

## AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA RESINA AMBERLITE IR 120 NA REMOÇÃO DE ÍONS FE, ZN E PB DE UM EFLUENTE SIMULADO

Caroline Ribeiro\*, Carlos Eduardo Borba, Éden Ramon Rockenbach, Fabiano Bisinella Scheufele, Júnior Staudt  
\* Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Campus Toledo.

### RESUMO

Este projeto teve como objetivo avaliar a remoção dos metais Fe, Zn e Pb de um efluente simulado de indústria de baterias automotivas pela resina Amberlite IR 120 (RC). Foi realizada a caracterização efluente real quanto a concentração de metais pesados e, posteriormente, foram obtidos dados cinéticos da remoção destes elementos utilizando a RC e um efluente simulado. Além disto, foram utilizados modelos matemático disponíveis na literatura para descrever os referidos dados experimentais. Os metais pesados que apresentaram maiores concentração no efluente real foram Fe, Zn e Pb. Os testes cinéticos mostraram a eficiente capacidade de remoção destes metais pela RC, alcançando valores de 99, 96 e 99% (Fe, Zn e Pb, respectivamente). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. Com o desenvolvimento deste projeto foi possível determinar a eficiência da resina na remoção dos metais de um efluente simulado, entretanto demonstrou que a RC possui uma certa instabilidade em condições de pH ácido ( $\text{pH} \approx 1$ ).

**PALAVRAS-CHAVE:** Troca iônica, adsorvente, metais pesados, resina.

### INTRODUÇÃO

Com o surgimento e crescimento de equipamentos dependentes de fontes energéticas, gerou a necessidade de armazenar essa energia de alguma forma. Com isso, as indústrias desenvolvedoras de baterias, tiveram um aumento significativo em suas demandas, principalmente no setor automotivo. Essa produção em escala industrial, gera efluentes residuais significativos contendo uma grande quantidade de metais pesados. Altamente solúveis em meios aquáticos, os metais pesados são tóxicos e podem ser absorvidos pelos organismos vivos e em longo prazo atingindo até mesmo os seres humanos com o consumo de alimentos retirados das localidades afetadas (MOTA, I.O. *et al.*, 2014).

Devido a intensa preocupação com o meio ambiente e a sobrevivência dos diferentes organismos nos corpos aquáticos, é necessário que haja um tratamento tecnicamente eficiente e economicamente viável de tais águas residuais industriais. Entre as técnicas empregadas estão: precipitação química (FENGLIAN, 2012), troca iônica (VERMA, 2008), filtração por membrana (BESSBOUSSE, 2008), adsorção e técnicas eletroquímicas (MOTA, 2014). O processo de troca iônica, dentre os processos de remoção de metais pesados, aparece como um dos mais eficazes para remoção de vários metais pesados, sendo sua facilidade de operação como uma das suas principais vantagens (MAHMOUD *et al.*, 2014).

A resina comercial Amberlite IR 120 vem sendo amplamente utilizada na remoção de íons tóxicos de águas residuárias e de abastecimento humano. As resinas de troca iônica são constituídas de uma matriz porosa, natural ou sintética, inerte, insolúvel em água e em solventes orgânicos, a qual é ligada, por ligações covalentes, a grupos trocadores iônicos, os quais definem o tipo da resina e são os responsáveis por receber os íons presentes no fluido. O uso de resinas viabiliza sua regeneração e a possibilidade de utilização em novos ciclos (COLLINS *et al.*, 2006).

Neste sentido, este trabalho propõe-se a estudar a capacidade de remoção do sistema íons metálicos/resina de efluente simulado baseado nas características de um efluente real de indústria de baterias. Este estudo compreende, além da caracterização do material de remoção, a obtenção de dados experimentais da cinética, bem como a modelagem matemática destes dados, desta forma, visando a obtenção de parâmetros que podem ser importantes na transferência do processo de remoção da escala laboratorial para a escala industrial.

### METODOLOGIA

#### Caracterização do efluente real e preparo da resina

Inicialmente, foram coletadas 16 amostras do efluente bruto e tratado de uma indústria de produção e recuperação de baterias automotivas, durante um período de 50 dias, armazenadas em frascos livres de luz e mantidas sob temperatura ambiente. As amostras foram caracterizadas quanto a concentração elementar (metais pesados) e pH. O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico empregando um pHmetro com eletrodo de vidro (GEHAKA, PG1800).

