

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS**

**ESTUDO DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA DO SISTEMA
MULTICOMPONENTE COBRE-ZINCO-SÓDIO UTILIZANDO A
RESINA AMBERLITE IR 120**

Autor: Carlos Eduardo Borba
Orientador: Reginaldo Guirardello
Co-Orientador: Edson Antônio da Silva

Tese de Doutorado apresentado à Faculdade
de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química

Campinas - São Paulo
Dezembro – 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

B644e Borba, Carlos Eduardo
Estudo do processo de troca iônica do sistema
multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina
Amberlite IR 120 / Carlos Eduardo Borba. --Campinas,
SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Reginaldo Guirardello, Edson Antônio
da Silva.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Troca iônica. 2. Equilíbrio iônico. 3. Leito fixo.
4. Modelos matemáticos. I. Guirardello, Reginaldo. II.
Silva, Edson Antônio da. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Título em Inglês: Study of ion exchange process of the multicomponent
system copper-zinc-sodium using the resin Amberlite IR
120

Palavras-chave em Inglês: Ion exchange, Ionic equilibrium, fixed bed,
Mathematical modelling

Área de concentração: Desenvolvimento de processos químicos

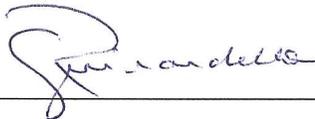
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Charles Rubber de Almeida Abreu, Meuris Gurgel
Carlos da Silva, André Gonçalves Antunha, José Luiz
Paiva

Data da defesa: 15/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

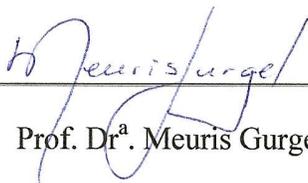
Tese de Doutorado defendida por Carlos Eduardo Borba e aprovada em 15 de dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



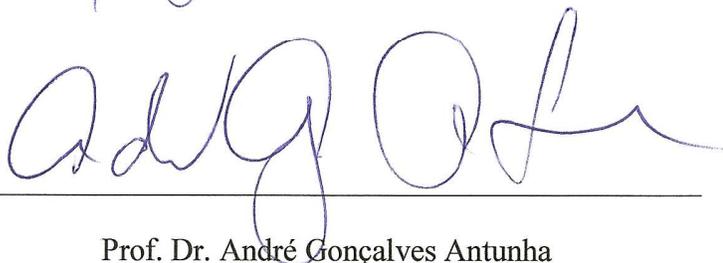
Prof. Dr. Reginaldo Guirardello



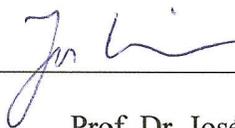
Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu



Prof. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva

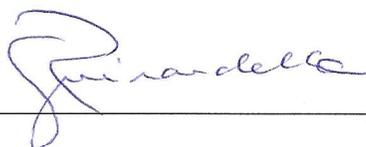


Prof. Dr. André Gonçalves Antunha



Prof. Dr. José Luis Paiva

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



A handwritten signature in blue ink, reading "Reginaldo Guirardello", is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

DEDICATÓRIA

DEDICO ESTA TESE AO MEU PAI ADEMAR DE BORBA (*em memória*),
MEU HERÓI.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela iluminação e força.

Aos professores Reginaldo Guirardello e Edson Antônio da Silva pela orientação, dedicação e confiança durante todas as etapas do trabalho.

A professora Marisa Beppu pelas sugestões dadas durante a apresentação da qualificação de doutorado I.

Ao professor César Costapinto Santana pelas sugestões dadas durante a apresentação da qualificação de doutorado I e II.

Ao professor Charles Rubber de Almeida Abreu pelas sugestões dadas durante a apresentação da qualificação de doutorado II e durante a apresentação final da defesa da tese.

Aos professores André Gonçalves Antunha, José Luiz Paiva e Meuris Gurgel Carlos da Silva pelas sugestões dadas durante a apresentação final da tese de doutorado.

À minha esposa Vanessa Borba, pelo incentivo e compreensão.

A minha mãe Lurdes e meus irmãos, pelo apoio incondicional.

RESUMO

O aumento da produção industrial tem proporcionado a geração de efluentes aquosos contaminados com íons de metais pesados. Estes devem ser tratados antes de serem descartados no meio ambiente. Colunas de leito fixo podem ser eficientes na remoção de íons de metais pesados de meios aquosos. Para o projeto destes equipamentos são necessárias informações a respeito do equilíbrio do sistema, bem como informações a respeito dos efeitos de transferência de massa no sistema.

Os principais objetivos deste trabalho foram a interpretação e obtenção de dados de equilíbrio de troca iônica dos sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ e do sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e interpretação e obtenção de dados experimentais da dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo.

Neste trabalho, foram realizados experimentos para a obtenção de dados de equilíbrio para os sistemas binários e para o sistema ternário. Estes experimentos foram conduzidos em sistema batelada na temperatura de 25°C. Foram também realizados experimentos de troca iônica em coluna de leito fixo para os sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e para o sistema ternário. Em todos os experimentos foi utilizada a resina Amberlite IR 120 como trocador iônico.

No tratamento dos dados experimentais de equilíbrio foram utilizadas a isoterma de Langmuir competitiva e a Lei da Ação das Massas (LAM) ideal e não ideal. A utilização da LAM não ideal exigiu o cálculo do coeficiente de atividade das espécies em ambas as fases. Para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons na resina foi empregado o modelo de Wilson. Para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons em solução foi empregado o modelo de Bromley. Os resultados mostraram que a isoterma de Langmuir competitiva e a LAM ideal representaram satisfatoriamente os dados de equilíbrio dos sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$. No entanto, não representaram adequadamente o equilíbrio do sistema $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$. A LAM não ideal representou apropriadamente o equilíbrio de todos os sistemas binários. O equilíbrio de troca iônica do sistema ternário foi representado satisfatoriamente pela isoterma de Langmuir competitiva e pela LAM não ideal, a qual envolveu os parâmetros dos sistemas binários para predizer o equilíbrio do sistema ternário.

Para representar a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo foi utilizado um modelo em que foram consideradas como etapas controladoras da transferência de

massa a difusão no filme externo e a difusão nas partículas da resina. Neste modelo foi considerado equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido, o qual foi representado pela isoterma de Langmuir competitiva e pela LAM não ideal. Os resultados mostraram que o modelo representou satisfatoriamente a dinâmica de troca iônica em todos os casos investigados.

