (2.2)$$

Em que  $q_j^*$  (meq/g) é a quantidade de íon metálico adsorvido no equilíbrio,  $K_{L,j}$  (L/meq) é a constante de Langmuir para a espécie  $j$ ,  $q_{\max}$  (meq/g) é a quantidade de íon metálico saturado em um dado equilíbrio,  $C_j^*$  (meq/L) é a concentração de íon metálico na solução no equilíbrio e  $n$  é o número de espécies no sistema.

A isoterma de Freundlich foi desenvolvida em 1906, é reconhecida como o primeiro modelo de isoterma de adsorção. Trata-se de uma equação empírica que descreve a adsorção baseada na heterogeneidade da energia superficial, e se mostra satisfatória para sistemas de



adsorção que utilizam baixas concentrações de metais (ZAINOL & NICOL, 2009). Para um sistema monocomponente este modelo pode ser representado pela Equação (2.3)

$$q_j^* = a(C_j^*)^p \quad (2.3)$$

Em que,  $a$  é uma constante relacionada com o adsorvente (normalmente entre 0 e 1) e  $p$  é uma constante relacionada à intensidade da adsorção.

### 2.8.2 Lei da ação das massas (LAM)

A representação dos dados de equilíbrio por isotermas de adsorção possui suas limitações, pois obviamente os parâmetros de equilíbrio (como  $q_{\max}$  e  $K_j$ ) dependem das particularidades existentes na solução tais como forças eletrostáticas e interações iônicas entre solução e resina (LIN & JUANG, 2005). Estes efeitos não são levados em consideração quando isotermas de adsorção são utilizadas, e a tentativa de inserir estes efeitos pode tornar a análise dos modelos de adsorção demasiadamente complicados. Para estes casos, o tratamento dos dados baseado na lei da ação das massas é requerido e apropriado.

A lei da ação das massas, em geral, é mais adequada para a representação do equilíbrio em um processo de troca iônica, pois leva em conta a reversibilidade, estequiometria e a não idealidade do processo - forças eletrostáticas de curto e longo alcance entre íons na solução e interações entre íons e a fase sólida (resina de troca iônica) (BORBA, 2009). Para um sistema binário a Equação (2.4) apresenta a equação para a lei da ação das massas baseada na definição de equilíbrio das reações químicas apresentadas na Equação (2.1) (MARINSKY, 1995; BORBA *et al*, 2010).

$$K_{AB} = \left( \frac{\gamma_{R_A} y_A^*}{\gamma_{S_A} C_A^*} \right)^{z_B} \left( \frac{\gamma_{S_B} C_B^*}{\gamma_{R_B} y_B^*} \right)^{z_A} \quad (2.4)$$

Em que  $K_{AB}$  é a constante de equilíbrio para a reação de troca iônica entre as espécies A e B,  $y_A$  e  $y_B$  representam respectivamente as frações equivalentes para as espécies A e B na resina,  $C_A$  e  $C_B$  são as respectivas concentrações para as espécies A e B na solução,  $\gamma_{R_A}$  e  $\gamma_{R_B}$  são, respectivamente, os coeficientes de atividade das espécies A e B na fase sólida (resina) e  $\gamma_{S_A}$  e  $\gamma_{S_B}$  são os respectivos coeficientes de atividade para as espécies A e B na solução.

Para o cálculo dos coeficientes de atividade dos íons na solução, existem diversos modelos, dentre eles: modelo de Debye-Huckel (1923), Bromley (1973) e Pitzer (1973), que agregam parâmetros tais como temperatura, molalidade, força iônica, entre outros. Para o cálculo do coeficiente de atividade para a fase sólida (resina), o modelo de Wilson é o mais aplicado.

No caso em que se considera a idealidade (não interação na solução entre íons e entre íons e a fase sólida), os coeficientes de atividade tendem ao valor unitário e a expressão matemática utilizada é representada pela Equação (2.5).

$$K_{AB}^{Ideal} = \left( \frac{y_A^*}{C_A^*} \right)^{z_B} \left( \frac{C_B^*}{y_B^*} \right)^{z_A} \quad (2.5)$$

Em que  $K_{AB}^{Ideal}$  é a constante termodinâmica de equilíbrio entre as espécies A e B para o caso ideal.

As Equações (2.4) e (2.5) apresentadas são específicas para um sistema binário. Para um sistema multicomponente (como, por exemplo, um sistema ternário), o trabalho de ZUIY e GENGLIANG (1995) apresenta uma abordagem para a resolução de sistemas multicomponentes. Nesse trabalho (ZUIY & GENGLIANG, 1995), o equilíbrio ternário pode ser previsto caso se conheça as interações que ocorrem nos sistemas binários. Isto significa que se três contra-íons (A-B-C) estão envolvidos no processo de troca iônica, o equilíbrio ternário pode ser previsto por três equilíbrios binários (A-B, B-C, A-C). Os autores VO & SHALCROSS (2003), também relatam a validade deste procedimento.

Nos parágrafos seguintes são apresentados alguns trabalhos em que a lei da ação das massas não ideal foi utilizada. O equacionamento dos modelos de Bromley e Wilson são

apresentados no capítulo 4. O equacionamento para os demais modelos para o cálculo dos coeficientes de atividades não são apresentados, mas estão descritos na literatura citada.

VALVERDE *et al.* (2001) realizaram estudos de troca iônica para sistemas binários envolvendo os íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Na}^{+}$ , com o emprego da resina Amberlite IR-120. Para a modelagem, os autores fizeram uso da lei da ação das massas. O coeficiente de atividade na solução foi calculado com a utilização do modelo de Pitzer e o coeficiente de atividade na resina foi calculado com o emprego do modelo de Wilson.

LIN & JUANG (2005) realizaram estudos de remoção de íons por troca iônica para os metais pesados  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ , com a utilização de dois tipos diferentes de resina (Chelex 100 e Amberlite IRC 748), ambas com o  $\text{Na}^{+}$  como íon de troca. Foram realizados estudos com o emprego de isoterms de adsorção (Langmuir) e LAM. Para os cálculos do coeficiente de atividade na solução, os autores fizeram uso do modelo de Debye-Huckel, Davies e Pitzer. Algumas simplificações foram aplicadas para facilitar o tratamento dos coeficientes de atividade, e as correções para o coeficiente de atividade na fase sólida não foram calculados (a razão entre o coeficiente de atividade dos metais e o coeficiente de atividade do sódio foi assumida constante sob as condições estudadas).

Estudos realizados em sistema ternário com o emprego da resina Amberlite IR-120 foram realizados por BORBA *et al.* (2010), com os íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Na}^{+}$ , em que a lei da ação das massas para o sistema ternário foi predito com base nos sistemas binários. O modelo de Bromley foi utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade na solução e modelo de Wilson foi utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade na resina.

Como exemplo de outros trabalhos que utilizam a lei da ação das massas, cita-se os realizados por VALVERDE *et al.* (2002), com uso da resina Amberlite IR-120 e o trabalho realizado por PETRUS & WARCHOL (2005) para a remoção de metais pesados com a utilização de clinoptilolita.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que relatem a remoção dos íons metálicos  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  com a utilização da resina Amberlite IR-120 e que utilizem a lei da ação das massas para a representação dos dados de equilíbrio. Assim, a contribuição deste estudo está relacionado a obtenção e avaliação dos dados experimentais de troca iônica entre os íons metálicos  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  e a resina catiônica Amberlite IR-120, bem como a representação dos dados cinéticos e de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada.

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho e os respectivos fabricantes são apresentados na Tabela 8. Todas as soluções foram preparadas com a utilização de água destilada e deionizada. Todos os reagentes apresentam grau de pureza analítica (>97%).

**Tabela 8. Reagentes analíticos utilizados nos experimentos de troca iônica.**

<b>Reagente</b>	<b>Fabricante</b>
Cloreto de níquel (II) hexahidratado (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	Lafan
Cloreto de Zinco (II) (ZnCl <sub>2</sub> )	Impex
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Vetec
Cloreto de Sódio (NaCl)	F. Maia
Hexano (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	Nuclear
Ácido Clorídrico (HCl).	Nuclear
Ácido Nítrico (HNO <sub>3</sub> )	Biotec

### 3.2 Caracterização de efluente de indústria de galvanoplastia

Uma breve caracterização do efluente de uma indústria de galvanoplastia (situada na região oeste do Paraná) foi realizada para avaliação dos parâmetros DQO (Demanda Química de Oxigênio), Sólidos Totais, pH, Turbidez, Zinco, Níquel e Sódio. Todos os parâmetros foram determinados de acordo com a 20ª edição do *Standard Methods for examination of Water and Wastewater*.

Os valores de concentração dos íons zinco e níquel obtidos na caracterização do efluente bruto serviram de parâmetro base para o preparo da solução aquosa utilizada nos experimentos.

### 3.3 Preparação da resina de troca iônica Amberlite IR-120

A resina de troca iônica Amberlite IR-120 necessitou de um pré-tratamento antes de sua utilização nos experimentos. Baseado no procedimento descrito por JUANG *et al* (2003), o tratamento inicial tem como objetivo a eliminação de possíveis impurezas orgânicas e inorgânicas, e foi constituído das seguintes etapas:

- Pesagem de aproximadamente 10g de resina seca;
- Lavagem com solução de HCl 1M (50ml);
- Tríplice lavagem com água destilada e deionizada (5 min/lavagem);
- Lavagem com solução de NaOH 1M por trinta minutos (50ml);
- Tríplice lavagem com água destilada e deionizada (5 min/lavagem);
- Lavagem com hexano (50ml);
- Tríplice lavagem com água destilada e deionizada (5 min/lavagem);
- Secagem em estufa por 24 horas (105° C).

Com a resina livre de impurezas e seca, realizou-se um novo procedimento para saturação da resina com sódio, constituído das seguintes etapas:

- Empacotamento em coluna de aproximadamente 3g de resina;
- Passagem de 1 litro de solução de NaCl (6% em peso), à vazão de 2ml/min (alimentação contínua);
- Lavagem com água destilada e deionizada por 12 horas, à vazão de 6ml/min para eliminação do excesso de sódio (alimentação contínua);
- Secagem em estufa por 24 horas (105° C);
- Armazenamento da resina seca em dessecador.

### 3.4 Experimentos de troca iônica

#### 3.4.1 Ph e especiação metálica

Para avaliação da quantidade de íons livres de  $Zn^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  nos experimentos de cinética e equilíbrio de troca iônica, diagramas de especiação foram simulados pelo software HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium-Constant Database*). Com base nos resultados apresentados na simulação, definiu-se o valor do pH inicial utilizado nos experimentos de cinética e equilíbrio de troca iônica (pH inicial de 4,5).

O pH das soluções sofreu variação durante os experimentos de cinética e equilíbrio de troca iônica, com variação na quantidade de íons livres de  $Zn^{+2}$  e  $Ni^{+2}$ . Com base nos gráficos de especiação e nos valores obtidos durante os experimentos, calculou-se a fração dos íons livres de  $Zn^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  disponíveis nas soluções durante todo o processo envolvido nos experimentos de cinética e equilíbrio de troca iônica.

#### 3.4.2 Cinética de troca iônica

Os experimentos para a obtenção dos dados cinéticos para os sistemas binários ( $Ni^{+2}$ - $Na^+$ ,  $Zn^{+2}$ - $Na^+$ ) e para o sistema ternário ( $Ni^{+2}$ - $Zn^{+2}$ - $Na^+$ ) foram realizados em sistema batelada nas concentrações iniciais da solução de 20ppm e 200ppm (estabelecido com base nos valores de concentração dos metais pesados obtidos com a caracterização de um efluente de galvanoplastia).

O equipamento utilizado para o controle de agitação e de temperatura foi um *shaker* (Tecnal TE-424). A temperatura utilizada na realização dos experimentos foi de  $25^{\circ}C \pm 0,1$ , com uma agitação de 150rpm. As soluções iônicas para níquel e/ou zinco usadas para a obtenção dos dados experimentais foram ajustadas para um pH de 4,5 com o uso de uma solução de HCl 1M.

As soluções foram colocadas em erlenmeyers de vidro (125mL de capacidade para os experimentos com concentração de 200ppm e 250mL de capacidade para os experimentos com concentração de 20ppm), com uma quantidade pré-estabelecida da resina Amberlite IR-120 (balança utilizada nos experimentos com exatidão de pesagem de  $\pm 0,0001$  g). Os testes

cinéticos com as soluções de 20ppm foram realizados por um período de 48 horas, enquanto as soluções mais concentradas (200ppm) foram realizadas por 24 horas. O valor do parâmetro pH foi monitorado ao longo da coleta das amostras. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Na Tabela 9 são apresentados os sistemas e as condições operacionais utilizadas para os experimentos cinéticos de troca iônica. A medição do pH das soluções metálicas foi realizada com o uso de um peagâmetro DIGIMED DM-22.

**Tabela 9. Experimentos para obtenção de dados cinéticos de troca iônica em sistema batelada.**

<b>Sistema</b>	<b>Concentração de metal pesado</b>	<b>Condições Experimentais</b>
$\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^{+}$	20ppm (0,68meq/L)	Massa Resina: 0,02 g/frasco Volume solução: 100ml
$\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$	20ppm (0,61meq/L)	Massa Resina: 0,02 g/frasco Volume solução: 100ml
$\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$	20ppm para zinco e níquel (1,29meq/L)	Massa Resina: 0,04 g/frasco Volume solução: 100ml
$\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^{+}$	200ppm (6,81meq/L)	Massa Resina: 0,05 g/frasco Volume solução: 50ml
$\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$	200ppm (6,12meq/L)	Massa Resina: 0,05 g/frasco Volume solução: 50ml
$\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$	200ppm para zinco e níquel (12,93meq/L)	Massa Resina: 0,1 g/frasco Volume solução: 50ml

Para cada intervalo de tempo a alíquota de amostra retirada foi filtrada utilizando uma membrana celulósica de 45 $\mu\text{m}$  (Merck) para separar a resina de troca iônica da solução de metais. A quantificação da concentração de metais pesados níquel e zinco presentes no filtrado foram realizados por meio de análises em espectrofotômetro de absorção atômica – AAS (Varian Spectr AA – 10 Plus), enquanto o sódio presente no filtrado foi analisado por fotometria de chama (DIGIMED DM-61).

Na representação dos dados cinéticos, um balanço de massa foi realizado para determinação dos íons presentes na resina, representadas nas Equações (3.1) e (3.2) (BORBA *et al.*, 2010):

$$q_j = \frac{(C_j^0 - C_j)V}{m_R} \quad (3.1)$$

$$q_i = CTC - \frac{(C_j^0 - C_j)V}{m_R} \quad (3.2)$$

Em que  $q_j$  e  $q_i$  são as concentração da espécie  $j$  e  $i$  na resina em um determinado tempo (meq/g),  $C_j^0$  é a concentração inicial da espécie  $j$  na solução (meq/L),  $C_j$  é a concentração da espécie  $j$  na solução em um determinado tempo (meq/L),  $V$  é o volume de solução (L) e  $m_R$  é massa de resina seca (g). A Equação (3.1) refere-se ao(s) cátion(s) originalmente em solução e a Equação (3.2) ao cátion liberado pela resina.

Com o intuito de respeitar a estequiometria na solução metálica e facilitar o tratamento dos dados cinéticos obtidos experimentalmente, estes foram normalizados. Assim, as frações equivalentes das espécies  $i$  e  $j$  em solução e na resina foram calculadas pelas Equações (3.3) e (3.4) (PETRUS & WARCHOL, 2005).

$$x_j = \frac{C_j}{C_t} \quad (3.3)$$

$$y_j = \frac{q_j}{CTC} \quad (3.4)$$

Em que  $x_j$  é fração equivalente da espécie  $j$  em solução em um determinado tempo,  $y_j$  é fração equivalente da espécie  $j$  na resina em um determinado tempo,  $C_t$  é concentração total da solução (meq/L) e  $CTC$  é a capacidade total de troca iônica da resina (meq/g).



A obtenção dos parâmetros cinéticos relativos aos dados experimentais de cinética de troca iônica para os sistemas binários  $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$  e  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  foram realizadas com a utilização de dois modelos matemáticos. O primeiro modelo considerou a reação de troca iônica como etapa limitante do processo de troca iônica e o segundo modelo considerou a difusão na resina como etapa limitante. O equacionamento e as hipóteses dos modelos são apresentados no Capítulo 4.

### 3.4.3 Equilíbrio de troca iônica

Foram realizados experimentos para a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários ( $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$ ) e para o sistema ternário ( $\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^+$ ). As condições em que foram realizados estes experimentos são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10. Experimentos para obtenção de dados de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada.**

Sistema	Concentração de metal pesado
$\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$	160ppm (5,45meq/L)
$\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$	160ppm (4,89meq/L)
$\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^+$	160ppm para níquel e zinco, em três proporções (5,03meq/L, 5,17meq/L e 5,31meq/L )
$\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$	300ppm (10,22meq/L)
$\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$	300ppm (9,18meq/L)
$\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^+$	300ppm para zinco e níquel (19,40meq/L)

No experimento de equilíbrio ternário na concentração de 160ppm foram utilizadas três proporções (em massa) para os metais pesados: 25%-75%, 50%-50% e 75%-25% para o par níquel-zinco, respectivamente. Neste caso, foram preparadas soluções de 160ppm para cada íon metálico, que posteriormente foram misturados nas proporções desejadas de modo a obter-se uma concentração final da solução de 160ppm. Para o equilíbrio ternário de 300ppm, utilizou-se uma solução única de 300ppm para cada metal pesado.

Para os experimentos de equilíbrio de troca iônica, o *shaker* utilizado foi o mesmo usado para os experimentos de cinética (Tecnal TE-424), nas mesmas condições de

temperatura, pH, agitação, volume de solução (25°C, 4.5, 150rpm e 50ml, respectivamente) e uso de frascos erlenmeyer de 125ml, com a quantidade de resina de troca iônica variando de frasco para frasco, conforme apresentado na Tabela 11 (experimentos binários e ternário a 300ppm), Tabela 12 (experimentos binários a 160ppm) e Tabela 13 (experimento ternário a 160ppm).

**Tabela 11. Quantidade de resina utilizada nos experimentos de equilíbrio binários e ternários de troca iônica a 300ppm.**

<b>Solução</b>	<b>Zinco (9,18meq/L)</b>	<b>Níquel (10,22meq/L)</b>	<b>Zinco e Níquel. (19,40meq/L)</b>
<b>Experimento</b>	<i>Massa de resina (g)</i>	<i>Massa de resina (g)</i>	<i>Massa de resina (g)</i>
1	0,100	0,100	0,200
2	0,090	0,090	0,180
3	0,080	0,080	0,160
4	0,067	0,067	0,134
5	0,050	0,050	0,100
6	0,040	0,040	0,080
7	0,035	0,035	0,070
8	0,027	0,027	0,054

**Tabela 12. Quantidade de resina utilizada nos experimentos binários de equilíbrio de troca iônica a 160ppm.**

<b>Solução</b>	<b>Zinco (5,45meq/L)</b>	<b>Níquel (4,89meq/L)</b>
<b>Experimento</b>	<i>Massa de resina (g)</i>	<i>Massa de resina (g)</i>
1	0,100	0,100
2	0,090	0,090
3	0,075	0,075
4	0,060	0,060
5	0,050	0,050
6	0,040	0,040
7	0,030	0,030
8	0,020	0,020
9	0,010	0,010
10	0,005	0,005

Tabela 13. Quantidade de resina utilizada no experimento ternário de equilíbrio de troca iônica a 160ppm.

Proporção (em massa)	75% Níquel -25% Zinco (5,31meq/L)	50% Níquel -50% Zinco (5,17meq/L)	25% Níquel -75% Zinco (5,03meq/L)
Experimento	Massa de resina (g)	Massa de resina (g)	Massa de resina (g)
1	0,100	0,100	0,100
2	0,075	0,075	0,075
3	0,050	0,050	0,050
4	0,025	0,025	0,025
5	0,001	0,001	0,001

A suspensão (solução + resina), após um tempo de contato de 25 horas (1500 min) foi filtrada empregando membrana celulósica de 45 $\mu$ m (Merck) e a partir do filtrado realizada a quantificação da concentração dos metais níquel e/ou zinco em espectrofotômetro de absorção atômica – AAS (Varian Spectr AA – 10 Plus). O íon sódio presente no filtrado foi analisado por fotometria de chama (DIGIMED DM-61). No momento da coleta das amostras, o valor do pH foi mensurado. A medição do pH das soluções metálicas foi realizada com o uso de um peagâmetro DIGIMED DM-22. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Na representação dos dados de equilíbrio, um balanço de massa foi realizado para determinação dos íons presentes na resina, representadas nas Equações (3.5) e (3.6) (BORBA *et al.*, 2010):

$$q_j^* = \frac{(C_j^0 - C_j^*)V}{m_R} \quad (3.5)$$

$$q_i^* = CTC - \frac{(C_j^0 - C_j^*)V}{m_R} \quad (3.6)$$

Em que  $q_j^*$  e  $q_i^*$  são as concentrações das espécies  $j$  e  $i$  na resina no equilíbrio (meq/g),  $C_j^0$  é a concentração inicial da espécie  $j$  na solução (meq/L),  $C_j^*$  é a concentração da espécie  $j$  na solução no equilíbrio (meq/L),  $V$  é o volume de solução (L) e  $m_R$  é massa de resina seca

(g). A Equação (3.5) refere-se ao(s) cátion(s) originalmente em solução e a Equação (3.6) ao cátion liberado pela resina.

