

REMOÇÃO DE ZINCO DO EFLUENTE LÍQUIDO DE UMA INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA

F. B. SCHEUFELE^{1*}, C. RIBEIRO¹, M. G. SAUSEN¹, T. LOQUETE¹, D. E. G. TRIGUEROS¹, C. E. BORBA¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química
*e-mail: fabianoscheufele@gmail.com

RESUMO

A indústria de galvanização caracteriza-se pela geração de efluentes contaminados com metais pesados, logo seu tratamento se faz necessário antes do descarte em corpos hídricos. Neste sentido, o objetivo do trabalho foi avaliar o potencial de remoção de zinco do efluente líquido de galvanoplastia pelo processo de troca iônica em sistema fechado e batelada. Para tanto, a caracterização do efluente foi realizada pelas análises de metais pesados (TXRF), pH, DQO, sulfatos, fosfatos e óleos e graxas. Foram realizados experimentos preliminares para avaliar o efeito do pH inicial e DQO para o efluente bruto e também filtrado. Estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados para o efluente real e também para uma solução sintética de zinco, nos quais realizou-se modelagem matemática para determinação da etapa limitante de transferência de massa. A caracterização indicou elevados teores de DQO (819 mg L^{-1}) e zinco (504 mg L^{-1}). Nos experimentos de equilíbrio obteve-se capacidades de remoção de $129,20$ e $280,55 \text{ mg g}^{-1}$ para a solução sintética e o efluente real, respectivamente. A difusão intrapartícula controlou o processo global, sendo que foi possível prever o comportamento cinético do efluente real a partir dos dados da solução sintética, apresentando um tempo de equilíbrio em torno de 420 min . O processo de troca iônica utilizando a resina Amberlite IR 120, portanto, mostra-se como um processo eficaz na remoção do cátion Zn^{2+} de efluentes líquidos de galvanoplastia.

1 INTRODUÇÃO

Devido ao rápido desenvolvimento e crescimento das indústrias, tem-se observado um aumento significativo nos níveis de contaminação dos corpos hídricos. Dentre as mais variadas formas de contaminação, os principais poluentes são os metais pesados (MÓDENES et al., 2013), que recebem especial atenção, por serem componentes não degradáveis, apresentando elevado caráter tóxico e contínua mobilização antropogênica no ambiente (FERREIRA et al., 2010; HUGEN et al., 2013). Em meio aos setores industriais, as indústrias de galvanoplastia têm

ganhado bastante destaque nos últimos anos, por apresentarem um elevado potencial poluidor, devido as grandes quantidades de efluentes líquidos gerados.

Para tratar o efluente gerado por essas indústrias, contendo metais pesados, uma alternativa é a troca iônica. O processo de troca iônica consiste basicamente em colocar em contato uma fase líquida contaminada, com uma fase sólida (resina/trocador iônico), de modo que um ou mais componentes da fase líquida sejam transferidos para a fase sólida. O comportamento da troca iônica depende basicamente da natureza das espécies iônicas, como tamanho, carga e grau de hidratação do

íon, temperatura do sistema, concentração das espécies em solução, do solvente empregado e da característica estrutural do trocador iônico (FU e WANG, 2011). Este processo tem como vantagens, frente aos outros métodos, a remoção seletiva dos íons, elevada eficiência, e a reversibilidade, onde após a saturação do trocador iônico, o mesmo pode ser regenerado com uma solução apropriada.

A utilização da modelagem matemática e a simulação computacional como ferramenta no desenvolvimento e avaliação de um processo, possibilitam a elaboração de projetos, o *scale-up* e a otimização equipamentos. Desta forma, o emprego de modelos adequados, que auxiliam na compreensão do fenômeno e na identificação dos mecanismos relevantes no processo são de fundamental importância (MARIN *et al.*, 2014).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da remoção de zinco presentes em: (a) solução sintética; e (b) no efluente líquido proveniente de uma indústria de galvanoplastia pelo processo de troca iônica utilizando a resina catiônica Amberlite IR 120 e realizar a modelagem da cinética e equilíbrio do processo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A resina sintética Amberlite IR120 utilizada como trocador iônico foi fabricada pela Dow Chemical Company. Para realizar os experimentos de troca iônica, foram utilizados um efluente real fornecido por uma indústria de galvanoplastia de pequeno porte localizada na região oeste do Paraná, cidade de Cascavel, além de soluções sintéticas baseadas na concentração de metais pesados, conforme caracterização do efluente real.

2.2 Métodos

2.2.1 Caracterização do efluente

Inicialmente, realizou-se a caracterização do efluente real, quanto a suas

propriedades físico-químicas conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Técnicas analíticas físico-químicas.