PALAVRAS – CHAVE: Troca iônica, Equilíbrio, Leito fixo, Modelagem matemática.

ABSTRACT

The increase in industrial production has provided the liquid effluent generation compound by heavy metal ions. These must be treated before being thrown in environment. Fixed bed columns may be efficient in the removal of these ions in aqueous environment. Therefore, to the project of these equipments, information related to the system equilibrium is essential as well as information about the effects of mass transfer in the system.

The main goals of this paper were the achievement and interpretation of the equilibrium data related to the ionic exchange of the binary systems $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ and of the ternary system $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, and the achievement and interpretation of the ionic exchange dynamics in these systems in fixed bed column.

In this work, experiments were made to obtain equilibrium data, for binary and ternary system. These experiments were made in batch system at the temperature of 25°C. Experiments in ionic exchange in fixed bed column were made to the binary systems $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ and to the ternary system. In all of the experiments were used the resin Amberlite IR 120 as ionic exchanger.

In the treatment of experimental equilibrium data, the competitive adsorption isotherm of Langmuir, the Mass Action Law (MAL) ideal and non ideal were used. The utilization of MAL non ideal required the calculus of activity coefficient of species in both phases. For the calculus of the ions activity coefficient in the resin, the Wilson model equation was used. To calculate the activity coefficient of ions in solution, the Bromley model equation was used. The results showed the competitive isotherm of Langmuir and the ideal MAL represented properly the equilibrium data of the binary systems $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$. However, they hadn't properly represented the equilibrium of the binary system $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$. The non ideal MAL represented properly the equilibrium of all binary systems. The ionic exchange equilibrium of the ternary system was represented properly by the competitive isotherm and non ideal MAL, which used the binary system parameters to predict the ternary system equilibrium.

For the representation of the dynamic of ionic Exchange in fixed bed column, was used a model that considered the diffusion in external film, and diffusion on the resin particles as controller steps of mass transfer. In this model was considered thermodynamic

equilibrium on the interface solid-liquid represented by the competitive isotherm of Langmuir and by the non ideal MAL. The results showed the model represented properly the dynamic of ionic exchange in all of the cases investigated.

PALAVRAS – CHAVE: Ion exchange, Equilibrium, Fixed bed, Mathematical modeling.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO	01
---------------	----

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS	04
--------------	----

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 Metais Pesados: Toxicidade e Fontes Poluidoras	05
3.2 Resinas Trocadoras de Íons	07
3.3 Princípios da Troca Iônica	09
3.4 Cinética e Mecanismo de Troca Iônica	11
3.4.1 Difusão no filme externo	12
3.4.2 Difusão na Resina	13
3.4.3 Reação de Troca Iônica	14
3.5 Equilíbrio de Troca Iônica	15
3.5.1 Condição de Equilíbrio	15
3.5.2 Definição da Constante de Equilíbrio	16
3.5.3 Isoterma de Troca Iônica	19
3.6 Sistemas de Troca Iônica	20
3.6.1 Sistema Batelada	20
3.6.2 Coluna de Leito Fixo	22
3.7 Tratamento do Equilíbrio de Troca Iônica	24
3.7.1 Isotermas de Adsorção	26
3.7.1.1 Modelos de Isotermas de Adsorção	26
3.7.2 Lei da Ação das Massas	28
3.7.2.1 Lei da Ação das Massas para um Sistema Binário	28
3.7.2.2 Lei da Ação das Massas para um Sistema Ternário	29

3.7.3 Coeficiente de Atividade na Solução	30
3.7.3.1 Modelo de Debye e Hückel	30
3.7.3.2 Modelo de Bromley	31
3.7.3.3 Modelo de Pitzer	32
3.7.4 Coeficiente de Atividade na Fase Sólida	33
3.7.4.1 Modelo de Wilson	34
3.8 Modelos de Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo	35
3.8.1 Balanço de Massa na Fase Líquida	35
3.8.1.1 Coeficiente de Dispersão Axial	38
3.8.2 Modelos de Equilíbrio	38
3.8.3 Modelos de Cinéticos – Equações da Taxa	38
3.8.3.1 Difusão no Filme Externo	39
3.8.3.2 Difusão na Partícula - Balanço de Massa na Fase Sólida	40
3.8.3.2.1 Difusão nos Poros	41
3.8.3.2.2 Difusão em um Sólido Homogêneo	42
3.8.3.3 Reação de Troca Iônica	44
3.8.4 Revisão dos Modelos de Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo	45

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 Reagentes	48
4.2 Resina de Troca Iônica Amberlite IR 120	48
4.2.1 Características da Resina de Troca Iônica	48
4.2.2 Condicionamento da Resina de Troca Iônica	49
4.2.3 Determinação do pH_{zpc} da Resina de Troca Iônica	49
4.3 Especificação dos Metais	50
4.4 Equilíbrio de Troca Iônica em Sistema Batelada	51
4.5 Experimentos em Coluna de Leito Fixo – Curvas de Ruptura	52
4.5.1 Determinação da Porosidade do Leito	54
4.5.2 Cálculo da Concentração dos Íons na Resina no Equilíbrio em Coluna de Fixo	55

CAPÍTULO 5

5 MODELAGEM MATEMÁTICA	56
5.1 Modelagem do Equilíbrio de Troca Iônica – Sistemas Binários	56
5.1.1 Isoterma de Adsorção de Langmuir Competitiva	56
5.1.1.1 Identificação dos Parâmetros do Modelo de Isoterma de Adsorção de Langmuir Competitiva	57
5.1.2 Lei da Ação das Massas Não Ideal	58
5.1.2.1 Identificação dos Parâmetros da LAM Não Ideal	60
5.1.3 Lei da Ação das Massas Ideal	61
5.1.3.1 Identificação dos Parâmetros da LAM Ideal	62
5.2 Modelagem do Equilíbrio de Troca Iônica – Sistema Ternário	62
5.2.1 Isoterma de Adsorção de Langmuir Competitiva	62
5.2.1.1 Identificação dos Parâmetros do Modelo de Isoterma de Adsorção de Langmuir Competitiva	63
5.2.2 Lei da Ação das Massas Não Ideal	64
5.3 Modelagem Matemática da Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo	67
5.3.1 Resolução do Modelo Matemático	73
5.3.2 Identificação dos Parâmetros do Modelo Matemático da Dinâmica de Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo	83