Com o intuito de respeitar a estequiometria na solução metálica e facilitar o tratamento dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente, estes foram normalizados. Assim, as frações equivalentes das espécies  $i$  e  $j$  em solução e na resina foram calculadas pelas Equações (3.7) e (3.8) (PETRUS & WARCHOL, 2005).

$$x_j^* = \frac{C_j^*}{C_t} \quad (3.7)$$

$$y_j^* = \frac{q_j^*}{CTC} \quad (3.8)$$

Em que  $x_j^*$  é fração equivalente da espécie  $j$  em solução no equilíbrio,  $y_j^*$  é fração equivalente da espécie  $j$  na resina no equilíbrio,  $C_t$  é concentração total da solução (meq/L) e  $CTC$  é a capacidade total de troca iônica da resina (meq/g).

Os parâmetros termodinâmicos de equilíbrio relativos aos dados de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários  $Ni^{+2}-Na^+$  e  $Zn^{+2}-Na^+$  e para o sistema ternário  $Ni^{+2}-Zn^{+2}-Na^+$  foram obtidos de acordo com a lei da ação das massas ideal e não ideal. Os modelos matemáticos e as metodologias adotadas para suas respectivas simulações são apresentados no Capítulo 4.

## CAPÍTULO 4 – MODELAGEM MATEMÁTICA

---

Neste capítulo serão apresentados os modelos matemáticos e os algoritmos utilizados para descrever e simular os dados experimentais cinéticos e de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários e ternários obtidos neste trabalho.

### 4.1 Cinética de troca iônica

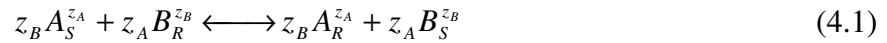
Dois modelos foram utilizados para descrever a cinética de troca iônica. O primeiro modelo considera a reação de troca iônica como etapa limitante do processo, enquanto o segundo modelo considera a difusão na resina como etapa limitante.

As equações e considerações utilizadas para a modelagem de cinética de troca iônica em que a etapa limitante é a reação de troca iônica estão descritas na seção (4.1.1). Para o modelo em que a difusão é considerada a etapa limitante, o equacionamento e considerações são apresentados na seção (4.1.2)

#### 4.1.1 Modelagem matemática - cinética de troca iônica para sistemas binários (reação de troca iônica)

Neste caso, os efeitos de transferência de massa envolvidos na difusão no filme e na resina são considerados desprezíveis. A reação de troca iônica será baseada em uma reação de segunda ordem reversível, de acordo com a lei da ação das massas não ideal.

A Equação (4.1) representa o processo de troca iônica aplicado a um sistema binário:



Em que  $A$  e  $B$  representam os cátions trocáveis, os subíndices  $R$  e  $S$  representam respectivamente as fases resina e solução e  $z_A$  e  $z_B$  representam a valência dos íons  $A$  e  $B$ .

As equações matemáticas utilizadas para descrever a cinética de troca iônica com o emprego da modelagem em que a reação de troca iônica é a limitante do processo estão baseadas na Equação (4.1). Deste modo, para o caso ideal, a variação da concentração das espécies  $A$  e  $B$  na fase sólida (resina) e solução em função do tempo ( $t$ ) assumem as seguintes configurações:

$$\frac{dq_A}{dt} = k_D' (C_A^{z_B} q_B^{z_A}) - k_{-D}' (q_A^{z_B} C_B^{z_A}) \quad (4.2)$$

$$\frac{dq_B}{dt} = -k_D' (C_A^{z_B} q_B^{z_A}) + k_{-D}' (q_A^{z_B} C_B^{z_A}) \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{m_R}{V} \left( \frac{dq_A}{dt} \right) \quad (4.4)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -\left( \frac{dC_A}{dt} \right) \quad (4.5)$$

Em que,  $q_A$  (meq/g) é a concentração da espécie  $A$  na resina,  $q_B$  (meq/g) é a concentração da espécie  $B$  na resina,  $C_A$  (meq/L) é a concentração da espécie  $A$  na solução,  $C_B$  (meq/L) é a concentração da espécie  $B$  na solução,  $k_D'$  (L.g/meq<sup>2</sup>.min) a constante cinética de reação direta;  $k_{-D}'$  (L<sup>2</sup>/meq<sup>2</sup>.min) é a constante cinética de reação inversa;  $m_R$  (g) é a massa de

resina e  $V$  (L) é o volume de solução utilizado nos experimentos . As Equações (4.4) e (4.5) são resultantes do princípio da eletroneutralidade do processo de troca iônica, sendo que a Equação (4.4) é obtida através da derivação da Equação (3.1).

Outra equação pode ser proposta para a determinação da variação da concentração da espécie B na resina em função do tempo, com a derivação da Equação (3.2):

$$\frac{dq_B}{dt} = -\frac{V}{m_R} \left( \frac{dC_A}{dt} \right) \quad (4.6)$$

Para a modelagem matemática do caso não ideal, os coeficientes de atividade na solução ( $\gamma_{S_A}$  e  $\gamma_{S_B}$ ) e os coeficientes de atividade na resina ( $\gamma_{R_A}$  e  $\gamma_{R_B}$ ) devem estar presentes nas equações. Os coeficientes de atividade na solução e na resina podem ser calculados com o emprego do modelo de Bromley e do modelo de Wilson, respectivamente, conforme descrito no item (4.2.1).

Como a hipótese de não idealidade do processo, em conjunto com o conceito de frações equivalentes (conforme Equações (3.3) e (3.4)), podemos reescrever as Equações (4.2), (4.4), (4.5) e (4.6):

$$\frac{dy_A}{dt} = C_i \left[ k_D (\gamma_{S_A}^{z_B} x_A^{z_B} \gamma_{R_B}^{z_A} y_B^{z_A}) - k_{-D} C_i (\gamma_{R_A}^{z_B} y_A^{z_B} \gamma_{S_B}^{z_A} x_B^{z_A}) \right] \quad (4.7)$$

$$\frac{dx_A}{dt} = -\frac{CTC m_R}{V C_i} \left( \frac{dy_A}{dt} \right) \quad (4.8)$$

$$\frac{dx_B}{dt} = -\left( \frac{dx_A}{dt} \right) \quad (4.9)$$

$$\frac{dy_B}{dt} = -\frac{VC_t}{CTCm_R} \left( \frac{dx_A}{dt} \right) \quad (4.10)$$

Em que  $C_t$  (meq/L) representa a concentração total da solução,  $x_A$  e  $x_B$  representam a fração das espécies A e B na solução,  $y_A$  e  $y_B$  representam a fração das espécies A e B na fase sólida,  $k_D$  (L/meq.min) é a constante cinética de reação direta,  $k_{-D}$  (L<sup>2</sup>/meq<sup>2</sup>.min) é a constante cinética de reação inversa e  $CTC$  (meq/g) representa a capacidade de troca iônica da resina.

As condições iniciais para a resolução das Equações (4.7), (4.8), (4.9) e (4.10) são:

$$y_A(t) = 0 \quad t = 0 \quad (4.11)$$

$$y_B(t) = 1 \quad t = 0 \quad (4.12)$$

$$x_A(t) = x_A^0 \quad t = 0 \quad (4.13)$$

$$x_B(t) = x_B^0 \quad t = 0 \quad (4.14)$$

Em que  $x_A^0$  e  $x_B^0$  são as frações equivalentes iniciais para as espécies A e B na solução.

Para o cálculo dos coeficientes de atividade na resina e na solução utilizou-se os modelos de Wilson (Equação 4.22) e o modelo de Bromley (Equação 4.23), respectivamente. Ambos os modelos são apresentados no item 4.2.1.

Desta forma, para a resolução do modelo matemático apresentado, temos:



- Como variáveis conhecidas os valores de  $y_{A\text{exp}}(t)$ ,  $y_{B\text{exp}}(t)$ ,  $x_{A\text{exp}}(t)$  e  $x_{B\text{exp}}(t)$  (obtidos através de dados experimentais), O valor da capacidade de troca iônica ( $CTC$ ) da resina Amberlite IR-120/Na<sup>+</sup>, massa de resina ( $m_R$ ) e volume de solução ( $V$ ) utilizados, bem como o valor da concentração total da solução ( $C_t$ );
- Os valores dos quatro coeficientes de interação de Wilson, obtidos com a resolução do modelo matemático do item 4.2.1 e necessários para o cálculo dos coeficientes de atividade na resina – Equação (4.22);
- Os parâmetros do modelo Bromley, conforme apresentado no item 4.2.1 e necessários para o cálculo dos coeficientes de atividade na solução – Equações (4.23), (4.24), (4.25), (4.26) e (4.27).

Os valores das constantes cinéticas da reação direta ( $k_D$ ) e indireta ( $k_{-D}$ ) foram ajustados a partir dos dados experimentais de cinética de troca iônica para sistemas binários.

Para a resolução do sistema de equações diferenciais utilizou-se o método de Adam-Moulton e/ou o método BDF de Gear, através do uso da subrotina IVPAG, codificada em Fortran. Como critério de otimização utilizou-se a metodologia Simplex, desenvolvida por NELDER e MEAD (1965). O critério de otimização empregado faz uso da função objetivo (ou função erro) e verifica se o valor da função obtida é ponto de mínimo. A função objetivo para o modelo proposto está descrita na Equação (4.15).

$$F_{OBJ} = \sum_{k=1}^n (y_{A\text{exp}}^k - y_{A\text{mod}}^k)^2 - \sum_{k=1}^n (y_{B\text{exp}}^k - y_{B\text{mod}}^k)^2 \quad (4.15)$$

A linguagem Fortran foi utilizada para a codificação e simulação do modelo matemático.

#### 4.1.2 Modelagem matemática - cinética de troca iônica para sistemas binários (difusão na resina)

Para a aplicação deste modelo matemático, a difusão no filme externo é considerada desprezível e a reação de troca iônica tida como instantânea, ou seja, pode ser representado por uma isoterma. Neste caso, para representar o equilíbrio de troca iônica será utilizada a lei da ação das massas.

A difusão na resina pode ser representada por uma aproximação da lei de Fick, denominada modelo de força motriz linear (BORBA, 2009), que para o caso do sistema binário representado pela Equação (4.1) assume o formato das seguintes equações:

$$\frac{dq_A}{dt} = -k_{S_A} (q_A - q_A^*) \quad (4.16)$$

$$\frac{dq_B}{dt} = -k_{S_B} (q_B - q_B^*) \quad (4.17)$$

Em que os termos  $k_{S_A}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_{S_B}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) são os coeficientes de transferência de massa na resina para a espécie A e B, respectivamente;  $q_A^*$  (meq/g) e  $q_B^*$  (meq/g) são as concentrações das espécies A e B na resina no equilíbrio. Como o processo de troca iônica é estequiométrico e a eletroneutralidade deve ser obedecida, os valores dos coeficientes de transferência de massa  $k_{S_A}$  e  $k_{S_B}$  possuem o mesmo valor, em módulo.

Com o emprego das Equações (3.3) e (3.8), as frações equivalentes das espécies A e B na resina também podem ser representadas pelas seguintes equações:

$$\frac{dy_A}{dt} = -\frac{CTCm_R}{VC_t} k_{S_A} (y_A - y_A^*) \quad (4.18)$$

$$\frac{dy_B}{dt} = -\left(\frac{dy_A}{dt}\right) \quad (4.19)$$

Em que  $y_A^*$  é a fração equivalente da espécie A na resina no equilíbrio.

Para completar os balanços de massa, as Equações (4.8) e (4.9) devem ser usadas em conjunto com as Equações (4.18) e (4.19). As condições iniciais para a resolução das Equações (4.8), (4.9), (4.18) e (4.19) são idênticas às utilizadas às descritas nas Equações (4.11), (4.12), (4.13) e (4.14)

Para o cálculo do valor da fração equivalente da espécie A na resina no equilíbrio ( $y_A^*$ ), utilizou-se a lei da ação das massas não ideal, representada pela Equação (4.20). Para o cálculo do coeficiente de atividade na resina e na solução utilizou-se os modelos de Wilson - Equação (4.22) - e o modelo de Bromley - Equação (4.23). A lei da ação das massas não ideal e os modelos de Wilson e Bromley são discutidos no item 4.2.1.

Desta forma, para a resolução do modelo matemático apresentado, temos:

- Como variáveis conhecidas os valores de  $y_{A\text{exp}}(t)$ ,  $y_{B\text{exp}}(t)$ ,  $x_{A\text{exp}}(t)$  e  $x_{B\text{exp}}(t)$  (obtidos através de dados experimentais), O valor da capacidade de troca iônica (CTC) da resina Amberlite IR-120/Na<sup>+</sup>, massa de resina ( $m_r$ ) e volume de solução ( $V$ ) utilizados, bem como o valor da concentração total da solução ( $C_t$ ).
- Os valores dos quatro coeficientes de interação de Wilson, obtidos com a resolução do modelo matemático do item 4.2.1 e necessários para o cálculo dos coeficientes de atividade na resina – Equações (4.22).
- Os parâmetros do modelo Bromley, conforme apresentado no item 4.2.1 e necessários para o cálculo dos coeficientes de atividade na solução – Equações (4.23), (4.24), (4.25), (4.26) e (4.27)

O valor do coeficiente de transferência de massa ( $k_{s_A}$ ) foi ajustado a partir dos dados experimentais de cinética de troca iônica para sistemas binários.

Para a resolução do sistema de equações diferenciais utilizou-se o método de Adam-Moulton e/ou o método BDF de Gear, através do uso da subrotina IVPAG, codificada em Fortran. Como critério de otimização utilizou-se a metodologia Simplex. O critério de

otimização empregado faz uso da função objetivo e verifica se o valor da função obtida é ponto de mínimo. A função objetivo utilizada está descrita na Equação (4.15).

A linguagem Fortran foi a escolhida para a codificação e simulação do modelo matemático.

## 4.2 Equilíbrio de troca iônica

Os modelos matemáticos utilizados para descrever os dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários e ternários obtidos neste trabalho serão detalhados nesta seção, baseados nos conceitos fenomenológicos advindos da lei da ação das massas.

### 4.2.1 Modelagem matemática - lei da ação das massas para sistemas binários

A troca iônica para sistemas binários que envolvem um cátion A, inicialmente em solução, com um cátion B, inicialmente ligado à resina trocadora de íons foi demonstrada pela Equação (4.1). Para este caso, o equilíbrio de troca iônica, baseado na lei da ação das massas pode ser representado pela Equação (4.20) para o caso não ideal e Equação (4.21) para o caso ideal:

$$K_{AB} = \left( \frac{\gamma_{R_A} y_A^*}{\gamma_{S_A} C_A^*} \right)^{z_B} \left( \frac{\gamma_{S_B} C_B^*}{\gamma_{R_B} y_B^*} \right)^{z_A} \quad (4.20)$$

$$K_{AB}^{Ideal} = \left( \frac{y_A^*}{C_A^*} \right)^{z_B} \left( \frac{C_B^*}{y_B^*} \right)^{z_A} \quad (4.21)$$

Em que  $K_{AB}$  é a constante termodinâmica de equilíbrio para a reação de troca iônica entre as espécies A e B no caso não ideal;  $K_{AB}^{Ideal}$  é a constante termodinâmica de equilíbrio

para a reação de troca iônica entre as espécies A e B no caso ideal;  $y_A$  e  $y_B$  representam respectivamente as frações equivalentes para as espécies A e B na resina;  $C_A$  e  $C_B$  são as respectivas concentrações para as espécies A e B na solução;  $\gamma_{R_A}$  e  $\gamma_{R_B}$  são, respectivamente, os coeficientes de atividade das espécies A e B na fase sólida (resina) e  $\gamma_{S_A}$  e  $\gamma_{S_B}$  são os respectivos coeficientes de atividade para as espécies A e B na solução.

Abaixo são apresentadas as equações utilizadas para a o cálculo dos coeficientes de atividade na fase sólida e das espécies em solução, necessários quando se utiliza o modelo da lei da ação das massas não ideal.

O modelo de Wilson foi escolhido para o cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida (resina), cuja equação é dada por vários autores (SANDLER, 2006; SMITH & WOODBURN, 1978; ALLEN & ADDISON, 1988).

$$\ln \gamma_{R_i} = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^{n_c} y_j \Lambda_{i-j} \right) - \sum_{k=1}^{n_c} \left( \frac{y_k \Lambda_{i-k}}{\sum_{j=1}^{n_c} y_j \Lambda_{j-k}} \right) \quad (4.22)$$

Em que  $\gamma_{R_i}$  é o coeficiente de atividade para a espécie i;  $\Lambda_{i-j}$  representa os parâmetros de interação de Wilson e  $n_c$  é o número de contra-íons na resina. Para os parâmetros de interação de Wilson, quando  $i = j$ , tem-se  $\Lambda_{i-j} = 1$  e para  $i \neq j$  tem-se  $\Lambda_{i-j} > 0$ .

De acordo com ALLEN & ADDISON (1988), o modelo de Wilson oferece como primeira vantagem o fato de que seus parâmetros binários podem ser diretamente aplicados para sistemas multicomponentes. Como segunda vantagem, o modelo de Wilson foi originalmente desenvolvido com base em uma teoria de solução isotérmica, o que torna o modelo especialmente aplicável para cálculos de troca iônica.

O modelo de Bromley foi empregado para o cálculo do coeficiente de atividade das espécies iônicas na solução, cuja equação é dada por vários autores (BROMLEY, 1973; BORBA, 2009; PETRUS & WARCHOL, 2003):

$$\ln \gamma_{s_i} = -\frac{A_\gamma z_i^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \beta_i \quad (4.23)$$

Em que  $\gamma_{s_i}$  é o coeficiente de atividade para a espécie  $i$  na solução,  $A_\gamma$  é uma constante (constante de Debye-Huckel),  $z_i$  é a valência da espécie  $i$ ,  $I$  é a força iônica da solução e  $\beta_i$  é a soma dos parâmetros de interação entre ânions e cátions. O parâmetro  $A_\gamma$  é função da temperatura, e seu valor pode ser encontrado na obra publicada por ZEMAITIS *et al.* (1986). A força iônica na solução é definida por:

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^n z_i^2 m_i \quad (4.24)$$

Em que  $n$  é o número de espécies na solução e  $m_i$  é a molalidade da espécie  $i$  na solução. O parâmetro  $\beta_i$  é a soma da interação entre ânions e cátions. Em uma solução multicomponente, onde o subscrito  $i$  denota cátion e o subscrito  $j$  denota ânion, para um determinado cátion, temos:

$$\beta_i = \sum_{j=1}^{n_{\text{ânions}}} \Omega_{ij} Z_{ij}^2 m_j \quad (4.25)$$

Em que:

$$Z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2} \quad (4.26)$$

$$\Omega_{ij} = \frac{(0,06 + 0,6\omega_{ij})|z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{z_i z_j} I\right)^2} + \omega_{ij} \quad (4.27)$$

Os valores dos pares iônicos  $\omega_{ij}$  são apresentados por BROMLEY (1973) e ZEMAITIS *et al.* (1986), para diversos compostos.

A resolução do modelo matemático apresentado está baseado nos estudos realizados por BORBA (2009), o qual empregou a resina catiônica Amberlite IR-120 para a remoção de metais pesados com o uso da lei da ação das massas não ideal.

Como variáveis conhecidas tem-se os dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários ( $y_{A\text{exp}}^*$ ,  $y_{B\text{exp}}^*$ ,  $x_{A\text{exp}}^*$  e  $y_{B\text{exp}}^*$ ) e os parâmetros do modelo de Bromley ( $A_\gamma$ ,  $\omega_{ij}$  e  $z_j$ ). Com os parâmetros do modelo de Bromley, é possível a determinação dos coeficientes de atividade na solução para os íon envolvidos - Equações (4.23), (4.24), (4.25), (4.26) e (4.27).

Desta forma, os coeficientes de atividade na solução são calculados diretamente, enquanto os parâmetros de interação de Wilson ( $\Lambda_{A-B}$  e  $\Lambda_{B-A}$ ) e a constante termodinâmica de equilíbrio ( $K_{AB}$ ) são estimados através de ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica.

Valores iniciais para os parâmetros de interação de Wilson e da constante de equilíbrio são então fornecidos, de forma que os coeficientes de atividade na resina ( $\gamma_{R_A}$  e  $\gamma_{R_B}$  - Equação (4.22)) podem ser calculados e conseqüentemente a Equação (4.20) pode ser resolvida.

Como raízes da Equação (4.20) são fornecidos os valores da fração equivalente na resina para as espécies A e B calculados pelo modelo ( $y_{A\text{mod}}^*$  e  $y_{B\text{mod}}^*$ ). O método de otimização adotado é o Simplex, que pode avaliar se a função erro é ponto de mínimo. Caso não seja mínimo, novos valores para os parâmetros de Wilson e para a constante de equilíbrio são gerados pelo método Simplex e o sistema executa novo ciclo, até que a função objetivo seja um ponto de mínimo.

A função objetivo para esta modelo é definida de acordo com a Equação (4.28):

$$F_{OBJ} = \sum_{k=1}^n (y_{A \text{ exp}}^{*,k} - y_{A \text{ mod}}^{*,k})^2 - \sum_{k=1}^n (y_{B \text{ exp}}^{*,k} - y_{B \text{ mod}}^{*,k})^2 \quad (4.28)$$

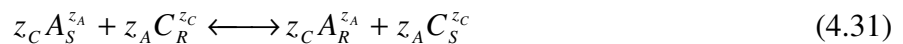
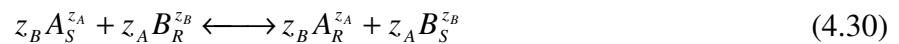
MEHABLIA *et al* (1996) e ALLEN & ADDISON (1998) fazem uso do desvio médio absoluto para avaliar seus resultados. A equação é dada por:

$$F_B = \frac{\sum_{k=1}^n (y_{A \text{ exp}}^{*,k} - y_{A \text{ mod}}^{*,k})}{N} \quad (4.29)$$

Para o caso de sistemas binários ideais, a resolução do modelo segue a mesma metodologia usada para a lei da ação das massas para sistemas binários não ideais, com a diferença que os coeficientes de atividades na resina e solução assumem o valor unitário. Desta forma, a metodologia se simplifica, com o ajuste somente da constante termodinâmica de equilíbrio.

