



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb)



ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO DO MANGANÊS EM
RESINAS DE TROCA IÔNICA

BRUNA PEATRICY DA CUNHA AMENGOL

OURO PRETO

2021



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb)



BRUNA PEATRICY DA CUNHA AMENGOL

ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO DO MANGANÊS EM
RESINAS DE TROCA IÔNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Ambiental, na área de Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

OURO PRETO

2021

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

A511e Amengol, Bruna Peatrycy da Cunha .
Estudo cinético e termodinâmico da adsorção do Manganês em
resinas de troca iônica. [manuscrito] / Bruna Peatrycy da Cunha Amengol.
- 2021.
67 f.: il.: color., gráf., tab., mapa.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. adsorção. 2. Manganês. 3. Termodinâmica. 4. Adsorção -
isotermas. 5. Resina de troca iônica. I. Leão, Versiane Albis. II.
Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 502:004

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



FOLHA DE APROVAÇÃO

Bruna Peatrycy da Cunha Amengol

Estudo cinético e termodinâmico do manganês em resinas de troca iônica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 05 de março de 2021

Membros da banca

Dr. Versiane Albis Leão - Orientador/Universidade Federal de Ouro Preto
Dra. Ana Cláudia Queiroz Ladeira - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-Universidade Federal de Minas Gerais
Dr. Marcelo Borges Mansur - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr. Versiane Albis Leão, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 02/12/2021



Documento assinado eletronicamente por **Versiane Albis Leao, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/12/2021, às 13:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0253764** e o código CRC **D63C8EDA**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ser meu guia, pelo cuidado e por me manter firme nessa caminhada.

Ao meu pai, Pedro, por ser meu exemplo e por todo apoio e amor incondicional.

À minha madrasta, Mônica, por todo incentivo e apoio nessa caminhada.

Às minhas irmãs, Brenda, Bianca e Camila, pela amizade, pelas conversas, por sempre me encorajarem e acreditarem em mim.

Agradeço ao meu orientador, Versiane, por todos os ensinamentos, pela paciência e por contribuir significativamente em meu crescimento e desenvolvimento profissional e pessoal.

À Kamilya, Tatiana, Daniele, Isabelle, Júlia e Ludimilla, que se fizeram família em Ouro Preto.

Aos meus “companheiros de salinha”, que estiveram comigo desde o início e que se tornaram muito mais do que apenas colegas de laboratório: Matheus, Rafaela e Rodrigo.

Às “Mulheres da Hidro”, que deixaram meus dias mais alegres, divertidos e leves: Luciana, Eloísa, Ana Carolina, Gabriela, Renata, Andréia e Angélica.

Aos demais amigos do laboratório de Bio&Hidrometalurgia e colegas do ProAmb, pela caminhada compartilhada.

Aos professores do ProAmb, por todo conhecimento transmitido.

À Christianne, secretária do ProAmb, por ser tão solícita durante esses dois anos.

À todos os servidores da UFOP.

Aos membros da banca de qualificação pelas contribuições ao projeto que se tornou uma dissertação.

Aos membros da banca de defesa pela disponibilidade.

À Universidade Federal de Ouro Preto pela infraestrutura e às agências financiadoras CAPES, CNPq, FINEP e FAPEMIG, pelo apoio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

E por fim, aos demais amigos e familiares agradeço por todo apoio e compreensão que tiveram comigo durante essa jornada.

RESUMO

A presente dissertação avaliou, inicialmente, a seletividade de três resinas de troca iônica: (i) quelante (Purolite S950), (ii) fracamente ácida (Purolite C104E) e (iii) fortemente ácida (Purolite C100), em relação aos íons Mn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Notou-se que as resinas Purolite S950 e C104E apresentaram maior afinidade aos íons Mn^{2+} , em contrapartida, a resina Purolite C100 apresentou maior seletividade aos íons Ca^{2+} . Após estudos mais detalhados, constatou-se que a resina mais eficiente para adsorção de íons Mn^{2+} foi a Purolite S950 (portadora do grupo de troca aminofosfônico). Diante disso, foram realizados ensaios, em soluções sintéticas contendo apenas manganês, a fim de determinar o tempo de equilíbrio para a adsorção do íon em questão, em pH equivalente à 4,5. Observou-se que o tempo necessário para a adsorção atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 5 horas. Em seguida, nos ensaios correspondentes à modelagem cinética, em pH=4,5, $350mg.L^{-1} Mn^{2+}$ em 0,5L de solução, 5mL de resina, durante 5 horas, agitação de $645min^{-1}$, à 40°C, 55°C e 70°C, verificou-se que o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem ($r^2=0,98$) e a energia de ativação calculada foi correspondente a $16,42kJ.mol^{-1}$. Os dados experimentais de equilíbrio se ajustaram melhor à isoterma de Langmuir, com valores de coeficiente de determinação maiores que 0,94 e Q_{max} equivalente à $43,77mg$ de $Mn^{2+}.mL^{-1}$ de resina. Ademais, foram determinados os valores de entalpia e entropia equivalentes à $-87,92 kJ.mol^{-1}$ e $-0,28kJ.mol^{-1}.K^{-1}$, respectivamente, indicando que o processo é exotérmico e que há uma diminuição na desordem das moléculas na superfície do adsorvente. Por fim, nos estudos de dessorção/regeneração, em $1mol.L^{-1}$ de HCl, durante 24 horas, houve a recuperação de apenas 42,91% do metal de interesse.

Palavras-chave: adsorção, análise termodinâmica, manganês, isotermas, modelos cinéticos, troca iônica, Purolite S950.

ABSTRACT

Present in soils, ground and surface waters, manganese is among the most common metals in the Earth crust. It is also an essential trace element to the functioning of several enzymes in the human body. However, exposure to excessive manganese concentrations can also be harmful with psychiatric and motor effects and therefore, manganese concentrations in drinking water and also industrial effluents are regulated. As a strategy to remove manganese from waters, the current dissertation investigated Mn^{2+} sorption from synthetic solutions by three different ion exchange resins: (i) chelating (Purolite S950), (ii) weak acid (Purolite C104E) and (iii) strong acid (Purolite C100). Initially, the resin which showed the highest manganese uptake was selected to be applied in kinetics experiments, in which 5 hours was the time required to reach equilibrium conditions. The kinetic analysis of the latter experiments revealed that manganese sorption was described by the pseudo-second order model ($r^2=0,98$) with an activation energy of $16.42kJ.mol^{-1}$. In terms of equilibrium studies, the experimental data were fitted to the Langmuir equation as determination coefficients over 0.94 were observed. The thermodynamic modelling showed enthalpy and entropy values of $-87.92 kJ.mol^{-1}$ and $-0.28kJ.mol^{-1}.K^{-1}$, respectively. Finally, the elution experiments provided a manganese recovery of 42.91%, indicating the necessity of exploring this step further in future works.

Keywords: adsorption, thermodynamic analysis, manganese, sorption isotherms, kinetic models, ion exchange, Purolite S950.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.....	13
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Manganês	18
3.2 Adsorção	24
3.3 O processo de troca iônica	24
3.4 Resinas de troca iônica	25
3.5 Modelos empíricos cinéticos	29
3.5.1 Modelo de pseudoprimeira ordem.....	29
3.5.2 Modelo de pseudosegunda ordem.....	30
3.6 Equilíbrio de adsorção	30
3.6.1 Isoterma de Langmuir	31
3.6.2 Isoterma de Freundlich.....	31
3.7 Parâmetros termodinâmicos.....	31
3.8 Estudos de dessorção/regeneração.....	32
3.9 Processos de adsorção/troca iônica de manganês	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Resinas utilizadas.....	37
4.2 Preparo das soluções	37
4.3 Ativação das resinas de troca iônica	38
4.4 Avaliação das resinas para adsorção de manganês e competitividade do metal de interesse e metais alcalinoterrosos pelos sítios das resinas.....	39
4.5 Determinação do tempo para atingir o equilíbrio	40
4.6 Estudo cinético.....	41
4.7 Isotermas de adsorção	42
4.8 Estudo termodinâmico	43
4.9 Ensaio de dessorção	43

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Avaliação e seleção de resinas para adsorção de íons Mn^{2+}	44
5.2 Seletividade das resinas para o íon Mn^{2+} em relação à metais alcalinoterrosos	48
5.3 Determinação do tempo de equilíbrio e avaliação das melhores condições operacionais de adsorção do íon Mn^{2+} na resina Purolite S950	50
5.4 Estudos cinéticos	52
5.5 Energia de ativação do processo de adsorção	55
5.6 Isotermas de adsorção	57
5.7 Estudo termodinâmico	60
5.8 Ensaios de dessorção	61
6 CONCLUSÕES.....	63
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Reservas mundiais de manganês (metal), por país, em 2017.....	19
Figura 3.2 Produção mundial de manganês (metal), por país, em 2017.	19
Figura 3.3 Principais áreas produtoras de manganês (minério) no Brasil, em 2016.....	20
Figura 3.4 Esquema do processo de troca iônica de uma resina catiônica. (A) resina em contato com a solução em t_0 e (B) após um certo tempo de contato entre a mistura solução-resina.....	25
Figura 5.1 Carregamento de manganês obtido pela resina Purolite C104E (grupo de troca ácido carboxílico) para diferentes tipos de condicionamento, à 25°C, agitação 130min ⁻¹ , durante 24 horas, pH=4,5 e 500mg.L ⁻¹ de Mn ²⁺ em 0,1L de solução e 1mL de resina.	45
Figura 5.2 Carregamento de manganês obtido pela resina Purolite S950 (grupo de troca aminofosfônico) para diferentes tipos de condicionamento, à 25°C, agitação 130min ⁻¹ , pH=4,5, durante 24 horas e 500mg.L ⁻¹ de Mn ²⁺ em 0,1L de solução e 1mL de resina.	46
Figura 5.3 Carregamento de manganês obtido pelas resinas estudadas nos tipos de condicionamento que apresentaram maior carregamento de íons Mn ²⁺ , à 25°C, agitação 130min ⁻¹ , pH=4,5, durante 24 horas, 500mg.L ⁻¹ de Mn ²⁺ em 0,1L de solução e 1mL de resina.	47
Figura 5.4 Carregamento dos íons Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ obtido pelas resinas S950 (grupo de troca aminofosfônico), C104E (grupo de troca ácido carboxílico) e C100 (grupo de troca ácido sulfônico), à 25°C, agitação 130min ⁻¹ , pH=4,5, 12mmol.L ⁻¹ de cada íon em 0,1L de solução e 1mL de resina.	49
Figura 5.5 Carregamento dos íons Mn ²⁺ pela resina S950 em função do tempo, à 25°C; agitação 345min ⁻¹ ; pH=4,5; 350mg.L ⁻¹ Mn ²⁺ em 0,5L de solução e 5mL de resina.....	50
Figura 5.6 Carregamento do manganês em função das diferentes concentrações testadas: 150mg.L ⁻¹ Mn ²⁺ , 250mg.L ⁻¹ Mn ²⁺ , 350mg.L ⁻¹ Mn ²⁺ e 450mg.L ⁻¹ Mn ²⁺ , cada um em 0,5L de solução; à 25°C; agitação 345 min ⁻¹ ; 5 horas de ensaio; 5mL de resina; e pH=4,5.	51

Figura 5.7 Carregamento do manganês em função das diferentes velocidades de agitação testadas: 345min ⁻¹ , 445min ⁻¹ , 545min ⁻¹ , 645min ⁻¹ , à 25°C; 350mg.L ⁻¹ Mn ²⁺ em 0,5L de solução; 5mL de resina; 5 horas de ensaio; e pH=4,5.	52
Figura 5.8 Cinética de adsorção ajustada aos modelos de pseudosegunda ordem. Dados obtidos nos experimentos realizados à 40°C (A), 55°C (B) e 70°C (C), em pH=4,5, 350mg.L ⁻¹ Mn ²⁺ em 0,5L de solução, 5mL de resina, durante 5 horas e agitação de 645min ⁻¹	54
Figura 5.9 Gráfico de lnk ₂ em função do inverso da temperatura (1/T) construído com dados obtidos à 40°C, 55°C e 70°C, pH=4,5, durante 5 horas e agitação de 645min ⁻¹	56
Figura 5.10 Isotermas de adsorção ajustadas ao modelo de Langmuir. Dados obtidos nos experimentos realizados à 38,5°C (A), 50°C (B) e 70°C (C), em pH=4,5, 350mg Mn ²⁺ em 0,1L de solução, 1mL de resina, durante 24 horas e agitação de 130min ⁻¹	58
Figura 5.11 Gráfico de ln b em função do inverso da temperatura (1/T) construído com dados obtidos à 38,5°C, 50°C, 70°C, pH=4,5, durante 24 horas e agitação de 130min ⁻¹	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Geração e remoção de manganês em diversos setores	22
Tabela 3.2 Estudos que utilizaram resinas de troca iônica como alternativa de tratamento de adsorção	27
Tabela 4.1 Características das resinas Purolite C100, C104E e S950.....	37
Tabela 4.2 Tipos de tratamentos empregados nas resinas Purolite S950, C100 e C104E.....	38
Tabela 5.1 Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem à 40°C, 55°C e 70°C, em pH=4,5, agitação 645min^{-1} , durante 5 horas, $350\text{mg.L}^{-1} \text{Mn}^{2+}$ em 0,5L de solução e 5mL de resina.....	53
Tabela 5.2 Carregamento de manganês obtido experimentalmente nas temperaturas 40°C, 55°C e 70°C, em pH=4,5 e agitação 645min^{-1} , durante 5 horas, $350\text{mg.L}^{-1} \text{Mn}^{2+}$ em 0,5L de solução e 5mL de resina.	55
Tabela 5.3 Parâmetros das isotermas de adsorção à 38,5°C, 50°C e 70°C, 350mg Mn^{2+} em 0,1L de solução, 1mL de resina, em pH=4,5, durante 24 horas e agitação 130min^{-1}	57
Tabela 5.4 Carregamento de manganês no equilíbrio nas temperaturas 38,5°C, 50°C e 70°C, em pH=4,5, 350mg Mn^{2+} em 0,1L de solução, 1mL de resina, durante 24 horas e agitação 130min^{-1}	59
Tabela 5.5 Variações de ΔH° e de ΔS° envolvidos no processo de adsorção de manganês a 38,5°C, 50°C e 70°C, em pH=4,5, durante 24 horas e agitação de 130min^{-1}	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

$1/n$: Intensidade do processo de adsorção (Freundlich)

ΔH° : Entalpia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔS° : Entropia ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ANM: Agência Nacional de Mineração

b : Constante relacionada com a afinidade entre a resina e o adsorvato na isoterma de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)

C_0 : Concentração de adsorvato inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_e : Concentração final do adsorvato em solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

CDTN: Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear

CERH: Conselho Estadual de Recursos Hídricos

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

COPAM: Conselho Estadual de Política Ambiental

DN: Deliberação Normativa Conjunta

E_a : Energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

IGAM: Instituto de Gestão das Águas de Minas Gerais

k_1 : Constante de velocidade do modelo de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

k_2 : Constante de velocidade do modelo de pseudossegunda ordem ($\text{mL}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

K_{eq} : Constante de equilíbrio

K_f : Fator de capacidade $[(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})]^{1/n}$

MnO_2 : Dióxido de manganês

NMIC: *National Minerals Information Center*

n: Fator de intensidade da isoterma de Freundlich

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg.mL^{-1})

Q_{max} : Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.mL^{-1})

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente em qualquer tempo t (mg.mL^{-1})

R: Constante universal dos gases ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

t: tempo

T: Temperatura

V_{res} : Volume da resina ativada utilizada na adsorção (mL)

V_{sol} : Volume de solução utilizado na adsorção (L)

1 INTRODUÇÃO

O manganês é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre, sendo empregado em inúmeros produtos, tais como componentes de pilhas e baterias, fertilizantes, fungicidas, desinfetantes, agentes de vedação e de secagem de tintas, além de servir como matéria prima para a produção de várias ligas metálicas. O elemento está disperso em depósitos minerais e solos em vários estados brasileiros, o que justifica sua presença em inúmeros efluentes industriais, águas superficiais e subterrâneas do país (SAMPAIO et al., 2008; MARTINS e LIMA, 2001; FIGUEIREDO, 2014).

Embora esse elemento seja fundamental na manutenção da vida humana, por estar associado ao funcionamento enzimático e à síntese de proteínas, em excesso pode afetar os sistemas nervoso central, respiratório, cardíaco e reprodutor. Os sintomas são inespecíficos, incluindo dores de cabeça, apatia, tremores, mudança na expressão facial e distúrbios na comunicação, podendo ocasionar o desenvolvimento de condições clínicas graves, semelhantes ao Mal de *Parkinson*, caracterizado por tremores e rigidez muscular, entre outros (MARTINS e LIMA, 2001; TAKEDA, 2003).

A contaminação por manganês de efluentes e águas dos rios no Brasil é um problema amplo e ainda sem solução, principalmente em Minas Gerais. Como exemplo tem-se o rompimento da barragem de Fundão (2015), em Mariana, e seus efeitos sobre o Rio Doce. Logo após o rompimento da barragem, a concentração de manganês atingiu valores próximos à 1000mg.L^{-1} e esperava-se que, com o tempo, tal concentração voltasse gradualmente aos níveis pré-acidente (IGAM, 2016). Entretanto, no final de 2018, o Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) revelou que não houve tal redução nas águas afetadas pelo rompimento da barragem. Parâmetros como sólidos totais em suspensão, ferro e manganês apresentaram aumento dos valores em todos os trechos, no ano de 2018 em relação à 2017 (IGAM, 2018). Desta forma, o desenvolvimento de tecnologia para a adequação dos níveis de manganês nas águas e efluentes industriais em Minas Gerais é de suma importância.

O presente grupo de pesquisa vem estudando a remoção de manganês presente em águas e efluentes desde 2008, tendo sido defendidas duas dissertações e duas teses, com uma terceira tese em andamento. Já foram estudadas tanto a remoção química quanto a biológica (por bactérias, fungos e leveduras). Os resultados obtidos até o presente momento sugerem que a remoção por bactérias e algas é indireta e ocorre através da elevação do pH do meio.