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
6.1 Efeito do pH no Processo de Troca Iônica	85
6.1.1 pH_{ZPC}	85
6.1.2 Diagrama de Especiação	86
6.1.3 Variação do pH na Solução	88
6.1.3.1 Variação do pH na Solução – Sistema Batelada	89
6.1.3.2 Variação do pH na Solução – Coluna de Leito Fixo	90
6.1.3.3 Considerações sobre a Variação do pH na Solução	93
6.2 Estequiometria da Troca Iônica	94
6.2.1 Sistema Batelada	94
6.2.2 Coluna de Leito Fixo	97

6.3 Determinação da Capacidade Total de Troca da Resina Amberlite IR 120	100
6.4 Tratamento dos Dados de Equilíbrio	101
6.4.1 Equilíbrio de Troca Iônica - Sistemas Binários	101
6.4.2 Equilíbrio de Troca Iônica - Sistema Ternário	109
6.5 Dinâmica de Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo	119
6.5.1 Sistema Binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$	120
6.5.2 Sistema Binário $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^{+}$	124
6.5.3 Sistema Ternário	127
6.5.4 Considerações sobre a Modelagem da Troca Iônica em Coluna	132
6.5.4.1 Considerações sobre a Relação de Equilíbrio	132
6.5.4.2 Considerações sobre os Efeitos de Transferência de Massa	135
6.5.4.3 Análise de Sensibilidade	137
6.5.4.4 Análise da Resistência à Transferência de Massa nas Fases	139
<u>CAPÍTULO 7</u>	
7. CONCLUSÕES	144
<u>CAPÍTULO 8</u>	
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	149
<u>CAPÍTULO 9</u>	
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150

NOMENCLATURA

Letras Latinas

a	Área específica de transferência de massa;
a_j	Atividade da espécie j ;
A_s	Área de seção transversal do leito;
A_ϕ	Parâmetro do modelo de Debye e Huckel;
b_j	Parâmetro da isoterma de Langmuir;
B_{ij}	Parâmetro de interação entre ânions e cátions do modelo de Bromley;
c	Carga superficial da resina;
C_j	Concentração da espécie j na fase líquida;
C_j^*	Concentração da espécie j na fase líquida no equilíbrio;
C_j^0	Concentração inicial da espécie j na fase líquida;
C_j^F	Concentração de alimentação da espécie j na fase líquida;
C_T	Concentração total na fase líquida;
CTC	Capacidade total de troca iônica da resina;
C_{ca}^0	Parâmetro de interação entre ânions e cátions do modelo de Pitzer;
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial;
D_j	Coefficiente de difusão da espécie j na fase líquida;
\bar{D}_j	Coefficiente de difusão da espécie j na resina;
D_{mj}	Difusividade molecular da espécie j na fase líquida;
D_{MAP_j}	Coefficiente de difusão da espécie j nos macroporos da resina;
D_{MIP_j}	Coefficiente de difusão da espécie j nos microporos da resina;
D_{ef_j}	Coefficiente de difusão efetivo da espécie j na resina;
d_p	Diâmetro das partículas da resina;
F_j	Soma dos parâmetros de interação entre ânions e cátions do modelo de Bromley;
G	Velocidade mássica;
G^α	Energia livre de Gibbs na fase alfa;
G^β	Energia livre de Gibbs na fase alfa;

I	Força iônica;
J_D	Fator de Chilton – Colburn;
J_j	Fluxo molar da espécie j na fase líquida;
\bar{J}_j	Fluxo molar da espécie j na resina;
K	Constante termodinâmica de equilíbrio;
k_d	Constante cinética de reação direta;
k_i	Constante cinética de reação inversa;
k_{ads}	Constante cinética de adsorção;
k_{des}	Constante cinética de dessorção;
k_{fj}	Coefficiente de transferência de massa da espécie j no filme líquido;
k_{sj}	Coefficiente de transferência de massa da espécie j na resina;
K_{Fj}	Coefficiente de transferência de massa volumétrico da espécie j no filme líquido;
K_{Sj}	Coefficiente de transferência de massa volumétrico da espécie j na resina;
m_j	Molalidade da espécie j na solução;
m_r	Massa de resina;
n	Numero de moles;
N_j	Vazão mássica;
N_{Sc}	Número de Schmidt;
N_{Re}	Número de Reynolds;
P	Pressão;
Pe	Número de Peclet;
Q	Capacidade total de troca iônica da resina;
\dot{Q}	Vazão volumétrica;
q_j	Concentração da espécie j na resina;
q_j^*	Concentração da espécie j na resina no equilíbrio;
q_{max}	Capacidade máxima de “adsorção” da resina;
r	Coordenada na direção radial da partícula;
R	Constante universal dos gases;
S	Entropia;
T	Temperatura;
t	Tempo;
u_0	Velocidade intersticial da fase líquida no leito;

V	Volume;
V_L	Volume do leite;
V_V	Volume de vazios;
y_j	Fração da espécie j na resina;
y_j^*	Fração da espécie j na resina no equilíbrio;
x_j^*	Fração da espécie j na solução no equilíbrio;
z	Coordenada na direção axial do leite;
z_j	Carga da espécie j .

Letras Gregas

β_{ca}^0	Parâmetro de interação binária do modelo de Pitzer;
β_{ca}^1	Parâmetro de interação binária do modelo de Pitzer;
ε_T	Porosidade do leite;
ε_p	Porosidade da partícula da resina;
γ	Coefficiente de atividade;
μ_j	Potencial químico da espécie j ;
μ	Viscosidade da fase líquida;
ρ_F	Densidade da fase líquida;
ρ_S	Densidade das partículas da resina;
θ	Parâmetro de interação binária do modelo de Pitzer;
ψ	Parâmetro de interação ternária do modelo de Pitzer;
Λ	Parâmetro de interação do modelo de Wilson.

Superescritos

α	Fase alfa;
β	Fase Beta;
R	Resina;
S	Solução.

Subscritos

R Resina;
S Solução.