#### 4.2.2 Modelagem matemática - lei da ação das massas para sistemas ternários não ideais

A reação de troca iônica que inicialmente envolve dois cátions (A e B) na solução e um cátion (C) na resina estão representadas pelas Equações (4.30), (4.31) e (4.32) e representam os processos de troca iônica para um sistema ternário.







As constantes termodinâmicas de equilíbrio para um sistema ternário, baseado na lei da ação das massas assumem o seguinte equacionamento:

$$K_{AB} = \left( \frac{\gamma_{R_A} y_A^*}{\gamma_{S_A} C_A^*} \right)^{z_B} \left( \frac{\gamma_{S_B} C_B^*}{\gamma_{R_B} y_B^*} \right)^{z_A} \quad (4.33)$$

$$K_{AC} = \left( \frac{\gamma_{R_A} y_A^*}{\gamma_{S_A} C_A^*} \right)^{z_C} \left( \frac{\gamma_{S_C} C_C^*}{\gamma_{R_C} y_C^*} \right)^{z_A} \quad (4.34)$$

$$K_{BC} = \left( \frac{\gamma_{R_B} y_B^*}{\gamma_{S_B} C_B^*} \right)^{z_C} \left( \frac{\gamma_{S_C} C_C^*}{\gamma_{R_C} y_C^*} \right)^{z_B} \quad (4.35)$$

Na resina, ainda pode-se aplicar a seguinte relação:

$$y_A + y_B + y_C = 1 \quad (4.36)$$

Ou seja, o somatório das frações dos componentes iônicos na resina deve ser igual a 1.

ALLEN & ADDISON (1988) apresentam duas correlações para os coeficientes de Wilson. A primeira é conhecida como relação de Hála e é dada pela Equação (4.37). A segunda relação é fornecida pela Equação (4.38):

$$\Lambda_{i-j} \Lambda_{j-k} \Lambda_{k-i} = \Lambda_{j-i} \Lambda_{k-j} \Lambda_{i-k} \quad (4.37)$$

$$\Lambda_{i-j}\Lambda_{j-i} = 1 \quad (4.38)$$

Em que  $i, j$  e  $k$  são contra-íons.

Com o uso destas equações, a predição de sistemas multicomponentes com base em  $N$  composições binárias, obrigatoriamente precisava de  $(N^2-1)$  parâmetros. Com o uso das Equações (4.37) e (4.38) a predição pode ser realizada com  $2(N-1)$  parâmetros. No caso de um sistema ternário, seriam necessários a determinação de pelo menos oito parâmetros (duas constantes termodinâmicas de equilíbrio e seis coeficientes de interação de Wilson), mas que passam a necessitar de somente quatro parâmetros (duas constantes termodinâmicas de equilíbrio e dois coeficientes de interação de Wilson), já que os valores de quatro coeficientes de interação de Wilson podem ser inferidos com o uso das Equações (4.37) e (4.38) (ALLEN & ADDISON, 1988).

MEHABLIA *et al.* (1996) fornecem a chamada “regra do triângulo”, que relaciona as constantes de equilíbrio para um sistema ternário e permite inferir o valor de uma das constantes termodinâmicas de equilíbrio caso se conheça os valores das constantes termodinâmicas de equilíbrio de dois sistemas binários, conforme mostra a Equação (4.39).

$$K_{ij}K_{kj}K_{ik} = 1 \quad (4.39)$$

A representação do equilíbrio de troca iônica para os sistemas ternários, baseado na lei da ação das massas, foi realizada de forma preditiva de acordo com a metodologia utilizada por BORBA (2009). Deste modo, foram utilizados os valores das constantes termodinâmicas de equilíbrio e dos parâmetros de interação de Wilson obtidos dos sistemas binários cujos componentes formam o sistema ternário. Como não foram realizados experimentos binários para o sistema binário  $\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}$ , a regra de Halá - Equações (4.37) e (4.38) - foram utilizadas para a determinação dos parâmetros de interação de Wilson para este sistema.

Como variáveis conhecidas têm-se os valores dos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica realizados para o sistema  $\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  ( $C_{\text{Ni exp}}^*$ ,  $C_{\text{Zn exp}}^*$  e  $C_{\text{Na exp}}^*$ ). Os parâmetros

de interação de Wilson ( $\Lambda_{Ni-Na}$ ,  $\Lambda_{Na-Ni}$ ,  $\Lambda_{Zn-Na}$  e  $\Lambda_{Na-Zn}$ ) são conhecidos dos sistemas binários  $Ni^{+2}-Na^+$  e  $Zn^{+2}-Na^+$ . Os valores de  $\Lambda_{Zn-Ni}$  e  $\Lambda_{Ni-Zn}$  são obtidos com o emprego da regra de Halá - Equações (4.37) e (4.38). Os parâmetros do modelo de Bromley também são conhecidos. Com os parâmetros dos modelos de Wilson e Bromley, efetuou-se o cálculo dos coeficientes de atividade na resina e na solução ( $\gamma_{R_{Ni}}$ ,  $\gamma_{R_{Zn}}$ ,  $\gamma_{R_{Na}}$ ,  $\gamma_{S_{Ni}}$ ,  $\gamma_{S_{Zn}}$ ,  $\gamma_{S_{Na}}$ ), de acordo com as Equações (4.22), (4.23), (4.24), (4.25), (4.26) e (4.27).

Para a resolução do modelo matemático, aplicou-se o método de Newton para solução de um sistema de equações não lineares. A linguagem utilizada para codificação foi a Fortran.

Como raízes da equação temos os valores de  $C_{Ni\text{ mod}}^*$ ,  $C_{Zn\text{ mod}}^*$  e  $C_{Na\text{ mod}}^*$ , que são comparadas com os valores obtidos experimentalmente.

## CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 5.1 Caracterização de efluente de indústria de galvanoplastia

Duas amostras do efluente do processo de galvanoplastia de uma pequena empresa localizada na região oeste do estado do Paraná foram coletadas para sua caracterização. Estes resultados serviram de base para a preparação dos efluentes sintéticos utilizados nos experimentos de troca iônica. No caso do efluente bruto em questão, as amostras foram retiradas no último tanque de lavagem na linha de processo. Ressalta-se, que estas águas de lavagem não são encaminhadas para um único tanque de mistura e tratamento de efluentes.

O processo de tratamento de efluentes adotado na empresa é o de precipitação química e correção de pH, com o efluente tratado sendo enviado para corpo receptor e a borra para aterro industrial para resíduos perigosos (Classe I). O tanque de lavagem principal possui cerca de 3m<sup>3</sup>, e as peças que passam pelo processo de zincagem e niquelação (as duas principais atividades da empresa) são lavadas neste tanque. A empresa trabalha ainda com peças que envolvem cádmio, mas com uma demanda bem menor, de forma que este efluente não foi coletado para caracterização (as peças são lavadas em um tanque com cerca de 20 litros). A precipitação química dos metais nos tanques de efluentes é sempre realizada semanalmente (aos sábados) pela empresa. As amostras coletadas e analisadas foram retiradas algumas horas antes da realização do processo de precipitação química. Os resultados da caracterização do efluente bruto são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Caracterização de efluente de galvanoplastia de empresa do oeste do Paraná.

Caracterização de Efluente de Galvanoplastia				
Data Coleta	09/04/2010		16/04/2010	
Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
DQO (mg/L)	129,60	47,16	88,30	25,60
pH	12,35	0,20	11,70	0,20
Sólidos Totais (g/L)	8,41	0,76	6,46	1,60
Sódio (mg/L)	3540	121	1170	135
Turbidez (UNT)	18,64	0,30	12,30	0,40
Potássio (mg/L)	17,80	0,42	8,30	0,80
Zinco (mg/L)	112,0	-	14,3	-
Níquel (mg/L)	44,76	-	116,06	-

Os resultados obtidos, mesmo para duas coletas distintas, mostraram a grande variabilidade dos parâmetros de caracterização. Esta variação já era esperada, pois o programa de produção adotado pela empresa é realizado de acordo com a demanda de pedidos de clientes, destacando-se ora o processo de zincagem ora o de niquelação. VEIT (2006) em seu estudo de remoção dos íons cromo e níquel de soluções aquosas observou em várias caracterizações de um efluente de galvanoplastia de um processo decorativo (*end pipe*), que os parâmetros analisados apresentavam grandes variações em seus valores, fato atribuído a demanda dos serviços de galvanização e a exaustão dos banhos de deposição.

Os parâmetros obtidos com a caracterização mostraram valores para o íon níquel e zinco bem acima dos valores citados na resolução CONAMA 357/2005, que estabelece um valor de lançamento de 5,0mg/L e 2,0mg/L, para o zinco e níquel, respectivamente. Com relação ao parâmetro DQO, o IAP (Instituto Ambiental do Paraná) estabelece que para indústrias de galvanoplastia o valor para lançamento deve ser de 300mg/L (conforme normativa DIRAM 103.001), o que coloca o efluente bruto caracterizado em concordância com relação ao parâmetro DQO. O pH de lançamento de efluente deve estar entre 5 e 9, o que indica que o efluente bruto caracterizado não atende a esse limite estabelecido pela legislação.

Os demais parâmetros (turbidez, sódio, potássio, sólidos totais) não são citados nos parâmetros de lançamento de efluentes da resolução CONAMA 357/2005, o que não impede que o órgão estadual de meio ambiente (no caso do Paraná, o IAP) não possa estabelecer restrição para estes parâmetros, caso seja necessário (conforme artigo 35 da referida resolução).

Na caracterização do presente efluente bruto foram obtidos altos valores para o parâmetro sódio, os quais acabam por dificultar o tratamento desse efluente pelo processo de troca iônica utilizando a resina Amberlite IR-120, já que o sódio é justamente o contra-íon da resina. Porém, nada impede que o processo de troca iônica seja empregado para outros efluentes de galvanoplastia, nos quais o íon sódio esteja presente em menor concentração. Na caracterização realizada por VEIT (2006) as concentrações obtidas para o íon sódio e níquel ficaram abaixo de 240 e 204 mg/L, respectivamente (para o tanque contendo águas ácidas). Já para o parâmetro pH, este apresentou valor entre 3,8 e 5,2.

Nesse sentido, se podem observar de maneira geral que o efluente bruto oriundo de processos de galvanização apresenta diferentes valores para os parâmetros em virtude da disposição e forma de operação do processo galvânico pelas empresas.

Desta forma, para o desenvolvimento do estudo cinético do processo de remoção dos íons metálicos níquel e zinco empregando a resina Amberlite IR-120 foram utilizadas duas concentrações (20ppm e 200ppm para o íon níquel, zinco ou ambos) tendo por base os valores de mínimo e máximo obtidos a partir da caracterização do efluente bruto. O maior valor da concentração (200ppm) estabelecida é atribuída a uma possível maior demanda pelo serviço de galvanização, resultando em uma maior concentração dos metais pesados no efluente bruto. O pH adotado para a realização dos experimentos de troca iônica foi de 4,5 (faixa que garante que a resina não está com carga em sua superfície e a solução apresenta a maior quantidade de íons na forma de  $Zn^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  (conforme discutido no item 5.2) e a temperatura de 25°C.

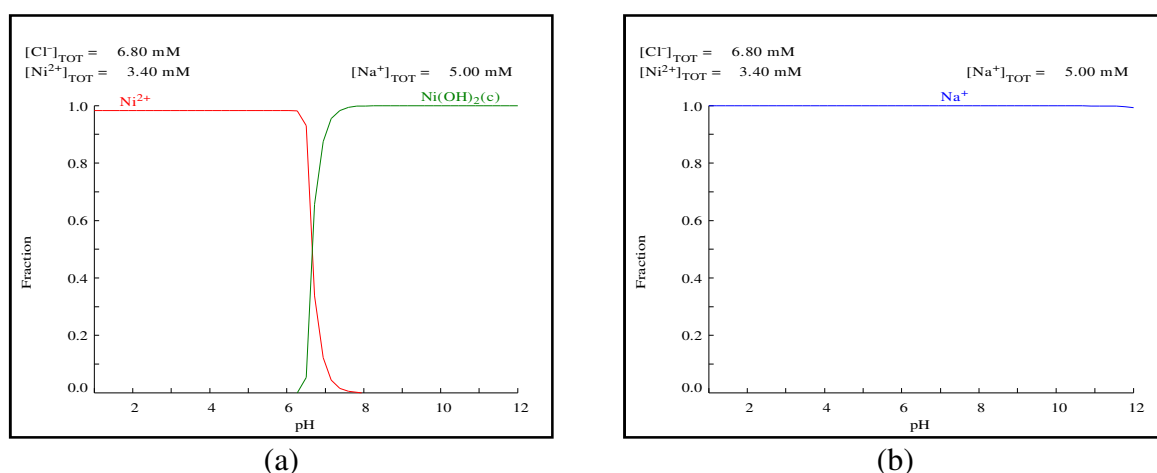
## 5.2 Ph e especiação metálica

O pH em alguns casos não permite a completa especiação dos íons de interesse ou podem promover a precipitação de compostos (ALYÜZ & VELI, 2009). A fração dos íons livre na solução, portanto, é fortemente dependente do pH e da concentração dos elementos no meio.

O pH também pode alterar o valor da carga na superfície da resina. BORBA *et al.* (2010) verificaram em seus estudos que na faixa de pH situada aproximadamente entre 4 e 11 a carga na resina Amberlite IR-120 é nula.

Para avaliação da quantidade de íons livres de  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  nos experimentos de cinética e equilíbrio de troca iônica, diagramas de especiação foram simulados pelo software HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium-Constant Database*). Os diagramas de especiação (Figuras 4 a 9) foram construídos de acordo com a maior concentração dos íons empregada nos experimentos. A concentração máxima utilizada para os experimentos de cinética binária foram de 6,81meq/L para o sistema  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  e 6,12meq/L para o sistema  $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{Na}^+$ . Para a cinética ternária, a concentração máxima corresponde a 12,93meq/L. Nos experimentos de equilíbrio, as concentrações máximas para os sistemas binários foram de 10,22meq/L e 9,18meq/L para o sistema  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  e  $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{Na}^+$ , respectivamente. Para o equilíbrio ternário, a concentração máxima empregada foi de 19,40meq/L.

Como foram empregados sais de cloretos nos experimentos, o efeito do íon  $\text{Cl}^-$  foi avaliado na construção dos diagramas de especiação.



**Figura 4.** Diagrama de especiação para o sistema níquel-sódio 6,81meq/L usado nos experimentos cinéticos: (a) diagrama de especiação do  $\text{Ni}^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação  $\text{Na}^+$ .

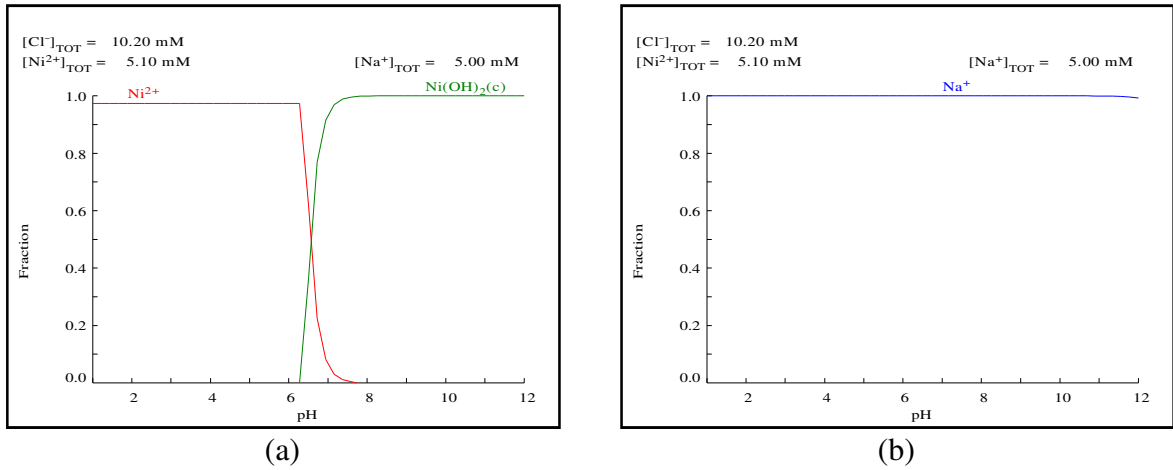


Figura 5. Diagrama de especiação para o sistema níquel-sódio 10,22meq/L usado nos experimentos de equilíbrio: (a) diagrama de especiação do  $\text{Ni}^{2+}$ ; (b) diagrama de especiação  $\text{Na}^+$ .

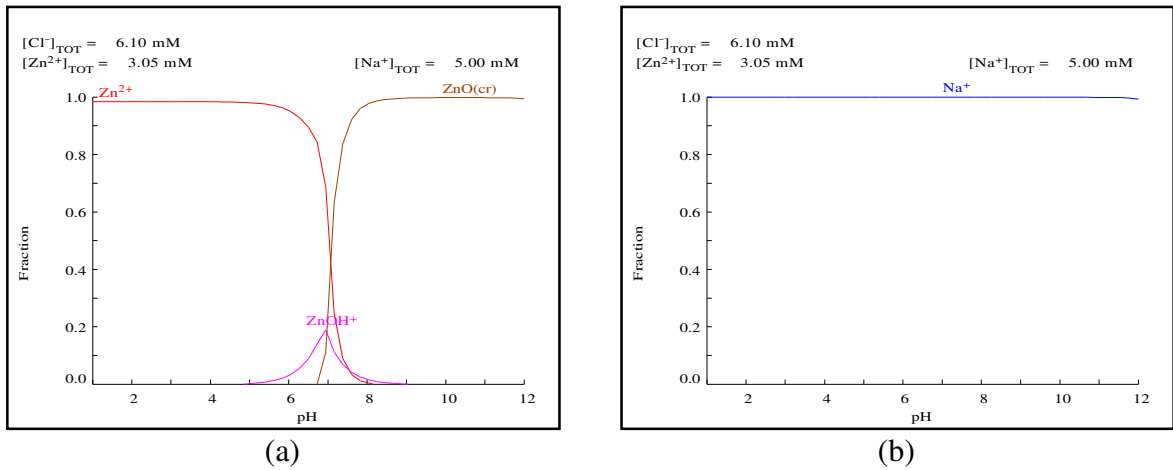


Figura 6. Diagrama de especiação para o sistema zinco-sódio 6,12meq/L usado nos experimentos cinéticos: (a) diagrama de especiação do  $\text{Zn}^{2+}$ ; (b) diagrama de especiação  $\text{Na}^+$ .