Em termos de tecnologias químicas, foram estudadas a adsorção em calcário, zeólita e em MnO_2 , esse último em parceria com o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

A adsorção é uma das alternativas tecnológicas com maior relevância para o tratamento de efluentes contendo metais tóxicos, incluindo o manganês, particularmente para baixas concentrações destes metais. Diversos adsorventes podem ser utilizados, tais como bagaço de cana modificado (PAZ et al., 2019), biossorventes (QUADROS et al., 2018), zeólitas (LIN et al., 2020), carvão ativado (MANFRIN, 2019), carvão de ossos bovinos (SICUPIRA et al., 2011), sabugo de milho modificado (SILVA, 2020) e resinas de troca iônica (MEZA et al., 2017). Estas últimas, por sua vez, têm alcançado um importante espaço no setor industrial, visto que embora apresentem custos mais elevados que outros adsorventes, podem ser regeneradas e reutilizadas operacionalmente sem apresentarem perdas significativas em sua eficiência de remoção (GUIMARÃES, 2010). Neste sentido, o presente trabalho visa investigar a adsorção de íons Mn^{2+} proveniente de uma solução sintética em resinas de troca iônica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a adsorção do íon Mn^{2+} em resinas de troca iônica, a partir de soluções sintéticas em operação descontínua.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos consistem em:

- i Investigar a adsorção de manganês em resinas de troca iônica com diferentes grupos funcionais;
- ii Avaliar o comportamento de adsorção de cada resina para o manganês na presença de metais alcalinoterrosos cálcio e magnésio (na forma de cloretos);
- iii Modelar a cinética de adsorção, em batelada, do íon Mn^{2+} na resina Purolite S950;
- iv Construir isotermas para a resina Purolite S950 e ajustá-las aos modelos de Langmuir e Freundlich;
- v Avaliar os parâmetros termodinâmicos da adsorção do íon Mn^{2+} na resina Purolite S950;
- vi Avaliar o desempenho de uma solução ácida na eluição da resina Purolite S950 carregada com íons Mn^{2+} .

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Manganês

O manganês é um elemento que está distribuído em diversos ambientes geológicos e é encontrado, na natureza, apenas na forma combinada com elementos em óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos, os quais constituem inúmeros minerais (SAMPAIO et al., 2008; MARTINS e LIMA, 2001; FADIGAS et al., 2002). A gama de aplicações dos minérios de manganês é ampla, podendo serem destinados para usos metalúrgicos (ligas com cobre, estanho, chumbo, zinco, ferro e alumínio) ou não-metalúrgicos (componentes de pilhas e baterias, fertilizantes, fungicidas, rações, desinfetantes, agentes de vedação e de secagem de tintas). Após ser beneficiado, esse elemento também é empregado no tratamento de água, no controle da poluição do ar, em aditivos de combustão e em produtos da cerâmica vermelha, além da hidrometalurgia do urânio e do zinco (SAMPAIO et al., 2008). Essa vasta aplicação industrial justifica a presença desse metal em vários meios, tais como efluentes industriais, águas superficiais e subterrâneas.

Geralmente, em meio aquoso, a forma mais estável e de grande solubilidade do manganês é o íon Mn^{2+} , este sendo considerado um poluente, uma vez que em exposições prolongadas, mesmo em baixas concentrações, pode causar inúmeros problemas de saúde, afetando principalmente o sistema nervoso central. Os sintomas de contaminação são inespecíficos e incluem dores de cabeça, apatia, tremores, mudança na expressão facial e distúrbios na comunicação. Por fim, há o desenvolvimento de condições clínicas graves, como o manganismo, uma doença neurológica semelhante ao Mal de *Parkinson*, caracterizado por tremores e rigidez muscular, entre outros sintomas (MARTINS e LIMA, 2001; TAKEDA, 2003; TAFFAREL e RUBIO, 2009).

Ademais, problemas relacionados ao sistema de abastecimento de água potável também podem estar ligados a este metal, como descamação de incrustações contendo óxidos de manganês nas tubulações, o que resulta em baixa qualidade estética da água, que passa a ter sabor indesejável e cor marrom-preta, causando manchas nos equipamentos de piscina e lavanderias (BRELAND e ROBINSON, 1967; SAWYER e McCARTY, 1978).

O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de manganês, ficando atrás apenas da África do Sul e da Ucrânia (Figura 3.1). Além disso, no ano de 2017, o Brasil ocupava o 4º

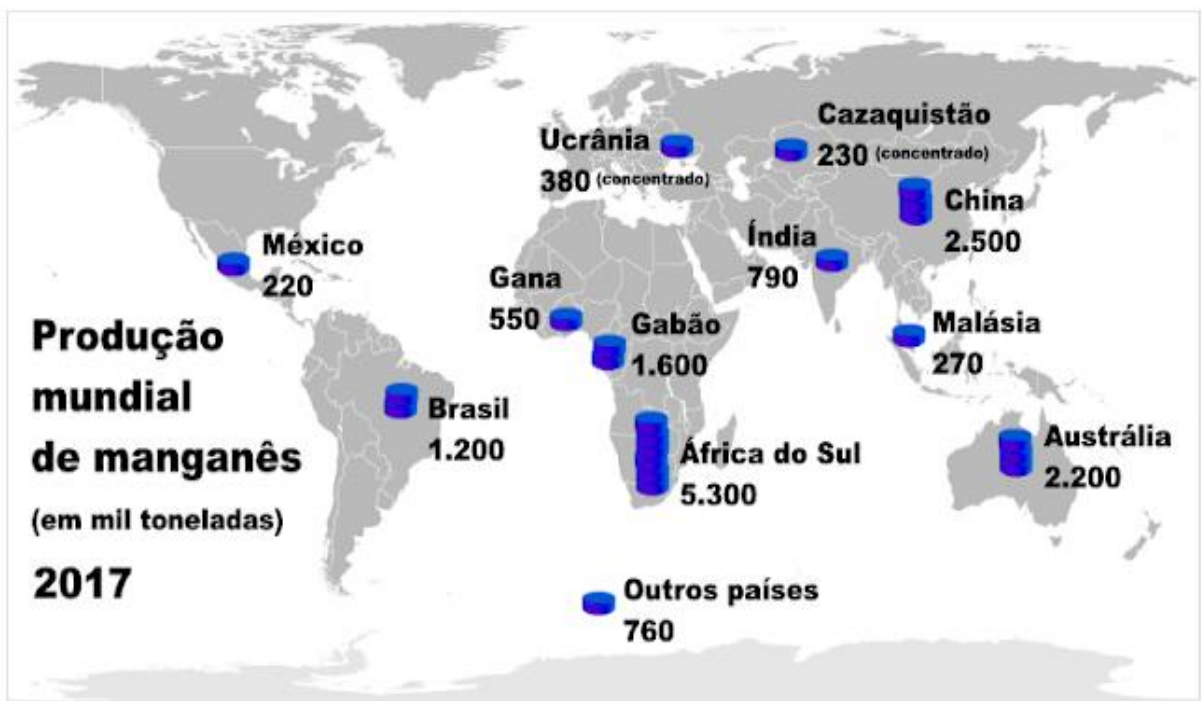
lugar em produção mundial do elemento, produzindo aproximadamente 120 mil toneladas anuais (Figura 3.2) (NOTASGEO, 2018).

Figura 3.1 Reservas mundiais de manganês (metal), por país, em 2017.



(Fonte: NotasGeo, 2018)

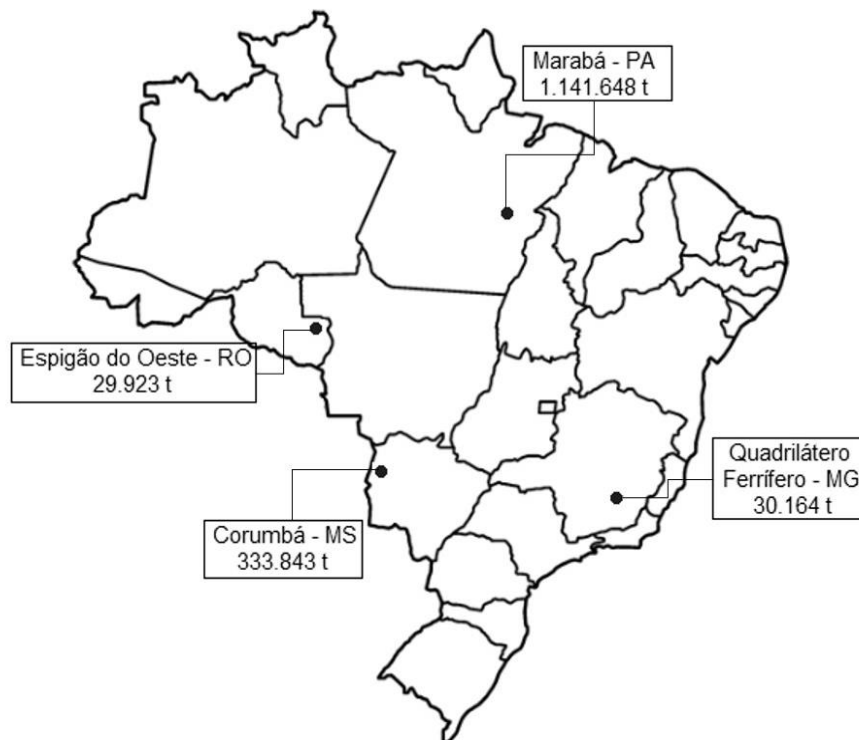
Figura 3.2 Produção mundial de manganês (metal), por país, em 2017.



(Fonte: NotasGeo, 2018)

Em relação aos estados brasileiros, Pará, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Roraima são os estados que apresentam as maiores produções de manganês no país, conforme observa-se na Figura 3.3 (ANM, 2018).

Figura 3.3 Principais áreas produtoras de manganês (minério) no Brasil, em 2016.



(Fonte: adaptado ANM, 2018)

Tendo em vista a disponibilidade do manganês no Brasil, a ampla aplicação industrial e os problemas causados por este elemento, a Resolução CONAMA 430/11 estabeleceu como valor máximo permitido para manganês dissolvido no lançamento de efluentes a concentração de $1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$. De maneira análoga, a DN COPAM/CERH-MG 01/08 estabeleceu o mesmo valor para este metal como valor máximo permitido no lançamento de efluentes no estado de Minas Gerais. Ademais, a Resolução CONAMA 357/05 e a DN COPAM/CERH-MG 01/08 dispõem que os valores máximo de manganês total encontrado em águas doces de classes 1, 2 e 3, são $0,1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$, $0,1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ e $0,5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$, respectivamente. Essas classes estão associadas ao abastecimento para consumo humano, diferindo nas formas de tratamento antes do abastecimento (BRASIL, 2005; BRASIL, 2008; BRASIL, 2011).

Minas Gerais é um estado que merece destaque neste aspecto, uma vez que, como mencionado anteriormente, está entre os estados brasileiros que apresentam maiores

produções de manganês no país; além disso, após o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana – MG, em 2015, observou-se que as concentrações de alguns metais tóxicos estavam acima do limite permitido pela Resolução CONAMA 430/01 e pela DN COPAM/CERH-MG 01/08 (águas doces de classe 2). No final de 2018, o IGAM, divulgou que parâmetros como sólidos totais em suspensão, ferro e manganês apresentaram aumento geral dos valores em todos os trechos do Rio Doce, em relação a 2017 (IGAM,2018). Dessa forma, nota-se então que o desenvolvimento de tecnologias para a adequação dos níveis de manganês nas águas dos rios e nos efluentes industriais é muito importante, principalmente para o estado em questão.

Dentre os processos utilizados para remoção de manganês, podem-se citar: (i) precipitação, (ii) coagulação/floculação, (iii) adsorção, (iv) oxidação, (vi) biológicos e (vii) filtração por membranas (PATIL et al., 2016).

A Tabela 3.1 lista alguns trabalhos que estudaram a remoção de manganês solúvel. Lin et al. (2020) empregaram zeólita para adsorção de manganês contido em água residuária proveniente da produção de ácido tereftálico; Coppi e Tannous (2015) realizaram estudos de precipitação em efluente de galvanoplastia; Kotp et al. (2018) estudaram adsorção em resina de troca iônica; Meza et al. (2017) reportaram resultados de estudos de adsorção de manganês em resinas de troca iônica a partir de um efluente de uma infiltração de uma barragem abandonada e em água residuária do processo de recuperação de cobre. Por fim, Barros et al. (2014) estudaram a precipitação do metal em meio contendo bactérias redutoras de sulfato. Observa-se dessa forma, que a adsorção é uma técnica muito promissora e que está sendo bastante estudada para remoção do íon.

Tabela 3.1 Geração e remoção de manganês em diversos setores

Geração	Tratamento	Condições Experimentais	Resultados	Referência
Água residuária proveniente da produção de ácido tereftálico contendo compostos orgânicos aromáticos dissolvidos	Adsorção	Utilização de zeólitas para adsorção de cobalto e manganês; ensaios realizados durante 48 horas, à 25°C, sob agitação de 80min ⁻¹ .	Observou-se que o pH afetava significativamente a adsorção. Os valores de carregamento do cobalto e manganês diminuíram de 51mg.g ⁻¹ * e 72 mg.g ⁻¹ *, respectivamente, para 0,1 mg.g ⁻¹ *, para ambos os metais, quando o pH decaiu de 6,8 para 4,0.	(LIN et al., 2020)
Efluente de Galvanoplastia	Precipitação	Foi realizado um planejamento estatístico relacionando o pH (2-8), temperatura (20°C-40°C) e a presença de agentes redutores (sódio metabissulfito e tiosulfato de sódio). As melhores condições experimentais foram: pH equivalente a 2, temperatura de 40°C, e aplicação do agente redutor tiosulfato de sódio.	A porcentagem de remoção para os metais estudados variou de 33,3% para o cádmio e 99,9% para o cromo. A remoção de manganês foi de 96,8%.	(COPPI e TANNOUS, 2015)
Água poluída	Adsorção	Remoção dos íons Pb ²⁺ , Fe ³⁺ e Mn ²⁺ por um trocador catiônico inorgânico à base de molibdato. Ensaios realizados durante 24 horas, à 25°C e pH=4,0.	O trocador iônico apresentou maior seletividade para o íon Pb ²⁺ (99,96%), seguido de Fe ³⁺ (99,6%) e Mn ²⁺ (93%), respectivamente.	(KOTP et al., 2018)

Tabela 3.1 Geração e remoção de manganês em diversos setores (continuação)

Geração	Tratamento	Condições Experimentais	Resultados	Referência
Água residuária do processo de recuperação de cobre	Adsorção	Remoção de ferro e manganês pela resina quelante Dowex M-4195. A concentração inicial do ferro foi equivalente à 132,5mg.L ⁻¹ e de manganês 114,3mg.L ⁻¹ . Ensaios realizados durante 24h, sob agitação 200 min ⁻¹ , à 25°C, e em pH 2,5.	O ferro apresentou maior afinidade para a resina, carregando cerca de 12,5mg Fe.g ⁻¹ *, enquanto o manganês carregou 2,96 mg Mn.g ⁻¹ *. A resina removeu 20% de manganês e 58% de ferro em um tempo de contato de 5 horas. (ESPECIFICAR pH)	(MEZA et al., 2017)
Infiltração de uma barragem abandonada	Adsorção	Remoção de ferro e manganês pela resina quelante Dowex M-4195. A concentração inicial do ferro foi equivalente à 60mg.L ⁻¹ e de manganês 40mg.L ⁻¹ . Ensaios realizados durante 24h, sob agitação 200 min ⁻¹ , à 25°C, e em pH 2,03.	O carregamento obtido para o ferro foi equivalente à 7,5mg.g ⁻¹ * e para o manganês foi 4,0mg.g ⁻¹ *, representando 70% e 25% de remoção, respectivamente, em um tempo de contato de 12 horas.	(MEZA et al., 2017)
Efluente de drenagem ácida de mina	Precipitação	Remoção de manganês e sulfato por bactérias redutoras de sulfato.	Observou-se que em 21 dias de tratamento utilizando reator UASB, as bactérias elevaram o pH do meio, de 7,63 para 8,75, promovendo a precipitação dos íons. Dessa forma, houve remoção de 95% de sulfato e 98% de manganês.	(BARROS et al., 2014)

* por grama de resina

3.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície em que os íons contidos em um fluido se concentram espontaneamente em um sólido. O desenvolvimento dos processos de adsorção ocorreu pela necessidade de tecnologias para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos que se apresentavam em nível traço ou que fossem inertes à métodos de degradação biológica ou aos tratamentos físico-químicos de efluentes industriais (NASCIMENTO et al., 2014).

Operacionalmente, o processo de adsorção pode ser realizado em batelada ou em fluxo contínuo (colunas de leito fixo ou fluidizado). No sistema em batelada, emprega-se um volume fixo de solução a ser tratado. As principais variáveis envolvidas no processo são: (i) massa do adsorvente; (ii) velocidade de agitação; (iii) concentração do adsorvato; (iv) temperatura e (v) pH. O estudo em batelada fornece informações relevantes sobre os aspectos cinéticos e termodinâmicos do processo e é aplicado frequentemente em escalas laboratoriais ou quando a adsorção é feita na presença de material particulado (polpas). Por outro lado, no sistema em coluna ocorre a variação do volume a ser tratado com o tempo. O material adsorvente fica confinado em uma coluna de dimensões conhecidas por onde a solução a ser tratada é bombeada. Esse sistema apresenta maior eficiência para tratamentos de grandes volumes de efluentes (NASCIMENTO et al., 2014).