Abreviaturas

ef Efetivo;
grad Gradiente;
ref Referência;
ZTM Zona de transferência de massa.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos principais componentes do meio ambiente, e também um dos mais afetados pela poluição. Uma forma relevante de contaminação dos recursos hídricos é o descarte de metais pesados em corpos receptores como rios e lagos.

Metais pesados estão entre os poluentes mais tóxicos. Mesmo em baixas concentrações, devido a sua solubilidade e mobilidade acumulam-se em toda cadeia alimentar, ocasionando sérios riscos a saúde humana. Adicionalmente, o descarte destes metais em soluções aquosas sobre o solo permite que eles sejam adsorvidos por vários componentes do solo e então re-adsorvidos via ingestão de produtos agrícolas por animais e humanos.

Uma das principais fontes de metais pesados é a água residuária industrial. Desta forma, a recuperação de metais pesados de meios aquosos tem sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Isto tem proporcionado um aumento significativo de trabalhos com intuito de desenvolver tecnologias para remoção de metais pesados de efluentes líquidos.

Entre os processos de tratamento aplicados a estes efluentes estão a precipitação, filtração por membranas e adsorção/troca iônica. O processo de adsorção/troca iônica representa uma alternativa viável para o tratamento de águas residuárias industriais, visto que a filtração por membrana pode ser onerosa e a precipitação geralmente não consegue atingir o limite estabelecido pela legislação para a concentração de metais pesados no efluente.

Para o tratamento destes efluentes pelo processo de adsorção/troca iônica tem-se estudado o emprego de colunas de leito fixo, as quais poderiam ser inseridas ao final do processo convencional de tratamento. Sistemas operacionais que empregam colunas permitem a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração. Após a

saturação da coluna, a mesma pode ser regenerada pelo emprego de soluções eluentes apropriadas. A regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas de metais pesados.

O projeto de uma coluna de leito fixo é complexo. Verifica-se assim a importância dos modelos matemáticos no projeto deste equipamento, pois estes podem reduzir os custos de implantação desta operação. A validação do modelo é realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial, e então este modelo pode ser utilizado no projeto e otimização do processo em escala industrial. Para representar a dinâmica de adsorção/troca iônica em coluna de leito fixo, são desenvolvidos modelos matemáticos que representem a curva de ruptura. Esta representa o perfil de concentração de uma espécie na saída da coluna em relação ao tempo. Na condição ideal o perfil de concentração apresenta-se como uma função degrau enquanto em condições reais apresenta-se como uma função sigmoideal.

Na construção de modelos matemáticos para representar as curvas de ruptura são necessárias equações que representem apropriadamente os dados de equilíbrio da adsorção/troca iônica e os mecanismos de transferência de massa.

A representação dos dados de equilíbrio é uma das etapas críticas que interferem diretamente na qualidade dos resultados da simulação da dinâmica da coluna (Ernest *et al.*, 1997). As formas que têm sido empregadas para representar os dados de equilíbrio de troca iônica são as isotermas de adsorção e a Lei da Ação das Massas. Preferencialmente, para ser utilizado na descrição do equilíbrio, um modelo deve prever com certa precisão o equilíbrio multicomponente usando informações de equilíbrio monocomponente, para o caso de adsorção ideal, e informações de equilíbrio dos sistemas binários, para a adsorção não ideal e para troca iônica.

Na representação dos mecanismos de adsorção/troca iônica, na maioria das vezes, tem sido considerada apenas uma etapa como controladora da transferência de massa. Isto facilita a resolução do modelo, pois reduz o número de equações a serem resolvidas.

Este trabalho propõe-se a estudar o equilíbrio de troca iônica dos sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ e do sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e a dinâmica de troca iônica dos sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e do sistema ternário. Este

estudo compreende a modelagem dos dados experimentais de equilíbrio e de curva de ruptura. Para representar o equilíbrio de troca iônica foram empregadas a isoterma de Langmuir competitiva e Lei da Ação das Massas. Para representar a dinâmica de troca iônica em coluna foi utilizado um modelo em que foram consideradas como etapas controladoras da transferência de massa a difusão no filme e a difusão nas partículas. Além disto, foi considerado equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido.

Na literatura, existem diversos trabalhos de modelagem matemática da dinâmica em coluna de leito fixo que empregaram a Lei da Ação das Massas ideal ou isoterma de adsorção para descrever o equilíbrio. Entretanto, não foram encontrados trabalhos que utilizaram a Lei da Ação das Massas não ideal para descrever o equilíbrio na interface sólido-líquido em um processo de troca iônica. Desta forma, é importante avaliar o impacto de uma modelagem termodinâmica rigorosa do equilíbrio na dinâmica de remoção de íons em coluna.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada para os sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ e para o sistema ternário $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$. Também foram obtidos dados experimentais de curva de ruptura para os sistemas $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$. Os objetivos deste trabalho foram os seguintes:

- Obtenção de dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários e para o sistema ternário nas concentrações totais de 1, 3 e 5 meq/L;
- Avaliar a capacidade da isoterma de Langmuir competitiva e da Lei da Ação das Massas na descrição dos dados de equilíbrio;
- Avaliar a capacidade da Lei da Ação das Massas na predição dos dados de equilíbrio ternário a partir de parâmetros obtidos para os sistemas binários;
- Obtenção de dados experimentais de curva de ruptura para os sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e para o sistema ternário;
- Descrever por meio de modelagem matemática a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo;
- Avaliar o impacto da relação de equilíbrio (isoterma de Langmuir competitiva e Lei da Ação das Massas) na representação da dinâmica de troca iônica por meio da modelagem matemática.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metais Pesados: Toxicidade e Fontes Poluidoras

Metais pesados, tais como chumbo, cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco, estão entre os poluentes mais tóxicos presentes em águas residuárias industriais. Além dos efeitos tóxicos, até mesmo em baixas concentrações, devido a sua solubilidade e mobilidade, acumulam-se em toda cadeia alimentar, ocasionando sérios riscos a saúde humana.

Os metais pesados possuem propriedades bem distintas e cada um possui efeitos toxicológicos intrínsecos. De uma forma geral, em humanos, podem causar graves problemas tais como anemia, danos nos rins e dores no estômago e no intestino (Kandah *et al.*, 2002; Kandah *et al.*, 2003; Kumar *et al.*, 2006), elevação da pressão sanguínea, retardamento mental (Silva, 2000), fibrose pulmonar, dermatites na pele (Akhtar *et al.*, 2004), etc.