A caracterização elementar das águas residuais foi realizada empregando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH). Em virtude da acidez do efluente bruto ( $\text{pH} \approx 1$ ), o pH das amostras foi corrigido até a neutralidade, adicionando-se 660  $\mu\text{L}$  de amostra em microtubos do tipo Eppendorf com capacidade de 2 mL, nos quais foram adicionados 330  $\mu\text{L}$  de solução de NaOH ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) e uma

alíquota de 10  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de Gálio perfazendo uma concentração de 10  $\text{mg L}^{-1}$  do padrão interno Gálio na amostra final. Após a adição do padrão interno, 5  $\mu\text{L}$  das amostras foram pipetados sobre o centro de discos de quartzo. Os discos contendo as amostras foram secos, em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente. Previamente às análises, os discos de quartzo (30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura) foram submetidos a um procedimento de limpeza conforme descrito por (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015).

Foram realizadas também a caracterização elementar da lama gerada, onde as amostras sólidas (lama) foram recuperadas após o processo de tratamento a partir da filtração das soluções após os processos e o filtrado foi seco a 60 °C e armazenado livre de umidade. Para análise das amostras sólidas, 30 mg da mesma (granulometria < 50  $\mu\text{m}$ ) foram adicionadas a microtubos do tipo Eppendorf (capacidade de 4 mL) juntamente com 2,5 mL de TritonTMX-100 (Sigma-Aldrich) a 1% em volume e 100  $\mu\text{L}$  do padrão interno Gálio. As micropipetas utilizadas foram aferidas com o uso de uma balança analítica. Após a adição do padrão interno, 5  $\mu\text{L}$  das amostras foram pipetados sobre o centro de discos de quartzo, previamente limpos. Os discos contendo as amostras foram deixados secar sob as mesmas condições das amostras líquidas.

O material comercial avaliado neste estudo foi a resina catiônica Amberlite IR120®, fabricada pela Dow Chemical, que é uma resina catiônica, constituída por uma matriz de copolímero de estireno-divinilbenzeno, com ácidos sulfônicos como grupos funcionais ( $\text{R-SO}_3^-$ ), com  $\text{Na}^+$  como o contra-íon. As partículas de resina são esféricas, com um tamanho médio de 0,5 mm. A resina foi utilizada em sua forma “in natura”, sem qualquer pré-tratamento, apenas garantido que este material esteja livre de umidade antes de sua utilização, portanto, sempre seco a 60 °C antes de utilizá-lo.

### **Caracterização da resina**

A caracterização físico-química e morfológica do material foi realizada antes e após os processos de remoção de metais com o objetivo de conhecer as especificidades do material e melhorar entendimento do processo.

#### **- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)**

As micrografias do material antes e depois do processo foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (Tescan Vega 3) do LABCATPROBIO/UFPR/Campus Palotina, com ampliações entre 200-5000x. As amostras foram, anteriormente, cobertas com uma fina camada de ouro por um metalizado e depois fixadas em um suporte de amostra por meio de uma fita de carbono. Além das imagens, o equipamento contém um sistema de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX) (Penta FET Precision - Oxford), que permitiu uma avaliação semi-quantitativa da composição química.

#### **- Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)**

Os grupos funcionais de superfície do material de remoção foram analisados pela aplicação da espectroscopia de infravermelho (Modelo-FTIR/NIR Spectrum - Perkin Elmer-Frontier) reflectância difusa na faixa de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram pastilhadas com KBr na proporção 1/100 (% m/m) misturando-as até a formação de um fino filme. Para as amostras em sua forma inteira, os espectros FTIR foram obtidos por espectros pela técnica de reflectância total atenuada (ATR) na região do infravermelho médio (entre 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) a uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e com 16 acumulações.

#### **- Difração de Raio X (DRX)**

A caracterização microestrutural do material de remoção foi realizada aplicando-se difratometria de Raio X (Bruker modelo D2-PHASER). As medidas foram realizadas operando no modo de varredura contínua, com radiação Cu-K $\alpha$  (1.5418 Å) e filtro de níquel, com voltagem de 30 KV e corrente de 10 mA. Foi utilizada uma velocidade de varredura em  $2\theta$  de 0,02°/min e um tempo por passo de 1 s, na faixa de 5° a 80°.

### **Obtenção de dados experimentais cinéticos**

Os experimentos para avaliação da remoção de metais pesados de um meio aquoso pelo emprego da resina, foram realizados em sistema fechado e batelada. O procedimento consistiu em misturar um volume fixo de solução com uma quantidade conhecida de resina, em condições controladas (velocidade de agitação, temperatura, pH). O efluente simulado foi preparado com base nas concentrações de metais pesados (Fe, Zn e Pb) encontradas no efluente real, bem como no seu pH, conforme a Tabela 1. As concentrações elementares foram medidas a partir da aplicação da técnica de Fluorescência de Raios X por reflexão total (TXRF), conforme descrito na caracterização do efluente real.