Técnicas	Identificação (Quantificação)
Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (TXRF)	Metais Pesados
Potencial Hidrogeniônico (pH)	Acidez, Neutralidade ou Alcalinidade
Standard Methods - 22 th Edition: 2011 - 5220D	(DQO)
Standard Methods - 22 th Edition: 2011 - 5520D	Óleos e graxas
Standard Methods - 22 th Edition: 2011 - 4500P	Fosfatos
Standard Methods - 22 th Edition: 2011 - A e E	Sulfatos

2.2.2 Testes preliminares

Foram realizados testes preliminares de troca iônica em sistema fechado e batelada para avaliar o efeito dos parâmetros pH inicial e quantidade de matéria orgânica. Os experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL, utilizando como volume do efluente real 75 mL, aos quais foram adicionados $0,1 \pm 0,0001$ g de massa de resina sintética Amberlite IR 120 em cada experimento e colocados em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-424) sob agitação e temperatura constante em 110 rpm e $25 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente, durante um período de 24 horas. Foram avaliados o efeito dos seguintes parâmetros: pH inicial do efluente real (2; 3; 4; 5; 6; 6,5), os quais foram ajustados com solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). No melhor condição operacional de pH (3,5) foi realizado a determinação de DQO em relação a concentração de metais pesados presentes no meio.

2.2.3 Teste cinético

Os experimentos de cinética foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL, utilizando-se volume de efluente real/solução sintética de 75 mL no pH 3,5, aos quais foram

adicionados $0,1 \pm 0,0001$ g de massa de resina sintética Amberlite IR 120. Os experimentos foram colocados em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-424) sob agitação e temperatura constante em 110 rpm e $25 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente, durante um período de 10 horas, onde as amostras eram coletadas em tempos pré-determinados (5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 600 minutos). Ao término de cada coleta, o efluente real/solução sintética era separado da resina e analisado em AAS quanto a concentração de metais. A concentração dos metais pesados na resina foi obtida por meio de um balanço de massa, representado pela Equação (1).

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

Sendo, q é concentração do metal na resina (mg g^{-1}); C_0 e C são as concentrações iniciais e finais do corante nas soluções (mg L^{-1}), respectivamente; V é o volume da solução de efluente (L) e m a massa seca da resina (g).

2.2.4 Teste de equilíbrio

Os experimentos de isotermas de adsorção/troca iônica foram realizados em sistema fechado e batelada para efluente real e solução sintética ambos em pH 3,5. Em frascos Erlenmeyer de 125 mL, contendo um volume de 75 mL de efluente real/solução sintética, aos quais foram adicionados diferentes quantidades de massa de resina sintética Amberlite IR 120 (0,02 a 1,0 g). Os ensaios foram mantidos em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-424) sob agitação e temperatura constante em 110 rpm e $25 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente, durante um período de 10 horas, tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido. Ao final do experimento, o efluente real/solução sintética foi separado da resina e analisado em AAS quanto a concentração de zinco. A concentração de zinco na resina foi determinada pelo balanço de massa, conforme Equação (1).

2.2.5 Modelagem matemática

Na descrição do equilíbrio de adsorção empregou-se a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918), conforme a Equação (2).

$$\bar{q}_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Sendo, \bar{q}_e a concentração de metal na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e a concentração de metal na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}); q_{\max} capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); e b coeficiente de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}).

Para a identificação da etapa de transferência de massa limitante do processo os dados cinéticos foram avaliados segundo quatro diferentes modelos: (i) resistência à transferência de massa externa; (ii) resistência à transferência de massa interna; (iii) resistência à transferência de massa interna com k_s variável; e (iv) adsorção nos sítios do adsorvente.

Na elaboração do modelo, apesar de se tratar um processo de troca iônica, o mesmo foi tratado como um processo de adsorção, ou seja, não foi avaliado a saída de espécies para a solução. O modelo de adsorção em sistema fechado e batelada foi baseada nas seguintes considerações: Processo isotérmico e isobárico; Propriedades físicas constantes nas fases sólida e líquida; Equilíbrio termodinâmico na interface líquido-sólido; e Mistura perfeita. Em todos modelos, o balanço de massa na fase líquida foi descrito pela Equação (1). A transferência de massa limitada pela difusão no filme foi descrita conforme a Equação (3).

$$\frac{\partial \bar{q}(t)}{\partial t} = \frac{k_F}{\rho_s} [C(t) - C_e(t)] \quad (3)$$

Sendo, k_F o coeficiente volumétrico de transferência de massa no filme líquido

externo (min^{-1}) e ρ_s a massa específica do sólido (g L^{-1}).