Na Tabela 3.1 são apresentados alguns dos setores industriais que geram efluentes contaminados com metais pesados.

Tabela 3.1 - Setores industriais geradores de efluentes com metais pesados

Indústria	Metais
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U
Operações de galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn
Geração de energia elétrica pela queima de carvão	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am

Fonte: Adaptado de Volesky (2001)

No Brasil, a resolução nº 357 do CONAMA determina a concentração máxima de metais pesados que um efluente industrial pode ter para que seja descartado em corpos d'água. Na Tabela 3.2, são apresentados os valores limites estipulados pela resolução nº 357 do CONAMA para concentração de alguns metais pesados em efluentes líquidos.

Tabela 3.2 - Limites para concentração de metais pesados em efluentes líquidos

Metal Pesado	Pb	Cd	Zn	Ni	Cr	Cu
Limites de Lançamento (mg/L)	0,5	0,2	5,0	2,0	0,5	1,0

Para minimizar os efeitos dos metais pesados no ambiente, e conseqüentemente na saúde humana, várias tecnologias têm sido empregadas para a redução dos níveis destes poluentes em águas residuárias antes do descarte em corpos receptores.

Os tratamentos convencionais usados para remover metais pesados de águas residuárias são precipitação, osmose reversa, eletrodialise, extração por solvente, adsorção e troca iônica. Estes métodos, usualmente, concentram os metais em volumes menores, permitindo que em seguida seja feita sua reutilização ou disposição segura.

Atualmente, um dos métodos mais utilizados é a precipitação química. A maior desvantagem deste método é a indesejável produção de uma quantidade significativa de lama química. Além disto, não raras vezes este processo não consegue atender aos limites estipulados pela legislação.

Processos como a osmose reversa e a eletrodialise são empregados no tratamento de pequenos volumes de efluentes, pois apresentam alto custo operacional (Eom *et al.*, 2005). Em particular, a osmose reversa ainda pode apresentar problemas como entupimento das membranas.

Os processos de adsorção e de troca iônica são considerados efetivos e econômicos (Bailey *et al.*, 1999; Ko *et al.*, 2001; Ng *et al.*, 2002; Kocaoba e Akcin, 2005; Fernandez *et al.*, 2005).

A adsorção utiliza adsorventes tais como sílica gel, carvão ativo e alumina ativada. Este método é limitado na remoção seletiva de águas residuárias que contenham materiais orgânicos e outros metais (Eom *et al.*, 2005).

A troca iônica utiliza resinas sintéticas ou zeólitas. A alta capacidade de regeneração dos trocadores iônicos constitui uma das mais importantes vantagens deste processo. Aliado a esta característica soma-se a alta capacidade das resinas e uma excelente estabilidade física, química e térmica. A troca iônica é uma técnica de separação altamente seletiva, que consegue a remoção completa de metais pesados de águas residuárias, mesmo que contenham apenas alguns traços de metais (Ernest *et al.*, 1997).

As vantagens do método de troca iônica frente aos outros métodos são a capacidade de tratar um grande volume de efluente (Eom *et al.*, 2005) e a possibilidade de remoção seletiva de compostos de águas residuárias que contenham vários componentes. Por estes motivos, a troca iônica é um dos métodos mais efetivos utilizados na remoção de íons de metais pesados de águas residuárias industriais (Kentish e Stevens, 2001; Tenorio e Espinosa, 2001; Yalcin *et al.*, 2001; Kim e Keane, 2002; Rao *et al.*, 2002; Rengaraj *et al.*, 2003, Alguacil *et al.*, 2004).

3.2 Resinas Trocadoras de Íons

Resinas trocadoras de íons são polímeros de elevado peso molecular com características de eletrólitos. São sólidos insolúveis em que uma das espécies iônicas, que tanto pode ser um cátion ou um ânion, é um macroíon, não difusível (co-íon), cuja carga se encontra neutralizada pelas cargas opostas de íons relativamente pequenos e difusíveis (contra-íons) (Pinto, 2001).

A resina em que os íons difusíveis são cátions é denominada de resina catiônica, enquanto aquela em que os íons difusíveis são ânions é denominada resina aniônica (Helfferich, 1962).

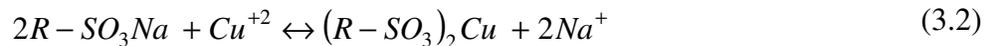
As resinas trocadoras de íons são preparadas mediante introdução de grupos ionizáveis em uma matriz polimérica. Uma típica resina trocadora de cátions é obtida por sulfonação de uma matriz polimérica de estireno-divinilbenzeno, isto é, grupos funcionais –

HSO_3^- são introduzidos nos anéis aromáticos do polímero. Quando a resina é colocada em contato com água, os grupos sulfônicos sofrem ionização, como mostra a Equação (3.1) (Pinto, 2001).



Neste caso, o ânion (SO_3^-) permanece ligado covalentemente à matriz polimérica, não podendo difundir através da fase aquosa dentro dos poros da resina. Em contrapartida, os íons H^+ podem deixar a resina, mas somente se forem trocados por outros cátions.

A troca iônica ocorre em quantidades estequiométricas. Por exemplo, quando uma resina na forma Na^+ é tratada com uma solução de cloreto de cobre, a quantidade de íons Na^+ liberados é equivalente à quantidade de íons Cu^{+2} fixados pela resina, conforme mostra a Equação (3.2). Desta forma, a eletroneutralidade é mantida tanto na solução quanto na resina.



Resinas de troca iônica, geralmente, possuem a forma de grânulos esféricos, os quais apresentam uma estrutura densa sem poros aparentes, que são as resinas tipo gel ou também chamadas de microporosas, ou com uma estrutura multicanalizada de poros que são as resinas macroporosas (Anand *et al.*, 2001). As resinas macroporosas podem ser constituídas de macro e microporos.

As resinas de troca iônica são utilizadas para concentrar microconstituintes. A técnica consiste em passar um grande volume de solução contendo o constituinte em grande diluição através de uma resina trocadora de cátions, ou ânions, conforme o caso, para fixar o constituinte e, depois, remover o mesmo da resina por eluição com um menor volume de solução apropriada (Pinto, 2001).