Para obtenção dos dados cinéticos de remoção, alíquotas da fase líquida foram retiradas em tempos pré-determinados, filtradas a vácuo com membranas de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ , e as concentrações de metal restantes em solução foram determinadas por TXRF de acordo com a metodologia descrita na caracterização do efluente real e a quantidade removida de metais foi determinada pela Equação 1.

Tabela 1. Condições experimentais para o ensaio de remoção de metais pesados.

| Classificação do ensaio | Sistemas avaliados               | Condições fixadas  | Objetivo da etapa   |
|-------------------------|----------------------------------|--|---|
| Cinética de remoção     | RC – ST <sub>Fe, Zn e Pb</sub> ; | $C_{0, Fe} = 390 \text{ mg L}^{-1}$<br>$C_{0, Zn} = 54 \text{ mg L}^{-1}$<br>$C_{0, Pb} = 27 \text{ mg L}^{-1}$<br>$m = 20 \text{ g}$<br>$V = 1 \text{ L}$<br>$pH_{inicial} = 1$ | Avaliação da eficiência, tempo de equilíbrio e potencial de neutralização da RC na remoção dos íons Fe, Zn e Pb de um efluente simulado multicomponente |

\* Condições de operacionais constantes:  $\omega = 90 \text{ rpm}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para todos os ensaios, as concentrações elementares, inicial e residual, foram medidas a partir da aplicação da técnica de Fluorescência de Raios X por reflexão total (TXRF), conforme descrito na caracterização do efluente real. As concentrações dos metais pesados na fase sólida e a porcentagem remoção destes da fase líquida foram calculadas pelas Equações 1 e 2:

$$\frac{V}{m} = (C_{j0} - C_j) \quad \text{equação (1)}$$

$$R = 100 \times \frac{C_j}{C_{j0}} \quad \text{equação (2)}$$

em que  $q_j$  é a quantidade das espécies retidas na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (L);  $m_{ads}$  é a massa resina (g);  $C_{j0}$  e  $C_j$  são as concentrações iniciais e finais das espécies inicial na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e  $R$  é a porcentagem removida de espécies da fase líquida (%), respectivamente.

Além disso, o material de remoção após os testes de cinéticos (isto é, fase sólida) foram coletados, secos e devidamente armazenados para caracterizações subseqüentes. Após a realização da cinética, uma amostra líquida foi avaliada pela técnica de TXRF com o objetivo de conhecer a composição elementar remanescente após o processo.

### Modelagem matemática da cinética

Os dados experimentais foram interpretados pelos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem ou Lagergren, Pseudo-segunda ordem ou Ho e Elovich, os quais são descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

| Modelo                | Equação  |
|-----------------------|--|
| Pseudo-primeira ordem | $q = q_{eq} - q_{eq}e^{-k_1 t} \quad (3)$                |
| Pseudo-segunda ordem  | $q = \frac{k_2 q_{eq}^2 t}{1 + k_2 q_{eq} t} \quad (4)$  |
| Elovich               | $q = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (5)$ |

Em que  $q$  a quantidade de corante adsorvida num tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio,  $t$  tempo (min),  $k_1$  a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  a constante de velocidade ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $a$  é a taxa de adsorção inicial;  $b$  é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização do efluente real

A caracterização elementar quantitativa do efluente industrial bruto apresentou concentrações elevadas dos seguintes metais pesados: Fe ( $344 \pm 96 \text{ mg L}^{-1}$ ), Zn ( $60 \pm 17 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Pb ( $22 \pm 15 \text{ mg L}^{-1}$ ). O perfil de pH do efluente industrial de reciclagem de bateria, que apresentou um valor médio de  $1 \pm 0,2$ . A entidade brasileira que controla e regula a descarga de águas residuais (CONAMA– 357/2005) exige que o pH de uma descarga industrial de efluentes seja entre 5 e 9.

### Obtenção de dados experimentais cinéticos

Avaliando os resultados obtidos na cinética de remoção de metais (Fig. 1) pode-se observar que o material avaliado foi capaz de remover os metais pesados da fase líquida, que atingiu valores de concentração próximos a zero. As porcentagens de remoção alcançadas no final do processo para a resina foram de 99, 96 e 99% Fe, Zn e Pb, respectivamente. Além disso, analisando a Fig. 2, pode-se observar que a RC mostrou uma cinética favorável, atingindo um tempo de equilíbrio próximo a 2,5 h.