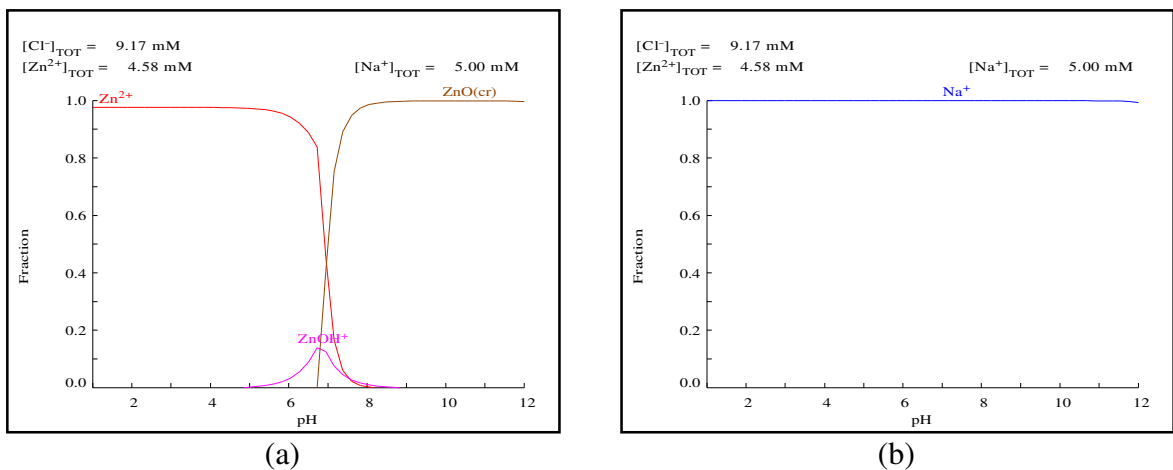
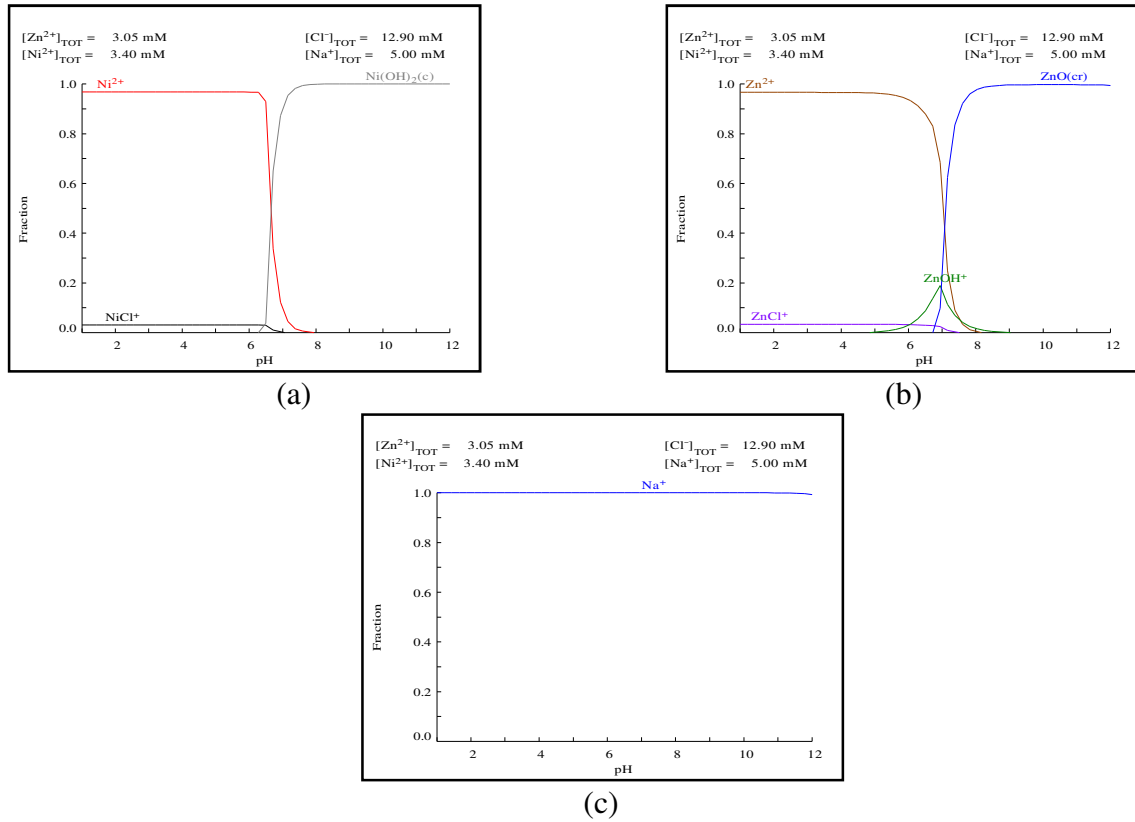
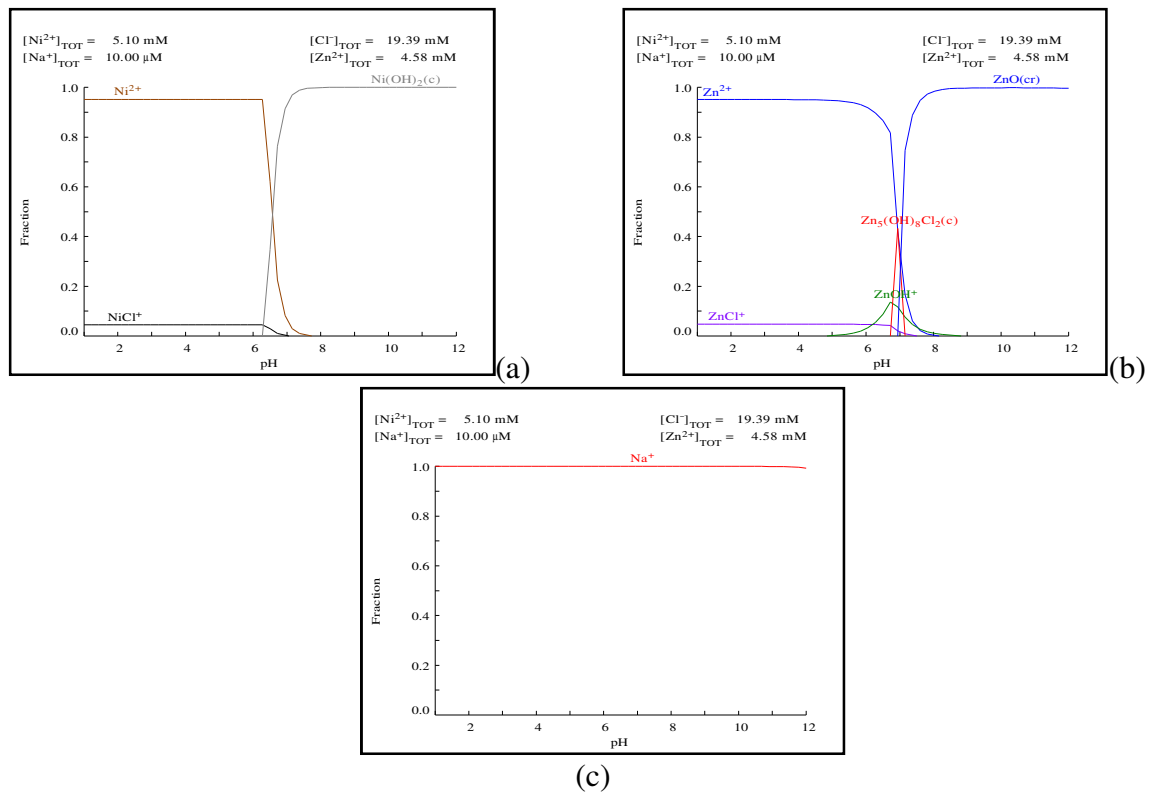


Figura 7. Diagrama de especiação para o sistema zinco-sódio 9,18meq/L usado nos experimentos de equilíbrio: (a) diagrama de especiação do  $\text{Zn}^{2+}$ ; (b) diagrama de especiação  $\text{Na}^+$ .





**Figura 8.** Diagrama de especiação para o sistema níquel-zinco-sódio 12,93meq/L usado nos experimentos cinéticos: (a) diagrama de especiação do  $Ni^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação  $Zn^{+2}$ ; (c) diagrama de especiação  $Na^+$ .



**Figura 9.** Diagrama de especiação para o sistema níquel-zinco-sódio 19,40meq/L usado nos experimentos de equilíbrio: (a) diagrama de especiação do  $Ni^{+2}$ ; (b) diagrama de especiação  $Zn^{+2}$ ; (c) diagrama de especiação  $Na^+$ .

Na Tabela 15 estão descritas as faixas de pH onde predominam a presença dos íons  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Na}^{+}$ :

Tabela 15. Faixa de pH com predominância dos íons  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Na}^{+}$ .

Sistema	Faixa de pH	Fração
$\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^{+}$ (6,81meq/L)	0,00-6,29	98,2% $\text{Ni}^{+2}$
	0,00-12,00	100% $\text{Na}^{+}$
$\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^{+}$ (10,22meq/L)	0,00-6,30	97,0% $\text{Ni}^{+2}$
	0,00-12,00	100% $\text{Na}^{+}$
$\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$ (6,12meq/L)	0,00-4,50	98,4% $\text{Zn}^{+2}$
	4,50-6,05	95,0% $\text{Zn}^{+2}$
	6,05-6,70	84,1% $\text{Zn}^{+2}$
	0,00-12,0	100% $\text{Na}^{+}$
$\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$ (9,18meq/L)	0,00-4,50	97,32% $\text{Zn}^{+2}$
	4,50-5,83	95,0% $\text{Zn}^{+2}$
	5,83-6,70	83,5% $\text{Zn}^{+2}$
	0,00-12,0	100% $\text{Na}^{+}$
$\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$ (12,93meq/L)	0,00-6,25	95,9% $\text{Ni}^{+2}$
	0,00-5,73	95,0% $\text{Zn}^{+2}$
	5,73-6,25	91,6% $\text{Zn}^{+2}$
$\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$ (19,40meq/L)	0,00-12,0	100% $\text{Na}^{+}$
	0,00-6,25	95,0% $\text{Ni}^{+2}$
	0,00-4,50	95,0% $\text{Zn}^{+2}$
	4,50-6,25	89,8% $\text{Zn}^{+2}$
	0,00-12,0	100% $\text{Na}^{+}$

Os diagramas de especiação mostrados nas Figuras 4(a) e 5(a) mostram que acima do pH de 6,25 ocorre a formação do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e pode ocorrer precipitação do sal formado. Nas Figuras 6(a) e 7(a) pode-se verificar que acima do pH de 5,00 ocorre a formação do complexo  $\text{ZnOH}^{+}$  e com valores de pH acima de 6,70 ocorre a formação de  $\text{ZnO}$ . As Figuras 8(a), 8(b) e 9(a), 9(b) mostraram a formação dos complexos  $\text{NiCl}^{+}$  e  $\text{ZnCl}^{+}$  em paralelo aos íons  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ . Valores de pH acima de 5,7 para o sistema ternário 12,93meq/L e de 4,50 para o sistema ternário de 19,40meq/L ocorre a redução da porcentagem dos íon  $\text{Zn}^{+2}$  para um valor inferior a 95%. Em torno do pH de 6,25, no sistema ternário pode ocorrer a precipitação do níquel na forma de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Nas Figuras 4(b), 5(b), 6(b), 7(b), 8(c) e 9(c), verifica-se que o sódio permanece na forma  $\text{Na}^+$  na faixa de pH entre 0,00 e 12,0, em todas as concentrações das soluções avaliadas.

Na Tabela 16 são apresentados os valores de pH obtidos para os experimentos cinéticos e a Tabela 17 os valores obtidos para o experimento de equilíbrio.

**Tabela 16. Valores de pH obtidos durante os experimentos cinéticos de troca iônica.**

Solução	$\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$	$\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$	$\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$	$\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$	$\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^+$	$\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^+$
	20ppm	200ppm	20ppm	200ppm	Na 20ppm	Na 200ppm
Amostra	<i>pH</i>	<i>pH</i>	<i>pH</i>	<i>pH</i>	<i>pH</i>	<i>pH</i>
0	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
1	4,55	4,86	4,57	4,41	4,74	4,84
2	4,54	4,85	4,74	4,43	4,20	4,30
3	4,74	5,21	4,63	4,86	4,94	4,94
4	4,57	5,22	4,65	4,91	4,33	4,53
5	4,66	5,18	4,63	5,01	4,77	4,97
6	4,77	5,18	4,55	5,12	4,83	5,03
7	4,74	5,23	4,53	4,94	4,77	5,17
8	4,55	5,14	4,50	4,73	4,96	5,26
9	4,78	5,16	4,53	4,69	5,12	5,22
10	4,79	5,31	4,51	4,91	5,02	-
11	4,80	5,35	4,50	5,06	5,06	-
12	4,82	-	4,54	5,31	5,11	-
13	-	-	4,53	5,16	4,96	-
14	-	-	4,68	-	5,05	-
15	-	-	4,89	-	-	-

Nos experimentos cinéticos de troca iônica, para o sistema binário  $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$  o pH variou entre 4,50-4,82 e 4,5-5,35 para os sistemas de concentração inicial 20ppm e 200ppm, respectivamente. Para o sistema binário  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  o pH variou entre 4,50-4,89 e 4,50-5,16 para os sistemas de 20ppm e 200ppm, respectivamente. Para o sistema ternário  $\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  o pH variou entre 4,50-5,05 e 4,50-5,26 para os sistemas de 20ppm e 200ppm, respectivamente.

Tabela 17. Valores de pH obtidos durante os experimentos de equilíbrio de troca iônica.

Solução	Ni <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup>	Ni <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup>	Zn <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup>	Zn <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup>	Ni <sup>+2</sup> -Zn <sup>+2</sup> -	Ni <sup>+2</sup> -Zn <sup>+2</sup> -
	160ppm	300ppm	160ppm	300ppm	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Amostra	pH	pH	pH	pH	pH	pH
0	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
1	5,53	5,84	5,57	5,93	5,91	6,18
2	5,20	5,60	5,36	5,63	5,42	6,13
3	5,55	5,90	5,26	5,55	5,29	5,20
4	5,27	5,89	5,06	5,36	5,12	4,94
5	5,33	5,36	5,17	5,19	5,06	4,61
6	5,61	5,62	5,45	5,34	5,10	4,84
7	5,24	5,84	5,25	5,10	4,92	4,90
8	5,19	5,92	5,11	5,20	4,89	-
9	5,15	5,24	-	5,12	-	-
10	-	5,09	-	-	-	-

Nos experimentos de equilíbrio, para o sistema binário Ni<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> o pH variou entre 4,5-5,55 e 4,5-5,92 para os sistemas de 160ppm e 300ppm, respectivamente. Para o sistema binário Zn<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> o pH variou entre 4,50-5,57 e 4,50-5,93 para os sistemas de 160ppm e 300ppm, respectivamente. Para o sistema ternário Ni<sup>+2</sup>-Zn<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> o pH variou entre 4,50-5,91 e 4,50-6,18 para os sistemas de 160ppm e 300ppm, respectivamente.

A faixa de pH em quase todos os experimentos (Tabela 16 e 17), está dentro do limite onde existe a predominância dos íons Zn<sup>+2</sup> e Ni<sup>+2</sup> maiores do que 95%. A exceção cabe aos sistemas ternários para os experimentos de equilíbrio, cujos valores de Zn<sup>+2</sup> podem estar situados na faixa entre 90%-95%, cujo resultado pode interferir nos cálculos de estequiometria de troca iônica.

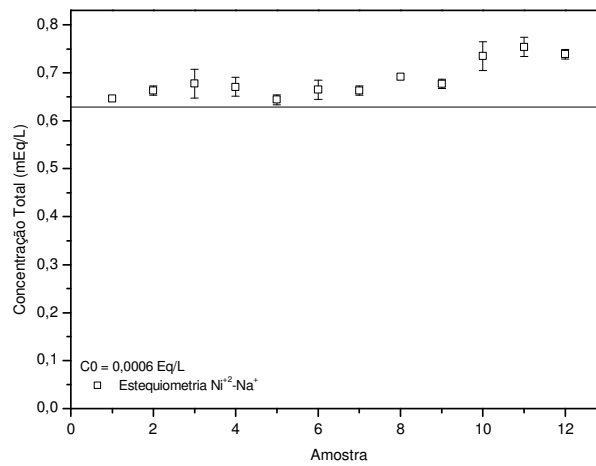
### 5.3 Estequiometria de troca iônica

#### 5.3.1 Estequiometria nos experimentos de cinética de troca iônica

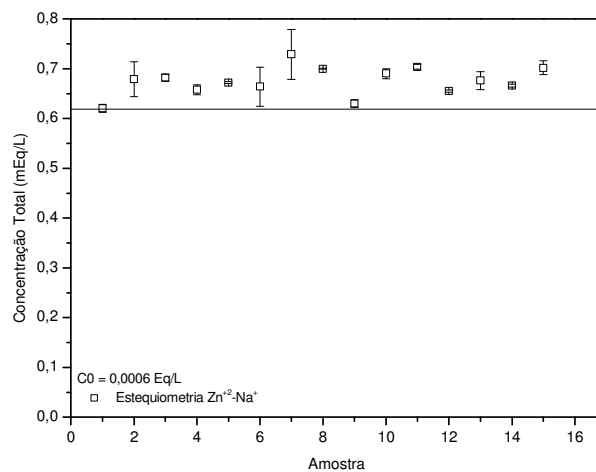
O processo de troca iônica, diferentemente do processo de adsorção, é um processo estequiométrico. A concentração equivalente total na solução deve, portanto, permanecer

constante durante todo o processo. A estequiometria pode ser avaliada com base no valor da concentração inicial total, mensurada antes da troca iônica, com a concentração inicial obtida após a troca iônica ter sido efetuada.

Nas Figuras 10 e 11 são apresentados os desvios de estequiometria para os sistemas binários  $\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^+$  e  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  na concentração inicial de 20ppm (0,68meq/L do íon níquel e 0,61meq/L do íon zinco).



**Figura 10.** Desvio de estequiometria para a cinética do sistema níquel-sódio (pH = 4,5, T = 25<sup>0</sup>C; C<sub>0</sub> = 20ppm).

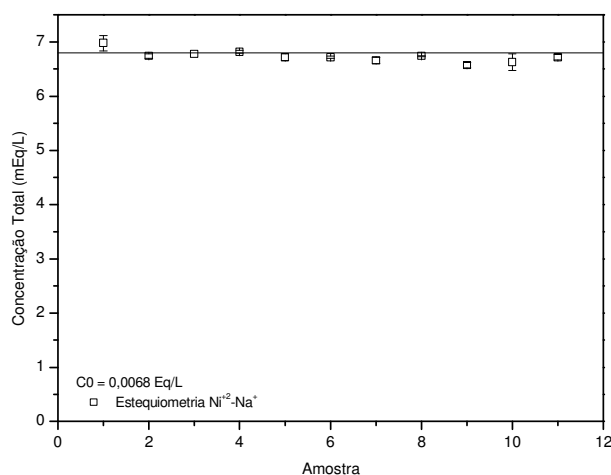


**Figura 11.** Desvio de estequiometria para a cinética do sistema zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25<sup>0</sup>C; C<sub>0</sub> = 20ppm).

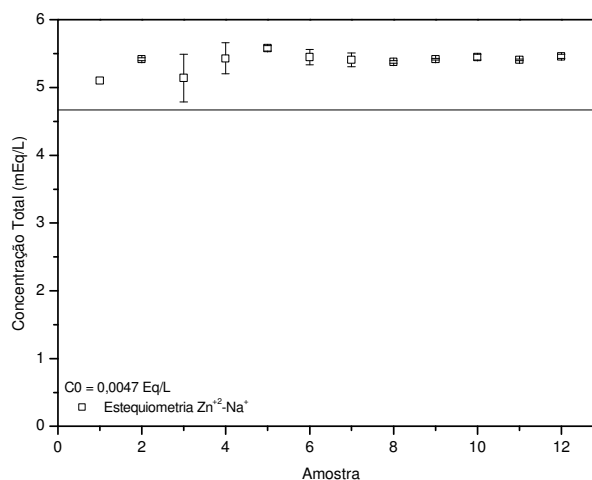
A solução inicial (experimental) para o íon níquel partiu de 18,08ppm (0,62meq/L) e 0,30ppm (0,013meq/L) de sódio, totalizando uma concentração total de 0,63meq/L. Para o sistema zinco-sódio (20ppm), a concentração inicial do íon zinco em solução foi de 19,95ppm (0,61meq/L) e 0,20ppm (0,01meq/L) de sódio, totalizando uma concentração total de 0,62meq/L.

De acordo com as Figuras 10 e 11, ao se analisar a estequiometria da solução  $Zn^{+2}-Na^+$  e  $Ni^{+2}-Na^+$  tem-se em média, um desvio de 9,12% e 10,70%, respectivamente, com relação ao valor inicial da concentração equivalente total da solução. Os valores de pH dos referidos experimentos favorecem uma alta formação dos íons de interesse, a diferença na estequiometria pode ser atribuída principalmente ao sódio em excesso ainda presente na resina (não totalmente removido durante a etapa de preparação da resina), e que durante o experimento em batelada foram sendo liberados para a solução, além de erros experimentais.

Nas Figuras 12 e 13 são apresentados os desvios de estequiometria para os sistemas binários  $Ni^{+2}-Na^+$  e  $Zn^{+2}-Na^+$  na concentração inicial de 200ppm (6,81meq/L do íon níquel e 6,12 meq/L do íon zinco).



**Figura 12.** Desvio de estequiometria para a cinética do sistema níquel-sódio (pH = 4,5, T = 25°C; C<sub>0</sub> = 200ppm).

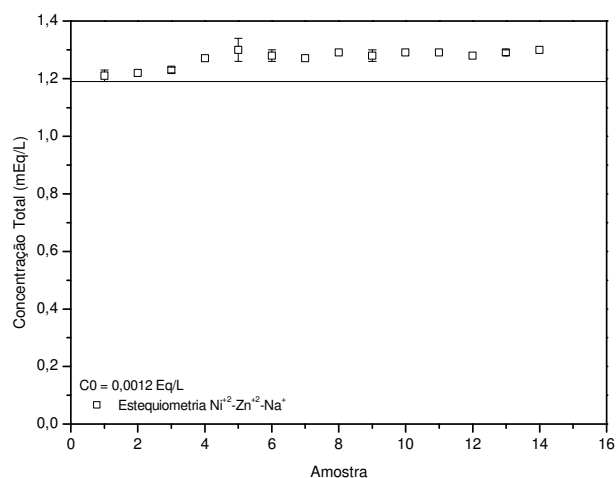


**Figura 13.** Desvio de estequiometria para a cinética do sistema zinco-sódio ( $\text{pH} = 4,5$ ,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $C_0 = 200\text{ppm}$ ).

Para o sistema  $\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^{+}$  (200ppm), os valores experimentais para a concentração inicial do íon níquel em solução foi de 196,00ppm (6,68meq/L) e 2,80ppm (0,12meq/L) para o íon sódio, totalizando 6,80meq/L de concentração total. Para o sistema  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$  (200ppm), a concentração inicial experimental do íon zinco em solução foi de 154,40ppm (4,72meq/L) e 1,10ppm (0,02meq/L) para o íon sódio, totalizando 4,77meq/L de concentração total.

De acordo com as Figuras 12 e 13, observa-se que a estequiometria da solução binária  $\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^{+}$  e  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$  apresenta em média, um desvio de 1,54% e 12,37%, respectivamente, com relação ao valor inicial da concentração equivalente total da solução.

Os desvios de estequiometria de troca iônica obtida para o sistema ternário  $\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^{+}$  para a concentração inicial da solução de 20ppm do íon níquel (0,68meq/L) e zinco (0,61meq/L) é apresentada na Figura 14.