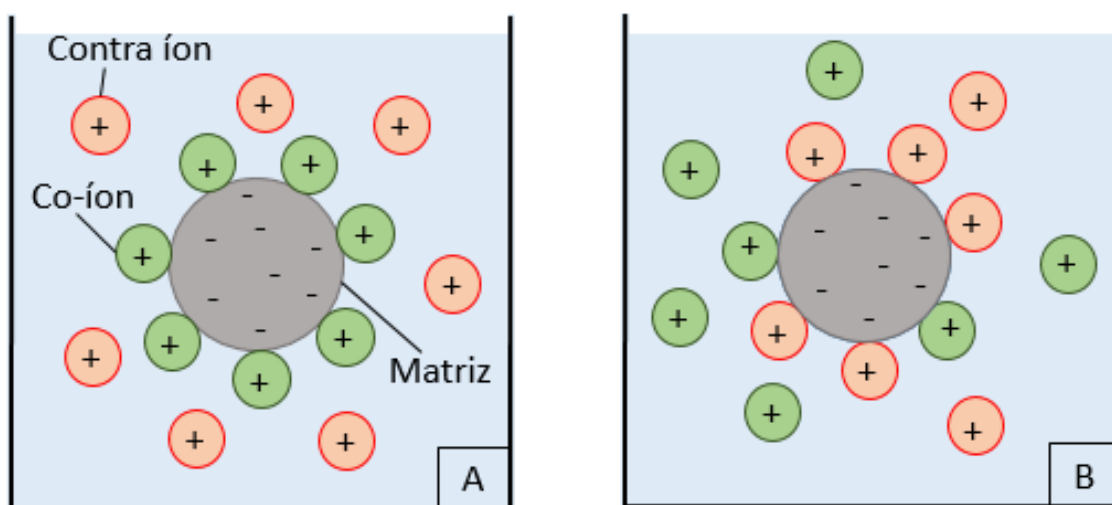
O processo de adsorção é aplicado e estudado em inúmeras áreas, tais como (i) pré-tratamento de gases e líquidos antes do uso em sistemas industriais, (ii) purificação e separação de misturas líquidas e gasosas e (iii) tratamento de efluentes domésticos e industriais (OLIVEIRA, 2006).

3.3 O processo de troca iônica

Entre os materiais utilizados em adsorção, destacam-se as resinas de troca iônica, que tem sido amplamente aplicadas para remoção de íons indesejáveis em águas e efluentes em geral, em processos como desmineralização, dessalinização, remoção de amônia, tratamento de metais tóxicos em efluentes e alguns resíduos radioativos (REYNOLDS e RICHARDS, 1995; COLLINS et al., 1997; GREENLEAF et al., 2006).

O processo de troca iônica consiste na troca de íons (adsorvato) entre um trocador iônico sólido (adsorvente) e a solução aquosa. Esta troca ocorrerá caso os íons que estejam em solução (contra-íons) apresentem maior afinidade pelo adsorvente do que os íons que estão adsorvidos na fase sólida (REYNOLDS e RICHARDS, 1995). A Figura 3.4 ilustra o mecanismo de troca iônica em um trocador catiônico. Salienta-se que, de maneira análoga, ocorre a adsorção em trocadores aniônicos.

Figura 3.4 Esquema do processo de troca iônica de uma resina catiônica. (A) resina em contato com a solução em t_0 e (B) após um certo tempo de contato entre a mistura solução-resina.



Fonte: (adaptado Collins et al., 1997)

Reynolds e Richards (1995) destacaram que o primeiro material usado como trocador iônico foi a zeólita, um mineral que naturalmente possui déficit de cargas positivas, conferindo-lhe poder de troca de cátions. No entanto, atualmente, tal mineral é pouco utilizado, sendo substituído por resinas sintéticas, discutidas a seguir, cuja capacidade de troca é mais elevada e a gama de opções oferecidas no mercado é ampla.

3.4 Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são constituídas de uma matriz polimérica porosa, inerte, sintética e insolúvel em solventes orgânicos e em água. Tal matriz é ligada por ligações covalentes a grupos trocadores iônicos, catiônicos e aniônicos. A variabilidade de grupos funcionais, matrizes e características físico-químicas das resinas aumentam a gama de

utilização das mesmas, conforme exposto na Tabela 3.2 (BAUMAN, 1949; COLLINS et al., 1997).

Os grupos funcionais são capazes de adquirir carga quando submetidos à certas condições experimentais. Os grupos que se carregam negativamente são ácidos orgânicos e promovem a troca de cátions, podendo ser classificados como fortemente ou fracamente ácidos. Logo, as resinas catiônicas fortemente ácidas são aquelas que apresentam grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), enquanto as resinas catiônicas fracamente ácidas apresentam grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) ou fosfóricos ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) (JACKSON, 1986; GUIMARÃES, 2010).

Em contrapartida, a troca de ânions é promovida por grupos capazes de carregarem-se positivamente, os quais são ligados à matriz por um processo de aminação via reação intermediária de clorometilação. As resinas aniônicas fortemente básicas apresentam o íon amônio quartenário como grupo de troca e as fracas possuem aminas secundárias (JACKSON, 1986).

Além das resinas catiônicas e aniônicas, destacam-se ainda as resinas quelantes, as quais possuem afinidade seletiva para metais de transição, sendo amplamente empregada em processos hidrometalúrgicos. Sua seletividade e capacidade de carregamento dependem do pH da solução e da concentração dos metais contidos na mesma (WHEATON e LEFEVRE, 2000; MENDES e MARTINS, 2005).

De acordo com a Tabela 3.2, observa-se que as resinas de troca iônicas podem apresentar inúmeras aplicações, tais como extração de metais tóxicos (NEKOU EI et al., 2019), adsorção de íons chumbo (II) (ALGUACIL, 2019), recuperação de vanádio (GOMES et al., 2016), remoção de íons zinco (ZHOU et al., 2019), íons Fe^{3+} e Al^{3+} (LV et al., 2019) e lítio (ARROYO et al., 2019) e remoção de dureza total de água de abastecimento (LEVINDO et al., 2016).

Tabela 3.2 Estudos que utilizaram resinas de troca iônica como alternativa de tratamento de adsorção

Aplicação	Observações/Resultados principais	Referência
Extração de metais tóxicos de uma solução de resíduos eletrônicos	Utilização de três resinas de troca iônica (Amberlite IRA 743, Lewatit TP 208 e Lewatit TP 260) para extrair metais tóxicos (Cu, Zn, Ni e Pb) e Al. Nas resinas TP 208 e TP 206, o aumento da temperatura resultou em um aumento da recuperação dos metais. Para a resina IRA 743, o incremento na temperatura apresentou efeito adverso. No processo de eluição, observou-se que nas menores molaridades do ácido H ₂ SO ₄ , a separação seletiva foi melhor. No entanto, em molaridades mais altas ocorreu a extração de todos os elementos simultaneamente. Por fim, o maior carregamento obtido foi pelo cobre na resina TP 208 (66,662 mg.g ^{-1*}) e o menor foi pelo níquel na resina IRA 743 (0,161 mg.g ^{-1*}).	(NEKOU EI et al., 2019)
Adsorção de íons chumbo (II)	O autor aplicou a resina Amberlite IR-120 para remoção de chumbo de uma solução sintética. O maior carregamento observado foi correspondente à 40mg.g ^{-1*} , agitação equivalente a 850min ⁻¹ , a 60°C, durante 5 horas.	(ALGUACIL, 2019)
Recuperação de vanádio de lixiviados de escória de aço em meio alcalino	O carregamento máximo na resina de troca aniônica, Amberlite IRA-400, foi equivalente a 27mg V.g ^{-1*} . Os ensaios de dessorção realizados recuperaram de 57% a 72% de vanádio utilizando NaOH (2 mol.L ⁻¹).	(GOMES et al., 2016)
Remoção de íons zinco em solução de cloreto de manganês	Utilização da resina D201, a qual atingiu 99,93% de adsorção de zinco em solução, apresentando carregamento máximo de 159mg.g ^{-1*} .	(ZHOU et al., 2019)

* por grama de resina

Tabela 3.2. Estudos que utilizaram resinas de troca iônica como alternativa de tratamento de adsorção (continuação)

Aplicação	Observações/Resultados principais	Referência
Remoção de íons Fe^{3+} e Al^{3+} de soluções de ácido fosfórico ($4,4\text{mol.L}^{-1}$) e ácido nítrico ($1,1\text{mol.L}^{-1}$)	Estudo de três resinas quelantes (Purolite S957, S950 e S930) para remoção de ferro e alumínio. As resinas S957 e S950 foram mais eficientes para remoção de Fe^{3+} e Al^{3+} , apresentando carregamento de aproximadamente $0,7\text{mmol.g}^{-1}$ * de Fe^{3+} e $0,4\text{mmol.g}^{-1}$ * de Al^{3+} (S957) e $1,0\text{mmol.g}^{-1}$ * de Fe^{3+} e $0,8\text{mmol.g}^{-1}$ * de Al^{3+} (S950). Em contrapartida, a resina S930 apresentou capacidade baixíssima de adsorção ou inexistente.	(LV et al., 2019)
Recuperação de íons lítio de salmoura de dessalinização	Os autores estudaram três resinas (K2629, TP207 e TP208) para recuperação de lítio. Todas as resinas apresentaram rendimentos elevados (>95%). A ordem de capacidade de retenção das resinas foi TP207>K2629>TP208. Observou-se que a presença de outros íons, tais como Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , afetou negativamente o comportamento das resinas. Os rendimentos obtidos na dessorção variaram de 73,8% a 89,9%, utilizando HCl (4mol.L^{-1}).	(ARROYO et al., 2019)
Remoção de dureza total de água de abastecimento	Utilização de resina catiônica Purolite C100 para remoção de dureza total de água de abastecimento. Para a amostra com maior dureza (496mg.L^{-1}) houve remoção superior a 40% em apenas 20 min de operação.	(LEVINDO et al., 2016)

* por grama de resina

3.5 Modelos empíricos cinéticos

A cinética do processo de adsorção irá determinar o tempo necessário para a resina alcançar sua capacidade máxima de adsorção para um adsorvato específico para um dado meio aquoso, além de determinar a etapa controladora, bem como a energia de ativação do processo. Diante disso, existem inúmeros modelos propostos para descrever o comportamento da adsorção ao longo do tempo. Dentre estes, destacam-se, como mais utilizados e simples, os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem (GUIMARÃES, 2010), descritos a seguir.

3.5.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Este modelo foi utilizado pela primeira vez por Lagergren, em 1898, para descrever a cinética de adsorção dos ácidos oxálico e malônico em carvão vegetal (QIU et al., 2009).

O modelo considera que o processo de adsorção na fase líquida pode ser reversível e que alcança um estado de equilíbrio. Pode representar tanto processos de fisiosorção quanto de quimiosorção (GUIMARÃES, 2010).

A equação que representa o modelo de pseudoprimeira ordem é:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^1 \quad (3.1)$$

Em que q_t é o carregamento do metal no tempo t (mg.mL^{-1}), q_e representa a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg.mL^{-1}), e k_1 equivale à constante de velocidade (min^{-1}).

Quando, no tempo inicial, não se encontram íons no sólido, ou seja $q_t = 0$ em $t = 0$, obtém-se a equação 3.2, que é a forma integrada do modelo:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.2)$$

3.5.2 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem foi teorizado por Ho, em 1995, para descrever o processo cinético de adsorção de íons metálicos divalente em turfa. O modelo considera que a ligação química entre os íons metálicos divalentes e os grupos funcionais polares na turfa, tais como aldeídos, cetonas, ácidos fenólicos, era responsável pela capacidade de troca catiônica da turfa (HO, 2006).

A equação que descreve o modelo é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Em que k_2 representa a constante de velocidade do modelo de pseudosegunda ordem ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Integrando para $q_t = 0$ no instante inicial e rearranjando a equação 3.3, tem-se a equação 3.4:

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (3.4)$$

3.6 Equilíbrio de adsorção

A adsorção, em condições de equilíbrio, é classicamente representada por isotermas de adsorção. Estas, por sua vez, indicam a relação no equilíbrio entre as concentrações de adsorbato, na fase fluida e nas partículas adsorventes em uma dada condição de temperatura e pH (MCCABE et al., 1993).

Diante disso, muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar os dados de equilíbrio, sendo as propostas por Freundlich e Langmuir as mais empregadas. Além de apresentarem apenas dois parâmetros, estas equações preveem a capacidade máxima de adsorção e permitem descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6.1 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir, em 1916, apresenta como características: (i) adsorção em monocamadas sobre uma superfície ideal; (ii) existência de uma área limitada mensurável para adsorção; e (iii) existência de um único sítio de adsorção para cada espécie (NASCIMENTO et al., 2014). Em vista da simplicidade de aplicação, o modelo é amplamente utilizado, sendo representado pela equação 3.5:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.5)$$

Em que q_e e Q_{\max} representam, respectivamente, o carregamento na resina e o carregamento máximo do adsorvato alcançados no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); b é uma constante relacionada com a afinidade entre a resina e o adsorvato, também chamada de constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e C_e , a concentração final do adsorvato em solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), no equilíbrio.

3.6.2 Isoterma de Freundlich

Este foi o primeiro modelo utilizado para descrever empiricamente a relação da concentração do material em solução e a quantidade de material adsorvido, podendo ser empregado em sistemas não ideais, com adsorção em multicamadas e em superfícies heterogêneas (CIOLA, 1981; McKAY, 1996). A equação que o representa é:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.6)$$

Em que K_f é a capacidade de adsorção, também conhecida como fator de capacidade ($(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$); e n representa o fator de intensidade da adsorção.

3.7 Parâmetros termodinâmicos

Grandezas termodinâmicas como a variação de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) no estado padrão podem ser estimadas a partir dos dados de equilíbrio obtidos em diferentes temperaturas (GUIMARÃES, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

A variação de entalpia (ΔH°) indica o calor envolvido no processo de adsorção, à pressão constante. Valores de entalpia positivos indicam que a natureza do processo é endotérmica. Em contrapartida, valores de entalpia negativos indicam processos exotérmicos, onde há liberação de energia (CANTUARIA, 2014).

Em relação à variação de entropia (ΔS°), tem-se que esse parâmetro indica as alterações na organização estrutural e energética do sistema. Valores de entropia positivos indicam que as moléculas do solvente estão mais livres no meio, ou seja, há um incremento do número de graus de liberdade do sistema com alterações estruturais no adsorvente e no adsorvato. Em contrapartida, valores de entropia negativos evidenciam uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, tendo em vista que as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO, 2014).

A fim de determinar as variações de entalpia padrão (ΔH°) e de entropia padrão (ΔS°) do sistema, é necessário conhecer os valores da constante de equilíbrio, em diferentes temperaturas, e utilizar a Equação de Van't Hoff (equação 3.7). Nesta equação, a inclinação fornece o valor da entalpia (ΔH°) e o coeficiente linear fornece o valor da entropia (ΔS°) (SCHNEIDER, 2008):

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.7)$$

Em que R equivale à constante universal dos gases ($8,314\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); T à temperatura (K); e K_{eq} corresponde à constante de equilíbrio. Vale salientar que quando a isoterma de adsorção é descrita pela equação de Langmuir, a constante de equilíbrio é dada pelo valor de b da equação 3.5 (NASCIMENTO, 2014).

3.8 Estudos de dessorção/regeneração

O estudo da etapa de dessorção/regeneração é realizado tendo em vista que as resinas de troca iônica são materiais relativamente caros. Dessa forma, a reutilização do material em mais de um ciclo minimiza os seus respectivos custos, aumentando a possibilidade de aplicação industrial (GUIMARÃES, 2010).

A dessorção consiste em remover o adsorvato retido na resina com o menor volume de uma solução eluente para atingir a máxima da concentração possível do íon no eluato. E a regeneração consiste em recuperar a capacidade de troca inicial do adsorvente, tornando-o reutilizável. Salienta-se que em ambos os casos é importante definir as condições experimentais das etapas de dessorção e/ou regeneração cuidadosamente, a fim de manter a integridade física e funcional do adsorvente (GASPAR 2003; CANTUÁRIA, 2014).

Os métodos mais utilizados para dessorção/regeneração são: (i) aplicação de vapor inerte ou vapor a baixas pressões; (ii) utilização de altas temperaturas; (iii) agentes químicos; (iv) solventes fortes; e (v) decomposição térmica ou bioquímica (SUZUKI, 1990).

Os métodos (i) e (ii) são recomendados quando a adsorção envolve fases gasosas; as opções (iii) e (iv) normalmente são utilizadas para adsorção em fase líquida, almejando a recuperação do soluto (dessorção) e regeneração da resina; enquanto o método (v) é indicado para regeneração do adsorvente apenas, uma vez que os adsorvatos serão decompostos termicamente, sendo bastante utilizado quando os componentes adsorvidos são desconhecidos (SUZUKI, 1990).

3.9 Processos de adsorção/troca iônica de manganês

A seguir, são revistos alguns estudos envolvendo adsorção de metais, em especial o manganês, por resinas de troca iônica e outros materiais.

Alguacil (2018a) empregou a resina catiônica Lewatit K2621, na dosagem de $0,5\text{g.L}^{-1}$ para adsorção de íons Mn^{2+} na concentração de $0,01\text{g.L}^{-1}$ de Mn^{2+} , em pH igual a 5, obtendo, desta maneira, um carregamento de $19,9\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina. A equação de Freundlich descreveu a isoterma de equilíbrio ($r^2=0,901$) e a cinética de carregamento do metal seguiu a lei de pseudoprimeira ordem ($k_1=0,014\text{min}^{-1}$). Observou-se que, com a elevação da temperatura, houve um aumento na adsorção do manganês e os valores obtidos de ΔH° e ΔS° foram, respectivamente, $102,1\text{kJ.mol}^{-1}$ e $0,37\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Notou-se também que houve o decaimento do valor de carregamento deste metal com o incremento da força iônica. E por fim, o autor destacou que a resina estudada era seletiva para o manganês quando Zn^{2+} e In^{3+} estavam contidos na solução. Em contrapartida, na presença de Cr^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , tais elementos foram carregados preferencialmente pela resina.