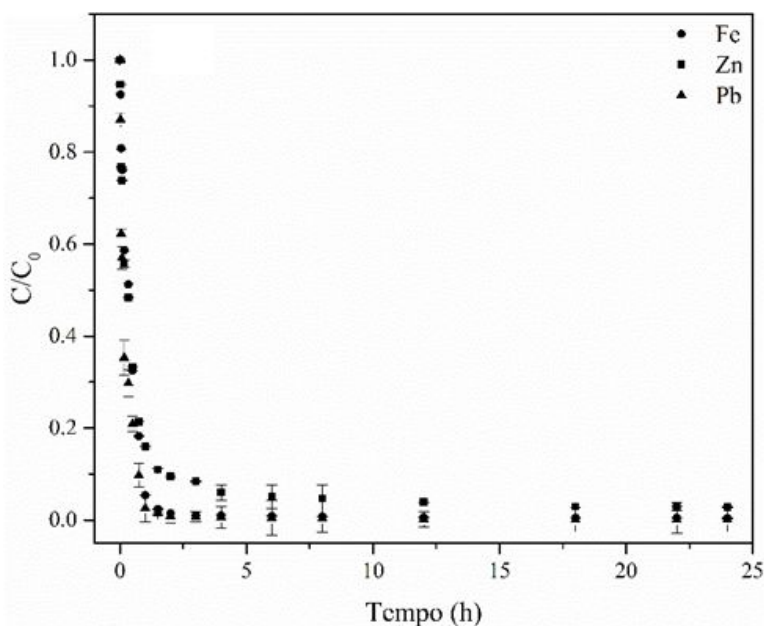


Figura 2. Cinética de remoção dos metais Fe, Zn e Pb do efluente simulado pela RC. (Condições experimentais:  $pH_{inicial} = 1$ ,  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $m_{ads} = 20\text{ g}$ ).

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos na análise elementar da fase líquida antes e após o processo de remoção aplicado.

Tabela 3. Caracterização elementar do efluente simulado (ES) antes do tratamento e do efluente simulado após o tratamento (ESAT) pela resina.

| Elemento     | ES $\bar{C} \pm SD$ (mg L <sup>-1</sup> ) |       | ESAT $\bar{C} \pm SD$ (mg L <sup>-1</sup> ) |       |
|--------------|---|-------|---|-------|
| Na           | 374                                       | ±14,0 | 19343                                       | ±20,4 |
| S            | 7   | ±0,2  | 21  | ±0,1  |
| Fe           | 390                                       | ±6,0  | 1   | ±0,0  |
| Zn           | 54  | ±3,0  | 2   | ±0,0  |
| Pb           | 27  | ±0,2  | 0,02  | ±0,0  |
| $pH_{final}$ | 1   |       | 1   |       |

\*SD - desvio padrão (mg L<sup>-1</sup>).

Ao observar os valores obtidos, a RC alcançou os níveis abaixo dos limites estipulados pela legislação (CONAMA, Norma 357/2005) para metais pesados. As concentrações observadas para Fe, Zn e Pb foram 15, 5 e 0,5 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, para outras espécies potencialmente nocivas (por exemplo, Cr e Cu), a resina apresentou, após a cinética, valores abaixo dos permitidos pela legislação ao final do processo.

A caracterização elementar também mostrou um aumento significativo de Na na fase líquida, o que está relacionado à troca iônica do Na<sup>+</sup> pelos metais em solução, justificado pelo fato de que esse cátion apresenta uma solubilidade relativa em meio aquoso, considerando ainda que o meio era extremamente ácido. Além disso, o aumento na concentração de enxofre na fase líquida, indica que a resina sofreu a ação do meio em seus grupos funcionais SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, mostrando assim sua instabilidade em condições de pH ácidos. Com base nos dados cinéticos, evidenciou-se que o material apresentou um grande potencial como agente na remoção de metais pesados Fe, Zn e Pb, entretanto sem elevação do pH do meio aquoso.

### Caracterização da resina

Para avaliar a estabilidade química e física do material de remoção, bem como compreender os fenômenos envolvidos no processo, foram realizadas caracterizações dos materiais estudados como MEV-EDX, FTIR e DRX.

#### - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)

As micrografias da resina mostraram sua forma esférica e uma superfície extremamente lisa, conforme a Fig 3a. Após o processo pode-se observar que (Fig. 3b), as partículas da resina apresentaram fissuras, provavelmente pela ação do meio ácido na matriz polimérica do material de remoção, que contém uma estrutura com fortes ligações cruzadas de poliestireno, que apresenta uma estrutura linear, e o divinilbenzeno.