As resinas de troca iônica podem ser utilizadas para remover diversos íons de uma fase líquida. Em particular, tratando da remoção de cátions de metais pesados de meios aquosos, a Tabela 3.3 apresentada algumas das resinas sintéticas que podem ser utilizadas.

Tabela 3.3 – Resinas utilizadas na remoção de metais pesados de meios aquosos

Nome comercial	Fabricante	Sistema	Referência
Amberlite IR120	Rohm & Haas	$\text{Cu}^{+2}/\text{H}^+$ e $\text{Cd}^{+2}/\text{H}^+$	Valverde <i>et al.</i> , 2002
Amberlite IR252-C	Rohm & Haas	$\text{Cd}^{+2}/\text{H}^+$ e $\text{Zn}^{+2}/\text{H}^+$	Fernández <i>et al.</i> , 2005
Amberlite IR200	Rohm & Haas	$\text{Cd}^{+2}/\text{H}^+$ e $\text{Zn}^{+2}/\text{H}^+$	Fernández <i>et al.</i> , 2005
Amberlite IRC 718	Rohm & Haas	$\text{Cu}^{+2}/\text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2}/\text{Na}^+$	Lin e Juang, 2005
Chelex 100	Sigma Co.	$\text{Cu}^{+2}/\text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2}/\text{Na}^+$	Lin e Juang, 2005
Duolite C-464	Chem. Proc. Co.	$\text{Cd}^{+2}/\text{H}^+$ e $\text{Zn}^{+2}/\text{H}^+$	Fernández <i>et al.</i> , 2005

O desempenho das resinas trocadoras de íons é influenciado por diversos fatores, tais como temperatura e pH da solução, peso molecular e intensidade da carga da espécie iônica presente nas fases, geometria da resina de troca iônica, força iônica na solução, tamanho das partículas da resina, natureza do solvente e tempo de contato entre a espécie iônica em solução e na resina (Anand *et al.*, 2001).

3.3 Princípios da Troca Iônica

Os sistemas de troca iônica contêm duas fases independentes. Uma é constituída pela solução e a outra pela resina trocadora de íons. No caso mais simples, a solução possui dois eletrólitos (cátion e ânion) e o solvente, enquanto a resina possui sua forma iônica ligada ao grupo funcional e o solvente que fica retido no interior dos poros.

A troca iônica é um processo em que os íons difusíveis da resina são trocados por íons, de mesmo sinal, presentes originalmente na solução. Esta troca é reversível e estequiométrica. O processo de transferência de cátions ou ânions ocorre até que se estabeleça o equilíbrio.

Os íons difusíveis ou contra-íons ficam retidos nos sítios dos trocadores iônicos devido à força de van der Waals e a forças eletrostáticas (Helfferich, 1962). As interações eletrostáticas entre o grupo funcional e os contra-íons, na resina, são interações de longo alcance e cobrem distâncias maiores do que o raio molecular (Jansen *et al.*, 1996). Em contrapartida, a força de van der Waals é de curto alcance e sua magnitude diminui rapidamente com a distância (Denbig, 1971).

O comportamento da troca iônica depende da natureza das espécies iônicas, tais como tamanho, carga e grau de hidratação. Estes fatores influenciam a capacidade de troca iônica, a qual se refere à quantidade total de íons trocáveis (Oliveira, 2008). Por sua vez, a forma iônica dos íons em solução é influenciada por parâmetros como concentração, pH, força iônica e ainda a presença de outras espécies. Desta forma, um dos aspectos mais importantes a ser levado em conta nos sistemas de troca iônica é a especiação (Vieira, 2008). Especiação consiste na avaliação da distribuição do metal entre as várias formas ou espécies, ou seja, a forma na qual um metal está presente em uma dada matriz. A análise da especiação pode ser classificada de duas maneiras: especiação física ou especiação química. A análise de especiação física distingue o metal entre as formas dissolvida, coloidal e particulada, enquanto a especiação química avalia a distribuição do metal em várias espécies químicas em solução, considerando os metais complexados e não complexados e a distinção entre diferentes estados de oxidação (Twiss *et al.*, 2001).

Em particular, a afinidade dos cátions com os sítios do trocador iônico é maior para os cátions com maior carga e menor energia de hidratação. A força com que um cátion é atraído é proporcional à sua carga e, por consequência, íons de maior carga são mais fortemente atraídos pelo trocador iônico (Covelo *et al.*, 2007). Entre cátions de mesma carga, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (Oliveira, 2008).

O fenômeno de troca iônica assemelha-se a adsorção, pois em ambos os casos, uma espécie é extraída por um sólido de uma fase fluida. A diferença característica entre os dois fenômenos é que a troca iônica, em contraste com adsorção, é um processo estequiométrico, isto é, todo íon que é retirado da solução é substituído por uma quantidade eletricamente equivalente de outra espécie iônica. Por outro lado, na adsorção uma espécie,

que pode ser um eletrólito ou um não eletrólito, é extraída da solução sem ser substituída por outra espécie (Helfferich, 1962). A adsorção é frequentemente não estequiométrica (Barros *et al.*, 2004).

3.4 Cinética e Mecanismo de Troca Iônica

Nesta seção são apresentadas, de uma forma genérica, as equações que representam os mecanismos de transferência de massa e a cinética de troca iônica. Na seção 3.8, estas equações são apresentadas em maior detalhe.

O entendimento da cinética de troca iônica é de fundamental importância, pois ajuda a elucidar a natureza dos vários mecanismos que controlam ou contribuem para a taxa global de troca e, além disto, auxiliam no projeto de sistemas de troca iônica.

Os mecanismos envolvidos no processo de troca iônica em um material poroso são os seguintes: 1) transferência do(s) íon(s) do seio da solução para a superfície da partícula da resina (difusão no filme externo); 2) Difusão deste(s) íon(s) nos poros das partículas da resina até os sítios de troca iônica; 3) Troca iônica propriamente dita; 4) Difusão do(s) íon(s) liberado pela resina através dos poros das partículas da resina; 5) Transferência deste(s) íon(s) desde a superfície externa da resina até o seio da solução (difusão no filme externo) (Costa-Novella *et al.*, 1981). Estas etapas estão ilustradas na Figura 3.1.