A possibilidade de resistência à transferência de massa interna e limitação pela difusão intrapartícula foi avaliada por uma aproximação da lei de Fick, denominado modelo da força motriz linear (*linear driving force – LDF*), originalmente proposto por Glueckauf and Coates (MARIN *et al.*, 2014), conforme Equação (4).

$$\frac{\partial \bar{q}(t)}{\partial t} = k_s [\bar{q}_e(t) - \bar{q}(t)] \quad (4)$$

Sendo, \bar{q}_e a concentração média do metal na fase sólida (mg g^{-1}) e k_s o coeficiente de transferência de massa volumétrico no sólido (min^{-1}).

Neste modelo, também foi avaliada uma modificação considerando-se um coeficiente de transferência de massa variável (modelo iii) em função da concentração do metal na fase sólida (CRANK, 1975), conforme a Equação (5).

$$k_s = k_{s0} \frac{1}{1 + A \bar{q}(t)} \quad (5)$$

Sendo, k_{s0} o coeficiente de transferência de massa volumétrico no sólido para o estágio inicial do processo (min^{-1}); e A um parâmetro ajustável (g mg^{-1}).

Finalmente, a possibilidade da transferência de massa controlada pela adsorção nos sítios foi descrita pelo modelo de Thomas (1948), o qual se reduz à isoterma de Langmuir no equilíbrio, descrito pela Equação (6).

$$\frac{\partial \bar{q}(t)}{\partial t} = k_a (q_{\max} - \bar{q}(t)) C(t) - \frac{k_d}{b} \bar{q}(t) \quad (6)$$

Sendo, k_a a constante cinética de adsorção ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), k_d a constante cinética de dessorção (min^{-1}), a qual relaciona-se com a constante de afinidade $b = k_a/k_d$.

As condições iniciais utilizadas na resolução dos modelos são dadas pelas Equações (7) e (8).

$$C(0) = C_0 \quad (7)$$

$$q(0) = 0 \quad (8)$$

Os sistemas de equações dos modelos, juntamente com as condições iniciais foram resolvidos pelo método Runge-Kutta-Fehlberg (RKF), utilizando-se o *software* Maple®. A identificação dos parâmetros das isotermas de equilíbrio baseou-se na busca da minimização da função objetivo descrita pela Equação (9), pelo método de otimização *downhill simplex* desenvolvido por Nelder and Mead (1965). Ao passo que os parâmetros dos modelos cinéticos (k_F , k_{s0} e k_a) na minimização da FO dada pela Equação (10).

$$FO = \sum_{j=1}^N (\bar{q}_{e,j}^{exp} - \bar{q}_{e,j}^{mod})^2 \quad (9)$$

$$FO = \sum_{j=1}^N \left(\frac{C_{e,j}^{exp} - C_{e,j}^{mod}}{C_{e,j}^{exp}} \right)^2 \quad (10)$$

Sendo, N o número de dados experimentais de equilíbrio; $\bar{q}_{e,j}^{exp}$ e $\bar{q}_{e,j}^{mod}$ são as concentrações média de metal na fase sólida no equilíbrio obtidos pelos dados experimentais e pelo modelo, respectivamente; e $C_{e,j}^{mod}$ as concentrações do metal na fase líquida em um dado tempo, obtidos pelas dados experimentais e pelos modelos cinéticos, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do efluente

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização do efluente real bruto da indústria de galvanoplastia e do efluente real submetido previamente a um processo de filtração (membrana de acetato de celulose, $d_{\text{poros}} = 0,45 \mu\text{m}$). O efluente filtrado apresentou uma diminuição na (DQO) e na

concentração dos metais pesados, principalmente para o Zn.

Os metais pesados removidos pelo processo de filtração, provavelmente, estavam aderidos a matéria-orgânica formando complexos com diâmetros equivalentes maiores que 0,45 μm . Contudo, além dos metais pesados na forma iônica, o efluente contém metais pesados formando colóides micelares com a matéria orgânica, uma vez que a quantidade de matéria orgânica e metais pesados reduziram com o processo de filtração. Como o efluente avaliado não cumpre as especificações segundo a legislação para lançamentos em corpos hídricos (5 mg L^{-1} de Zn), este efluente deve ser submetido a outros tipos de tratamento antes de seu descarte.

Tabela 2. Caracterização do efluente real bruto e do efluente real filtrado.