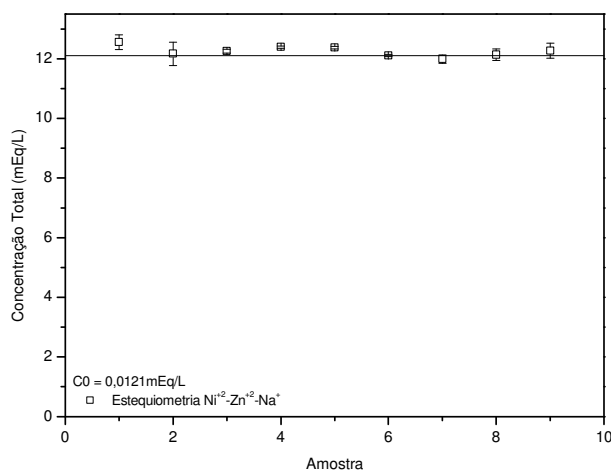


**Figura 14.** Desvio de estequiometria para a cinética do sistema níquel-zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25<sup>0</sup>C; C<sub>0</sub> = 20ppm).

Para o sistema zinco-níquel-sódio (20ppm), a concentração inicial da solução obteve um valor experimental de 18,87ppm (0,64meq/L) para o íon níquel, 16,93ppm (0,52meq/L) para o íon zinco e 0,65ppm (0,028meq/L) para o íon sódio, totalizando uma concentração total de 1,19meq/L. A estequiometria do sistema ternário (Figura 14) apresentou um desvio médio de 6,96% com relação ao valor inicial da concentração equivalente total da solução.

Na Figura 15 é apresentada a avaliação da estequiometria do processo de troca iônica para o sistema ternário Ni<sup>+2</sup>-Zn<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> na concentração inicial de 200ppm (6,81meq/L) de níquel e (6,12meq/L) de zinco.





**Figura 15.** Desvio de estequiometria para a cinética do sistema níquel-zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25°C; C<sub>0</sub> = 200ppm).

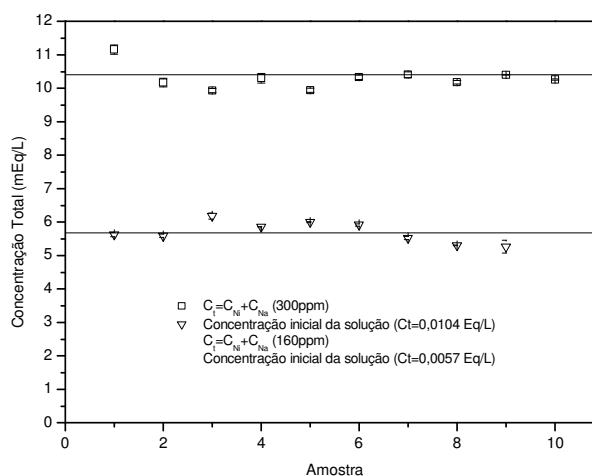
No sistema ternário Ni<sup>+2</sup>-Zn<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> (200ppm), a concentração inicial do íon em solução foi de 189,06ppm (6,45meq/L) para o níquel, 180,60 (5,52meq/L) para o zinco e 3,25ppm (0,14meq/L) para o sódio, totalizando uma concentração total de solução de 12,11meq/L. A estequiometria de troca iônica obtida para o sistema ternário apresentou um desvio médio de 1,40% com relação ao valor inicial da concentração equivalente total da solução.

A média dos desvios de estequiometria para todos os sistemas investigados ficou em 7,40%, sendo considerado um desvio baixo e podendo ser atribuído a erros experimentais, excesso de sódio na resina e também as frações dos íons de interesse (íons livres na forma Zn<sup>+2</sup> e Ni<sup>+2</sup>), que apesar de altas (conforme apresentado no item 5.2), não estão totalmente disponíveis na forma de Zn<sup>+2</sup> e Ni<sup>+2</sup>. Os maiores desvios estequiométricos obtidos neste trabalho para os sistemas binários Zn<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> foram de 9 a 12,5%. BORBA (2010), com o uso da resina Amberlite IR-120 obteve uma estequiometria média de 6,38%, com valores que atingiram 12% de desvio (para experimentos de equilíbrio de troca iônica), cabendo também os maiores desvios de estequiometria para os sistemas binários que envolviam o íon Zn<sup>+2</sup>. No referido trabalho, o desvio de estequiometria obtida foi considerado baixo e os resultados confiáveis.

Desta forma, pode-se considerar que os desvios de estequiometria obtidos para as cinéticas neste trabalho são baixas e que os sistemas avaliados corresponderam à estequiometria na solução exigida para os processos de troca iônica.

### 5.3.2 Estequiometria nos experimentos de equilíbrio de troca iônica

Na Figura 16 são apresentados os desvios de estequiometria para o processo de troca iônica para os sistemas binários  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  nas concentrações de 160ppm (5,45meq/L) e 300ppm (10,22meq/L).

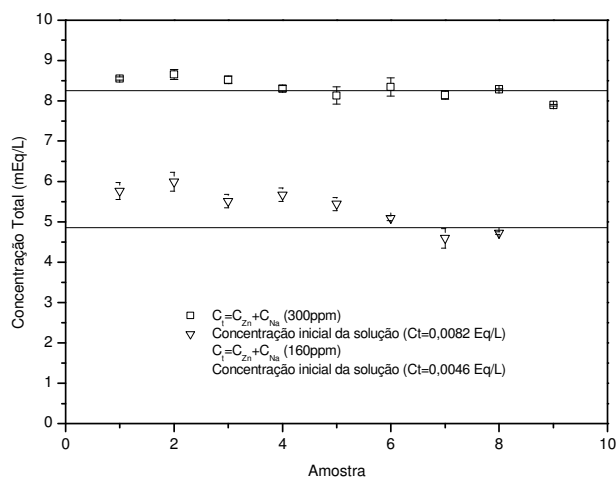


**Figura 16.** Desvio de estequiometria para o sistema níquel-sódio (pH = 4,5, T = 25<sup>0</sup>C; C<sub>0</sub> = 160 e 300 ppm).

Com relação ao sistema binário  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  300ppm, as concentrações iniciais experimentais de cada íon em solução foram de 301,43ppm (10,27meq/L  $\text{Ni}^{+2}$ ) e 3,2ppm (0,14meq/L  $\text{Na}^+$ ), respectivamente, totalizando uma concentração total de solução de 10,41meq/L. Para o sistema  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  160ppm, as concentrações iniciais experimentais de cada íon em solução foram de 164,29ppm (5,59meq/L  $\text{Ni}^{+2}$ ) e 2,0ppm (0,09meq/L  $\text{Na}^+$ ), respectivamente, totalizando uma concentração total de solução de 5,68meq/L.

De acordo com a Figura 16, o desvio médio da estequiometria para o sistema  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  300ppm foi de 5,8% e para o sistema  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  160ppm foi de 4,54%.

Na Figura 17 são apresentados os desvios de estequiometria do processo de troca iônica para o sistema binário  $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  nas concentrações de 160ppm e 300ppm.

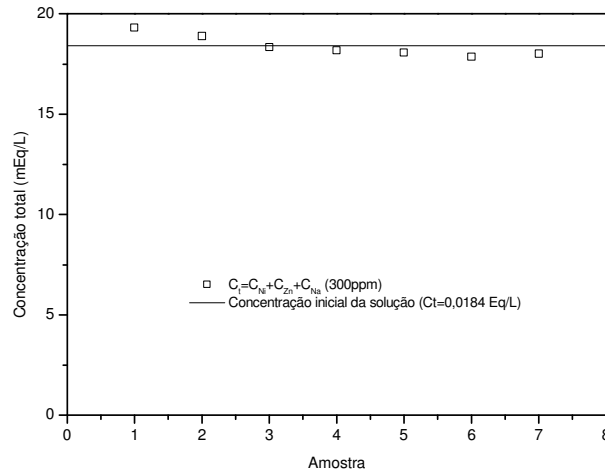


**Figura 17.** Desvio de estequiometria para o sistema zinco-sódio ( $\text{pH} = 4,5$ ,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $C_0 = 160$  e  $300$  ppm).

Com relação ao sistema binário  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  300ppm, as concentrações iniciais foram de 267,40ppm (8,18meq/L) para o íon zinco e de 1,50ppm (0,07meq/L) para o sódio, totalizando uma concentração de 8,25meq/L de solução. Para o sistema  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  160ppm, as concentrações iniciais experimentais de cada íon em solução foram de 157ppm (4,82meq/L  $\text{Ni}^{+2}$ ) e 1,0ppm (0,04meq/L  $\text{Na}^+$ ), respectivamente, totalizando uma concentração total de solução de 4,86meq/L.

De acordo com a Figura 17, o desvio médio da estequiometria para o sistema  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  300ppm foi de 2,35% e para o sistema  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  160ppm foi de 11,25%.

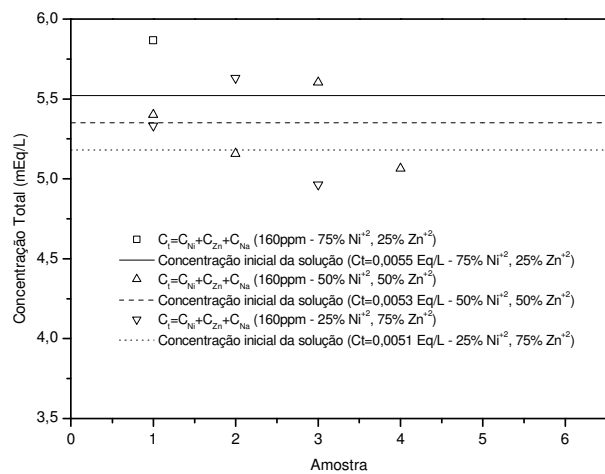
Na Figura 18 são apresentados os desvios de estequiometria do processo de troca iônica para o sistema ternário  $\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  na concentração de 300ppm (19,40meq/L).



**Figura 18.** Desvio de estequiometria para o sistema níquel-zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25<sup>0</sup>C; C<sub>0</sub> = 300 ppm).

Com relação ao sistema ternário Ni<sup>+2</sup>-Zn<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> 300ppm, as concentrações iniciais foram de 294,48ppm (10,03meq/L) para o níquel, 267,70ppm (8,19meq/L) para o zinco e de 4,6ppm (0,20meq/L) para o sódio, totalizando uma concentração inicial de 18,42meq/L. O desvio da estequiometria para o sistema ternário na concentração de 300ppm foi de 2,32%.

Na Figura 19 são apresentados os desvios de estequiometria para o processo de troca iônica para o sistema ternário Ni<sup>+2</sup>-Zn<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> na concentração de 160ppm. Como neste caso foram utilizados proporções de metais (em massa), o sistema possui três soluções iniciais.



**Figura 19.** Desvio de estequiometria para o sistema níquel-zinco-sódio (pH = 4,5, T = 25<sup>0</sup>C; C<sub>0</sub> = 160 ppm).

Para a primeira fração (75%  $\text{Ni}^{+2}$ -25%  $\text{Zn}^{+2}$ ), as concentrações iniciais obtiveram um valor de 123,39ppm (4,20meq/L) para o níquel, 40,24ppm (1,23meq/L) para o zinco e 2,0ppm (0,09meq/L) para o sódio, com um valor de concentração total de 5,52meq/L. O desvio de estequiometria para o sistema na fração de 75%  $\text{Ni}^{+2}$ -25%  $\text{Zn}^{+2}$  foi de 5,36%.

Para a segunda fração (50%  $\text{Ni}^{+2}$ -50%  $\text{Zn}^{+2}$ ), as concentrações iniciais obtiveram um valor de 82,26ppm (2,80meq/L) para o níquel, 80,47ppm (2,46meq/L) para o zinco e 2,0ppm (0,09meq/L) para o sódio, com um valor total de 5,35meq/L. O desvio de estequiometria para o sistema na fração de 50%  $\text{Ni}^{+2}$ -50%  $\text{Zn}^{+2}$  foi de 3,71%.

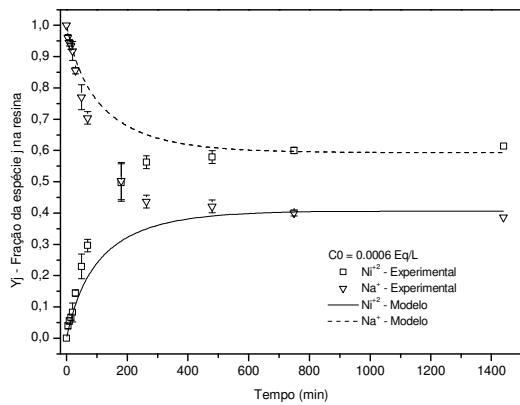
Na terceira fração (25%  $\text{Ni}^{+2}$ -75%  $\text{Zn}^{+2}$ ), as concentrações iniciais obtiveram um valor de 41,13ppm (1,40meq/L) para o níquel, 120,71ppm (3,69meq/L) para o zinco e 2,0ppm (0,09meq/L) para o sódio, com um valor de concentração total de solução de 5,18meq/L. O desvio de estequiometria obtido para a fração 25%  $\text{Ni}^{+2}$ -75%  $\text{Zn}^{+2}$  foi equivalente a 5,05%.

O desvio médio da estequiometria da solução para os todos os sistemas avaliados foi de 5,04%, sendo o maior valor de desvio obtido para os dados de equilíbrio do sistema binário  $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{Na}^{+}$  160ppm, que ficou em torno de 11%. A média e o maior desvio de estequiometria para os experimentos de equilíbrio foram menores comparado a aqueles obtidos para os experimentos cinéticos.

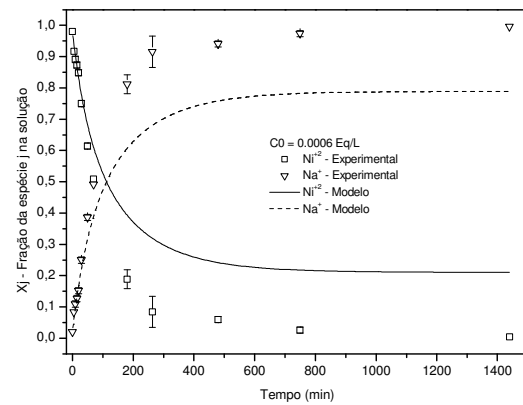
Como o desvio obtido apresentou-se baixo, pode-se considerar que para os experimentos de equilíbrio de troca iônica a estequiometria da solução foi satisfeita.

#### 5.4 Cinética de troca iônica

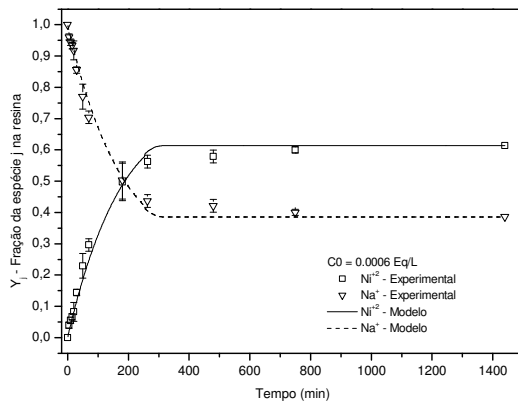
Nas Figura 20(a), 20(b), 20(c) e 20(d) são apresentados os dados cinéticos de troca iônica para o sistema binário  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^{+}$  na concentração inicial de 20ppm e suas respectivas simulações. As Figuras 20(a) 20(b) demonstram a simulação do modelo cinético limitado pela reação de troca iônica e as Figuras 20(c) e 20(d) demonstram a simulação do modelo limitado pela difusão na resina.



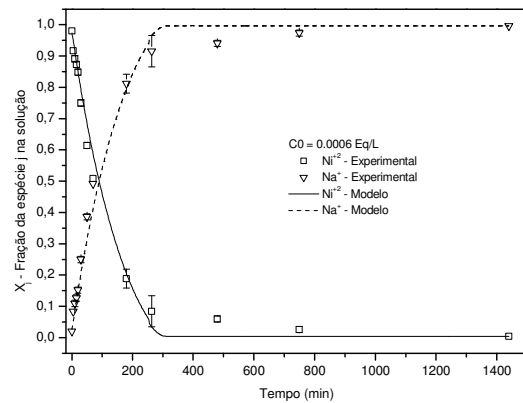
(a)



(b)



(c)

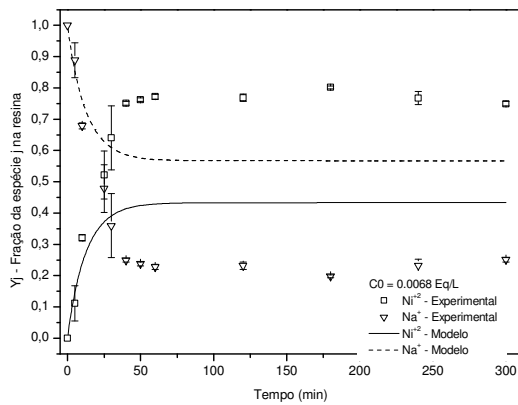


(d)

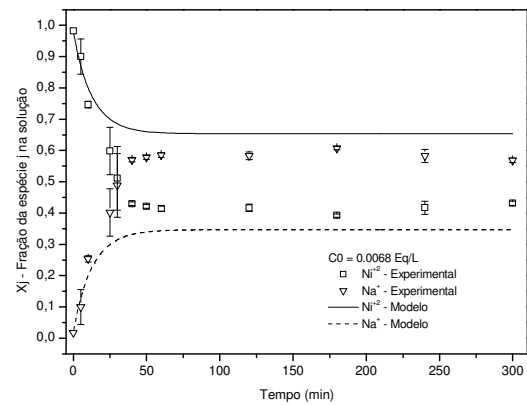
**Figura 20.** Cinética experimental e simulação do processo de troca iônica em batelada do sistema binário níquel-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por reação de troca iônica); (b) fração das espécies na solução (limitado por reação de troca iônica); (c) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (d) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina).  $C_0 = 20\text{ppm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ .

Os resultados apresentados na Figura 20 mostram que o equilíbrio para o sistema  $\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^+$  ocorreu em torno de 400 minutos (6,66 horas). A remoção do íon níquel da solução foi em torno de 99% para a massa de resina utilizada (0,02g) ao final do experimento.

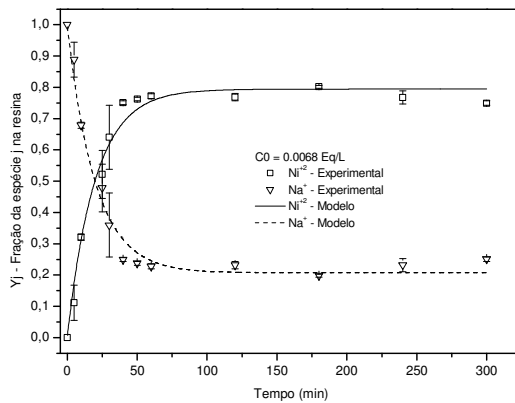
Nas Figuras 21(a), 21(b), 21(c) e 21(d) são apresentados os dados cinéticos experimentais e as simulações dos modelos de troca iônica para o sistema binário  $\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^+$  na concentração inicial de 200ppm, em que as Figuras 21(a) 21(b) demonstram a simulação do modelo em que a cinética é limitada pela reação de troca iônica e as Figuras 21(c) e 21(d) demonstram a simulação da modelagem limitada pela difusão na resina.



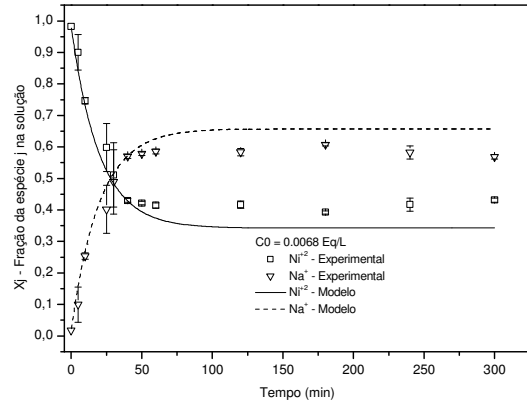
(a)



(b)



(c)

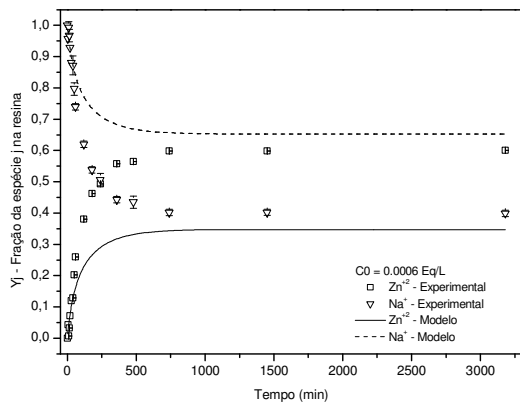


(d)

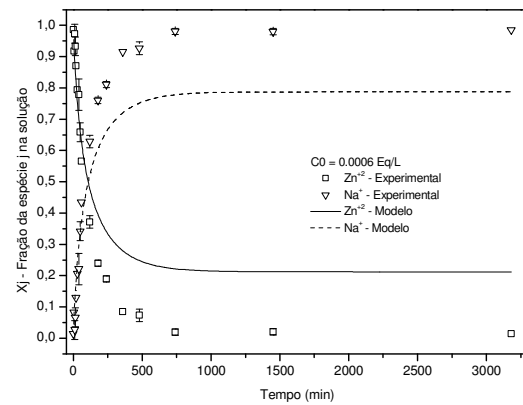
**Figura 21.** Cinética experimental e simulação do processo de troca iônica em batelada do sistema binário níquel-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por reação de troca iônica); (b) fração das espécies na solução (limitado por reação de troca iônica); (c) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (d) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina).  $C_0 = 200\text{ppm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ .

O equilíbrio do sistema binário  $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$  na concentração inicial da solução de 200ppm foi alcançado em torno de 60min (1 hora) de contato resina-solução, com remoção de aproximadamente 58% do íon níquel para a massa de resina utilizada (0,05g).

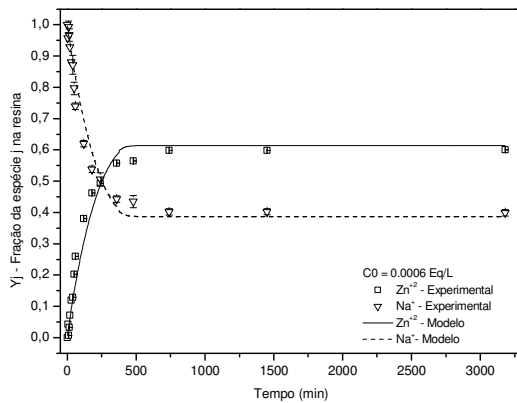
Nas Figuras 22(a), 22(b), 22(c) e 22(d) apresentados os dados cinéticos experimentais e as simulações dos modelos cinéticos de troca iônica para o sistema binário  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  na concentração inicial de 20ppm, em que as Figuras 22(a) e 22(b) demonstram a simulação do modelo em que a cinética é limitada pela reação de troca iônica e as Figuras 22(c) e 22(d) demonstram a simulação do modelo limitado pela difusão na resina.



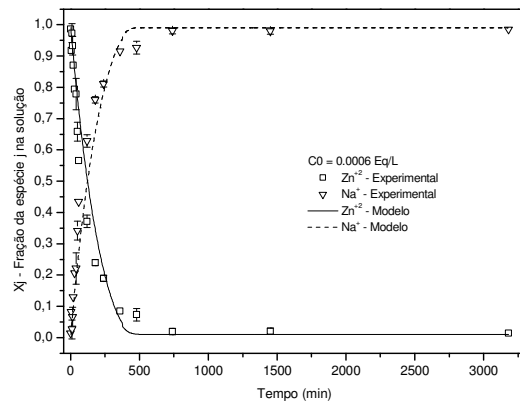
(a)



(b)



(c)



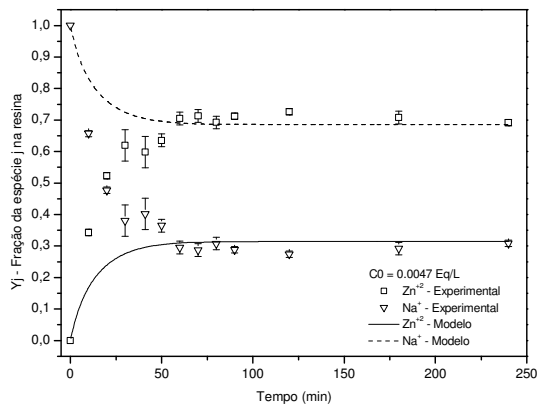
(d)

**Figura 22.** Cinética experimental e simulação do processo de troca iônica em batelada do sistema binário zinco-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por reação de troca iônica); (b) fração das espécies na solução (limitado por reação de troca iônica); (c) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (d) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina).  $C_0 = 20\text{ppm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ .

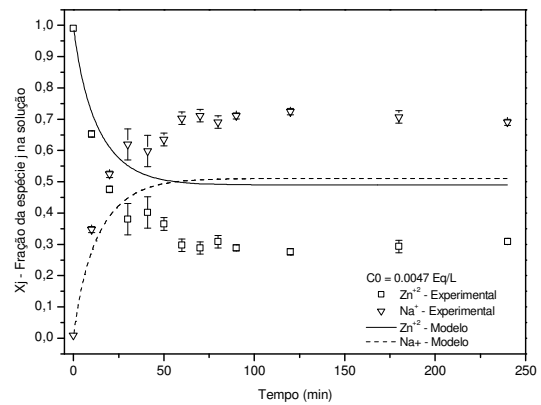
De acordo com os dados experimentais, o equilíbrio para o sistema  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  se estabeleceu em torno de 600 minutos (10 horas). A remoção do íon zinco da solução foi em torno de 98% para a massa de resina utilizada (0,02g) ao final do experimento.

Nas Figuras 23(a), 23(b), 23(c) e 23(d) são apresentados os dados cinéticos de troca iônica para o sistema binário  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  na concentração inicial de 20ppm e suas respectivas simulações, em que as Figuras 23(a) e 23(b) demonstram a simulação do modelo em que a cinética é limitada pela reação de troca iônica e as Figuras 23(c) e 23(d) demonstram a simulação do modelo limitado pela difusão na resina.

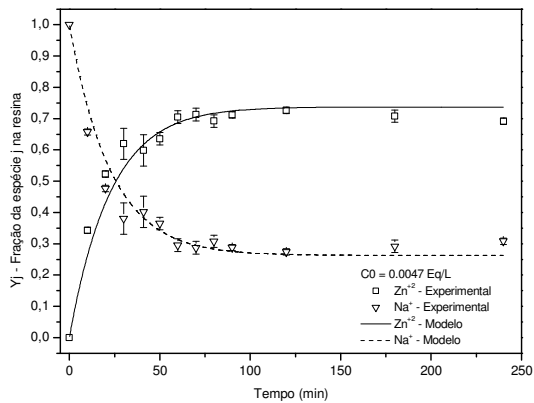




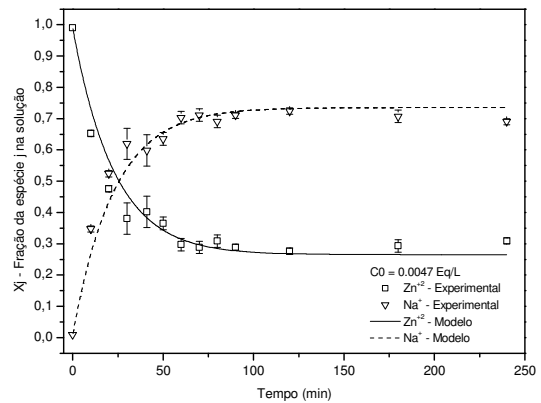
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 23.** Cinética experimental e simulação do processo de troca iônica em batelada do sistema binário zinco-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por reação de troca iônica); (b) fração das espécies na solução (limitado por reação de troca iônica); (c) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (d) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina).  $C_0 = 200\text{ppm}$ ;  $T = 5^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ .

O equilíbrio do sistema binário  $\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^+$  na concentração inicial da solução de 200ppm foi alcançado em torno de 60min (1 hora) de contato resina-solução, com remoção de aproximadamente 66% do íon zinco para a massa de resina utilizada (0,05g).

Nas Figuras 20 a 23 pode-se observar que a simulação do modelo que considera a limitação na resina como etapa limitante apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais. Para o caso dos sistemas binários, condições experimentais e modelagens adotadas, existem indícios que apóiam a hipótese de que difusão na resina é a etapa limitante do processo.

A Tabela 18 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas, função objetivo e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido para as simulações na fase sólida (resina).

**Tabela 18. Parâmetros para as modelagens cinéticas para os sistemas binários de troca iônica.**

Sistema	Etapa limitante						
	Reação de troca iônica				Difusão na resina		
	$k_{Di}$	$k_{-Di}$	$F_{obj}$	$R^2$	$k_s$	$F_{obj}$	$R^2$
Ni <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 20ppm	0,050	0,031	0,502	0,81	0,0043	0,344	0,994
Ni <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 200ppm	0,218	0,137	2,41	0,50	0,042	0,379	0,973
Zn <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 20ppm	0,060	0,038	1,05	0,77	0,0032	0,134	0,985
Zn <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 200ppm	0,317	0,200	2,27	0,47	0,033	0,3362	0,947

De acordo com a Tabela 18, os ajustes para a simulação do modelo da difusão na resina apresentam melhores ajustes do que o modelo com uso da reação de troca iônica. Os valores para a constante cinética  $k_s$  mostram um pequeno favorecimento ao íon Ni<sup>+2</sup>. Uma hipótese para explicar este favorecimento é fato do íon Ni<sup>+2</sup> possuir um raio iônico 0,05 angstroms menor que o íon Zn<sup>+2</sup>, o que pode favorecer uma difusão mais rápida para o íon Ni<sup>+2</sup> nos poros da resina.

As Tabelas 19 e 20 comparam os valores entre as frações na resina obtidos experimentalmente quando o sistema atinge o equilíbrio e os valores fornecidos pelos modelos para os sistemas binários Ni<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup> e Zn<sup>+2</sup>-Na<sup>+</sup>.

**Tabela 19. Comparativos entre os valores experimentais das frações na resina no equilíbrio e valores obtidos por simulação para os sistemas binários níquel-sódio.**

Sistema	Reação de troca iônica					
	$x_{Ni}^*$ (exp)	$x_{Ni}^*$ (mod)	Erro(%)	$y_{Na}^*$ (exp)	$y_{Na}^*$ (mod)	Erro(%)
Ni <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 20ppm	0,61	0,41	33,78	0,39	0,59	53,75
Ni <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 200ppm	0,77	0,43	44,00	0,23	0,57	149,84
Sistema	Difusão na resina					
	$x_{Ni}^*$ (exp)	$x_{Ni}^*$ (mod)	Erro(%)	$y_{Na}^*$ (exp)	$y_{Na}^*$ (mod)	Erro(%)
Ni <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 20ppm	0,61	0,61	0,03	0,39	0,39	0,05
Ni <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 200ppm	0,77	0,79	2,72	0,23	0,21	8,81

**Tabela 20. Comparativos entre os valores experimentais das frações na resina no equilíbrio e valores obtidos por simulação para os sistemas binários zinco-sódio.**

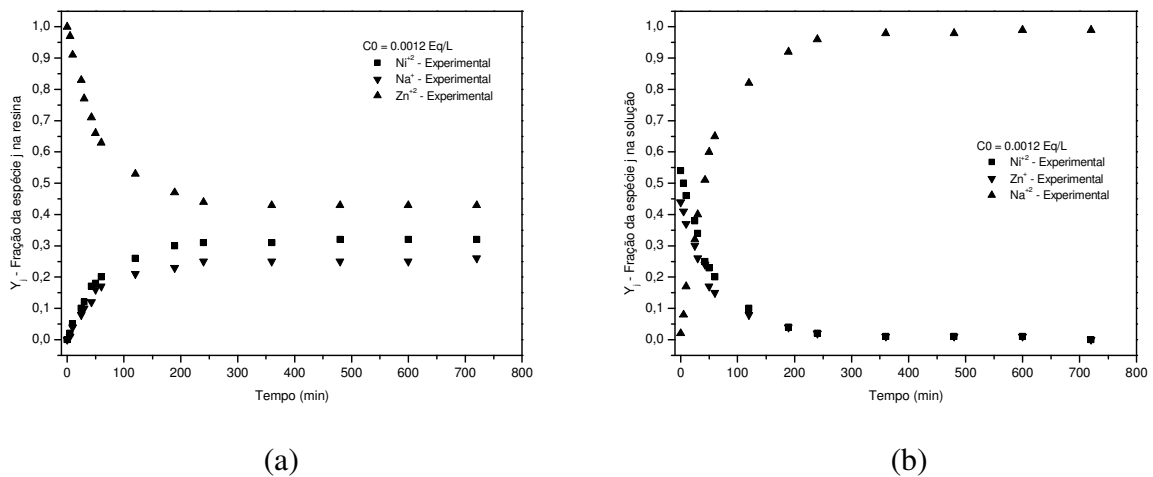
Sistema	Reação de troca iônica					
	$x_{Ni}^*$ (exp)	$x_{Ni}^*$ (mod)	Erro(%)	$y_{Na}^*$ (exp)	$y_{Na}^*$ (mod)	Erro(%)
Zn <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 20ppm	0,60	0,35	42,19	0,40	0,65	63,61
Zn <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 200ppm	0,71	0,31	55,64	0,29	0,69	133,12

Sistema	Difusão na resina					
	$x_{Ni}^*$ (exp)	$x_{Ni}^*$ (mod)	Erro(%)	$y_{Na}^*$ (exp)	$y_{Na}^*$ (mod)	Erro(%)
Zn <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 20ppm	0,60	0,61	2,08	0,40	0,39	2,88
Zn <sup>+2</sup> -Na <sup>+</sup> 200ppm	0,71	0,74	3,92	0,29	0,26	10,57

Os valores obtidos com a simulação do modelo que considera a reação de troca iônica como limitante do processo não foram satisfatórias, o que reforça a hipótese de que o modelo em que a difusão na resina é adotada como limitante do processo de troca iônica é a mais adequada para descrever o fenômeno.

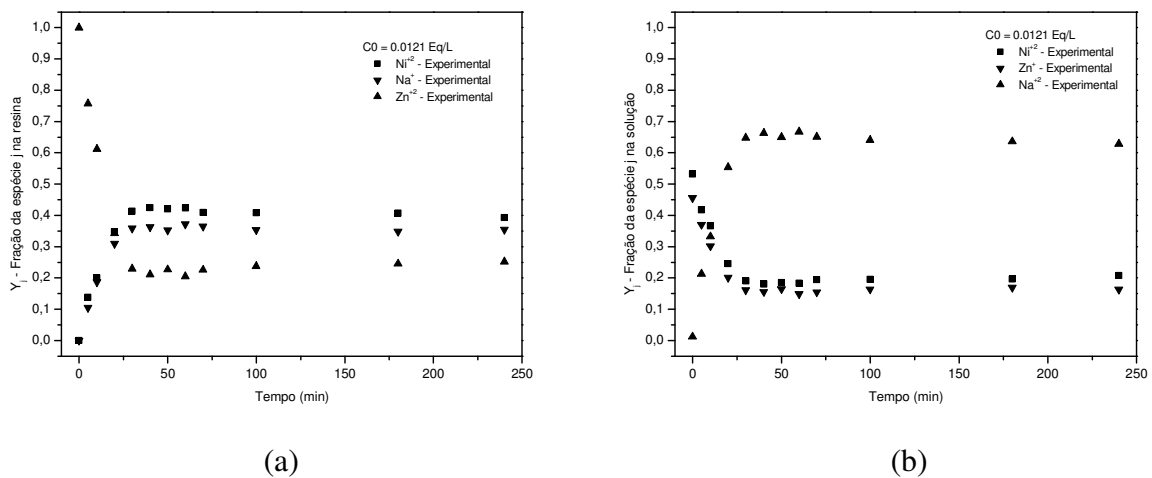
Para o sistema ternário Ni<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup>-Na<sup>+</sup> a cinética de remoção dos íons metálicos é apresentada na Figura 24 para a concentração inicial da solução de 20ppm.



**Figura 24.** Cinética experimental do processo de troca iônica em batelada do sistema ternário níquel-zinco-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (b) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina); C<sub>0</sub> = 20ppm; T = 25°C; pH = 4,5.

O tempo de contato para o equilíbrio se estabelecer no sistema ternário foi em torno de 300 minutos (5 horas) para a concentração inicial de 20ppm, correspondendo a uma remoção de ambos os íons metálicos ( $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ ) a valores próximos de 99%.

Para o sistema ternário  $\text{Ni}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Na}^+$  a cinética de remoção dos íons metálicos é apresentada na Figura 25 para a concentração inicial da solução de 200ppm.



**Figura 25.** Cinética experimental do processo de troca iônica em batelada do sistema ternário níquel-zinco-sódio: (a) fração das espécies na resina (limitado por difusão na resina); (b) fração das espécies na solução (limitado por difusão na resina);  $C_0 = 200\text{ppm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ .

O equilíbrio para o sistema ternário na maior concentração inicial da solução (200ppm) foi alcançado para um tempo de contato em torno de 40 minutos (0,66 horas), equivalendo a uma remoção de ambos os íons metálicos próximo de 65%.

Estudos de cinética de troca iônica foram realizados por DEMIRBAS *et al.* (2005) em sistema binário envolvendo cinco metais pesados ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ ), com o uso da resina Amberlite IR-120 com o íon  $\text{H}^+$  como contra-íon. Neste estudo, para os íons  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , o equilíbrio para ambos os sistemas ( $\text{Zn}^{+2}\text{-H}^+$ ,  $\text{Ni}^{+2}\text{-H}^+$ ) foi alcançado em torno de 90 min de contato, partindo da mesma concentração inicial e condições experimentais (0,1g de resina, temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , agitação de 180rpm e 2meq/L de concentração inicial – cerca de 58,69ppm para o íon  $\text{Ni}^{+2}$  e 65,38ppm para o íon  $\text{Zn}^{+2}$ ). Os autores relataram em seu trabalho que a remoção dos íons  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  foram maiores do que os demais metais estudados.

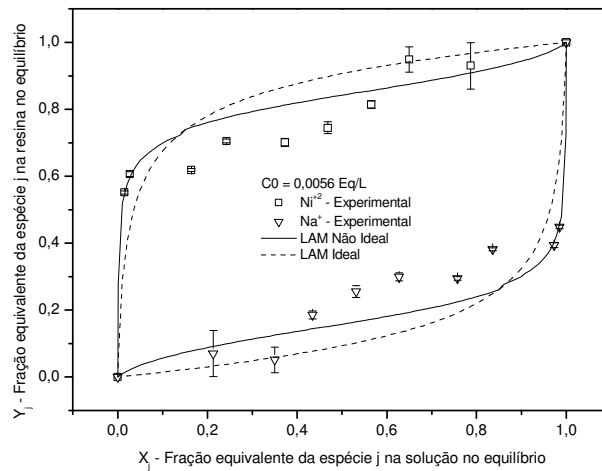
ALYÜZ & VELI (2009) também realizaram experimentos para cinética de troca iônica binária em sistema batelada ( $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$ ) com o uso da resina Dowex HCR,

que utiliza o grupo funcional sulfônico e o  $\text{Na}^+$  como trocador iônico, da mesma forma que a resina Amberlite IR-120 e semelhante capacidade de troca iônica (4,4 meq/g). Segundo os autores, o equilíbrio para o níquel no sistema binário com concentração inicial de 100mg/L  $\text{Ni}^{+2}$  foi obtido em torno de 90 min, em pH de 6, temperatura de 23°C, agitação de 200rpm e 0,2g de resina. Para a concentração inicial de 100mg/L do íon zinco, o equilíbrio do sistema  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  foi atingido em torno de 120 minutos, em pH de 4, temperatura de 23°C, 200rpm de agitação e 0,3g de resina. As diferentes condições experimentais (pH e quantidade de resina) empregadas pelos autores para a realização da cinética de troca iônica é atribuída a estudos preliminares nos quais as melhores condições para cada metal foram investigadas (efeito de pH e dosagem de resina).

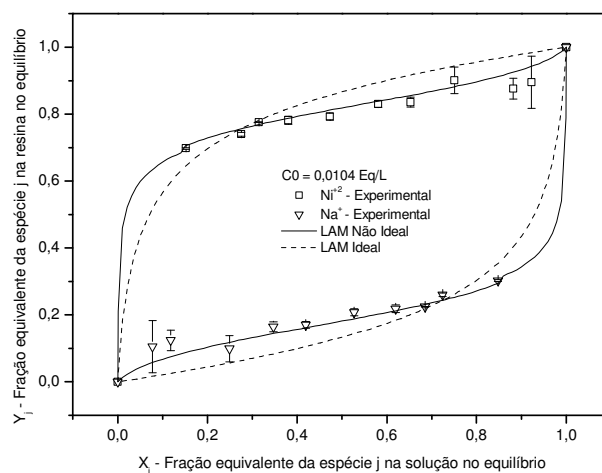
Embora não seja possível uma comparação direta entre os resultados obtidos no trabalho desenvolvido por DEMIRBAS *et al.* (2005), pode-se verificar que a resina Amberlite IR-120 preparada com  $\text{H}^+$  apresentou menores tempos de contato para atingir o equilíbrio do sistema binário ( $\text{Zn}^{+2}-\text{H}^+$ ,  $\text{Ni}^{+2}-\text{H}^+$ ) comparado aos valores obtidos neste trabalho para o sistema  $\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  e  $\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^+$  quando a concentração inicial foi de apenas 20ppm do íon metálico. Porém, para a concentração inicial de 200ppm empregada neste trabalho observa-se que o tempo de equilíbrio tanto para o íon níquel quanto o íon zinco foram em torno de 60 min, isto é, valores menores aos obtidos por DEMIRBAS *et al.* (2005). Também se deve destacar que a dosagem de resina empregada pelos autores foram cerca de cinco e de duas vezes maiores que a empregada neste trabalho para as concentrações de 20ppm e 200ppm do íon metálico em solução, respectivamente. Resultados semelhantes quanto ao tempo de equilíbrio para os íons estudados também foi obtido para o estudo de ALYÜZ & VELI (2009), no qual foram empregadas maiores dosagens de uma resina (Dowex HCR) diferente, com mesmo grupo sulfônico ao da Amberlite IR-120 e contra-íon  $\text{Na}^+$ . As dosagens da resina foram de dez e de quatro vezes maiores para o íon níquel, e de quinze e de seis vezes maiores para o íon zinco quando comparado a dosagem de resina utilizada no presente estudo na concentração inicial de 20ppm (0,02g de resina) e 200ppm (0,05g de resina) do íon metálico em solução, respectivamente.