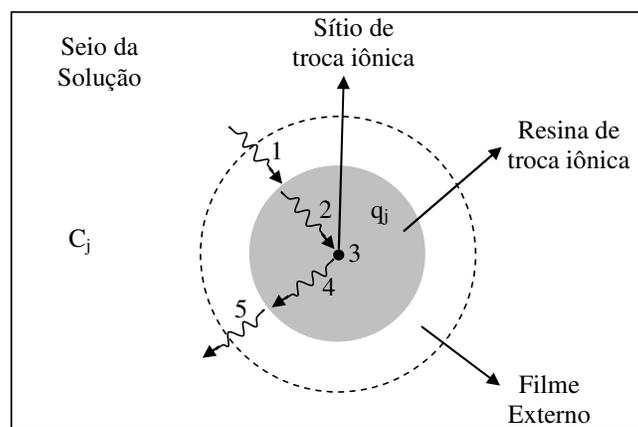


Figura 3.1 - Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos nos processos de troca iônica

A difusão nos poros pode ocorrer em dois níveis, dependendo do tamanho dos poros da resina. Alguns trocadores de íons consistem de cristais microporosos agregados em “pellets” macroporosos. Isto dá origem a duas formas distintas de resistência à transferência de massa: uma localizada no nível dos microporos e outra localizada no nível dos macroporos formados devido à peletização (Pinto, 2001).

3.4.1 Difusão no filme externo

Uma eficiente agitação do sistema de troca iônica (resina + solução) assegura a eliminação do gradiente de concentração no seio da solução. Entretanto, nas proximidades das partículas da resina este efeito diminui, pois forma-se uma camada de líquido onde há gradiente de concentração. A transferência de massa, nesta camada, é denominada *difusão no filme*.

A força motriz para a difusão no filme é a diferença de concentração dos íons nos contornos do filme. O fluxo de uma espécie iônica A inicialmente na solução através do filme é expresso em termos da primeira lei de Fick:

$$J_A = -D_A \text{ grad } C_A \quad (3.3)$$

onde J_A é o fluxo da espécie iônica A ($\text{mol/m}^2 \text{ s}$), $\text{grad } C_A$ é o gradiente de concentração no filme (mol/m^4) e D_A é o coeficiente de difusão (m^2/s).

O fluxo é uma quantidade vetorial, e uma condição equivalente pode ser expressa para a difusão de um íon B, inicialmente na resina, na direção oposta à de A.

$$J_B = -D_B \text{ grad } C_B \quad (3.4)$$

Durante a troca iônica, por qualquer mecanismo, há a necessidade de que as condições de eletroneutralidade, representadas pelas Equações (3.5) e (3.6), sejam satisfeitas.

$$z_A J_A + z_B J_B = 0 \quad (3.5)$$

$$z_A C_A + z_B C_B = C_T \quad (3.6)$$

Onde z_A e z_B são as valências das espécies iônicas envolvidas na troca, e C_T é a concentração total da solução (Eq/m^3).

Isto sugere que o coeficiente de difusão do íon A (D_A) tem o mesmo valor absoluto do coeficiente de difusão do íon B (D_B).

3.4.2 Difusão na Resina

A difusão no filme e na resina são processos sequenciais e ambos podem ser controladores do processo de transferência de massa. Em geral, o coeficiente de difusão na resina possui magnitude menor que o coeficiente de difusão no filme. Além da barreira imposta pela matriz polimérica, a distribuição de cargas ao longo da trajetória de difusão sugere que a difusão dos íons seja retardada por forças eletrostáticas.

Em termos da primeira lei de Fick, o fluxo da espécie iônica A na resina é dado pela seguinte equação:

$$\bar{J}_A = -\bar{D}_A \rho_s \text{grad } q_A \quad (3.7)$$

Onde \bar{J}_A é o fluxo da espécie iônica A ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$) na resina, \bar{D}_A é o coeficiente de difusão na resina (m^2/s), $\text{grad } q_A$ é o gradiente de concentração entre o interior da resina e a interface resina-solução ($\text{mol}/\text{g m}$) e ρ_s é a densidade da resina (g/m^3).

O fluxo para a difusão da espécie iônica B, inicialmente na resina, na direção oposta à de A é dada pela seguinte equação:

$$\bar{J}_B = -\bar{D}_B \rho_S \text{grad } q_B \quad (3.8)$$

As condições de eletroneutralidade, na resina, são dadas pelas seguintes equações:

$$z_A \bar{J}_A + z_B \bar{J}_B = 0 \quad (3.9)$$

$$z_A q_A + z_B q_B = Q \quad (3.10)$$

Onde Q é a capacidade total de troca iônica da resina (Eq/g).

As equações de eletroneutralidade, quando aplicadas à resina, indicam que o coeficiente de difusão do íon A (\bar{D}_A) tem o mesmo valor absoluto do coeficiente de difusão do íon B (\bar{D}_B).

3.4.3 Reação de Troca Iônica

Em geral, o processo de troca iônica é controlado pela resistência à transferência de massa no filme externo e/ou pela resistência à transferência de massa na fase sólida. Nestes casos, é considerado equilíbrio instantâneo nos sítios de troca iônica e, assim, a etapa da reação de troca é representada por uma isoterma.

Nos casos em que o equilíbrio instantâneo não pode ser considerado, a reação de troca iônica contribui na resistência global à transferência de massa e, deste modo, faz-se necessária uma taxa cinética que represente a contribuição desta etapa na transferência de massa.

Na seção 3.8.3.3 são apresentadas as equações cinéticas que podem representar a contribuição da etapa de reação na taxa global de transferência de massa.

3.5 Equilíbrio de Troca Iônica

3.5.1 Condição de Equilíbrio

Na descrição de um sistema homogêneo, a energia livre de Gibbs na fase α (G^α) é determinada pelo número de mols de cada espécie presente na fase α , pela temperatura e pressão. Desta forma, pode-se escrever a seguinte equação:

$$G^\alpha = G^\alpha(T^\alpha, P^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_n^\alpha) \quad (3.11)$$

Onde G^α é a energia livre de Gibbs da fase alfa, T^α é a temperatura do sistema, P^α é a pressão do sistema e n_j^α é o número de moles da espécie j na fase α .