Em estudo posterior, Alguacil (2018b) utilizou a resina aniônica Amberlite 958 para adsorção de manganês, em diferentes valores de pH (1 a 5). Ao utilizar $0,5\text{g.L}^{-1}$ de resina e solução contendo $0,01\text{g.L}^{-1}$ de manganês, constatou-se que, ao longo do tempo, o incremento no valor do pH proporcionava o aumento na adsorção do íon na resina. Observou-se que o valor máximo de adsorção de íons Mn^{2+} foi equivalente a $35\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina, em $\text{pH}=5$, a 20°C . Além disso, notou-se que a elevação da temperatura de 20°C para 60°C também afetou a adsorção do metal, proporcionando um aumento na adsorção do íon na resina, indicando um processo endotérmico, com ΔH° igual a $31,1\text{kJ.mol}^{-1}$. Os dados de equilíbrio foram descritos pela equação de Langmuir e a cinética de carregamento do metal se ajustou à lei de pseudoprimeira ordem ($k_1=0,011\text{min}^{-1}$). Em relação a eluição, foram estudadas as soluções 1mol.L^{-1} de NaCl, 1mol.L^{-1} de HCl e $2,5\text{g.L}^{-1}$ de solução de hidrazina, e observou-se que na primeira solução não houve recuperação do manganês, na solução de 1mol.L^{-1} de HCl houve apenas 30% de recuperação do metal em estudo e na solução de hidrazina houve recuperação de 80% do manganês. O autor também comparou a adsorção de íons Mn^{2+} na resina estudada com outras três resinas (Lewatit MP64, Lewatit EP-63, Ionac SR7). A ordem de eficiência dos adsorventes testados foi Amberlite 958 ($35,0\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina) > Ionac SR7 ($27,6\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina) > Lewatit MP-64 ($8,1\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina) > Lewatit EP-63 ($0\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina).

Coskun et al. (2016) analisaram a adsorção de manganês pelas resinas quelantes Lewatit TP260 e TP207. As melhores condições operacionais para remoção de manganês testadas foram em $\text{pH}\geq 3$, 20mg.L^{-1} de $\text{MnSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ e, para a resina Lewatit TP207, 2g de resina. L^{-1} e $0,8\text{g}$ de resina. L^{-1} para o trocador iônico TP260, obtendo-se aproximadamente 99% de adsorção do metal em ambas as resinas. A cinética de carregamento do metal na resina Lewatit TP207 seguiu a lei de pseudossegunda ordem ($k_2=0,0079\text{ mL.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), apresentando carregamento máximo equivalente a $10,24\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina, enquanto a cinética de carregamento da resina Lewatit TP260 seguiu a lei de pseudoprimeira ordem ($k_1=0,03\text{min}^{-1}$), com carregamento máximo de $31,70\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina. Os resultados de equilíbrio se ajustaram, para ambas as resinas, à equação de Langmuir, apresentando carregamento máximo de $128,21\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina para a Lewatit TP260 e $140,85\text{mg Mn}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de resina para a Lewatit TP207.

Turp (2018) investigou a adsorção de íons Mn^{2+} e Cu^{2+} presentes em solução aquosa em perlita expandida. O processo de adsorção para ambos os metais foi rápido, visto que o carregamento do manganês alcançou o equilíbrio em 30 minutos, resultando em $0,5mg Mn^{2+}.mL^{-1}$ de resina e, para o cobre, o adsorvente carregou $0,4mg Cu^{2+}.mL^{-1}$ de resina em 5 minutos de ensaio. O pH apresentou influência significativa na adsorção dos metais. Em pH 5,0 notou-se melhor eficiência na adsorção do cobre (85% de adsorção), enquanto valores de pH entre 5,5 e 6,0 revelaram a melhor eficiência de adsorção do manganês (80% de adsorção). E por fim, os dados de equilíbrio foram ajustados às isotermas de Langmuir com valores de Q_{max} iguais a $25,83mg Mn^{2+}.mL^{-1}$ de resina e $37,59mg Cu^{2+}.mL^{-1}$ de resina.

Meza et al. (2017) aplicaram a resina quelante Dowex M-4195 para remoção de manganês e ferro em duas soluções: a primeira proveniente da drenagem de uma barragem em desuso (J1) e a segunda, água residuária do processo de recuperação de cobre (M1). Após os estudos realizados, verificou-se que a resina em questão apresentou maior afinidade pelo ferro. O carregamento obtido para a amostra J1, em $pH=2,03$, foi equivalente à $4mg Mn^{2+}.g^{-1}$ de resina e $7,5mg Fe^{2+}.g^{-1}$ de resina, com remoção de aproximadamente 25% e 70% de cada meta, em um tempo de contato de 12 horas. Para a amostra M1, em $pH= 2,5$, o carregamento de manganês correspondeu à $2,96mg Mn^{2+}.g^{-1}$ de resina e o de ferro foi $12,5mg Fe^{2+}.g^{-1}$ de resina, com remoção de 20% e 58%, respectivamente, em um tempo de contato de 5 horas. Por fim, a equação de Langmuir descreveu melhor o carregamento do ferro e do manganês nas duas soluções, com valores de Q_{max} iguais à $7,5mg Fe^{2+}.g^{-1}$ de resina e $4,0 mg Mn^{2+}.g^{-1}$ de resina na solução J1 e $12,5mg Fe^{2+}.g^{-1}$ de resina e $2,96 mg Mn^{2+}.g^{-1}$ de resina na solução M1.

Figueiredo et al. (2018) estudaram a cinética de adsorção do manganês em zeólita exauridas. Verificou-se 98% de carregamento do íon em solução, no material adsorvente, sob a agitação de $600min^{-1}$ e $pH=6,5$. Observou-se que o equilíbrio foi atingido em 3 horas de experimento e que a elevação da temperatura resultou no incremento do carregamento do metal. A cinética de carregamento dos íons Mn^{2+} seguiu a lei de pseudosegunda ordem ($k_2=0,119g.mg^{-1}.min^{-1}$), e a energia de ativação calculada para o processo foi de $55,4kJ.mol^{-1}$. Por fim, ambas as isotermas (Langmuir e Freundlich) descreveram o processo de adsorção do íon na zeólita, no equilíbrio, apresentando carregamento máximo obtido igual a $10mg Mn^{2+}.g^{-1}$ de zeólita.

Lin et al. (2020) empregaram a zeólita NaA para adsorção de manganês e cobalto em água residuária proveniente da produção de ácido tereftálico contendo compostos orgânicos aromáticos dissolvidos. Notou-se que o pH apresentou influência significativa no carregamento de cobalto e manganês, ou seja, quando o pH decaiu de 6,8 para 4,0, houve uma redução do carregamento de $51 \text{ mg Co}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ de resina e $72 \text{ mg Mn}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ de resina, respectivamente, para $0,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (para ambos os metais). Os dados de equilíbrio foram descritos pela equação de Langmuir ($r^2=0,98$), apresentando carregamentos máximos equivalentes a $56,2 \text{ mg Co}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ de resina e $87,2 \text{ mg Mn}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ de resina. E por fim, a cinética de carregamento do metal se ajustou à lei de pseudosegunda ordem ($k_2=0,008 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Resinas utilizadas

Foram estudadas três resinas de troca iônica com grupos funcionais distintos. As resinas estudadas foram: Purolite C100 (fortemente ácida), Purolite C104E (fracamente ácida) e Purolite S950 (quelante). As propriedades destas resinas são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Características das resinas Purolite C100, C104E e S950.

Resina	Purolite C100	Purolite C104E	Purolite S950
Matriz	Poliestireno em gel reticulado com divinilbenzeno	Gel poliacrílico reticulado com divinilbenzeno	Polímero reticulado macroporoso
Grupo funcional	Sulfônico	Carboxílico	Aminofosfônico
Forma iônica fornecida	Na ⁺	H ⁺	Na ⁺
Capacidade total de troca (min.)	2,0eq.L ⁻¹	3,80eq.L ⁻¹	24g.L ⁻¹ Ca
Densidade	1,29g.mL ⁻¹	1,18g.mL ⁻¹	1,13g.mL ⁻¹
Faixa de pH	-	5-14	2-6 (H ⁺) - 6-11 (Na ⁺)
Temperatura máxima de trabalho	120°C	120°C	90°C

4.2 Preparo das soluções

Uma solução sintética contendo apenas íons Mn²⁺ foi preparada utilizando o reagente de grau analítico MnSO₄.H₂O (sulfato de manganês monohidratado, 99%), diluído em água deionizada, cuja concentração de íons Mn²⁺ foi 500mg.L⁻¹ (9,1mmol.L⁻¹) e pH equivalente a 4,5. E para o preparo da solução contendo uma mistura de íons metálicos foram utilizados os reagentes: cloreto de cálcio dihidratado (CaCl₂.2H₂O, 99%) e cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O, 99,04%), além do sulfato de manganês monohidratado (MnSO₄.H₂O), diluídos em água deionizada. Todos os íons metálicos nessa solução foram equivalentes a 12mmol.L⁻¹ e pH igual a 4,5.

4.3 Ativação das resinas de troca iônica

O efeito do meio de ativação das resinas foi analisado a fim de verificar qual solução seria mais eficiente para a promoção da adsorção de manganês. A Tabela 4.2 apresenta os tipos de tratamentos de ativação que foram empregados em cada resina.

Tabela 4.2 Tipos de tratamentos empregados nas resinas Purolite S950, C100 e C104E.

	Purolite S950	Purolite C104E	Purolite C100	Referência
1º Teste	Água deionizada	Água deionizada	Água deionizada	(GUIMARÃES, 2010)
2º Teste	3mol.L ⁻¹ de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), seguido de 1mol.L ⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH)	3mol.L ⁻¹ de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), seguido de 1mol.L ⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH)	-	(PEREZ et al., 2017)
3º Teste	3mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico (HCl), seguido de 1mol.L ⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH)	1mol.L ⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH)	-	-
4º Teste	1mol.L ⁻¹ de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	-	-	(ZAINOL e NICOL, 2009)

A ativação referente ao 1º teste da resina Purolite S950 foi realizada colocando 10mL de resina em contato com 50mL de água deionizada, durante por 24 horas, à 24°C. Após o tempo de contato, a mistura solução-resina foi separada por filtração simples por meio de filtro de papel da marca Unifil de faixa preta e, posteriormente, houve a realização dos ensaios de adsorção. Salienta-se que o mesmo procedimento foi realizado para as resinas Purolite C100 e C104E.

Para ativação da resina Purolite S950, no 2º teste, inicialmente, colocou-se 10mL da resina em contato com 50mL de ácido sulfúrico (3mol.L⁻¹), durante 24 horas, após esse tempo, a mistura solução-resina, foi filtrada por meio de filtração simples através de filtro de papel da marca Unifil de faixa preta. Após a filtragem, a resina passou por um processo de

secagem natural de, aproximadamente, 12 horas. Em seguida, a mesma foi colocada em contato com 50mL de hidróxido de sódio (1mol.L^{-1}), durante 24 horas. Após o tempo de contato realizou-se a filtração da mistura solução-resina e a resina passou pelo processo de secagem natural novamente (12 horas). Posteriormente, houve a realização dos ensaios de adsorção. Vale ressaltar que esse procedimento também foi realizado para a resina Purolite C104E e, em ambos os sistemas, a temperatura foi equivalente à 24°C .

No 3º teste, 10 mL da resina Purolite S950 foram colocados em contato com 50mL de ácido clorídrico (3mol.L^{-1}), durante 24 horas, à 24°C . Após esse tempo, a mistura solução-resina foi separada por filtração simples por meio de filtro de papel da marca Unifil de faixa preta e a resina foi submetida a um processo de secagem natural por, aproximadamente, 12 horas. Em seguida, a mesma resina foi colocada em contato com 50mL de hidróxido de sódio (1mol.L^{-1}), durante 24 horas. Após esse tempo, a mistura solução-resina foi filtrada e a resina foi submetida novamente pelo processo de secagem natural (12 horas). Posterior a esse procedimento, houve a realização dos ensaios de adsorção. Em contrapartida, para a ativação da resina Purolite C104E, no 3º teste, foram colocados em contato 10mL da resina com 50mL de uma solução de hidróxido de sódio (1mol.l^{-1}), por 24 horas, à 24°C . Em seguida, a mistura solução-resina foi filtrada e submetida à secagem natural (12 horas). Posteriormente, houve a realização dos ensaios de adsorção com essa resina.

E por fim, para realização da ativação referente ao 4º teste da resina Purolite S950, colocou-se 10mL da resina em contato com 50mL de ácido sulfúrico (1mol.L^{-1}), durante 24 horas, à 24°C . Após esse tempo, a mistura solução-resina, foi filtrada por meio de filtração simples, através de filtro de papel da marca Unifil de faixa preta e, posteriormente, houve a realização dos ensaios de adsorção.

4.4 Avaliação das resinas para adsorção de manganês e competitividade do metal de interesse e metais alcalinoterrosos pelos sítios das resinas

Após a etapa de ativação, os ensaios de adsorção foram realizados em um shaker *New Brunswick Scientific*, modelo “*INNOVA 44*”, em temperatura correspondente à 25°C , agitação de 130min^{-1} e orbital de 5cm. Dessa maneira, em um frasco Erlenmeyer de 250mL, colocou-se 1mL de resina em contato com 100mL de solução de sulfato de manganês, durante 24

horas. Os ensaios foram realizados em duplicata e a concentração inicial da solução foi equivalente a $9,1\text{mmol.L}^{-1}$ (500mg.L^{-1}) de Mn^{2+} e pH 4,5.

A fim de determinar a competitividade entre os íons metálicos pelos sítios das resinas foram preparadas soluções 12mmol.L^{-1} de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} em água deionizada e pH equivalente a 4,5. Estes experimentos de adsorção foram realizados em 7 séries de carregamentos sequenciais, onde cada série durou 10 horas. As demais condições experimentais foram análogas aos ensaios realizados com a solução contendo apenas íons de manganês.

Em todos os ensaios, após decorrido o tempo de contato previsto, a mistura solução-resina foi separada por filtração simples por meio de filtro de papel da marca Unifil de faixa preta e a fase aquosa foi encaminhada para a análise química em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, modelo *Agilent 725 ES*). Com o auxílio da equação 4.1 e em posse dos valores das concentrações inicial e final determinou-se o carregamento dos íons estudados nas resinas.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V_{sol}}{V_{res}} \quad (4.1)$$

Em que q_e representa o carregamento de íons Mn^{2+} ($\text{mg Mn}^{2+} \cdot \text{mL}^{-1}$ de resina); C_0 e C_f são, respectivamente, a concentração inicial e concentração final do manganês ($\text{mg Mn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$); V_{sol} é o volume da solução utilizada (L); e V_{res} o volume da resina ativada utilizada (mL).

Salienta-se que o mesmo procedimento de cálculo (Equação 4.1) foi utilizado para determinar os carregamentos de íons Mn^{2+} nas resinas na presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} em solução.

4.5 Determinação do tempo para atingir o equilíbrio

Os ensaios a seguir foram realizados apenas com a resina Purolite S950.

Com o intuito de determinar o tempo necessário para que o carregamento da resina se estabilizasse, em um reator encamisado (*SCHOTT DURAN*, capacidade 600mL), colocaram-se 5mL da resina Purolite S950 ativada em contato com 0,5L de solução de sulfato de

manganês, cuja concentração de Mn^{2+} foi equivalente à $350mg.L^{-1}$ e $pH=4,5$. A temperatura no reator de vidro foi mantida a $25^{\circ}C$ por meio de banho ultratermostato.

O ensaio foi mantido sob agitação de $345min^{-1}$, por um agitador mecânico, da marca *IKA RW 20 Digital*, acoplado a uma hélice de vidro com 3 pás, a $25^{\circ}C$, durante 6 horas. Foram retiradas aproximadamente 2mL de solução continuamente após 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 65, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 e 360 minutos de ensaio. Estas amostras foram enviadas para análise de teores de manganês residual em solução pela técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, modelo *Agilent 725 ES*). De posse dos resultados das concentrações inicial e final de íons Mn^{2+} , a partir da equação 4.1, calcularam-se os valores de carregamento na resina para cada tempo de contato e determinou-se o tempo necessário para que a resina alcançasse o equilíbrio de adsorção.

Importante salientar que este ensaio também foi realizado em duplicata.

4.6 Estudo cinético

Após a determinação do tempo de equilíbrio, avaliou-se a influência que a concentração inicial do manganês exercia no processo de adsorção. Para tal, foram utilizadas soluções com concentrações de íons Mn^{2+} variando entre $150mg.L^{-1}$ e $450mg.L^{-1}$, em $pH=4,5$, a $25^{\circ}C$, sob agitação de $345min^{-1}$.

Posteriormente, para estudar a influência da velocidade de agitação, ou seja, definir o valor em que a camada limite de Nernst deixa de afetar o processo de adsorção, foram realizados ensaios em $pH 4,5$, com concentração de manganês equivalente a $350mg.L^{-1}$, à $25^{\circ}C$ e a velocidade de agitação variou entre $345min^{-1}$ e $645min^{-1}$. Por fim, para investigar o efeito da temperatura na cinética de adsorção variou-se a temperatura entre $25^{\circ}C$ e $50^{\circ}C$, em ensaios com soluções de concentração equivalente à $350mg.L^{-1}$ de manganês, em $pH 4,5$ e velocidade de agitação de $645min^{-1}$.

Todos estes ensaios foram realizados, durante 5 horas, dispondo 5mL da resina Purolite S950 ativada em contato com 0,5L de solução de sulfato de manganês, em um reator de vidro encaminsado (*SCHOTT DURAN*, capacidade 600mL), agitado por um agitador mecânico da marca *IKA RW 20 Digital*, acoplado a uma hélice de vidro com 3 pás, a $25^{\circ}C$. A temperatura foi controlada por meio de banho ultratermostatizado. Em seguida foram

retiradas alíquotas de 2mL continuamente após 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 65, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 270, e 300 minutos.

Para determinação dos teores de manganês residual nas amostras coletadas, utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, modelo *Agilent 725 ES*) e, de posse dos resultados das concentrações inicial e final de íons Mn^{2+} , com auxílio da equação 4.1, calcularam-se os valores de carregamento nas resinas para cada tempo de contato.

Diante dos dados obtidos foram plotados gráficos de carregamento das resinas em função do tempo, utilizando o *Software OriginPro versão 8.5* e os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos descritos no item 3.5.

Vale destacar que todos os ensaios cinéticos foram conduzidos em duplicatas.

4.7 Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção, foram transferidos para um frasco Erlenmeyer de 250mL, 1mL da resina Purolite S950 e 100mL de solução de sulfato de manganês, cuja a concentração inicial de íons Mn^{2+} variou entre $50mg.L^{-1}$ e $500mg.L^{-1}$. Os ensaios foram realizados em duplicada e conduzidos sob uma agitação de $130min^{-1}$, a $25^{\circ}C$, em um shaker *New Brunswick Scientific*, modelo “*INNOVA 44*”, durante 24 horas, em pH 4,5. Após 24 horas, a mistura solução-resina foi separada por filtração simples por meio de filtro de papel da marca Unifil de faixa preta e a fase aquosa foi encaminhada para a análise química em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, modelo *Agilent 725 ES*).