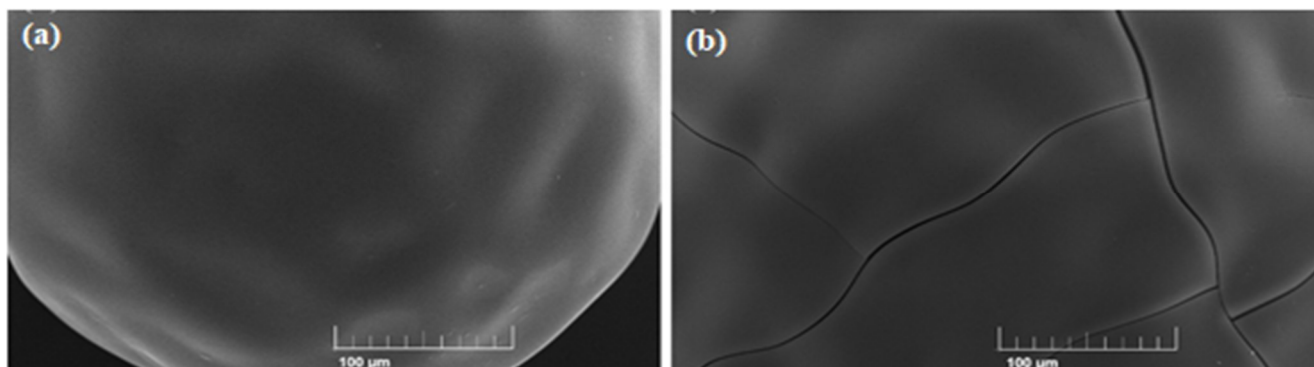


Figura 3. Micrografias para (a) RC (Mag. 750x) e (b) RC após o processo (Mag. 750x).

A Tabela 4 apresenta a composição elementar do material estudado, antes e depois do processo de remoção, pelo método semiquantitativo de espectroscopia de raio X de energia dispersiva. A evidente redução de sódio após o processo de remoção pode ser observada, e esse comportamento pode ser atribuído à troca iônica do cátion  $\text{Na}^+$  pelos íons metálicos em solução, que foram identificados na fase sólida pela análise de EDX após o processo para o material investigado. Exceto pelo Pb, que por sua baixa concentração, não foi detectado por se tratar de uma análise semiquantitativa.

Tabela 4. Composição química do material de remoção (%m/m) obtida por espectroscopia EDX.

| Elemento | RC   | RCAT |
|----------|------|------|
| C        | 46,6 | 49,4 |
| O        | 27,8 | 25,7 |
| P        | n.d. | n.d. |
| Si       | n.d. | n.d. |
| Na       | 9,7  | 2,9  |
| Mg       | n.d. | n.d. |
| Ca       | n.d. | n.d. |
| S        | 16   | 17,8 |
| Fe       | n.d. | 3,7  |
| Zn       | n.d. | 0,3  |

\*n.d. = não detectado.

RC - Resina catiônica, RCAT - Resina catiônica após o tratamento.

#### - Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada para a resina antes e depois do seu uso, para identificar possíveis mudanças na superfície do material, conforme mostrado na Figura 4. Os espectros de infravermelho para a resina, em que a banda a  $3391 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos grupos hidroxilos e a banda em  $2927 \text{ cm}^{-1}$  a ligação C-H de alcanos. Em  $1636 \text{ cm}^{-1}$  e  $1035 \text{ cm}^{-1}$  a banda referente ao estiramento C-C do anel de fenil derivado da matriz polimérica do estireno-divinilbenzeno da resina (MOVASAGHI *et al.*, 2008; SCHEUFELE *et al.*, 2016). Além disso, as bandas em  $1008$  e  $833 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a torções no plano. As ligações C=C do anel aromático correspondentes a estrutura polimérica da resina também pode ser observadas em outras três bandas em  $1496$  e  $1452 \text{ cm}^{-1}$ , bem como as vibrações fora do plano em  $774 \text{ cm}^{-1}$  (MOVASAGHI *et al.*, 2008).