Parâmetros Avaliados	Efluente real bruto (mg L^{-1})	Efluente real filtrado (mg L^{-1})
DQO	819	738
pH	6,5	6,5
Sulfatos	49	-
Óleos e Graxas	0,4	-
Fosfatos	2,1	-
Níquel	1,7	1,4
Ferro	0,6	0,4
Bromo	1,5	1,4
Zinco	504	450

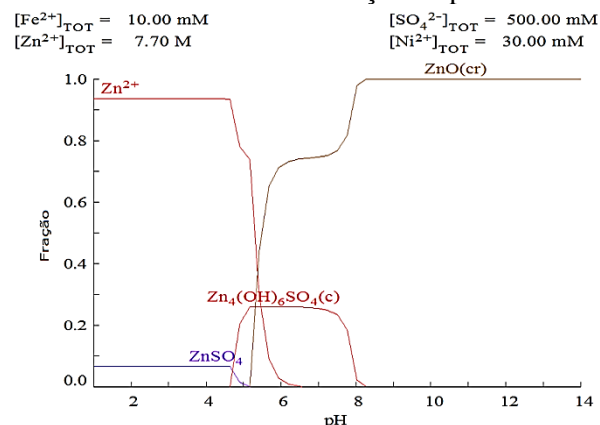
3.2 Especiação do Zn em meio aquoso

Considerando a concentração dos cátions metálicos (Zn^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+}), e do ânion sulfato (SO_4^{2-}), de acordo com a caracterização do efluente, o diagrama de especiação foi simulado (Hydrochemical Equilibrium Constant Database – HYDRA, plug-in do aplicativo Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms - MEDUSA) para a seguinte mistura em meio aquoso: Zn-Ni-Fe- SO_4 . Na Figura 1 é apresentado o diagrama de especiação para o metal Zn em função do pH, considerando as outras espécies no meio aquoso. É importante ressaltar que o diagrama de especiação foi

realizado considerando somente as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH, força iônica).

Quando um sal M_xX_m é introduzido em uma solução aquosa, nem todas as moléculas dissociam-se em íons imediatamente. Desta forma, não são todas as espécies em solução que estão na forma de íons livres e podem participar do processo de troca iônica. A fração de íons livres em solução é dependente do pH do meio aquoso. Para o sistema Zn-Ni-Fe- SO_4 a faixa de pH predominante para íons livre Zn^{2+} é de 0 - 4,5. Nesta faixa de pH segundo o diagrama de especiação, 93,5% do zinco é encontrado na sua forma iônica (Zn^{2+}) enquanto 6,5% na forma do sal sulfato de zinco (ZnSO_4). A partir do pH de 4,5, os íons metálicos Zn^{2+} diminuem drasticamente favorecendo assim a formação de complexos metálicos e cristais.

Figura 1. Diagrama de especiação do zinco no sistema Zn-Ni-Fe- SO_4 em função do pH.

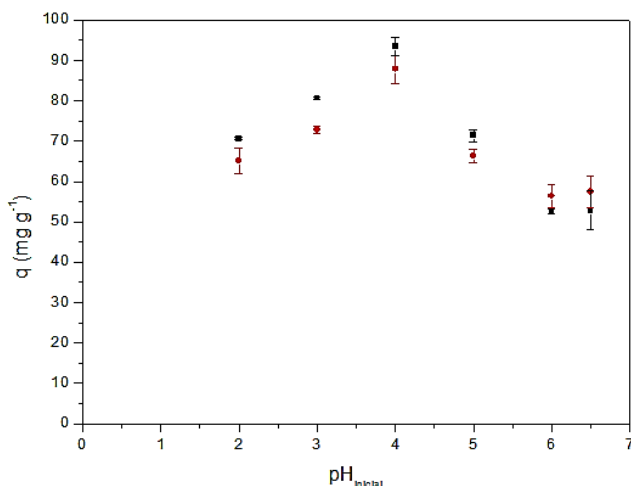


3.3 Efeito do pH inicial na remoção de Zn

Na Figura 2, são apresentados o efeito da variação do pH inicial na remoção do metal Zn do efluente real bruto e do efluente real previamente filtrado. Nos valores de pH 2 a 5 foi verificado uma maior remoção do metal Zn para o efluente real previamente filtrado. Isto pode estar relacionado a diminuição da matéria orgânica presente no meio, a qual pode obstruir os poros da resina dificultando o processo de transferência de massa da espécie Zn da fase

líquida para a resina. Para os valores de pH 6 e 6,5, o efluente real filtrado apresentou uma menor remoção do metal zinco. Nestas condições a presença do íon Zn^{2+} é extremamente baixa (3%), sendo favorável a formação dos complexos (25%) e cristais (71%), os quais podem ser removidos no processo de filtração. Com isso, ocorre diminuição da concentração do metal Zn no efluente previamente filtrado, diminuído a força motriz para a transferência de massa do Zn entre as fases.