## 5.5 Equilíbrio de troca iônica

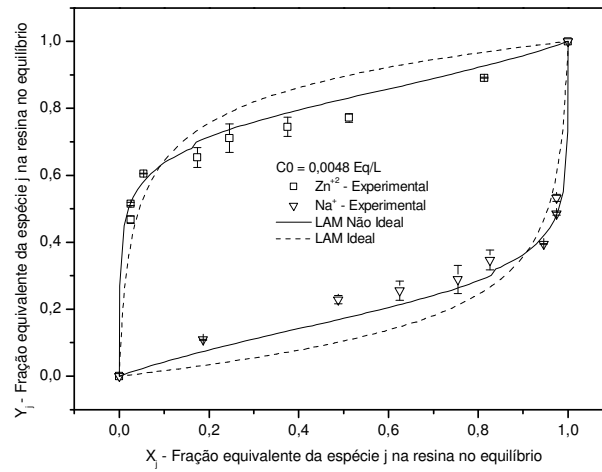
Os dados de equilíbrio experimentais de troca iônica e as simulações realizadas pela lei da ação das massas ideal e não ideal na concentração inicial da solução de 160ppm e 300ppm são apresentados, respectivamente, nas Figura 26 e 27 para o sistema binário  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  e nas Figuras 27 e 28 para o sistema binário  $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{Na}^+$ .



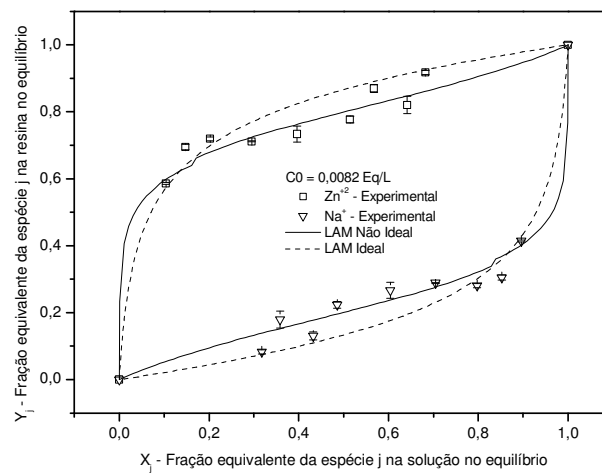
**Figura 26.** Isoterma de troca iônica para o sistema binário níquel-sódio ( $C_0 = 160\text{ppm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ )



**Figura 27.** Isoterma de troca iônica para o sistema binário níquel-sódio ( $C_0 = 300\text{ppm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ )



**Figura 28.** Isoterma de troca iônica para o sistema binário zinco-sódio ( $C_0 = 160\text{ppm}$   $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ )



**Figura 29.** Isoterma de troca iônica para o sistema binário zinco-sódio ( $C_0 = 300\text{ppm}$   $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ )

A Tabela 21 apresenta os valores obtidos para a constante de equilíbrio, os parâmetros de interação dos modelos de Wilson e o valor da função erro (Equação 4.47). Para a modelagem da LAM não ideal, os parâmetros de interação de Wilson e a constante de equilíbrio foram ajustados, enquanto que na simulação do modelo ideal apenas a constante de equilíbrio foi ajustada.

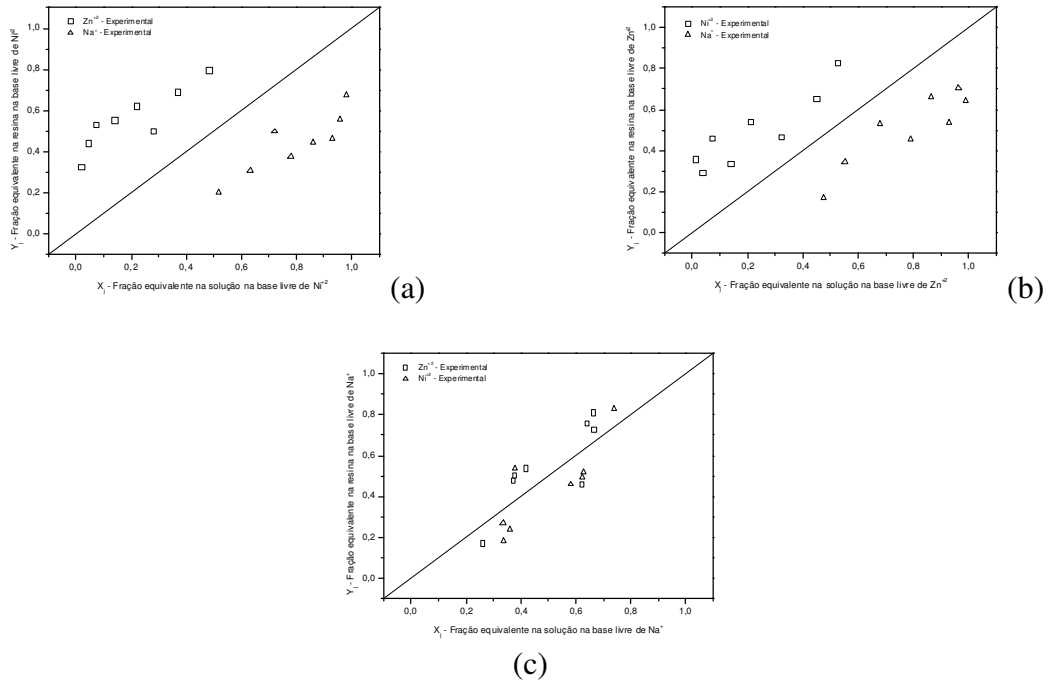
**Tabela 21. Constantes de equilíbrio e parâmetros de interação de Wilson obtidos para o equilíbrio binário.**

<b>Sistema</b>	<b>LAM não ideal</b>	<b>LAM ideal</b>
$\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^+$	$K_{\text{Ni-Na}} = 1,59$	$K_{\text{Ni-Na}} = 0,29$ $F_{\text{obj}} = 0,37$ $R^2 = 0,746$
	$\Lambda_{\text{Ni-Na}} = 3,69$	
	$\Lambda_{\text{Na-Ni}} = 1,17$	
	$F_{\text{obj}} = 0,031$	
	$R^2 = 0,967$	
$\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$	$K_{\text{Zn-Na}} = 1,58$	$K_{\text{Zn-Na}} = 0,20$ $F_{\text{obj}} = 0,20$ $R^2 = 0,8929$
	$\Lambda_{\text{Zn-Na}} = 1,73$	
	$\Lambda_{\text{Na-Zn}} = 4,01$	
	$F_{\text{obj}} = 0,049$	
	$R^2 = 0,9310$	

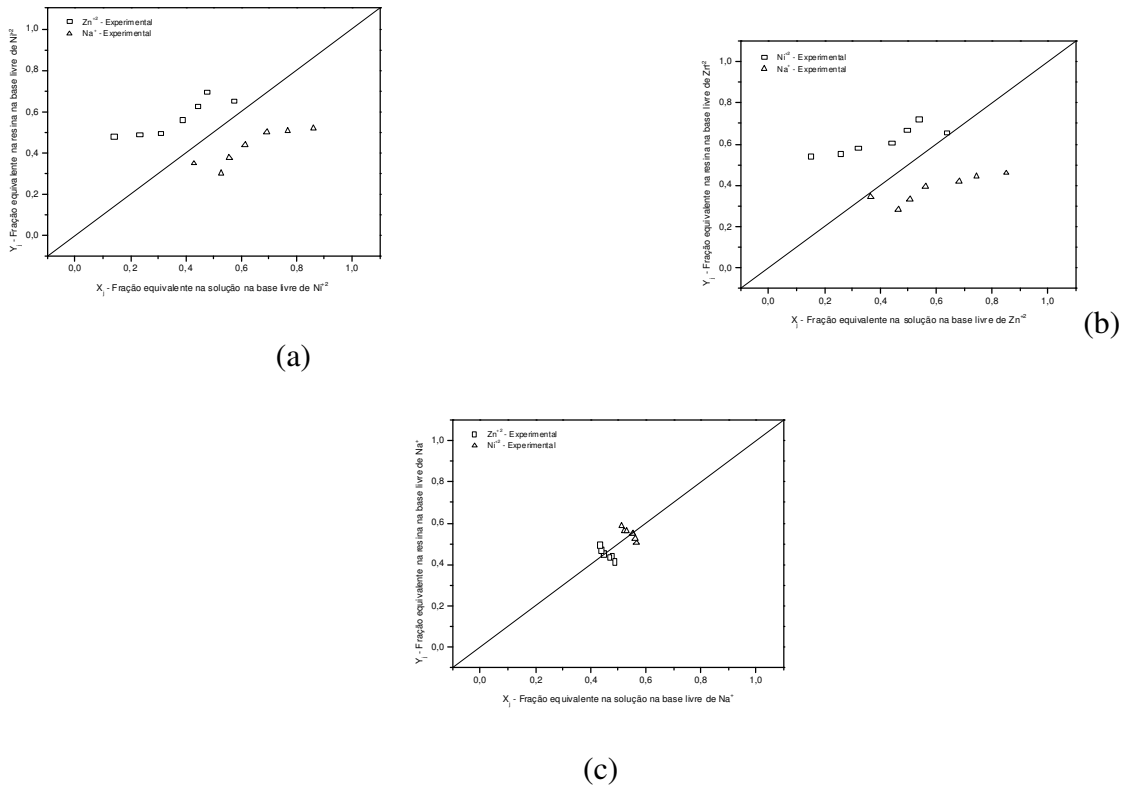
A visualização das isotermas de equilíbrio (Figuras 26 a 29) mostra um melhor ajuste dos dados experimentais para a modelagem da LAM não ideal, conforme pode ser comprovado pelos valores obtidos para a função objetivo, que foram cerca de dez vezes menores do que os valores obtidos para a LAM ideal.

As Figuras 30 e 31 representam os dados experimentais para o equilíbrio ternário do sistema  $\text{Ni}^{+2}-\text{Zn}^{+2}-\text{Na}^+$  nas concentrações de 160ppm (Figura 30) e 300ppm (Figura 31), nas bases livres de níquel, zinco e sódio.





**Figura 30.** Dados de equilíbrio de troca iônica para o sistema ternário níquel-zinco-sódio ( $C_0 = 160\text{ppm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ ): (a) base livre de níquel; (b) base livre de zinco; (c) base livre de sódio.



**Figura 31.** Dados de equilíbrio de troca iônica para o sistema ternário níquel-zinco-sódio ( $C_0 = 300\text{ppm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ ): (a) base livre de níquel; (b) base livre de zinco; (c) base livre de sódio.

Observa-se nas Figuras 30(a) e 31(a) e Figuras 30(b) e 31(b) que tanto o íon  $\text{Ni}^{+2}$  quanto o  $\text{Zn}^{+2}$  apresentaram maior afinidade com a resina Amberlite IR-120 do que o íon  $\text{Na}^+$ . Nas Figuras 30(c) e 31(c) o comportamento verificado para ambos os íons metálicos ( $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ ) quanto a afinidade pela resina foi semelhante, conforme comprovado pelos valores próximos das constantes termodinâmicas de equilíbrio (Tabela 18).

Resultados similares também foram obtidos no estudo de equilíbrio ternário ( $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{Cu}^{+2}$ - $\text{Na}^+$ ) com base na lei da ação das massas realizado por BORBA *et al.* (2010) para a resina Amberlite IR-120 na forma  $\text{Na}^+$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $C_0 = 1, 3$  e  $5$  meq/L), seguindo a ordem de afinidade:  $\text{Zn}^{+2} \approx \text{Cu}^{+2} > \text{Na}^+$ .

VALVERDE *et al.* (2001) investigaram o equilíbrio para os sistemas binários  $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ - $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ - $\text{Na}^+$  com o uso da resina Amberlite IR-120 com base na lei da ação das massas, seguindo a afinidade da resina com os íons a ordem:  $\text{Zn}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$  a  $283\text{K}$  e  $\text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2}$  a  $303\text{K}$ . Os resultados apresentados demonstraram uma ligeira afinidade para o íon  $\text{Zn}^{+2}$  em ambas as temperaturas, embora tenha ocorrido uma inversão da afinidade da resina entre os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ .

O equilíbrio e a cinética dos sistemas  $\text{Cu}^{+2}$ - $\text{H}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{H}^+$  e  $\text{Cd}^{+2}$ - $\text{H}^+$  com o uso da resina Amberlite IR-120 na sua forma  $\text{H}^+$  foi estudado por LEE *et al.* (2007) utilizando a lei da ação das massas modificada. Os autores apresentaram a seguinte seqüência de afinidade entre a resina e os íons:  $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{H}^+$ . De acordo com o apresentado, observa-se que a resina Amberlite IR-120 seja na sua forma  $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$  apresenta grande afinidade por íons metálicos pesados.

BORBA *et al.* (2010) relataram em seu estudo que a seletividade da resina está relacionada com o tamanho, carga e grau de hidratação do íon; e no caso de íons com mesma carga, esta afinidade aumenta com o raio iônico e decresce com a energia de hidratação. O íon  $\text{Ni}^{+2}$  tem raio iônico de 0,69 angstrom e o íon  $\text{Zn}^{+2}$  tem raio iônico de 0,74 angstroms, isto é, raios próximos, o comportamento observado nas Figura 30(c) e Figura 31(c) é atribuído a essa similar afinidade existente entre os dois íons e a resina Amberlite IR-120. Sendo os íons bivalentes, a resina Amberlite IR-120 apresenta maior afinidade por eles do que pelos íons  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  (monovalente).

DEMIRBAS *et al.* (2005) calcularam a seletividade para cinco metais pesados. Em seus estudos, o valor da seletividade para o íon  $\text{Ni}^{+2}$  foi de 3,64, enquanto que para o íon  $\text{Zn}^{+2}$  o valor obtido foi de 1,20 (todos quando comparados com o íon  $\text{Cu}^{+2}$ , cuja seletividade foi

atribuída como sendo igual a 1,0). Mesmo com o valor mais alto obtido para o íon  $\text{Ni}^{+2}$ , os autores apenas afirmaram que  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  apresentaram maior afinidade com a resina Amberlite IR-120 na forma  $\text{H}^+$  do que os outros metais pesados estudados. Ressalta-se que os pesquisadores fizeram uso de modelos de isoterma de adsorção (Langmuir e Freundlich) para a avaliação dos dados de equilíbrio.

Os dados do sistema ternário  $\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  podem ser preditos caso se conheçam os dados dos sistemas binários. Como não foram realizados experimentos com o sistema binário  $\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}$ , os valores dos parâmetros de interação de Wilson para este sistema foram obtidos a partir da regra de Hála (Equação (4.37) e Equação (4.38)).

As Equações (4.37) e (4.38) foram utilizadas, embora os parâmetros de Wilson obtidos experimentalmente para os sistemas binários  $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$  e  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  não satisfizeram a Equação (4.38). De acordo com a Equação (4.38), a multiplicação dos parâmetros de Wilson para um mesmo sistema deve ser igual a 1. No caso do sistema binário  $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$ , a multiplicação dos coeficientes de interação de Wilson ( $\Lambda_{\text{Ni-Na}}$  e  $\Lambda_{\text{Na-Ni}}$ ) é igual a 4,31. Para o sistema binário  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$ , a multiplicação dos coeficientes de interação é igual a 6,93.

Um ajuste dos parâmetros de Wilson para os sistemas binários  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  e  $\text{Ni}^{+2}\text{-Na}^+$  empregando a Equação (4.38) foi realizado, no qual um dos coeficientes de interação de Wilson obtido experimentalmente foi mantido fixo, enquanto o outro foi calculado indiretamente. Porém, os novos parâmetros obtidos para os coeficientes de Wilson não promoveram um melhor ajuste na modelagem para o sistema ternário.

Os valores dos parâmetros de Wilson para o sistema binário  $\text{Ni}^{+2}\text{-Zn}^{+2}$  obtidos de acordo com as Equações (4.37) e (4.38) assumiram valores de 2,77 ( $\Lambda_{\text{Ni-Zn}}$ ) e 0,36 ( $\Lambda_{\text{Zn-Ni}}$ ).

ALLEN & ADDISON (1990) em seus estudos utilizaram o modelo de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade na resina e o modelo de Debye-Huckel para o cálculo do coeficiente de atividade na solução (LAM não ideal). Em uma primeira etapa, os coeficientes de interação de Wilson foram obtidos experimentalmente. Em uma segunda etapa, a Equação (4.69) foi utilizada. Os resultados foram comparados e mostraram que para ambos os casos os valores para as funções erro foram próximas. O referido trabalho fez uso de 48 conjuntos de sistemas binários, com sete resinas diferentes (Dowex 50W-X8, Lewatit SP-120, Dowex 50W-X12, Lewatit SP120 – 0.74mm, Lewatit SP120 – 0.96mm, Lewatit S-100 e Lewatit S-115) na forma  $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$ . Comparando os dois métodos, para o sistema  $\text{Zn}^{+2}\text{-Na}^+$  em que os dois coeficientes de interação de Wilson foram calculados experimentalmente, o valor da

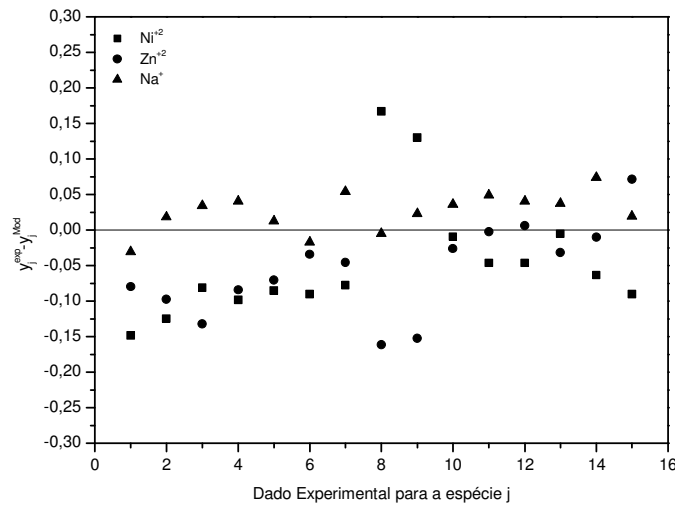
constante de equilíbrio foi igual a 4,4921 (Resina Lewatit SP-120). Para o caso em que um dos coeficientes de interação foi calculado com uso da Equação (4.61), o valor para a constante de equilíbrio, para o mesmo sistema e resina foi de 4,4781. Estes resultados se devem aos bons valores obtidos experimentalmente para os coeficientes de atividade de Wilson, cuja multiplicação foi bem próxima do valor unitário.

A Tabela 22 representa os dados experimentais e modelados obtidos para os sistemas ternários de concentração inicial de 160ppm e 300ppm.

**Tabela 22. Comparação entre os dados experimentais e os dados preditos pela modelagem.**

Fração equivalente na solução no equilíbrio - Experimental			Fração equivalente na resina no equilíbrio - Experimental			Fração equivalente na resina no equilíbrio - Modelo		
<b>300ppm</b>								
$x_{Ni}$	$x_{Zn}$	$x_{Na}$	$y_{Ni}$	$y_{Zn}$	$y_{Na}$	$y_{Ni}$	$y_{Zn}$	$y_{Na}$
0,1318	0,1201	0,7482	0,1201	0,2980	0,3229	0,2814	0,3690	0,3496
0,2084	0,1829	0,6087	0,1829	0,3012	0,3120	0,3210	0,3889	0,2901
0,2449	0,2318	0,5233	0,2318	0,2922	0,2963	0,3271	0,4140	0,2589
0,3235	0,2621	0,4145	0,2621	0,3339	0,2617	0,3744	0,4069	0,2187
0,3534	0,2862	0,3605	0,2862	0,3564	0,2136	0,3856	0,4154	0,1990
0,3776	0,2946	0,3277	0,2946	0,3922	0,1713	0,3988	0,4146	0,1866
0,4262	0,3277	0,2462	0,3277	0,3927	0,2096	0,4192	0,4266	0,1542
<b>160ppm</b>								
$x_{Ni}$	$x_{Zn}$	$x_{Na}$	$y_{Ni}$	$y_{Zn}$	$y_{Na}$	$y_{Ni}$	$y_{Zn}$	$y_{Na}$
0,0837	0,0646	0,8517	0,5001	0,1169	0,3829	0,3268	0,3634	0,3098
0,4412	0,1563	0,4025	0,7068	0,1473	0,1458	0,5511	0,2994	0,1494
0,0108	0,0177	0,9715	0,2746	0,2368	0,4886	0,1542	0,3833	0,4625
0,0671	0,0397	0,8931	0,3249	0,2991	0,3760	0,3479	0,3166	0,3355
0,1857	0,1115	0,7029	0,3492	0,3601	0,2907	0,4090	0,3524	0,2386
0,3387	0,2430	0,4183	0,3706	0,4351	0,1942	0,4307	0,4169	0,1525
0,0341	0,0679	0,8980	0,1637	0,4467	0,3896	0,1803	0,4707	0,3490
0,1098	0,1957	0,6945	0,1622	0,5222	0,3155	0,2385	0,5218	0,2397
0,1966	0,3871	0,4164	0,1531	0,6751	0,1719	0,2566	0,5916	0,1518

Na Figura 32 é apresentado o gráfico de resíduos para o sistema ternário  $Ni^{+2}-Zn^{+2}-Na^{+}$ , obtido como o valor entre o experimental e o predito pelo modelo.



**Figura 32.** Diagrama de resíduos para a fração equivalente dos íons  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Na}^{+}$  calculada pela LAM não ideal para o sistema ternário.