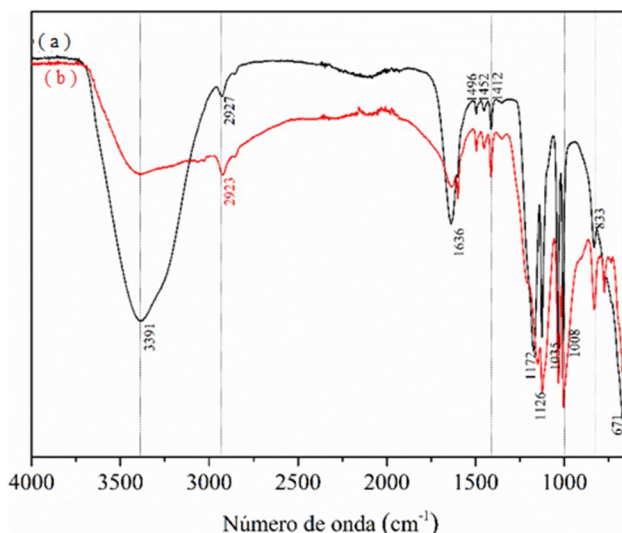


Figura 4. Espectros de Infravermelho: (a) RC e (b) RC após o processo.

As bandas em 1172 e 671  $\text{cm}^{-1}$  foram observadas devido à ligação C-S (JAVIER & LIM, 2015), juntamente com 1126 e 1412  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas à vibração assimétrica e simétrica de S=O e em 1350  $\text{cm}^{-1}$  a vibração axial de S-O (SCHEUFELE *et al.*, 2016), confirmando assim a presença dos grupos sulfonato na resina. Após o processo (Fig. 4b), os deslocamentos de banda de 2927 para 2923  $\text{cm}^{-1}$  e o aumento das intensidades das bandas em 1126, 1035 e 1008  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionados aos compostos metálicos (CIOPEC *et al.*, 2014). O aumento de intensidade nas bandas em 833 e 631  $\text{cm}^{-1}$  indica a possibilidade de interações O-M (metais) (JAVIER & LIM, 2015). A banda que se desloca de 1172 para 1150  $\text{cm}^{-1}$  indica as interações nos grupos sulfonato, o que pode ser relacionado à troca iônica entre o  $\text{Na}^+$  neste grupo funcional pelos metais pesados em solução. De uma forma geral, verifica-se que a superfície do material, apresenta grupos funcionais os quais são responsáveis pela remoção dos metais em solução.

#### - Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas do material de remoção antes e depois do processo são mostrados na Figura 5. A análise DRX para a resina mostrou difratogramas típicos de amostras de polímeros, em que um halo característico de material polimérico amorfo foi identificado entre 20° e 30° (BENTO *et al.*, 2017). Após o processo de remoção de metal, o surgimento de um pico a 17° pode indicar a entrada de íons metálicos, provavelmente relacionada à troca iônica do  $\text{Na}^+$  nos grupos sulfonato pelos metais pesados em solução (REN *et al.*, 2009).

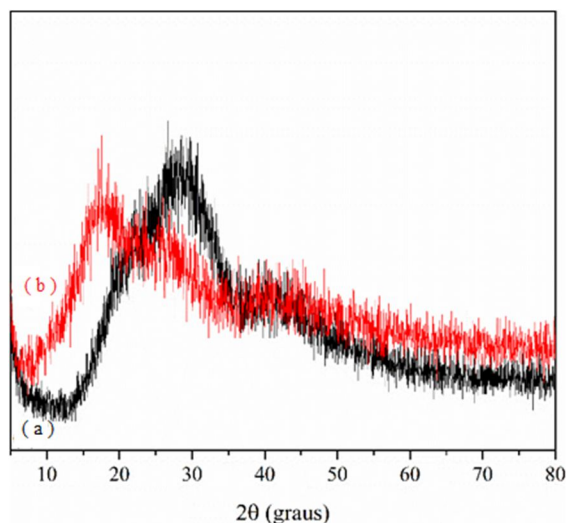


Figura 5. Difratogramas: (a) RC e (b) RC após o processo.

Portanto, ao analisar o DRX juntamente com o FTIR e os resultados de MEV-EDX para o material avaliado, observa-se que o mecanismo de troca iônica pode reger a remoção de metais pesados, de acordo com suas características físico-químicas. Além disso, pode-se notar que, para o material avaliado, observou-se a perda de massa (Seção obtenção de dados experimentais cinéticos), indicando uma instabilidade química e física devido à característica extremamente ácida do efluente, que é comumente um fator chave em relação aos processos de adsorção, uma vez que o pH das soluções influencia significativamente o seu desempenho na remoção de metais.

### Modelagem matemática da cinética

Na Fig. 6 são apresentados os resultados dos ajustes dos modelos aos dados experimentais de cinética de remoção da resina para (A) Fe, (B) Zn e (C) Pb e, na Tabela 4 encontram-se os resultados dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos.