De posse dos valores da concentração residual de manganês em solução e dos carregamentos obtidos no equilíbrio (equação 4.1), foram construídas isotermas de adsorção utilizando o *Software OriginPro versão 8.5*. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir (equação 3.5) e Freundlich (equação 3.6).

4.8 Estudo termodinâmico

A partir das isotermas de adsorção, determinou-se o valor da constante de equilíbrio (K_{eq}) para cada temperatura estudada. Posteriormente, construiu-se um gráfico de $\ln K_{eq}$ em função do inverso da temperatura ($1/T$), o qual foi ajustado a Equação de Van't Hoff (equação 3.7), fornecendo os valores da entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°) do processo de adsorção.

4.9 Ensaios de dessorção

Com o intuito de avaliar a regeneração da resina Purolite S950 foram realizados ensaios de dessorção/regeneração. Dessa forma, carregou-se previamente a resina com íons Mn^{2+} , colocando, em um frasco Erlenmeyer de 250mL, 1mL da resina Purolite S950 em contato com 100mL de solução de sulfato de manganês, cuja concentração inicial de íons Mn^{2+} foi equivalente à $350mg.L^{-1}$ e pH inicial 3,5. Salienta-se que o ácido utilizado para correção do pH foi o ácido sulfúrico.

Após 24 horas, a mistura solução-resina foi separada por filtração simples por meio de filtro de papel da marca Unifil de faixa preta e a fase aquosa foi analisada pela técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, modelo *Agilent 725 ES*).

Posteriormente, na etapa de eluição, a fase sólida, carregada com íons Mn^{2+} , foi colocada em contato com 50mL de solução de 1mol de ácido clorídrico, durante 24 horas. Em seguida, novamente filtrou-se a mistura solução-resina e a fase aquosa foi encaminhada para a análise química em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, modelo *Agilent 725 ES*).

Vale ressaltar que estes ensaios foram realizados em duplicada e conduzidos sob uma agitação de $130min^{-1}$, a $25^\circ C$, em um shaker *New Brunswick Scientific*, modelo “*INNOVA 44*”, durante 48 horas (24 horas de carregamento da resina e 24 horas de eluição).

Por fim, a equação utilizada para o cálculo da porcentagem de dessorção foi a equação 4.2 (COSKUN et al., 2016):

$$Dessorção (\%) = \frac{\text{Concentração de } Mn^{2+} \text{ dessorvido}}{\text{Concentração de } Mn^{2+} \text{ adsorvido}} * 100 \quad (4.2)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação e seleção de resinas para adsorção de íons Mn^{2+}

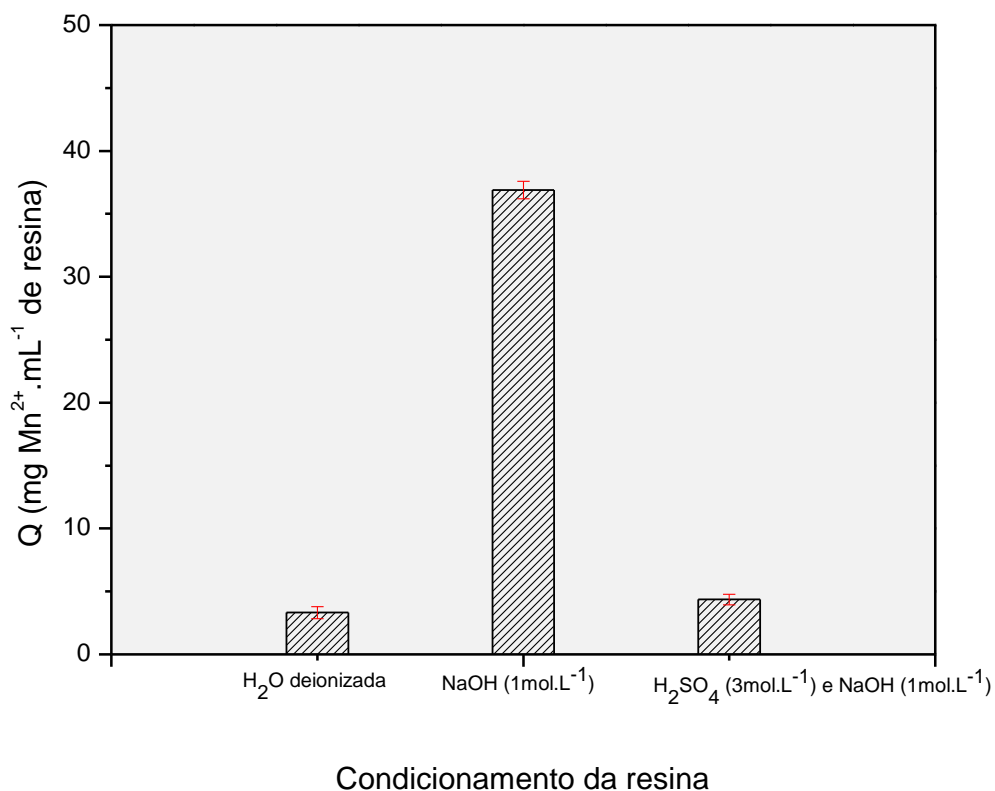
Segundo Collins et al. (1997), os grupos funcionais das resinas são os responsáveis pela ligação com os íons contidos na fase fluida e sua natureza afeta o processo de adsorção. Além deste parâmetro, o tipo de matriz e as características físico-químicas do sistema também influenciam neste processo. Diante disso, foram estudados os efeitos (i) do tipo de grupo funcional (carboxílico, ácido sulfônico e aminofosfônico) e (ii) do método de condicionamento (ativação) de três resinas na adsorção de íons Mn^{2+} .

Para avaliar o tipo de grupo funcional, inicialmente, realizaram-se ensaios com solução de sulfato de manganês em pH inicial equivalente à 5,0 e as resinas ativadas em água deionizada. No entanto, nos ensaios com a resina Purolite S950, observou-se, logo nos primeiros instantes, a elevação do pH da polpa para valores próximos à 9,0, fazendo com que o manganês presente na solução se precipitasse e, com isto, tornando o processo de adsorção inviável. Logo, o procedimento experimental foi alterado, de modo que a solução inicial, para todos os ensaios com essa resina, ativada em água deionizada, fosse preparada em pH equivalente a 3,5. Dessa forma, o contato com a resina provocou um incremento no pH da solução para aproximadamente 4,5 durante todo o ensaio. Logo, para efeito de comparação entre as resinas estudadas, os demais ensaios também foram realizados em valores de pH inicial 4,5.

O método de condicionamento das resinas foi estudado uma vez que nos ensaios realizados com as resinas ativadas em água deionizada, (i) a resina C104E apresentou baixo carregamento ($3,32\text{mg } Mn^{2+} \cdot mL^{-1}$) e (ii) a elevação do pH da polpa em contato com a resina S950 inviabilizou o processo de adsorção.

A resina Purolite C104E, contendo o grupo de troca ácido carboxílico, foi condicionada em: (i) água destilada; (ii) solução $1\text{mol} \cdot L^{-1}$ de NaOH; e (iii) solução $3\text{mol} \cdot L^{-1}$ de H_2SO_4 seguida de $1\text{mol} \cdot L^{-1}$ de NaOH, conforme pode ser observado na Figura 5.1.

Figura 5.1 Carregamento de manganês obtido pela resina Purolite C104E (grupo de troca ácido carboxílico) para diferentes tipos de condicionamento, à 25°C, agitação 130min⁻¹, durante 24 horas, pH=4,5 e 500mg.L⁻¹ de Mn²⁺ em 0,1L de solução e 1mL de resina.

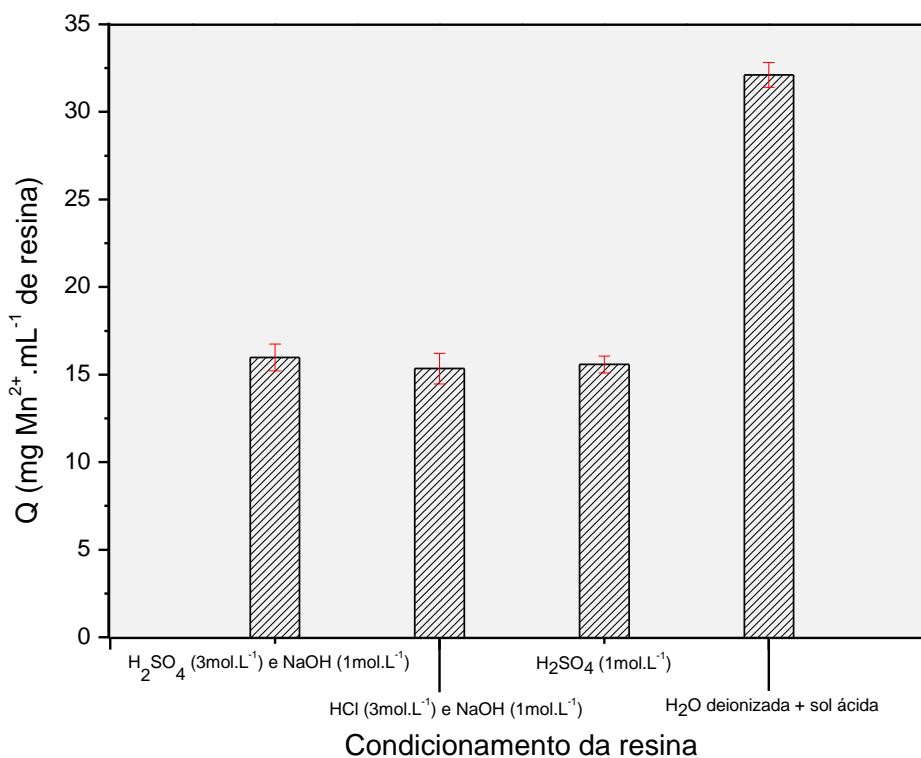


Verificou-se que o maior carregamento entre os três condicionamentos testados correspondeu à solução 1mol.L⁻¹ de NaOH, carregando 36,90mg Mn²⁺.mL⁻¹ de resina, enquanto os demais métodos de ativação resultaram em valores inferiores à 5mg Mn²⁺.mL⁻¹ de resina.

Os baixos carregamentos obtidos pela resina Purolite C104E condicionada em água destilada e em solução 3mol.L⁻¹ de H₂SO₄ seguida de 1mol.L⁻¹ de NaOH podem ser justificados por uma possível competitividade entre os íons H⁺ e Mn²⁺ pelos sítio da resina, tendo em vista que à medida em que a adsorção ia ocorrendo, o pH diminuía, chegando ao fim do ensaio de adsorção com valor próximo a 3,0, e a faixa de pH operacional sugerida para a adsorção dos íons na resina, de acordo com o fabricante, é entre 5,0 e 14,0. Em contrapartida, nos ensaios realizados com a resina Purolite C104E ativada em NaOH (1mol.L⁻¹) houve um pequeno incremento do pH de 4,5 para 5,0, o que pode explicar um carregamento mais elevado em vista das demais.

Em relação à resina Purolite S950, portadora do grupo de troca aminofosfônico, tem-se que a mesma foi ativada nas seguintes condições: (i) em 3mol.L^{-1} de H_2SO_4 seguido de 1mol.L^{-1} de NaOH ; (ii) 3mol.L^{-1} de HCl seguido de 1mol.L^{-1} de NaOH ; (iii) 1mol.L^{-1} de H_2SO_4 ; e (iv) água deionizada e solução ácida contendo H_2SO_4 ($\text{pH}=3,5$). As três primeiras formas de ativação não resultaram em uma variação significativa dos valores de carregamento, que atingiu aproximadamente $15\text{mg Mn}^{2+}.\text{mL}^{-1}$ de resina. Em contrapartida, a última forma de ativação, (iv), consistiu em acidificar a solução e ativar a resina em água deionizada, o que implicou em um maior carregamento, equivalente à $31,22\text{mg Mn}^{2+}.\text{mL}^{-1}$ de resina, conforme pode ser observado na Figura 5.2.

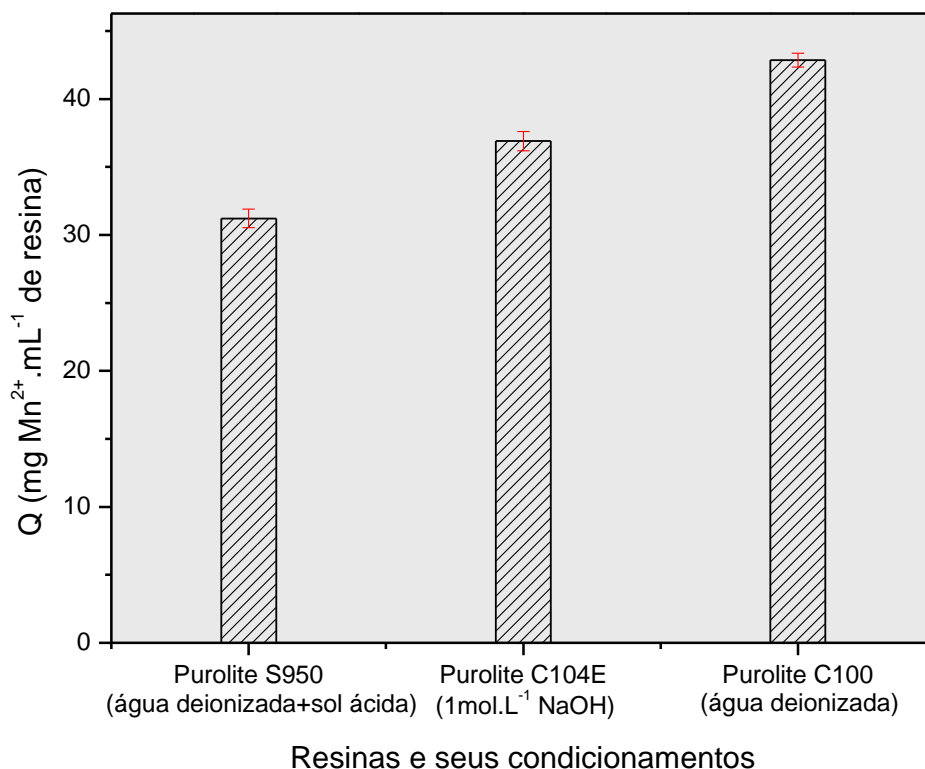
Figura 5.2 Carregamento de manganês obtido pela resina Purolite S950 (grupo de troca aminofosfônico) para diferentes tipos de condicionamento, à 25°C , agitação 130min^{-1} , $\text{pH}=4,5$, durante 24 horas e 500mg.L^{-1} de Mn^{2+} em $0,1\text{L}$ de solução e 1mL de resina.



Por fim, a resina Purolite C100, portadora do grupo de troca ácido sulfônico, foi apenas condicionada em água destilada e apresentou carregamento superior em relação às demais resinas estudadas ($42,86\text{mg Mn}^{2+}.\text{mL}^{-1}$ de resina), conforme nota-se na Figura 5.3. Vale ressaltar que resinas fortemente ácidas, como essa, apresentam capacidade de adsorção

em qualquer valor de pH, o que pode explicar a elevada afinidade para o manganês em solução

Figura 5.3 Carregamento de manganês obtido pelas resinas estudadas nos tipos de condicionamento que apresentaram maior carregamento de íons Mn^{2+} , à 25°C, agitação 130min^{-1} , $\text{pH}=4,5$, durante 24 horas, 500mg.L^{-1} de Mn^{2+} em 0,1L de solução e 1mL de resina.



A adsorção em resinas de troca iônica tem sido bastante explorada, no entanto, a adsorção de manganês é ainda pouco estudada. Coskun et al. (2016) analisaram a remoção de manganês presente em soluções aquosas ($20\text{mg.L}^{-1} Mn^{2+}$) pelas resinas quelantes Lewatit TP260 e Lewatit TP207 e relataram que o incremento no pH de 1 para 3 provocou um aumento significativo na remoção de íons Mn^{2+} obtendo-se aproximadamente 99% de adsorção do metal em ambas as resinas. Além disto, evidenciaram que a adsorção foi rápida (ocorreu em 2 horas) e o melhor pH experimental foi equivalente a 3. Alguacil (2018a), ao empregar a resina catiônica Lewatit K2621 para adsorção de íons Mn^{2+} em solução aquosa ($0,01\text{g.L}^{-1} Mn^{2+}$), em pH igual a 5, obteve um carregamento de $19,9\text{mg } Mn^{2+} .g^{-1}$ de resina. Em estudo posterior, Alguacil (2018b) utilizou a resina aniônica Amberlite 958 para adsorção de manganês em diferentes valores de pH (1 a 5), constatando que o pH e adsorção do íon

eram diretamente proporcionais, dessa forma, o carregamento máximo obtido foi equivalente a $35\text{mg Mn}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$ de resina, em $\text{pH}=5$, à 20°C .

Em suma, tendo em vista os maiores carregamentos obtidos pelas resinas Purolite (i) S950 ativada em água e solução acidificada, (ii) C104E ativada em solução $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH e (iii) C100 ativada em água deionizada, apenas estes três meios de condicionamentos foram estudados na etapa posterior.