Figura 2. Concentração de Zn na resina em função do $pH_{inicial}$ para: ■ Efluente real filtrado; ● Efluente real não filtrado.



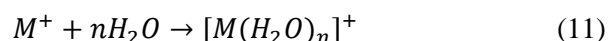
No experimento realizado em sistema fechado e batelada o pH foi medido ao final de cada experimento. O pH representa a atividade do íon hidrogênio na água resultante inicialmente da dissociação da própria molécula da água e posteriormente acrescida pelo hidrogênio proveniente de outras fontes presentes nos efluentes industriais como: ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico, etc. Os resultados apresentados na Tabela 3, mostram que houve um aumento do pH após o processo de troca iônica. Isto pode ser explicado pelo fato do efluente real possuir em sua composição matéria orgânica, ânions sulfatos (SO_4^{2-}) e fosfatos (PO_4^{3-}) que podem “sequestrar” o próton livre (H^+) para a

estabilização, diminuindo a quantidade de prótons livres em solução, consequentemente aumentando o pH.

Tabela 3. Efeito do pH inicial no processo de troca iônica

Experimentos	Filtração (membrana 45 μm)	$pH_{inicial}$	pH_{final}
1	Não	2,0	2,6
2	Sim	2,0	2,6
3	Não	3,0	3,5
4	Sim	3,0	3,5
5	Não	4,0	4,2
6	Sim	4,0	4,2
7	Não	5,0	5,2
8	Sim	5,0	5,2
9	Não	6,0	6,1
10	Sim	6,0	6,1
11	Não	6,5	6,5
12	Sim	6,5	6,5

Um outro importante aspecto que deve ser considerado e que pode afetar o pH no estudo de processos de troca iônica é a ocorrência de reações de hidratação. Uma grande razão carga/tamanho do cátion resulta em um aumento da energia de hidratação, onde os íons livres metálicos são complexados com a água se não ocorrer nenhuma reação além da coordenação das moléculas de água com o íon (Equação 11).



As reações de hidrólise podem ocorrer quando a razão carga/tamanho do cátion é tão grande que provoque uma ruptura das ligações H-O com ionização do hidrato, liberando íons hidrônio. Neste caso ocorre há acidificação do meio. Em sistema fechado e batelada a concentração de metais pesados decresce até atingir a concentração de equilíbrio, este decréscimo pode estar relacionado com o aumento do pH ao final do experimento.

O pH afeta a especiação de íons metálicos em solução, ocorrendo um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento de pH. Valores de

pH que promovem a precipitação dos complexos metálicos devem ser evitados durante experimentos de troca iônica, uma vez que a distinção entre a troca iônica e precipitação torna-se difícil (SCHIEWER e VOLESKY, 1995).

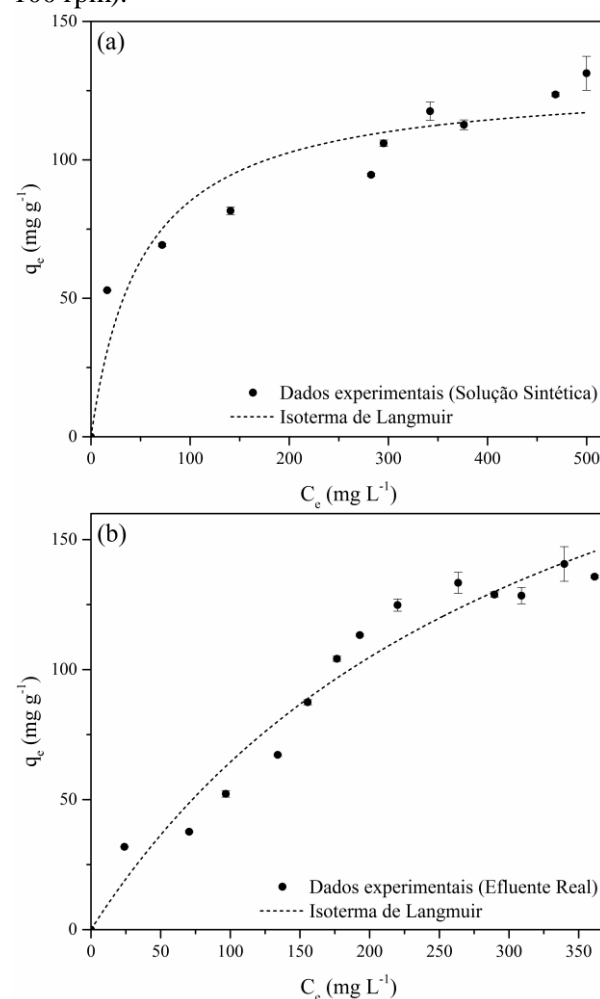
Contudo, o experimento que apresentou uma melhor remoção para a espécie Zn foi em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 4,0. Neste caso o pH_{final} foi de 4,2. Baseado no diagrama de especiação (ver Figura 1), onde a faixa predominante para íons livre Zn^{2+} é de 0 - 4,5 e a partir do aumento deste pH (4,5) ocorre a diminuição dos íons metálicos Zn^{2+} favorecendo a formação de complexos e cristais. Visto que durante o processo de troca iônica o pH_{final} sofreu alteração quanto a concentração e como o pH_{final} deste experimento esteve no limite para o favorecimento a formação de complexos, decidiu-se por trabalhar com pH igual a 3,5 para a realização dos demais experimentos em sistema fechado e batelada e em coluna de leito fixo. O $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,5 foi escolhido, pois uma possível variação do meio durante o processo não favoreceria a formação de complexos e cristais, e por ser um intermédio entre os valores de pH 3 e 4 que foram os que apresentaram melhor remoção para a espécie Zn.