Conforme se pode verificar na Figura 32, os valores residuais para o íon  $\text{Ni}^{+2}$  ficaram entre -0,15 e 0,17. Para o íon  $\text{Zn}^{+2}$ , a variação dos valores residuais ficou entre -0,17 e 0,8. Finalmente, para o íon  $\text{Na}^{+}$ , a variação dos valores residuais ficou entre -0,25 e 0,7. Os melhores resultados para a predição do modelo ternário foram para o íon  $\text{Na}^{+}$ . Com base na Tabela 22, a variância dos desvios obteve o valor de 0,0052. O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,69, o que demonstra que a predição do sistema ternário foi razoável, pois a literatura apresenta casos de predição que obtiveram maior êxito (MEHABLIA *et al.*, 1996; BORBA *et al.*, 2010; ALLEN & ADDISON, 1989).

O desvio médio absoluto, conforme Equação. (4.48) apresentou um valor de 0,0656.

BORBA *et al.* (2010) também realizaram um trabalho de predição ternária com os íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Na}^{+}$  utilizando a resina Amberlite IR-120 na temperatura de 25°C. Os valores residuais da predição do sistema ternário variaram entre -0,10 e 0,10 para o íon  $\text{Cu}^{+2}$ , -0,12 e 0,1 para o íon  $\text{Zn}^{+2}$  e -0,10 e 0,10 para o íon  $\text{Na}^{+}$ .

MEHABLIA *et al.* (1996) realizaram estudos de predição ternária e quaternária com o uso da resina Dowex HCR-S(E). Apesar de se tratar de um caso distinto (os íon envolvidos no processo eram o  $\text{H}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  e  $\text{K}^{+}$  para o sistema ternário e  $\text{H}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  e  $\text{K}^{+}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  para o sistema quaternário), os resultados obtidos pelos autores apresentaram baixos desvios na predição dos dados para os equilíbrios ternários e quaternários. Todas as predições foram baseadas em

sistemas binários e com uso da lei da ação das massas não ideal. Para o cálculo do coeficiente de atividade na solução os autores usaram o modelo de Pitzer e para o coeficiente de atividade na resina o modelo de Wilson foi o adotado. As concentrações iniciais para os sistemas binários variaram entre 0,1 Eq/L e 1,0Eq/L. Para a predição do sistema ternário, o desvio médio absoluto (Eq 4.29) das diferenças entre os valores preditos e observados foi de 0,002. Para o caso do sistema quaternário, a média absoluta das diferenças entre os valores preditos e observados variou entre 0,0122 e 0,0056, dependendo do conjunto de equações utilizados para realização da predição.

Destaca-se que em vários trabalhos (MEHABLIA *et al.*, 1996; BORBA *et al.*, 2010; ALLEN e ADDISON., 1988), os quais fizeram uso da predição, seja para sistema binário ou superiores, os valores da multiplicação dos parâmetros de interação de Wilson se aproximaram de um. Diferentemente neste trabalho, os valores dos parâmetros de interação de Wilson obtidos experimentalmente não foram bons e se distanciaram do valor proposto pela Equação (4.38). Um fator que pode ter contribuído para a falta de ajuste dos parâmetros de interação de Wilson foi a não obtenção dos dados de equilíbrio experimentais para o sistema  $Ni^{+2}-Zn^{+2}$ , fato que levou a utilização da regra de Halá.

Na Tabela 23 são apresentados alguns trabalhos que utilizaram a lei da ação das massas (ideal e não-ideal), bem como os valores obtidos para a constante de equilíbrio, os parâmetros de interação de Wilson, e as hipóteses, metais e modelo adotado para o cálculo do coeficiente de atividade na resina.

Tabela 23. Comparativo entre valores de constantes termodinâmicas e parâmetros de interação de Wilson.

Referência	Metal	Resina / Forma iônica	Parâmetros de interação de Wilson	Constante termodinâmica de Equilíbrio	Observações
Presente Trabalho	Zn <sup>+2</sup> e Ni <sup>+2</sup>	Amberlite IR-120/Na <sup>+</sup>	$\Lambda_{\text{Ni-Na}} = 3,69$ $\Lambda_{\text{Na-Ni}} = 1,17$ $\Lambda_{\text{Zn-Na}} = 1,73$ $\Lambda_{\text{Na-Zn}} = 4,01$ $\Lambda_{\text{Ni-Zn}} = 2,77$ $\Lambda_{\text{Zn-Ni}} = .0,36$	$K_{\text{Ni-Na}} = 1,59$ (LAM não ideal) $K_{\text{Zn-Na}} = 1,58$ (LAM não ideal) $K_{\text{Ni-Na}} = 0,29$ (LAM ideal) $K_{\text{Zn-Na}} = 0,20$ (LAM ideal)	$\Lambda_{\text{Ni-Zn}}$ e $\Lambda_{\text{Zn-Ni}}$ inferidos. Modelo de Bromley. 25°C. Sistema ternário
BORBA <i>et al.</i> (2010)	Cu <sup>+2</sup> e Zn <sup>+2</sup>	Amberlite IR-120/ Na <sup>+</sup> e Cu <sup>+2</sup>	$\Lambda_{\text{Cu-Na}} = 2,728$ $\Lambda_{\text{Na-Cu}} = 0,366$ $\Lambda_{\text{Zn-Na}} = 2,0750$ $\Lambda_{\text{Na-Zn}} = 1,0485$ $\Lambda_{\text{Cu-Zn}} = 1,179$ $\Lambda_{\text{Zn-Cu}} = .0,0896$	$K_{\text{Cu-Na}} = 0,325$ (LAM não ideal) $K_{\text{Zn-Na}} = 0,378$ (LAM não ideal) $K_{\text{Cu-Zn}} = 0,981$ (LAM não ideal) $K_{\text{Cu-Na}} = 0,289$ (LAM ideal) $K_{\text{Zn-Na}} = 0,359$ (LAM ideal) $K_{\text{Cu-Zn}} = 0,911$ (LAM ideal)	Modelo de Bromley. 25°C. Sistema ternário
VALVERDE <i>et al.</i> (2001)	Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> e Zn <sup>+2</sup>	Amberlite IR-120/ Na <sup>+</sup>	$\Lambda_{\text{Cu-Na}} = 0,106$ $\Lambda_{\text{Na-Cu}} = 3,965$ (10°C) $\Lambda_{\text{Zn-Na}} = 0,039$ $\Lambda_{\text{Na-Zn}} = 5,572$ (10°C) $\Lambda_{\text{Cd-Na}} = 2,670$ $\Lambda_{\text{Na-Cd}} = .0,124$ (10°C) $\Lambda_{\text{Cu-Na}} = 2,670$ $\Lambda_{\text{Na-Cu}} = 0,133$ (30°C) $\Lambda_{\text{Zn-Na}} = 0,039$ $\Lambda_{\text{Na-Zn}} = 5,259$ (30°C) $\Lambda_{\text{Cd-Na}} = 0,0289$ $\Lambda_{\text{Na-Cd}} = 3,233$ (30°C)	$K_{\text{Cu-Na}} = 5,65$ (10°C) $K_{\text{Cu-Na}} = 8,92$ (30°C) $K_{\text{Zn-Na}} = 4,65$ (10°C) $K_{\text{Zn-Na}} = 14,37$ (30°C) $K_{\text{Cd-Na}} = 9,85$ (10°C) $K_{\text{Cd-Na}} = 14,92$ (30°C)	Modelo de Pitzer. Sistema binário. LAM não ideal.

Conforme já citado no presente trabalho, apesar de outros autores terem usado a resina Amberlite IR-120 para a remoção de metais pesados, grande parte modelaram a troca iônica como fenômeno meramente adsorptivo (com uso de isotermas tais como Langmuir e Freundlich) ou realizaram estudos com outras espécies metálicas que não pertencem ao grupo dos metais pesados.

Os valores para a constante termodinâmica de equilíbrio foram da mesma ordem de grandeza que os valores obtidos por BORBA *et al* (2010) e VALVERDE *et al* (2001), cujo valores alcançaram mesma ordem de grandeza (salienta-se VALDERDE *et al* (2001) autores fizeram uso do modelo de Pitzer para o cálculo do coeficiente de atividade na resina)

Os valores dos parâmetros de interação de Wilson obtidos estão coerentes com os outros dois trabalhos da Tabela 23 (mesma ordem de grandeza), mesmo com a inferência realizada para os parâmetros  $\Lambda_{\text{Ni-Zn}}$  e  $\Lambda_{\text{Zn-Ni}}$ . A única ressalva, já citada anteriormente, está que os valores para os parâmetros  $\Lambda_{\text{Ni-Na}}$  e  $\Lambda_{\text{Zn-Na}}$  não seguiram a mesma tendência e se distanciaram dos valores exigidos pela regra de Halá – Equação (4.69).

Outro fator muito importante a ser levado em conta, principalmente para os resultados referentes aos dados de equilíbrio, é que para este trabalho, a capacidade de troca iônica de a resina Amberlite IR-120 não foi determinada, ou seja, utilizou-se aquela fornecida pelo fabricante (5meq/L). BORBA (2009) realizou teste para a determinação da capacidade de troca iônica para a resina Amberlite IR-120 e obteve um valor de 5,13meq/L. Com isto, pode-se levantar a hipótese que o valor da capacidade de troca não seja exatamente 5meq/L, o que pode ter desviado os valores experimentais obtidos para as isotermas e conseqüentemente as suas respectivas modelagens matemáticas.



---

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

---

Neste trabalho foram investigados a remoção dos íons níquel em zinco de soluções aquosas através do processo de troca iônica com a utilização da resina catiônica Amberlite IR-120/Na<sup>+</sup>. Foram obtidos dados cinéticos e de equilíbrio de troca iônica para sistemas binários e ternários. Simulações foram realizadas para a obtenção de parâmetros cinéticos e de equilíbrio de troca iônica.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- A caracterização do efluente de galvanoplastia investigado apresenta variação na concentração de metais pesados e alto teor de sódio;
- O pH mensurado nos experimentos cinéticos e de equilíbrio de troca iônica garantem que a porcentagem dos cátions Ni<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup> estavam acima de 95%;
- O desvio da estequiometria nos experimentos cinéticos e de equilíbrio de troca iônica foram baixos, portanto pode se considerar que a estequiometria foi obedecida;
- As soluções que partiram de concentrações iniciais maiores mostraram desvios menores de estequiometria;
- A simulação da cinética de troca iônica para os sistemas binários mostrou que o modelo com limitação por difusão na resina se ajustou melhor aos dados experimentais;
- Simulação do modelo da LAM não ideal se ajustou melhor aos dados experimentais de equilíbrio em comparação com a LAM ideal;
- O modelo utilizado para predição dos dados experimentais de equilíbrio para o sistema ternário foi capaz de realizar a predição baseado somente nos parâmetros obtidos dos sistemas binários;
- A afinidade da resina Amberlite IR-120 segue a seguinte ordem: Zn<sup>+2</sup> ≈ Ni<sup>+2</sup> > Na<sup>+</sup>.

---

## CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Para a continuidade do presente estudo, algumas sugestões são apresentadas para trabalhos futuros:

- Realizar modelagem cinética para os sistemas binários e ternários avaliados neste trabalho em que a difusão no filme seja considerada a etapa limitante do processo de troca iônica;
- Obter dados experimentais de equilíbrio e modelagem para o sistema binário  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Zn}^{+2}$  com uso da lei da ação das massas ideal/não ideal e realizar nova predição para o sistema ternário  $\text{Ni}^{+2}$ - $\text{Zn}^{+2}$ - $\text{Na}^{+}$  para comparação de resultados;
- Obter dados experimentais de equilíbrio quaternário em que  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  estejam presentes e realizar predição baseada em sistemas binários com uso da lei da ação das massas não ideal;
- Realizar estudos similares ao apresentado neste trabalho, mas com uso da resina Amberlite IR-120 na sua forma  $\text{H}^{+}$  e levar em consideração a especiação dos metais.
- Realizar experimentos e modelagem em coluna de leito fixo para os metais e concentrações utilizados neste trabalho;
- Aferir a capacidade de troca iônica da resina Amberlite IR-120 para ajuste de futuros dados experimentais;
- Realizar experimentos com efluentes reais em que  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  estejam presentes, bem como estudos de aumento de escala;

## CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ALGUACIL, F. J., ALONSO, M., LOZANO, L. J., Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modeling, *Chemosphere*, v. 57, p. 789-793, 2004.

ALIÜZ, B., SEVIL, V., Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 482-488, 2009.

ALLEN, R. M., ADDISON, P. A., Ion exchange equilibria for ternary systems from binary exchange data, *Chemical Engineering Journal*, v. 44, p. 113-118, 1990.

ALLEN, R. M., ADDISON, P. A., DECHAPUNYA, A. H., Characterization of binary and ternary ion exchange equilibria, *Chemical Engineering Journal*, v. 40, p. 151-158, 1989.

ANAND V., KANDARAPU R., GARG S., Ion Exchange Resins: Carrying Drug Delivery Forward, *Research Focus*, v. 6 (17), p. 905-914, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004. 71 p.

BISKUP, B., SUBOTIC, B., Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Separation and Purification Technology*, v.37, p. 17-31, 2004.

BORBA, C. E., Estudo de processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR-120: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009, 167 p. Tese (Doutorado).

BORBA, C. E., SILVA, E. A., SPORH, S., SANTOS, G. H. F., GUIRARDELLO, R., Ion exchange equilibrium prediction for the system  $\text{Cu}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-Na}^{+}$ , *Journal of Chemical Engineering*, v. 55, p. 1333-1341, 2010.

BROMLEY, L. A.; Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions, *AIChE J.*, v.19 (2), p.313-320, 1973.

CARMONA, M., WARCHOL, J., LUCAS, A., RODRIGUEZ, J. F., Ion-Exchange Equilibria of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$  Ions for  $\text{H}^{+}$  on Amberlite IR-120 Resin, *Journal of Chemical Engineering*, v. 53, p. 1325-1331, 2008.

CAVACO, S. A., FERNANDES, S., AUGUSTO, C. M., QUINA, M. J., FERREIRA, L. M. G., Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr(III) from industrial effluents, *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 516-523, 2009.

CHAKRAVARTI, A. K., SENGUPTA, M., Multicomponent ion exchange equilibria  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-H}^{+}$  on Amberlite IR 120, *J. Indian Chem. Soc.*, v. LX, p. 1124-1128, 1983.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Descarte de pilhas e baterias. Resolução Nº 257, de 30 de junho de 1999.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 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, e dá outras providências. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005.

CREN, E. C., FILHO, L. C., SILVA, E. A., MEIRELLES, A. J. A., Breakthrough curves for oleic acid removal from ethanolic solutions using a strong anion exchange resin, *Separation and Purification Technology*, v. 69, p. 1-6, 2009.

CRINI, G., BADOT, P. M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.*, v. 33, p. 399–447, 2008.

DEMIRBAS, A., PEHLIVAN, E., GODE, F., ALTUN, T., ARSLAN, G., Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, *Colloid and Interface Science*, v. 282, p. 20-25, 2005.

DIZGE, N., KESKINLER, B., BARLAS, H., Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin, *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 915-926, 2009.

ELSHAZLY, A. H., KONSOWA, A. H., Removal of nickel from wastewater using a cation-exchange resin in a batch-stirred tank reactor, *Desalination*, v. 158, p. 189-193, 2003.

FAVARON, R., Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a determinação de zinco, cobre, chumbo, níquel, estanho, e cromo em águas de efluentes de indústria de galvanoplastia: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 89 p. Tese (Doutorado).

FOUST, H. S., Princípio das operações unitárias . Editora LTC. 2ª Edição: Rio de Janeiro-RJ, 1986.

HELFFERICH, F., Ion Exchange, McGraw-Hill, New York (1962).

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. Manual de licenciamento ambiental. Instrução Normativa DIRAM 103.001, de 05 de janeiro de 1998.

JUANG, R.S., LIN, S.H., WANG, T.Y., Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin, *Chemosphere*, v. 53, p. 1221– 1228, 2003.

KOCAOBA, S., AKCIN, G., Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution, *Desalination*, v. 180, p. 151-156, 2005.

KOCAOBA, S., Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 488-496, 2007.

KUMAR, M. J., NGUYEN, N. V., LEE, J. C., JEONG, L., YOO, J., Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120, *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 948-953, 2009.

LEE, J. D., Química inorgânica não tão concisa, 1996, Editora Edgard Blücher, São Paulo.

LEE, I., KUAN, Y., CHERN, J., Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, v. 38, p. 71-84, 2007.

LIN, L., LI, J., JUANG, R., Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes, *Desalination*, v. 225, p. 249-259, 2008.

LIN, L., JUANG, R., Ion-exchange equilibria of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins, *Chemical Engineering Journal*, v. 112, p. 211-218, 2005.

LUCAS, A., VALVERDE, J. L., ROMERO, M. C., GÓMEZ, J., . RODRÍGUEZ, J. F., The ion exchange equilibria of  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  in nonaqueous and mixed solvents on a strong acid cation exchanger, *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 1943-1954, 2002.

LIN, L., JUANG, R., Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins, *Chemical Engineering Journal*, v. 132, p. 205-213, 2007.

MINISTERIO DA SAUDE. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Portaria 518, de 25 de março de 2004.

MARINSKY, J. A., An assessment of various approaches to the interpretation of ion-exchange equilibria, *Reactive & Functional Polymers*, v. 27, p. 107-115, 1995.

MEHABLIA, M.A., SHALLCROSS, D.C., STEVENS, G.W., Ternary and Quaternary ionexchange equilibria, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 14(2), p. 309-322, 1996.

NELDER J. A., MEAD R. A simplex method for function minimization, *The Computer Journal*, v.7, p. 308-315, 1965.

OSTROSKI, I. C., BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., DANTAS, J. H., ARROYO, P. A., LIMA, O, C. M., A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY, *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1404-1412, 2009.

OTHMAN, S. H., SHABANN, M., DEMERDASH, M., SALEH, M. S., Experimental and theoretical investigation of sorption kinetics of beryllium on Amberlite-IR-120 sorbent, *Journal of Nuclear Materials*, v. 392, p. 427-433, 2009.

ÖZMETIN, C., AYDIN, O., KOCAKERIM, M. M., KORMAZ, M., ÖZMETIN, E., An empirical kinetic model for calcium removal from calcium impurity-containing saturated boric acid solution by ion exchange technology using Amberlite IR-120 resin, *Chemical Engineering Journal*, v. 148, p. 420-424, 2009.

PARAB, H., JOSHI, S., SHENOY, N., LALI, A., SARMA, U. S., SUDERSANAN, M., Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochemistry*, v. 41, p. 609-615, 2006.

PETRUS, R., WARCHOL, J. K., Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems, *Water Research*, v. 39, p. 819-830, 2005.

PETRUS, R., WARCHOL, J., Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ , *Microporous and Mesoporous Materials*, v.61, p. 137-146, 2003.

PRIYA, P. G., BASHA, C. A., RAMAMURTHI, V., BEGUN, S. N., Recovery and reuse of Ni(II) from rinsewater of electroplating industries, *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 899-909, 2009.

RIANI, J. C., Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008, 117 p. Tese (Doutorado).

SANDLER, S. I.; Chem. Eng. Thermodynamics, 3º Ed, John Wiley & Sons, New York, 1999.

SANTOS, K. C. R., Aplicação de resinas comerciais na remoção de cobre presente em lodos galvânicos: Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006, 128 p. Dissertação (Mestrado).

SHALCROSS, D. C., VO, B. S., Multi-component, ion exchange equilibria prediction, *Institution of Chemical Engineers*, V. 81-A, 2003.

SHEK, T., MA, A., LEE, V. K. C., MCKAY, G., Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin, *Chemical Engineering Journal*, v. 146, p. 63-70, 2009.

SIMPSON, C., LAURIE, S. H., Ion exchange on zinc-rich waste liquors, *Hidrometallurgy*, v. 51, p. 335-344, 1999.



SMITH, R. P., WOODBURN, E. T., Prediction of Multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Cl}^-$  from data of Binary Systems, *AIChE J.*, v. 24 (4), p. 577-586, 1978.

SOLDATOV, V. S., Application of basic concepts of chemical thermodynamics to ion exchange equilibria, *Reactive & Functional Polymers*, v. 27, p. 95-106, 1995.

TENÓRIO, J. A. S., ESPINOSA, D. C. R., Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins, *Waste Management*, v. 21, p. 637-642, 2001.

VALVERDE, J. L., LUCAS, A., GONZÁLEZ, M., RODRIGUEZ, J. F., Equilibrium Data for the Exchange of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  Ions for  $\text{H}^+$  on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120, *Journal of Chemical Engineers*, v. 47, p. 613-617, 2002.

VALVERDE, J. L., LUCAS, A., GONZÁLEZ, M., RODRIGUEZ, J. F., Ion-Exchange Equilibria of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Na}^+$  Ions on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120, *Journal of Chemical Engineering*, v. 46, p. 1404-1409, 2001.

VEIT, M. T., Estimativa de parâmetros de transferência de massa para biossorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2006, 190 p. Tese (Doutorado).

VO, B. S., SHALLCROSS, D. C., Multi-component ion exchange equilibria prediction, *Trans IChemE*, v. 81, p. 1311 – 1322, 2003.

WACHINSKI, A. M., ETZEL, J. E., Environmental ion exchange, 1996, CRC Lewis, Boca Raton, Florida.

ZAINOL, Z., NICOL, M. J., Ion-exchange equilibria of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748, *Hidrometallurgy*, v. 99, p. 175-180, 2009.

ZEMAITIS, J. F. Jr; CLAR, D. M.; RAFAL, M.; SCRIVNER, N. C.; Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics, 1986, American Institute of Chemical Engineers, New York.

ZUYI, T., GENGLIANG, Y., Binary, ternary and multicomponent ion exchange equilibria, *Reactive & Functional Polymers*, v. 27, p. 117-120, 1995.