5.2 Seletividade das resinas para o íon Mn^{2+} em relação à metais alcalinoterrosos

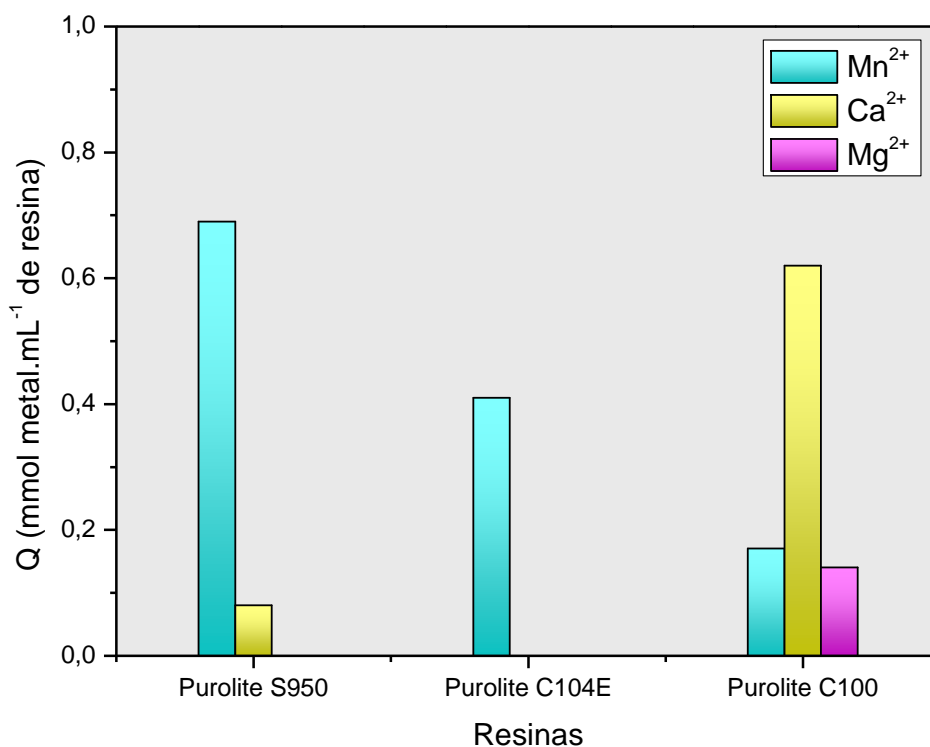
O estudo da competitividade entre o metal de interesse e os metais alcalinoterrosos pelos sítios das resinas foi realizado com o intuito de verificar a possibilidade de aplicação industrial, uma vez que efluentes industriais, principalmente os provenientes do setor de mineração, apresentam em sua constituição inúmeros íons metálicos. Logo, na presente dissertação, foram estudados os efeitos da presença de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na adsorção do manganês pelas três resinas estudadas, todos na mesma concentração molar ($12\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Dessa forma e de acordo com a Figura 5.4, nota-se que a resina Purolite S950 (quelante) apresentou um carregamento elevado para o manganês (metal de transição) em relação aos demais elementos (metais alcalinoterrosos), correspondendo à $0,69\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ Mn^{2+} , enquanto o carregamento obtido pelo cálcio foi equivalente à $0,08\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ Ca^{2+} e o magnésio não apresentou valor significativo. De maneira similar à resina Purolite S950, verificou-se que a resina Purolite C104E (catiônica fracamente ácida) apresentou maior afinidade para o manganês ($0,41\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ Mn^{2+}) em relação aos demais cátions estudados. O cálcio e o magnésio não apresentaram carregamentos significativos na mesma, conforme também observa-se na Figura 5.4.

A Figura 5.4 ainda permite inferir a adsorção dos íons estudados pela resina Purolite C100 (catiônica fortemente ácida). Verifica-se que o cálcio apresentou maior afinidade por tal ($0,62\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ Ca^{2+}), seguido pelo manganês ($0,17\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ Mn^{2+}) e magnésio ($0,14\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ Mg^{2+}). A maior afinidade do cálcio por essa resina pode ser explicado tendo em vista que resinas catiônicas fortemente ácidas apresentam elevada capacidade de remoção tanto para dureza permanente (Ca^{2+} e Mg^{2+} ligados a ânions fortes, como o sulfato e cloreto)

quanto para dureza temporária (Ca^{2+} e Mg^{2+} ligados aos íons bicarbonato e carbonato) (SAKAI, 2012).

Figura 5.4 Carregamento dos íons Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} obtido pelas resinas S950 (grupo de troca aminofosfônico), C104E (grupo de troca ácido carboxílico) e C100 (grupo de troca ácido sulfônico), à 25°C, agitação 130min^{-1} , $\text{pH}=4,5$, 12mmol.L^{-1} de cada íon em 0,1L de solução e 1mL de resina.



A seletividade de resinas catiônicas para o manganês em relação a outros íons também foi estudada por Alguacil (2018a). O autor observou que a resina catiônica Lewatit K2621 (grupo de troca ácido sulfônico) carregava preferencialmente íons Mn^{2+} quando os íons Zn^{2+} e In^{3+} estavam contidos na solução. Em contrapartida, na presença de íons Cr^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , tais elementos apresentavam maior afinidade pela resina.

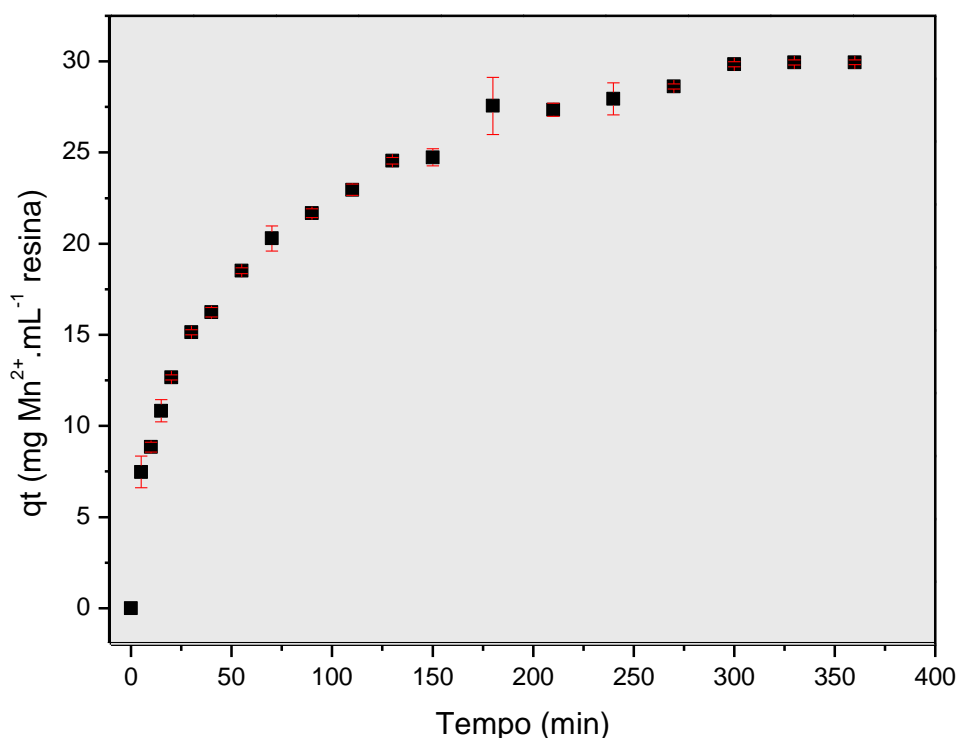
Por fim, salienta-se que embora as resinas Purolite S950 e C104E tenham apresentado maior afinidade para o metal de interesse em relação aos metais alcalinoterrosos, a resina Purolite S950 apresentou o maior carregamento de íons Mn^{2+} em relação às demais, o que justificou a seleção da mesma para continuidade dos estudos.

5.3 Determinação do tempo de equilíbrio e avaliação das melhores condições operacionais de adsorção do íon Mn^{2+} na resina Purolite S950

Conforme mencionado anteriormente, após verificar que o manganês apresentou maior afinidade pela resina Purolite S950 em relação aos demais metais alcalinoterrosos analisados, utilizou-se apenas essa para realização dos estudos posteriores.

Inicialmente, foi determinado o tempo necessário para que a adsorção de íons Mn^{2+} entrasse em equilíbrio, como está descrito na Figura 5.5. Observa-se que, após 5 horas, o carregamento da resina apresentou uma variação mínima, pressupondo que a resina tenha alcançado sua capacidade máxima de adsorção neste período.

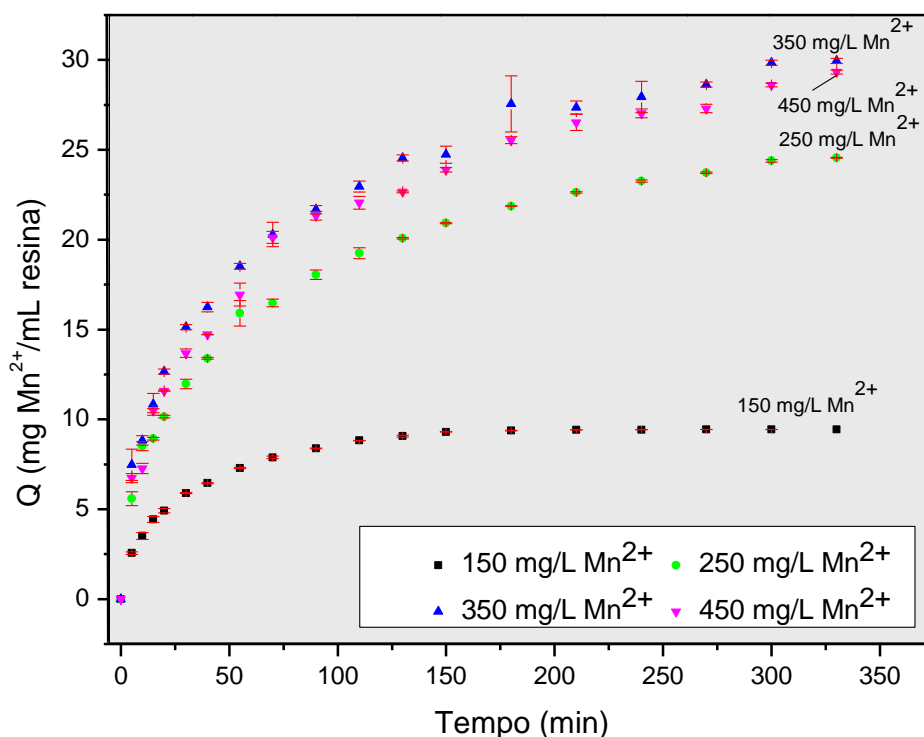
Figura 5.5 Carregamento dos íons Mn^{2+} pela resina S950 em função do tempo, à 25°C; agitação 345min⁻¹; pH=4,5; 350mg.L⁻¹ Mn^{2+} em 0,5L de solução e 5mL de resina.



Em seguida, foram investigadas as melhores condições operacionais para a adsorção do manganês pela resina. Nesta etapa, foram estudados os efeitos da concentração de Mn^{2+} em solução (150mg.L⁻¹ Mn^{2+} à 450mg.L⁻¹ Mn^{2+}) e velocidade de agitação (345min⁻¹ à 645min⁻¹) no carregamento da resina.

A Figura 5.6 apresenta o carregamento do manganês em função das diferentes concentrações iniciais de Mn^{2+} testadas. Observa-se que o maior carregamento obtido foi de $30\text{mg } Mn^{2+} \cdot mL^{-1}$ de resina, correspondendo à solução contendo $350\text{mg} \cdot L^{-1} Mn^{2+}$. A partir desta concentração em solução, a resina se saturou em manganês uma vez que não houve aumento no carregamento da resina na solução composta $450\text{mg} \cdot L^{-1} Mn^{2+}$, para as condições experimentais testadas.

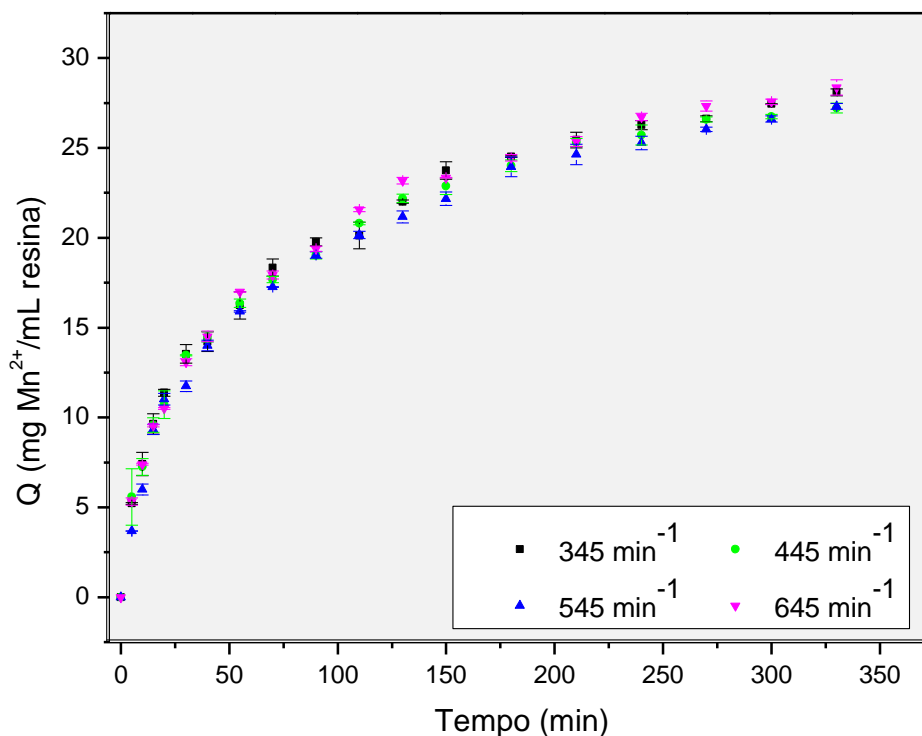
Figura 5.6 Carregamento do manganês em função das diferentes concentrações testadas: $150\text{mg} \cdot L^{-1} Mn^{2+}$, $250\text{mg} \cdot L^{-1} Mn^{2+}$, $350\text{mg} \cdot L^{-1} Mn^{2+}$ e $450\text{mg} \cdot L^{-1} Mn^{2+}$, cada um em $0,5L$ de solução; à $25^\circ C$; agitação 345 min^{-1} ; 5 horas de ensaio; 5mL de resina; e $pH=4,5$.



Em relação à velocidade de agitação do sistema, observa-se na Figura 5.7, que a mesma apresentou pouca influência no carregamento de íons Mn^{2+} . O carregamento obtido nesses ensaios foi de aproximadamente $28\text{mg } Mn^{2+} \cdot mL^{-1}$ de resina. Segundo Nandi et al. (2009), o incremento da velocidade de agitação diminui a espessura da camada limite em torno do sólido adsorvente e consequentemente ocorre um aumento no coeficiente de transferência de massa do adsorvato no filme líquido ao redor da partícula. Logo, quando não se observa alteração no carregamento pela resina, tem-se que a difusão do filme líquido não

apresenta efeito no controle do processo de adsorção. Dessa maneira, a velocidade de agitação utilizada para realização dos ensaios cinéticos, descritos a seguir, foi equivalente à 645min^{-1} .

Figura 5.7 Carregamento do manganês em função das diferentes velocidades de agitação testadas: 345min^{-1} , 445min^{-1} , 545min^{-1} , 645min^{-1} , à 25°C ; $350\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Mn}^{2+}$ em $0,5\text{L}$ de solução; 5mL de resina; 5 horas de ensaio; e $\text{pH}=4,5$.



5.4 Estudos cinéticos

Nesta etapa, foi investigada a cinética de adsorção de íons Mn^{2+} pela resina Purolite S950. A concentração utilizada foi equivalente à $350\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Mn}^{2+}$, em $\text{pH} 4,5$ e a velocidade de agitação foi fixada em 645min^{-1} . Os ensaios foram realizados em diferentes temperaturas, o que permitiu calcular a energia de ativação (E_a) do processo de adsorção.

Os modelos utilizados para modelar a cinética de adsorção foram os de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. E os parâmetros relativos aos modelos cinéticos estudados para a adsorção dos íon Mn^{2+} pela resina Purolite S950, nas temperaturas de 40°C , 55°C e 70°C estão descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem à 40°C, 55°C e 70°C, em pH=4,5, agitação 645min⁻¹, durante 5 horas, 350mg.L⁻¹ Mn²⁺ em 0,5L de solução e 5mL de resina.

Modelo cinético	Coefficientes	40°C	55°C	70°C
Pseudoprimeira ordem	q _e (mg.mL ⁻¹)	26,76	29,64	27,97
	k ₁ (min ⁻¹)	0,027	0,035	0,038
	r ²	0,937	0,942	0,950
	x ²	4,446	4,660	3,569
Pseudosegunda ordem	q _e (mg.mL ⁻¹)	30,53	33,08	31,09
	k ₂ (mL.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0012	0,0015	0,0017
	r ²	0,981	0,985	0,989
	x ²	1,299	1,197	0,771

Observa-se na tabela 5.1, que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem, apresentando coeficientes de determinação acima de 0,98.

Os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem permitem determinar os parâmetros de carregamento de adsorvato alcançado pelo adsorvente no equilíbrio (q_e) e a constante da velocidade (k). Na presente dissertação, apenas os parâmetros do modelo de pseudosegunda ordem foram discutidos por apresentarem os maiores valores de coeficientes de determinação (r²) e menores valores do desvio quadrado médio ponderado (x²) em relação ao modelo de pseudoprimeira ordem. Dessa forma, notou-se que houve pequena alteração na variável q_e em relação as temperaturas estudadas e que os carregamentos obtidos experimentalmente (Tabela 5.2) aproximaram-se dos valores calculados pelo modelo (Tabela 5.1). Em relação à constante k₂, observa-se que houve variação nesse parâmetro, no entanto, mesmo com essa pequena modificação nota-se que as taxas de adsorção aumentaram com o incremento da temperatura.

Ademais, a Figura 5.8 apresenta o efeito do tempo no carregamento da resina em relação ao modelo que apresentou melhor ajuste de dados.

Figura 5.8 Cinética de adsorção ajustada aos modelos de pseudosegunda ordem. Dados obtidos nos experimentos realizados à 40°C (A), 55°C (B) e 70°C (C), em pH=4,5, 350mg.L⁻¹ Mn²⁺ em 0,5L de solução, 5mL de resina, durante 5 horas e agitação de 645min⁻¹.