3.5 Equilíbrio de adsorção

Na Figura 3 são apresentados os dados experimentais de equilíbrio obtidos utilizando a solução sintética de zinco e o efluente real filtrado. Os dados de equilíbrio obtidos para a solução sintética apresentam formato semelhante a isoterma de monocamada do tipo I, segundo a classificação da IUPAC (SING, 1982). Este tipo de isoterma está relacionada a adsorção de monocamada. Na literatura (ELABD *et al.*, 2014; VEIT *et al.*, 2013; DEMIRBAS *et al.*, 2005) são reportados dados de equilíbrio para sistemas metais pesados-resina Amberlite IR 120. Nestes trabalhos foram obtidas isotermas favoráveis,

apresentando características de isotermas do tipo I. Deve-se ressaltar que estes dados foram obtidos a partir de soluções sintéticas de metais.

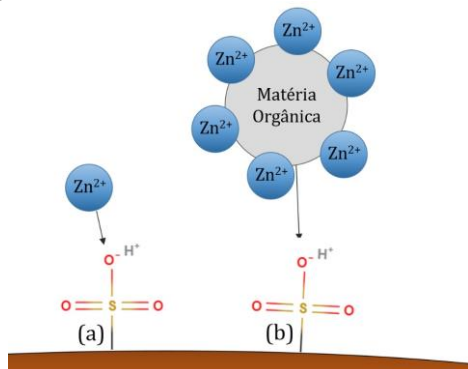
Figura 3. Isotermas de equilíbrio de adsorção do zinco para (a) Solução sintética e (b) Efluente real. (Condições experimentais: $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,5$; 100 rpm).



Para o efluente real, observa-se uma semelhança com a isoterma do tipo IV. O formato sigmoidal da isoterma obtida para o efluente real indica a possibilidade de formação de multicamadas (SING, 1982). No entanto, este não seria um comportamento esperado em sistemas de troca iônica. Logo, o formato desta isoterma pode estar associado a formação de colóides micelares entre a matéria orgânica e o Zn sendo que estes

colóides podem ocupar os sítios de troca iônica aumentando a remoção da espécie Zn do meio, conforme ilustrado na Figura 4b. Na Figura 4a é ilustrado o fenômeno esperado pelo processo de troca iônica, onde o íon Zn^{2+} ocupa o sítio ativo da resina.

Figura 4. Representação dos sítios ativos da resina Amberlite sendo ocupados pela espécie Zn. (a) Solução sintética; (b) Colóides.



Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros estimados da isoterma de Langmuir aos dados experimentais para a solução sintética e o efluente real.

Tabela 4. Parâmetros estimados da isoterma de Langmuir aos dados de equilíbrio para a adsorção do zinco.

Isoterma de Langmuir		
Parâmetro	Solução sintética	Efluente real
q_{max} (mg g ⁻¹)	129,20 ± 96,93	280,55 ± 48,86
b (L mg ⁻¹)	0,0193 ± 0,0076	0,0030 ± 0,0009
r^2	0,91	0,95
χ^2	148,47	97,36