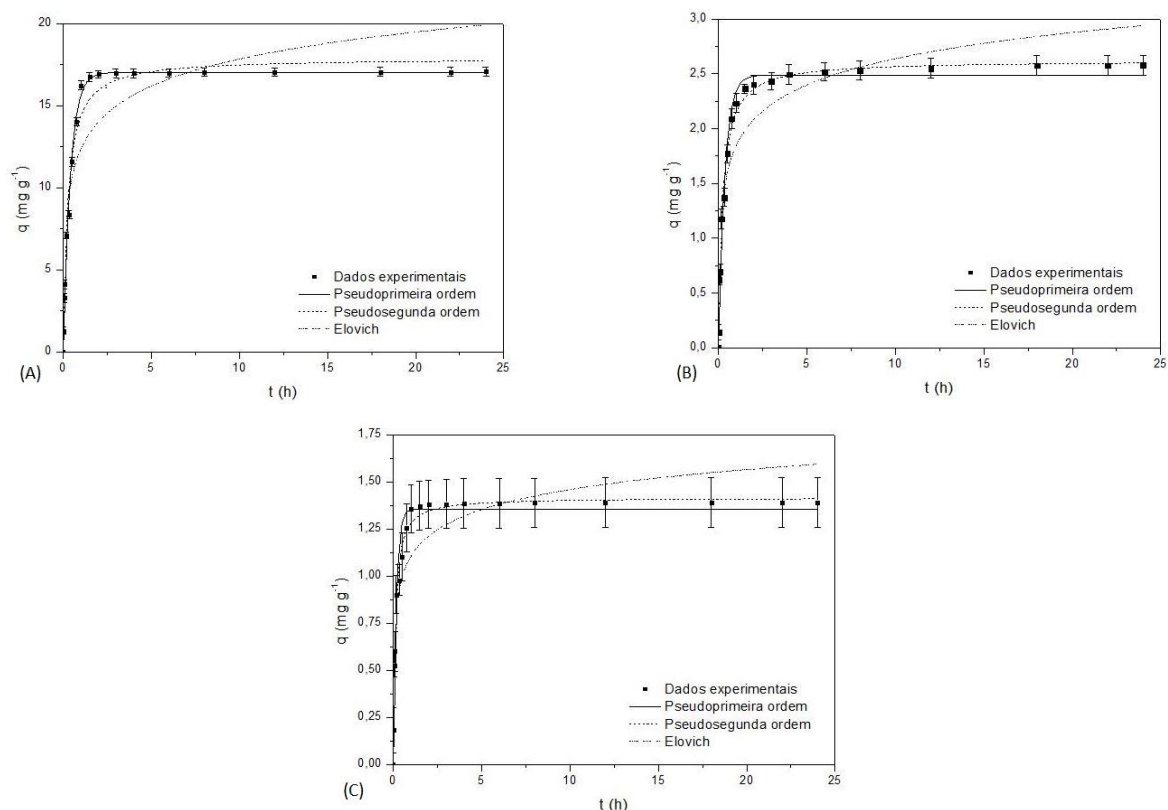


Figura 6. Ajuste dos modelos cinéticos aos dados de remoção dos metais (A) Fe, (B) Zn e (C) Pb pela resina.

Baseado no valor médio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para Fe, Zn e Pb, verifica-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. Este modelo, em processo adsorptivos está associado a situações em que a taxa de adsorção/dessorção controla o processo o processo global de transferência de massa. Fenomenologicamente, esta etapa é normalmente descrita, por um mecanismo similar à de uma reação química (Plazinski *et al.*, 2009), o que está de acordo com a fenomenologia do processo de troca iônica o qual é descrito por uma reação reversível e estequiométrica.

Tabela 5. Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de remoção aos dados experimentais de remoção pela resina para Fe, Zn e Pb.

| Modelo Cinético       | Parâmetro                                     | Valores estimados para Fe | Valores estimados para Zn | Valores estimados para Pb |
|-----------------------|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Pseudo-primeira ordem | $q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )                  | $17,023 \pm 0,202$        | $2,489 \pm 0,0398$        | $1,356 \pm 0,025$         |
|                       | $k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ )                     | $2,511 \pm 0,148$         | $2,814 \pm 0,231$         | $5,925 \pm 0,660$         |
|                       | $R^2$   | 0,989                     | 0,979                     | 0,962                     |
|                       | $R^2$ médio                                   | 0,977                     |                           |                           |
| Pseudo-segunda ordem  | $q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )                  | $17,909 \pm 0,321$        | $2,623 \pm 0,0265$        | $1,416 \pm 0,0142$        |
|                       | $k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{s}^{-1}$ )    | $0,227 \pm 0,0269$        | $1,721 \pm 0,117$         | $6,723 \pm 0,519$         |
|                       | $R^2$   | 0,981                     | 0,994                     | 0,991                     |
|                       | $R^2$ médio                                   | 0,989                     |                           |                           |
| Elovich               | $\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) | $426,595 \pm 219,342$     | $71,384 \pm 30,937$       | $204,764 \pm 163,052$     |
|                       | $\beta$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )                | $0,419 \pm 0,0435$        | $2,893 \pm 0,246$         | $6,509 \pm 0,759$         |