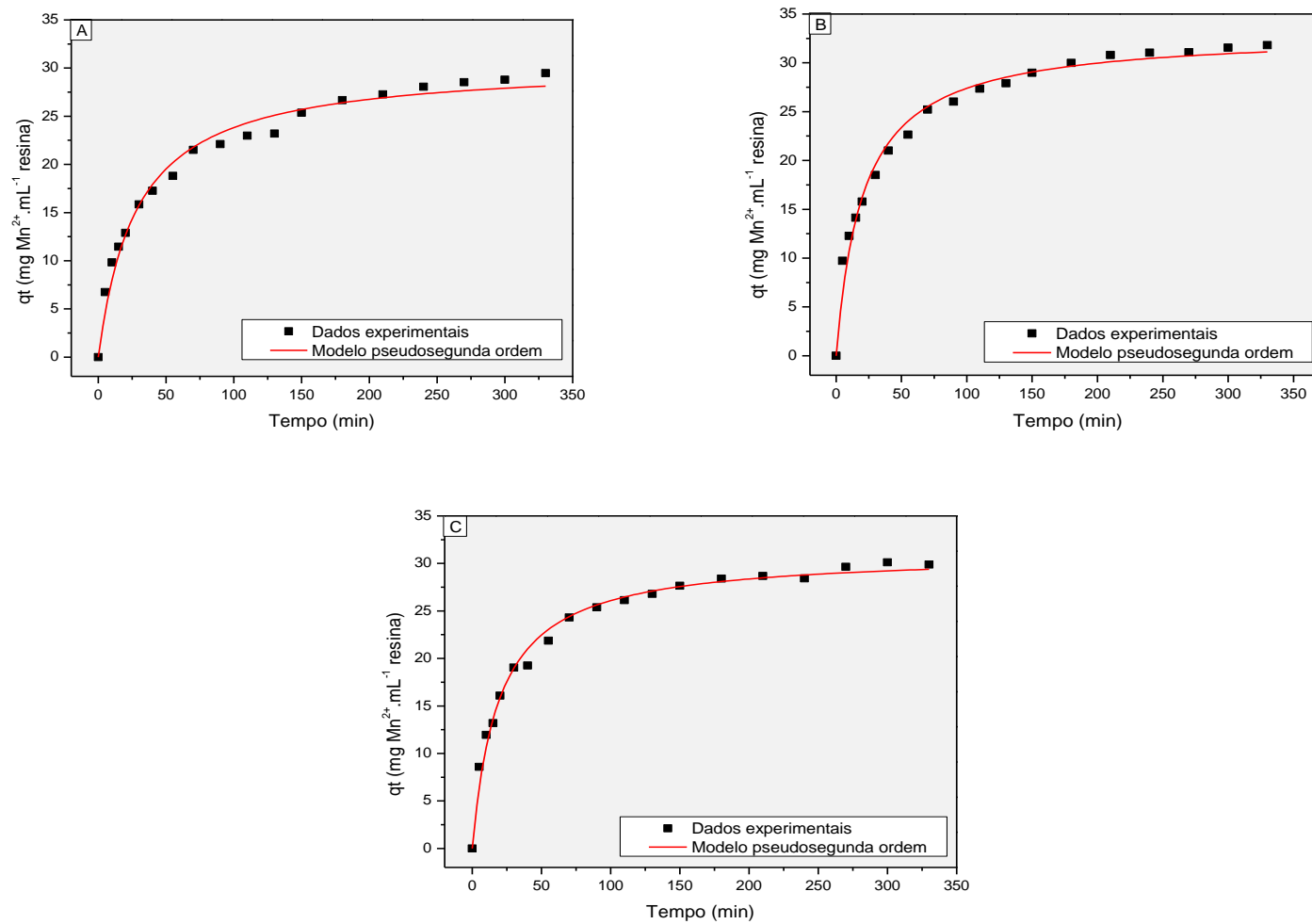


Tabela 5.2 Carregamento de manganês obtido experimentalmente nas temperaturas 40°C, 55°C e 70°C, em pH=4,5 e agitação 645min⁻¹, durante 5 horas, 350mg.L⁻¹ Mn²⁺ em 0,5L de solução e 5mL de resina.

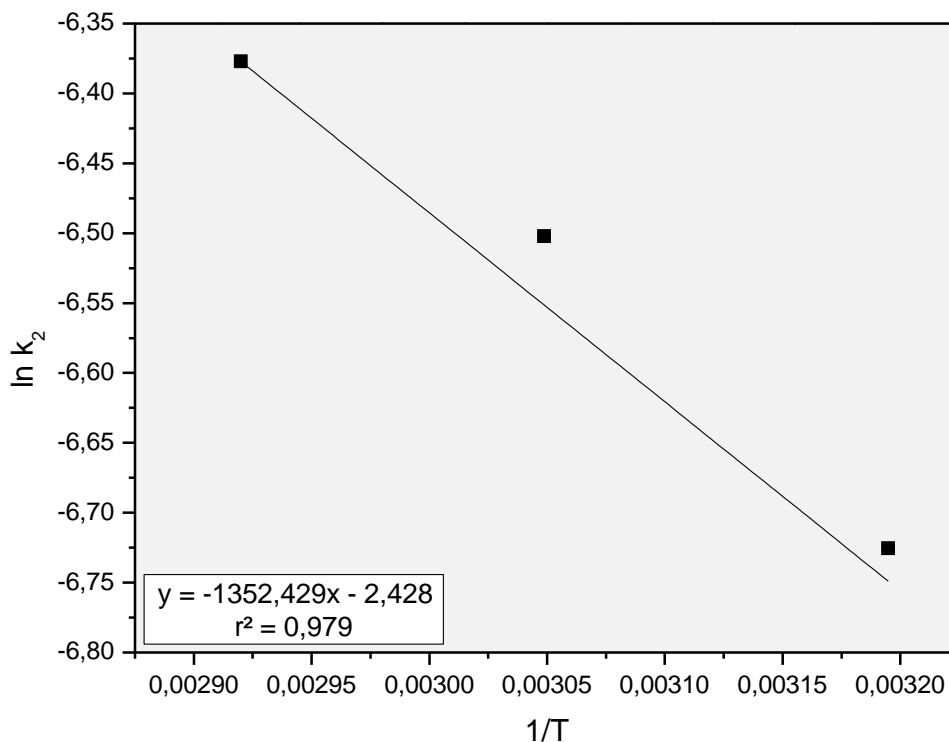
T(°C)	Q _{eq} (mg Mn ²⁺ .mL ⁻¹ de resina)
40	29,47
55	31,80
70	30,12

De maneira análoga ao presente estudo, Coskun et al. (2016) e Shaaban et al. (2012) ao estudarem a adsorção de manganês em resinas de troca iônica verificaram melhor ajuste de seus dados experimentais ao modelo de pseudosegunda ordem. Nos estudos de Coskun et al. (2016) foram relatados valores de $k_2=0,0079\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $Q_{eq}=10,24\text{mg.g}^{-1}$ e nos de Shaaban et al. (2012), $k_2=0,034\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $Q_{eq}=2,12\text{mmol.g}^{-1}$. Ademais, o modelo de pseudosegunda ordem também descreveu dados experimentais relacionados a adsorção de íons Mn²⁺ em outros adsorventes, como carvão ativado de ossos bovinos (SICUPIRA et al., 2011) e zeólita (FIGUEIREDO et al., 2014; LIN et al., 2020).

5.5 Energia de ativação do processo de adsorção

A energia de ativação (E_a) fornece informações relevantes sobre a dinâmica de adsorção. Valores entre 5kJ.mol⁻¹ e 20 kJ.mol⁻¹ caracterizam processos heterogêneos controlados por difusão, enquanto energia de ativação com valores maiores que 40kJ.mol⁻¹ são típicos de processos controlados quimicamente (SANTOS, 2017). Diante do exposto, a fim de determinar a energia de ativação do processo de adsorção, foram utilizados os valores das constantes de velocidade (k_2), obtidos nas diferentes temperaturas. A Figura 5.9 mostra o gráfico de $\ln k_2$ em função do inverso da temperatura ($1/T$).

Figura 5.9 Gráfico de $\ln k_2$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) construído com dados obtidos à 40°C, 55°C e 70°C, pH=4,5, durante 5 horas e agitação de 645min⁻¹.



De posse do valor da inclinação da reta, calculou-se a energia de ativação (E_a) do processo, que foi equivalente a 16,42kJ.mol⁻¹, pressupondo que a etapa controladora do processo é a difusão nos poros da resina, uma vez que a transferência de massa na camada limite foi eliminada como etapa controladora ao se fixar o valor da velocidade de agitação em 645min⁻¹.

Contrariamente a este estudo, Figueiredo et al. (2018) em seus estudos de adsorção de íons Mn²⁺ em zeólita exauridas reportaram uma energia de ativação de 55,4kJ.mol⁻¹, descrevendo um processo controlado quimicamente.

A seguir, serão abordados os aspectos de equilíbrio da adsorção do íon Mn²⁺ pela resina Purolite S950.

5.6 Isotermas de adsorção

A adsorção, em condições de equilíbrio, é classicamente representada por isotermas, as quais indicam a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e no adsorvente em uma determinada temperatura (McCABE et al., 1993). Dessa forma, os modelos de Langmuir e Freundlich, apresentados nas Equações 3.5 e 3.6, foram utilizados na presente dissertação para descrever as isotermas obtidas em pH=4,5, nas temperaturas 38,5°C, 50°C e 70°C, conforme apresentado na Figura 5.10, ademais os parâmetros das isotermas de adsorção estão descritos na Tabela 5.3.

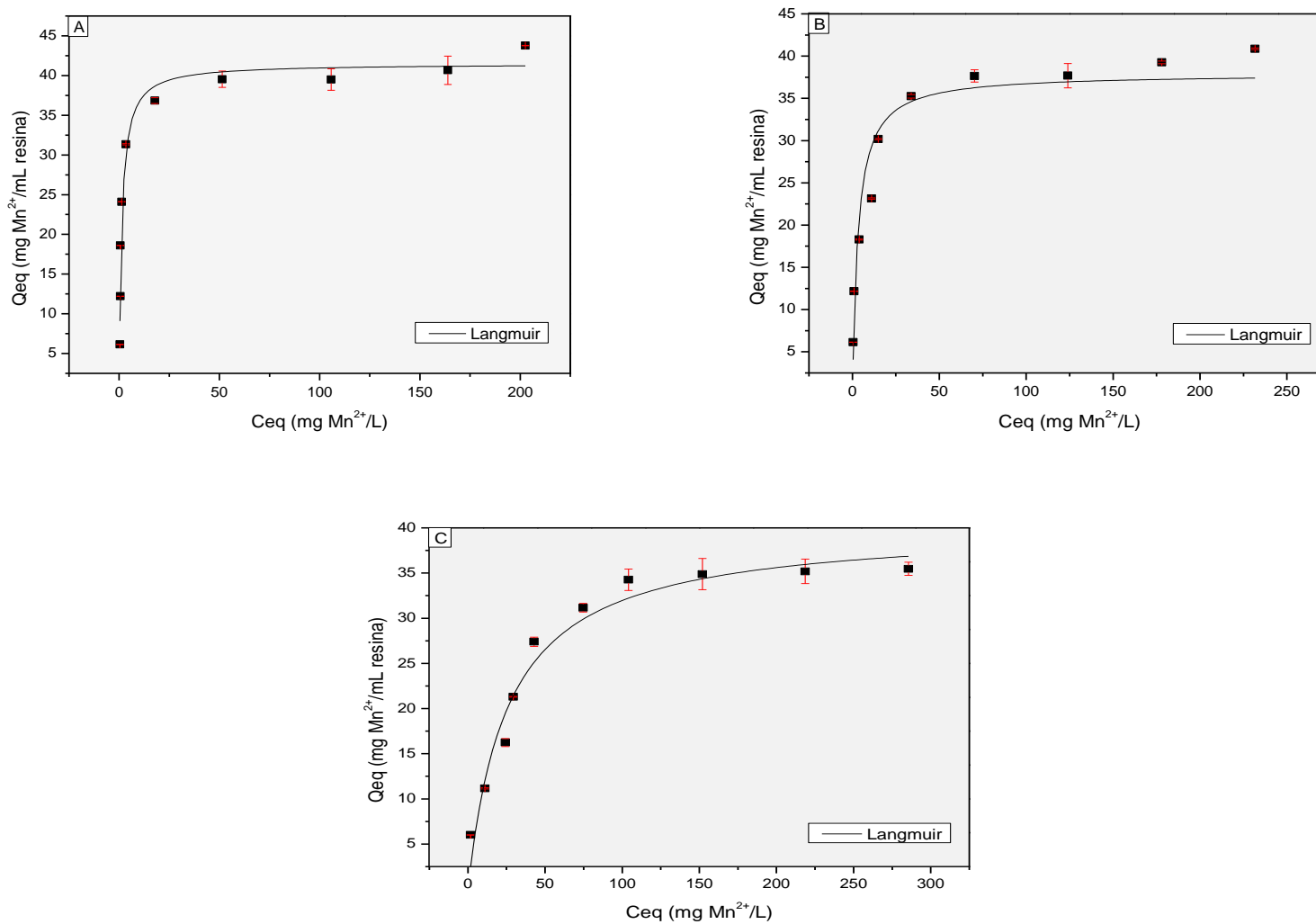
De acordo com a Tabela 5.3, observa-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir, apresentando coeficientes de correlação acima de 0,94, nas temperaturas estudadas. Segundo Assis (2012), o ajuste a esse modelo indica que a adsorção ocorreu em monocamadas com todos os sítios disponíveis na superfície do adsorvente ocupados de forma homogênea.

Tabela 5.3 Parâmetros das isotermas de adsorção à 38,5°C, 50°C e 70°C, 350mg Mn²⁺ em 0,1L de solução, 1mL de resina, em pH=4,5, durante 24 horas e agitação 130min⁻¹.

Modelos de isotermas	Coefficientes	38,5°C	50°C	70°C
Langmuir	Q_{\max} (mg.mL ⁻¹)	41,49	37,92	40,18
	b (L.mg ⁻¹)	0,766	0,309	0,039
	r^2	0,954	0,948	0,948
	x^2	0,469	0,481	0,405
Freundlich	K_f ((mg.mL ⁻¹).(L.mg ⁻¹) ^{1/n})	15,49	12,15	6,09
	n	4,752	4,115	2,954
	r^2	0,780	0,916	0,918
	x^2	2,235	0,782	0,639

A Figura 5.10 apresenta os dados experimentais ajustados ao modelo de Langmuir, o qual apresentou melhor ajuste.

Figura 5.10 Isotermas de adsorção ajustadas ao modelo de Langmuir. Dados obtidos nos experimentos realizados à 38,5°C (A), 50°C (B) e 70°C (C), em pH=4,5, 350mg Mn²⁺ em 0,1L de solução, 1mL de resina, durante 24 horas e agitação de 130min⁻¹.



A partir do modelo de Langmuir, são determinados os parâmetros Q_{max} e b , que são, respectivamente, o carregamento máximo alcançado no equilíbrio e a constante relacionada com a afinidade entre a resina e o adsorvato. E no modelo de Freundlich, tem-se os parâmetros K_f e n , que representam a capacidade de adsorção e o fator de intensidade da adsorção, respectivamente. No entanto, apenas os parâmetros do modelo de Langmuir foram analisados na presente dissertação, devido ao melhor ajuste dos dados experimentais a este modelo, como revelado pelos maiores valores de coeficientes de determinação (r^2) e os menores valores do desvio quadrado médio ponderado (x^2) em relação ao modelo de Freundlich. Diante disso, notou-se que houve pouca influência da temperatura nos valores de Q_{max} e a afinidade entre a resina e o adsorvato (b) foi maior em 38,5°C, ou seja, nessa temperatura, a resina estudada apresentou maior afinidade pelo íon manganês.

Em relação aos valores obtidos experimentalmente (Figura 5.10), verificou-se um decaimento dos mesmos com o incremento da temperatura, conforme observa-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Carregamento de manganês no equilíbrio nas temperaturas 38,5°C, 50°C e 70°C, em pH=4,5, 350mg Mn^{2+} em 0,1L de solução, 1mL de resina, durante 24 horas e agitação 130min⁻¹.

T(°C)	Q_{eq} (mg Mn^{2+} .mL ⁻¹ de resina)
38,5	43,77
50	40,86
70	35,47

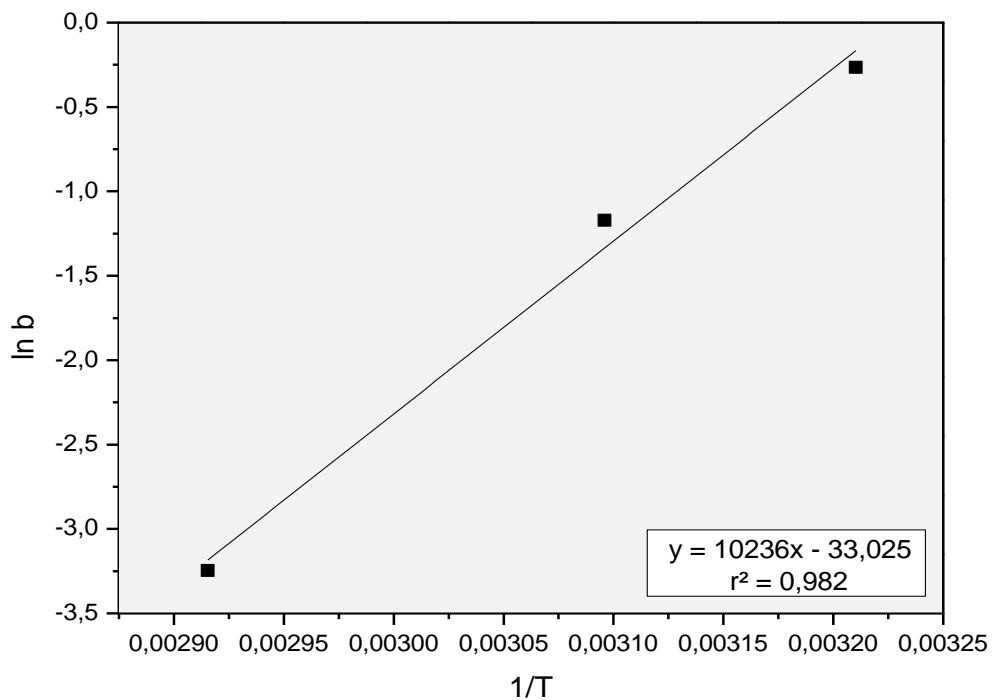
Similarmente ao presente estudo, Coskun et al. (2016) e Alguacil (2018b) investigaram a adsorção de manganês em resinas de troca iônica e indicaram o melhor ajuste dos dados experimentais à equação de Langmuir. No primeiro, analisaram-se as resinas quelantes Lewatit TP260 e Lewatit TP207 e observaram valores de Q_{max} equivalente a 128,21mg Mn^{2+} .g⁻¹ de resina e 140,85mg Mn^{2+} .g⁻¹ de resina, respectivamente. Enquanto no segundo, os estudos foram conduzidos com a resina Amberlite 958 e obteve-se Q_{max} igual a 66,3 mg Mn^{2+} .g⁻¹ de resina. Além disto, o modelo de Langmuir também foi utilizado para modelar dados experimentais relacionados à adsorção de íons Mn^{2+} em outros adsorventes, Sicupira et al. (2011), por exemplo, utilizaram carvão ativado derivado de ossos bovinos para adsorção de manganês em efluente de drenagem ácida de mina ($Q_{max}= 22,0mg Mn^{2+}.g^{-1}$),

enquanto Lin et al. (2020) estudaram adsorção de manganês e cobalto em zeólita ($Q_{\max}=56,2\text{mg Mn}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.7 Estudo termodinâmico

A partir da determinação dos parâmetros de equilíbrio é possível obter informações termodinâmicas que irão caracterizar o processo de adsorção. Dessa forma, com o intuito de determinar os valores padrão de ΔH° e de ΔS° do sistema, construiu-se o gráfico de $\ln b$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) (Figura 5.11).