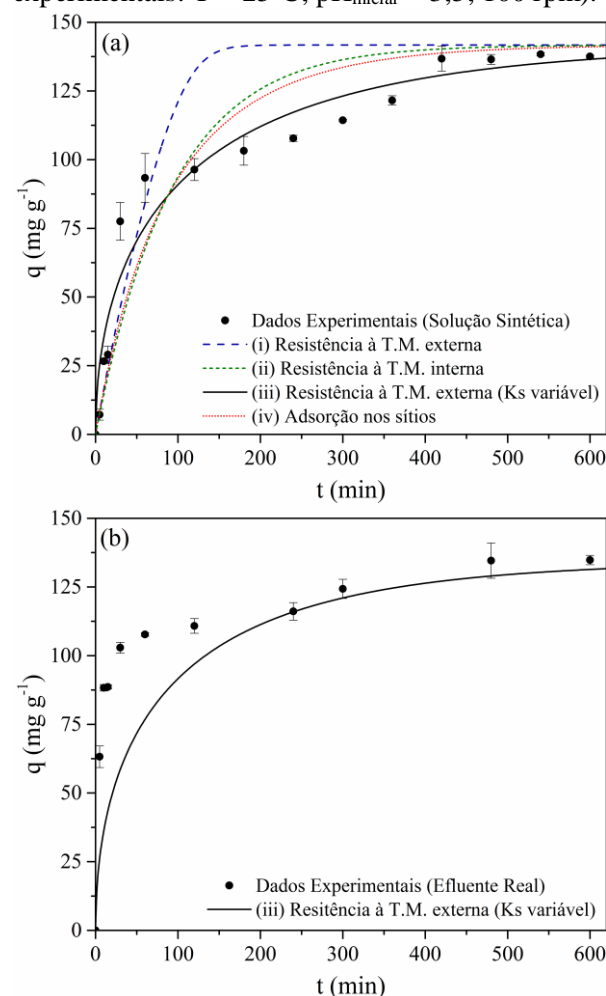
Observando-se o valor do coeficiente de correlação, juntamente com a interpretação gráfica dos modelos, verifica-se que a isoterma se ajustou aos dados experimentais de adsorção do zinco na resina Amberlite. Observa-se que o efluente real apresentou capacidade de adsorção superior a solução sintética, o que pode ser atribuído à adsorção dos colóides miscelares. No entanto, o coeficiente de afinidade é superior para a solução sintética, indicando uma maior

afinidade entre o íon Zn^{2+} em solução com a resina do que o efluente real.

3.6 Cinética de adsorção

Na Figura 5 são apresentados os dados experimentais da cinética de remoção do zinco, juntamente com a modelagem dos dados obtidos utilizando: (a) solução sintética de Zn^{2+} e (b) efluente real previamente filtrado.

Figura 5. Cinética de adsorção do zinco para (a) Solução sintética; e (b) Efluente real (Condições experimentais: T = 25°C; pH_{inicial} = 3,5; 100 rpm).



Analizando o comportamento da cinética para o efluente real e a solução sintética, observou-se que ambas apresentaram uma capacidade de remoção da espécie Zn similar, com um tempo de equilíbrio de aproximadamente 420 min.

Os modelos difusivos e de adsorção foram empregados com intuito de identificar a etapa limitante de transferência de massa. É possível verificar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para a solução sintética (Fig. 5a) foi o modelo de resistência à T.M. com k_s variável (modelo iii). Indicando que a difusão do zinco na partícula sólida da resina é significativa na cinética do processo e controla o processo global, e ainda que a cinética de adsorção diminui à medida que a concentração do metal aumenta na resina.

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros estimados para cada um dos modelos cinéticos avaliados para a solução sintética de zinco.

Tabela 5. Parâmetros estimados dos modelos cinéticos para a solução sintética e a predição para o efluente real.

Solução sintética	(i) Resistência à T.M. externa				
	k_F (min ⁻¹)	FO	r^2	χ^2	
	3,0823	0,0781	0,9510	452,86	
	(ii) Resistência à T.M. interna				
	k_s (min ⁻¹)	FO	r^2	χ^2	
	0,0102	0,0488	0,9603	295,42	
	(iii) Resistência à T.M. interna (k_s variável)				
	k_{so} (min ⁻¹)	A (g mg ⁻¹)	FO	r^2	χ^2
	0,5216	1	0,0164	0,9770	114,17
	(iv) Adsorção nos sítios				
Efluente real	k_a (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	FO	r^2	χ^2	
	$1,971 \times 10^{-5}$	0,0390	0,9656	237,53	
	(iii) Resistência à T.M. interna (k_s variável)				
Efluente real	k_{so} (min ⁻¹)	A (g mg ⁻¹)	FO	r^2	χ^2
	0,5216	1	-	0,8957	137,35

Observando-se os valores a FO, r^2 e χ^2 verifica-se que o modelo de resistência à transferência de massa interna com k_s variável descreveu os resultados cinéticos para a solução sintética de zinco. Desta forma, utilizou-se este modelo para realizar a predição dos dados cinéticos do efluente real. Utilizando os mesmos parâmetros do modelo (k_{so} =

0,5216 min⁻¹ e A = 1 g mg⁻¹) obteve-se um coeficiente de correlação de 0,8957, ou seja, 89% dos valores experimentais do efluente real são explicados pelo modelo.