|  |             |       |       |       |
|--|-------------|-------|-------|-------|
|  | $R^2$       | 0,876 | 0,914 | 0,872 |
|  | $R^2$ médio | 0,887 |       |       |

## CONCLUSÕES

Com base na caracterização físico-química e elementar do efluente da indústria de reciclagem de baterias automotivas, verificou-se um efluente fortemente ácido ( $\text{pH} = 1$ ), constituído principalmente por variedade de metais pesados acima dos limites da legislação de descarte (Fe, Zn, Pb). A caracterização também permitiu observar modificações químicas e físicas para o material, devido ao caráter extremamente ácido do meio, o qual ocasionou fissura nas pérolas de partículas da resina. Quanto à viabilidade do material de remoção estudado, a resina comercial Amberlite IR 120 (RC), demonstrou uma excelente capacidade de remoção de metais pesados, entretanto sem alterar o  $\text{pH}$  do meio. Com base na caracterização, juntamente com os resultados experimentais de remoção, verificou-se que, para a RC, a remoção dos metais ocorreu majoritariamente por troca iônica. O ajuste dos modelos indicou que o processo global de transferência de massa é controlado pela taxa de adsorção/dessorção, por um mecanismo similar à de uma reação química.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BENTO, H.B.S., DE CASTRO, H.F., DE OLIVEIRA, P.C., FREITAS, L. Magnetized poly(STY-co-DVB) as a matrix for immobilizing microbial lipase to be used in biotransformation. *J. Magn. Magn. Mater* 426, 95–101, 2017.
- BRASIL (2005). Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 357, 17 de março de 2005. Brasília, DF.
- CIOPEC, M., NEGREA, A., LUPA, L., DAVIDESCU, C.M., NEGREA, P. Studies Regarding As(V) Adsorption from Underground Water by Fe-XAD8-DEHPA Impregnated Resin. Equilibrium Sorption and Fixed-Bed Column Tests 16082–16101. doi:10.3390/molecules1910, 2014.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. Campinas, SP. Editora da UNICAMP, 2006.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., DE PAULI, A.R., PALÁCIO, S.M. Analysis of trace elements in groundwater using ICP-OES and TXRF techniques and its compliance with brazilian protection standards. *Water. Air. Soil Pollut* 226, 2015.
- FENGLIAN, F.; XIEA, L.; TANGA, B.; WANGB, Q.; JIANGC, S. Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater. *Chemical Engineering Journal* 189–190, 283–287, 2012.
- JAVIER, A., LIM, P.J. Zeolite-like Arabinose-based Coordination Polymers: Synthesis and Characterization for Heavy-Metal Sequestration Applications. *The Winnower*. doi:10.15200/winn.142709.97833, 2015.
- MAHMOUD, A.M.; IBRAHIM, F.A.; SHABAN, S.A.; YOUSSEF, N.A. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods. *Egyptian Journal of Petroleum. Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Egypt*, 2014.
- MONTE BLANCO, S.P.D., SCHEUFELE, F.B., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MARIN, P., KROUMOV, A.D., BORBA, C.E. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 307, 466–475, 2017.
- MOVASAGHI, Z., REHMAN, S., UR REHMAN, D.I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Appl. Spectrosc. Rev.* 43, 134–179, 2008.
- MOTA, I.O.; CASTRO, J.A.; CASQUEIRA, R.G.; JUNIOR, A.G.O. Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. *Journal of Materials Research and Technology* 4, 109-113, 2014.
- PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 152, 2–13, 2009.
- REN, F., XIN, R., GE, X., LENG, Y. Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites. *Acta Biomater.* 5, 3141–3149, 2009.
- SCHEUFELE, F.B., MÓDENES, A.N., BORBA, C.E., RIBEIRO, C., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., BERGAMASCO, R., PEREIRA, N.C. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem. Eng. J.* 284. doi:10.1016/j.cej.2015.09.085, 2016.
- VERMA, V.K.; TEWARI, S.; RAI, J.P.N. Ion exchange during heavy metal bio-sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. *Bioresource Technology* 99, 1932–1938, 2008.