Figura 5.11 Gráfico de $\ln b$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) construído com dados obtidos à 38,5°C, 50°C, 70°C, pH=4,5, durante 24 horas e agitação de 130min⁻¹.



De posse dos valores da inclinação e do coeficiente linear, a partir da equação 3.7 calcularam-se os parâmetros mencionados anteriormente, conforme apresentado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Variações de ΔH° e de ΔS° envolvidos no processo de adsorção de manganês a 38,5°C, 50°C e 70°C, em pH=4,5, durante 24 horas e agitação de 130min⁻¹.

T (°C)	T (K)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
38,5	311,5		
50	323	-87,92	-0,28
70	343		

Os valores negativos de ΔH° e ΔS° indicam, respectivamente, que o processo é exotérmico, ou seja, está liberando calor e que há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, isto é, há uma diminuição na desordem das moléculas na superfície do adsorvente.

De maneira análoga a esse estudo, Suddai et al. (2017) obtiveram valor negativo para ΔH° , caracterizando o processo de adsorção de íons Mn^{2+} em óxido grafeno como exotérmico ($\Delta H^\circ=-8,08\text{kJ.mol}^{-1}$). Em contrapartida, Hadadi (2020) e El-Aassar (2020) encontraram valores de ΔH° positivos para adsorção de manganês em nanocompósito de polímero de estireno-divinilbenzeno ($\Delta H^\circ=23,686\text{kJ.mol}^{-1}$) e em antracito ($\Delta H^\circ=0,23\text{kJ.mol}^{-1}$), respectivamente.

5.8 Ensaios de dessorção

A possibilidade de reutilização da resina em mais de um ciclo é de suma importância industrial, uma vez que minimiza os custos envolvidos no processo. Dessa forma, a porcentagem média de recuperação do manganês alcançada nos ensaios com a resina Purolite S950, utilizando 1mol.L⁻¹ de ácido clorídrico como eluente, foi equivalente à 42,91%, pressupondo que as condições experimentais adotadas não foram suficientes para a regeneração da resina em um único estágio.

De forma similar ao presente estudo, Alguacil (2018b) também reportou uma baixa recuperação de manganês utilizando ácido clorídrico (1 mol.L⁻¹) e cloreto de sódio (1 mol.L⁻¹). No primeiro observou-se 30% de recuperação do metal, enquanto no segundo não houve recuperação aparente do mesmo. No entanto utilizando uma solução de sulfato de hidrazina

como eluente houve uma recuperação de 80% do metal de interesse, o que sugere a necessidade de estudos com outros eluentes a fim de aumentar a recuperação do manganês.

6 CONCLUSÕES

Dentre as resinas estudadas, as resinas Purolite S950 e C104E mostraram-se as mais eficientes no processo de adsorção do manganês em relação aos metais alcalinoterrosos Ca^{2+} e Mg^{2+} . No entanto, a resina Purolite S950 apresentou o maior carregamento ($0,69\text{mmol.mL}^{-1} \text{Mn}^{2+}$) para o metal de interesse em relação às demais. A resina Purolite C100 também apresentou valores de carregamento elevados no processo de adsorção, entretanto essa resina apresentou maior afinidade para o cálcio ($0,62\text{mmol.mL}^{-1} \text{Ca}^{2+}$) em relação ao manganês ($0,17\text{mmol.mL}^{-1} \text{Mn}^{2+}$) e magnésio ($0,14\text{mmol.mL}^{-1} \text{Mg}^{2+}$). Diante dessa premissa, a resina Purolite S950, dentre as analisadas, é a mais indicada para adsorção seletiva de manganês nas condições experimentais estudadas.

A partir dos ensaios cinéticos, o modelo de pseudosegunda ordem se mostrou mais satisfatório, com valores de coeficientes de correlação próximos a 1. Ademais, verificou-se que a agitação apresentou pouca influência na adsorção do manganês, descrevendo um processo controlado por difusão ($E_a=6,42\text{kJ.mol}^{-1}$).

O modelo de isoterma de adsorção que forneceu uma descrição satisfatória para o sistema foi o de Langmuir, à uma temperatura equivalente à $38,5^\circ\text{C}$. Nessa temperatura houve maior afinidade entre a resina e o adsorvato ($b=0,766$), bem como maior carregamento ($Q_{\text{max}} = 41,49\text{mg.mL}^{-1}$).

Em relação aos parâmetros termodinâmicos estudados, a entalpia e a entropia do sistema apresentaram valores negativos ($\Delta H^\circ=-87,92\text{kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ=-0,28\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), demonstrando que o sistema é exotérmico e que há uma diminuição na desordem das moléculas na superfície do adsorvente.

E por fim, constatou-se que soluções 1mol.L^{-1} de ácido clorídrico não apresentaram eficiência satisfatória em relação à dessorção do manganês na resina Purolite S950, recuperando apenas 42,91% do metal de interesse. Dessa forma, pressupõem-se a necessidade de estudos com outros eluentes a fim de aumentar a recuperação do metal de transição e regeneração da resina.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Realizar estudos em coluna para a adsorção de manganês na resina Purolite S950;
- Aprofundar o estudo de eluição da resina Purolite S950;
- Investigar a cinética de dessorção para a resina Purolite S950;
- Testar a resina estudada em efluentes reais contendo manganês;
- Avaliar ciclos de carregamento e eluição das resinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALGUACIL, F J. The removal of toxic metals from liquid effluents by ion exchange resins . Part VI: Manganese(II)/H+/Lewatit K2621. **Revista de Metalurgia**, v. 54, n. 2, p. 6, 2018a.
- _____. The removal of toxic metals from liquid effluents by ion exchange resins. Part VII: Manganese(VII)/H+/Amberlite 958. **Revista de Metalurgia**, v. 54, n. 3, p. 6, 2018b.
- _____. The removal of toxic metals from liquid effluents by ion exchange resins. Part IX: Lead(II) /H+/Amberlite IR-120. **Revista de Metalurgia**, v. 55, n. 3, p. 1–8, 2019.
- ANM. Anuário Mineral Brasileiro, Principais Substâncias Metálicas. **Anuário Mineral Brasileiro**, v. 1, p. 44, 2018. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2018.pdf>. Acesso em: 21 de nov. 2019.
- ARROYO, F. et al. Lithium recovery from desalination brines using specific ion-exchange resins. **Desalination**, v. 468, n. July, p. 114073, 2019.
- ASSIS, P. A. D. **Adsorção de Metais Pesados em Solução Aquosa e em Drenagem Ácida de Mina Utilizando Bagaço de Cana-de-Açúcar Modificado Quimicamente**. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil, 2012. 71 p.
- BARROS, C. A. et al. **Tratamento Anaeróbio de Drenagem Ácida de Minas (DAM) em Reator UASB para Remoção de Sulfato**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais...Florianópolis, SC.: 2014.
- BAUMAN, W. C. Fundamental properties of ion exchange resin – Ion exchange, Michigan, p. 45-75, 1949.
- BRASIL. Deliberação Normativa Conjunta do Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. 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. Diário do Executivo – Minas Gerais, 13 de maio de 2008.
- _____. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil nº 53, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 de março de 2005, pags. 58-63.
- _____. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil nº 92, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 de maio de 2011, p. 89.

- BRELAND, E. D.; ROBINSON, L. R. Jr. Iron and manganese removal from low alkalinity groundwaters. Water Resources Research Institute, Mississippi State University, MS, 1967.
- CANTUARIA, M. L. **Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica.** (Dissertação). Campinas. Universidade Estadual de Campinas, 2014.
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1ª edição. Editora Moderna. Editora da Universidade de São Paulo, SP. 1981.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos.** Campinas, São Paulo, Brasil: Editora da UNICAMP. 1997.
- COPPI, C. C.; TANNOUS, K. Proposta para Tratamento de Efluente Líquido Proveniente de Indústria de Galvanoplastia. XV Safety, Health and Environment World Congress. COPEC. Porto, Portugal: 95-99 p. 2015.
- COSKUN, G. et al. Comparison of chelating ligands on manganese (II) removal from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 53, p. 25739–25746, 2016.
- EL-AASSAR, M. R.; MOHAMED, F. M. Characterization valorized anthracite and its application in manganese (VII) adsorption from aqueous solution; batch and column studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 310, p. 110641, 2020.
- FADIGAS, F. S. et al. Solos e irrigação. **Bragantia**, v. 2, n. 61, p. 151–159, 2002.
- FIGUEIREDO, R. D. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética.** (Dissertação). Rede Temática em Engenharia de Materiais Universidade Federal de Ouro Preto, 2014. 80 p.
- FIGUEIREDO, R. S.; LEAO, S. S.; LEÃO, V. A. Cinética de adsorção de manganês em zeólitas exauridas. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 14, n. 1, p. 8–14, 2018.
- GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando Coluna extratora. 2003.** (Dissertação). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- GOMES, H. I. et al. Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 384–392, 2016.
- GREENLEAF, J. E.; LIN, J. C.; SENGUPTA, A. K. Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water. **Environmental Progress**, v. 25, n. 4, p. 300–311, 2006.
- GUIMARÃES, D. **Tratamento de Efluentes Ricos em Sulfato por Adsorção em Resinas de Troca Iônica.** (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil, 2010. 170 p.

- HADADI, V. Synthesizing “sulfonated styrene-divinylbenzene polymer/Fe” nanocomposite for adsorption of Mn (II) and Zn (II) ions from the waste of alkaline battery recycling factories: kinetic, thermodynamic and isotherm adsorption studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 193, p. 266–273, 2020.
- HO, Y.; OFOMAJA, A. E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 117-123, jun. 2006.
- IGAM. Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 2 anos do rompimento de barragem de Fundão - 2015/2016. **Governo do Estado de Minas Gerais**, p. 21, 2016. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/sala-de-situacao/rio-doce/documentos-relacionados/encarte-qualidade-da-gua-do-rio-doce-dois-anos-apos-rompimento-de-barragem-de-fundao-1.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2019.
- _____. Qualidade das águas do Rio Doce após 3 anos do rompimento da Barragem de Fundão - 2015/2018. **Governo do Estado de Minas Gerais**, p. 65, 2018. Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br/images/stories/2018/QUALIDADE_DA_AGUA/ENCA RTE_Tres_ANOS.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2019.
- Informativo dos dados técnicos da resina Purolite C100. Disponível em: <<https://www.purolite.com/product/pt/c100>>. Acesso em: 21 ago, 2019.
- Informativo dos dados técnicos da resina Putolite C104E. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Purolite-C104E-L.pdf>>. Acesso em: 21 ago, 2019.
- Informativo dos dados técnicos da resina Purolite S950. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Purolite-S950-L.pdf>>. Acesso em: 21 ago, 2019.
- JACKSON, E. Hydrometallurgical extraction and reclamation. 1ª ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1986. p. 78 – 90.
- KOTP, Y. H. et al. Synthesis of a novel inorganic cation exchanger based on molybdate: Applications for removal of Pb²⁺, Fe³⁺ and Mn²⁺ ions from polluted water. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 54, n. 4, p. 620–633, 2018.
- LEVINDO, A. S.; SILVA, G. M.; MARINHO, P. H. O. **Aplicação de resina de troca catiônica em um reator de leito fluidificado afim de remover dureza total de água de abastecimento**. (Monografia). 2016. 43 f. Universidade Federal de Goiás, 2016.
- LIN, Z. et al. Selective adsorption of Co(II)/Mn(II) by zeolites from purified terephthalic acid wastewater containing dissolved aromatic organic compounds and metal ions. **Science of the Total Environment**, v. 698, p. 9, 2020.
- LV, R. et al. Removal of Fe³⁺ and Al³⁺ ions from phosphoric acid–nitric acid solutions with chelating resins. **Hydrometallurgy**, v. 188, p. 194–200, 2019.

- Manganês: aplicações, reservas e produção. NotasGeo, geologia e mineração. Disponível em <<https://www.notasgeo.com.br/2018/10/manganes-aplicacoes-reservas-e-producao.html>>, acesso em 21 de ago, 2020.
- MANFRIN, J. **Desenvolvimento de carvão ativado a partir de tabaco visando remediação de águas contaminadas por metais tóxicos.** (Dissertação). 2019. 209 f. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2019.
- MARTINS, I.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do manganês e seus compostos. **Cadernos de Referencia Ambiental**, v. 7, p. 1–122, 2001.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** United States: McGraw-Hill. 1993. 1154 p.
- MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- MENDES, F. D.; MARTINS, A. H. Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin. **Minerals Engineering**, v.18, n.9, 2005/08/01/, p.945-954. 2005.
- MEZA, R. G. M. et al. Remoción de hierro y manganeso de un efluente contaminado utilizando una resina quelante. **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, v. 33, p. 55–63, 2017.
- NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**. Issue 3–4, v.42, p.583-590, 2009.
- NASCIMENTO, R. F. D. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais.** Fortaleza, Ceará, Brasil. 2014. 256 p.
- NEKOU EI, R. K. et al. Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by macroporous ion-exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 389–396, 2019.
- OLIVEIRA, C. D. R. **Adsorção-Remoção de Íons Sulfato e Isopropilxantato em Zeólita Natural Funcionalizada.** (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 2006. 161 p.
- PATIL, D. S.; CHAVAN, S. M.; OUBAGARANADIN, J. U. Kennedy. A review of technologies for manganese removal from wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 468–487, 2016.
- PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. da S.. Estudo Da Adsorção De Chumbo Utilizando Como Adsorvente Bagaço De Cana De Açúcar Ativado. **Holos**, v. 8, p. 3–18, 2018.
- PEREZ, I. D. et al. **O estudo da remoção do Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} de uma solução aquosa pela resina quelante Purolite S950 sob o efeito da variação do pH.** 72º Congresso Anual

da ABM. Anais...2017.

QUADROS, J. S. de et al. **Utilização de microalga para a biossorção do metal pesado chumbo (Pb)**. Anais do 10º Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão - SIEPE. Anais...Santana do Livramento: Universidade Federal do Pampa, 2018.

QIU, H., PAN, B. C. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang university science A**, v. 10, p. 716 – 724, 2009.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and Processes in Environmental Engineering**. Boston, MA: PWS Publishing Company. 1995. 815 p.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption Processes**. Estados Unidos: 1984.

SAMPAIO, J. A. et al. Manganês. In: CETEM (Org.). **Rochas e Minerais Ind.** 2ª ed. 2008. p. 633–648.

SANTOS, A. L. A. **Caracterização e lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico de minério laterítico de níquel de depósito brasileiro**. (Dissertação). 2017. 195 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

SAKAI, S. Resinas trocadoras de íons, soluções a favor do tratamento de água e efluentes. **Revista TAE, Especializada em tratamento de águas e efluentes**, São Paulo, ed. 09, novembro 2012.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L. **Chemistry for environmental engineering**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1978. 532 p.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. (Dissertação). Centro de Engenharia e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, Paraná, Brasil, 2008. 93 p.

SHAABAN, A. F. et al. Removal of Pb(II), Cd(II), Mn(II), and Zn(II) using iminodiacetate chelating resin by batch and fixed-bed column methods. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 5526–5536, 2012.

SICUPIRA, D. C. et al. Remoção de Manganês Presente em Efluentes de Drenagem Ácida de Mina Utilizando-se Carvão de Osso Bovino. **XXIV ENTMMME**. Salvador, Bahia, Brasil: 1146-1152 p. 2011.

SILVA, E. S. da. **Remoção de arsênio de solução aquosa por adsorção em sabugo de milho impregnado com hidróxido de ferro**. (Dissertação). Ouro Preto. Universidade Federal de Ouro Preto, 2020.

SUDDAI, A.; NUENGMATCHA, P.; CHANTHAI, S. Adsorptive removal of manganese (II) from aqueous solution using graphene oxide: A kinetics and thermodynamics study. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 1899–1904, 2017.

SUZUKI, M., Adsorption Engineering. Tokyo: **Elsevier Science**, 1990. 306p.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and

- activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 4, p. 336–343, 2009.
- TAKEDA, A. Manganese action in brain function. **Brain Research Reviews**, v. 41, n. 1, p. 79–87, 2003.
- TURP, S. M. Mn^{2+} and Cu^{2+} adsorption with a natural adsorbent: Expanded perlite. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 16, n. 4, p. 5047–5057, 2018.
- ZAINOL, Z.; NICOL, M. J. Ion-exchange equilibria of Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. **Hydrometallurgy**, v.99, n.3, p.175-180. 2009.
- ZHOU, K. et al. Removal of Zn(II) from manganese-zinc chloride waste liquor using ion-exchange with D201 resin. **Hydrometallurgy**, v. 190, n. October, p. 105171, 2019.
- WHEATON, R. M.; LEFEVRE, L. J. **Fundamentals of Ion Exchange**. Trademark Dow Chemical Company. 2000.