Analisando a Figura 5b é possível notar que o modelo não prevê os dados no início do processo ($t < 100$ min), no entanto é capaz de prever o seu equilíbrio. Este comportamento, pode estar relacionado com o fato de que no efluente real uma grande quantidade de substâncias como, por exemplo, óleos e graxas e matéria-orgânica afetam a cinética de adsorção do metal, como observado na caracterização do mesmo (Tabela 2).

Deste modo, tanto a isoterma quanto a cinética do processo são influenciadas pelos constituintes presentes no meio aquoso. Podendo afetar os parâmetros físico-químicos do sistema como, por exemplo, a força iônica do meio, a viscosidade do solvente, o nível de agregação das moléculas e dos íons zinco (formação de colóides micelares), dentre outros. Influenciando, consequentemente, tanto a difusão das espécies quanto as interações entre o adsorbato e a superfície da resina. No entanto, apesar destes interferentes o modelo de resistência à transferência de massa interna com k_s variável foi capaz de descrever os dados cinéticos para a solução sintética e a partir destes dados prever os dados cinéticos de remoção do zinco presente no efluente real de galvanoplastia.

4 CONCLUSÃO

A caracterização do efluente real de galvanoplastia indicou valores expressivos de DQO e zinco, 819 e 504 mg L⁻¹, respectivamente. Além da presença de sulfatos, fosfatos, óleos e graxas e outros metais pesados em quantidades inferiores. Desta forma, avaliou-se a influência do pH inicial na remoção de zinco. Baseado nos testes de remoção, juntamente com a simulação da especiação do zinco considerou-se o pH 3,5 como a melhor condição a fim de evitar a

precipitação do mesmo. No estudo de cinética e equilíbrio verificou-se capacidades de remoção similares entre a solução sintética e o efluente real. No entanto, verificou-se a possibilidade de formação de colóides micelares, os quais afetam o comportamento da remoção do metal. Finalmente, os modelos matemáticos empregados foram capazes de auxiliar na identificação da etapa limitante na transferência de massa, neste caso a difusão interna do íon Zn^{2+} na resina Amberlite. Além disso, o modelo proposto foi capaz de prever os dados do efluente real a partir dos parâmetros estimados para a solução sintética. Desta forma, este tipo de avaliação pode ser utilizada como uma ferramenta eficiente para o *scale-up* e otimização do processo de remoção do zinco de efluentes de galvanoplastia, tanto em batelada quanto em colunas de leito fixo.

REFERÊNCIAS

- CRANK J. **The mathematics of diffusion**. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- 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 IR120 synthetic resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.282, p.20-25, 2005.
- ELABD, A.A.; ZIDAN, W.I.; ABO-ALY, M.M.; BAKIER, E.; ATTIA, M.S. Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR120. **Journal of Environmental Radioactivity** 134, p.99-108, 2014.
- FERREIRA, A.P.; HORTA, M.A.P.; CUNHA, C.L.N. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista da Gestão Costeira Integrada**, v.10, p.229-241, 2010.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy Metal Ions from wastewaters: A Review. **Journal of Environmental Management** 92, p.407-418, 2011.
- HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D.J.; CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, J.A.; FERREIRA, E.R.N.C.; POZZAN, M. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.17, n.6, p.622-628, 2013.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, n.9, p.1361-1403, 1918.
- MARIN, P.; BORBA, C.E.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; OLIVEIRA, S.P.D.; KROUMOV, A.D., Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. **Environmental Technology**, v.35, n.18, 2014.
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES F.R.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO A.; BORBA C.E.; LEICHTWEIS W.A.; MORA N.D. Remoção dos metais pesados Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **Esc. Minas**, Ouro Preto, v.66, n.3, p.355-362, jul. set. 2013.
- SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. **Environ. Sci. Tec.**, v.29, p.3049-3058, 1995.
- SING, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v.54, p.2201-2218, 1982.
- VEIT, M.T.; FRANCO, P.E.; BORBA, C.E.; GONÇALVES, G.C.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; BERGAMASCO, R.; SILVA, E.A.; SUZAKI, P.Y.R. Nickel (II) and zinc (II) removal using Amberlite IR-120 resin: Ion exchange equilibrium and kinetics. **Chemical Engineering Journal** 221, p.426-435, 2013.