Diferenciando a Equação (3.11), tem-se:

$$dG^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T^\alpha} \right)_{P^\alpha, n_j^\alpha} dT^\alpha + \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial P^\alpha} \right)_{T^\alpha, n_j^\alpha} dP^\alpha + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_j^\alpha} \right)_{P^\alpha, T^\alpha, n_i^\alpha} dn_j^\alpha \quad (3.12)$$

Onde:

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T^\alpha} \right)_{P^\alpha, n_j^\alpha} = -S^\alpha \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial P^\alpha} \right)_{T^\alpha, n_j^\alpha} = V^\alpha \quad (3.14)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_j^\alpha} \right)_{P^\alpha, T^\alpha, n_i^\alpha} = \mu_j^\alpha \quad (3.15)$$

Logo:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha + \sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha \quad (3.16)$$

A condição de equilíbrio é o mínimo da energia livre de Gibbs. No equilíbrio a temperatura e pressão constantes, obtêm-se a Equação (3.17), conhecida como *relação de Gibbs-Duhem*.

$$\sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha = 0 \quad (3.17)$$

A *relação de Gibbs-Duhem* pode ser estendida para duas fases (α e β). Desta forma, a expressão matemática é dada pela seguinte equação:

$$\sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \sum_{j=1}^n \mu_j^\beta dn_j^\beta = 0 \quad (3.18)$$

3.5.2 Definição da Constante de Equilíbrio

A reação de troca iônica entre duas espécies pode ser representada pela Equação (3.19). Os índices R e S representam resina e solução, respectivamente.



Deste modo, aplicando a condição de equilíbrio, representada pela Equação (3.18), para a reação de troca dada pela Equação (3.19), tem-se:

$$\mu_A^S dn_A^S + \mu_B^S dn_B^S + \mu_A^R dn_A^R + \mu_B^R dn_B^R = 0 \quad (3.20)$$

Como a reação de troca iônica é estequiométrica, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$dn_A^S = -dn_A^R \text{ e } dn_B^S = -dn_B^R \quad (3.21)$$

$$z_A dn_A^S = -z_B dn_B^S \text{ e } z_A dn_A^R = -z_B dn_B^R \quad (3.22)$$

Substituindo as Equações (3.21) e (3.22) na Equação (3.20), tem-se:

$$-\frac{1}{z_A} \mu_A^S + \frac{1}{z_B} \mu_B^S + \frac{1}{z_A} \mu_A^R - \frac{1}{z_B} \mu_B^R = 0 \quad (3.23)$$

O potencial químico é definido em termos da atividade (a) da espécie em cada fase, de acordo com as seguintes equações:

$$\mu_j^S = \mu_j^{S,ref} + RT \ln a_j^S \quad (3.24)$$

$$\mu_j^R = \mu_j^{R,ref} + RT \ln a_j^R \quad (3.25)$$

Onde R é a constante universal dos gases, $\mu_j^{S,ref}$ e $\mu_j^{R,ref}$ são os potenciais químicos de referência.

Substituindo as Equações (3.24) e (3.25) na Equação (3.23), tem-se:

$$\tilde{K}_{AB} = \left(\frac{a_A^R}{a_A^S} \right)^{1/z_A} \left(\frac{a_B^S}{a_B^R} \right)^{1/z_B} \quad (3.26)$$

Onde:

$$\tilde{K}_{AB} = \exp \left(\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{z_A} (\mu_A^{S,ref} - \mu_A^{R,ref}) \right) - \frac{1}{RT} \left(\frac{1}{z_B} (\mu_B^{S,ref} - \mu_B^{R,ref}) \right) \right) \quad (3.27)$$

Elevando a potência $z_A z_B$ ambos os lados da Equação (3.26), tem-se:

$$K_{AB} = \left(\frac{a_A^R}{a_A^S} \right)^{z_B} \left(\frac{a_B^S}{a_B^R} \right)^{z_A} \quad (3.28)$$

Onde K_{AB} ($K_{AB} = \tilde{K}_{AB}^{z_A z_B}$) é a constante de equilíbrio para a reação de troca iônica representada pela Equação (3.19). Esta constante representa a seletividade relativa de um trocador iônico às espécies A e B .

No cálculo da constante de equilíbrio faz-se necessário especificar os estados padrões para o cálculo da atividade das espécies em ambas as fases. Em soluções eletrolíticas é conveniente adotar o seguinte estado de referência: solução ideal hipotética do componente j na solução, na temperatura e pressão do sistema e na concentração de 1 normal (Prausnitz *et al.*, 1999). Neste caso, em que $\gamma_{sj} \rightarrow 1$ quando $C_j \rightarrow 0$, tem-se:

$$a_{sj} = \gamma_{sj} C_j \quad (3.29)$$

Onde C_j é a normalidade do componente j na solução e γ_{sj} é o coeficiente de atividade do componente j na solução.

Para a fase sólida, no estado padrão considera-se que todos os sítios estão ocupados pela espécie j . Neste caso, em que, $\gamma_{Rj} \rightarrow 1$ quando $y_j \rightarrow 1$, tem-se:

$$a_{Rj} = \gamma_{Rj} y_j \quad (3.30)$$

Onde y_j é fração equivalente da espécie j na resina.

Substituindo as Equações (3.29) e (3.30) na Equação (3.28), tem-se:

$$K_{AB} = \left(\frac{\gamma_{R_A} y_A}{\gamma_{S_A} C_A} \right)^{z_B} \left(\frac{\gamma_{S_B} C_B}{\gamma_{R_B} y_B} \right)^{z_A} \quad (3.31)$$

3.5.3 Isoterma de Troca Iônica

Os dados de composição das espécies nas duas fases no equilíbrio, a uma temperatura e normalidade constante da solução são denominados de isoterma de troca iônica. Esta curva constitui uma ferramenta muito útil para uma avaliação da seletividade do trocador iônico por um contra-íon i com respeito a um contra-íon j . Por convenção, a isoterma representa a fração equivalente do contra-íon na solução (x_i) em função da fração equivalente deste no trocador iônico (y_i). Deve ser lembrado que a soma das frações equivalentes dos componentes de cada fase é um. Esta é uma condição que deve ser respeitada (Fernández, 2004).

A representação de isotermas de troca iônica binária é feita na forma de diagramas $y_i \times x_i$, conforme mostra a Figura 3.2. Basicamente, três tipos de perfis são observados com maior frequência. A curva que aparece completamente acima (curva 1) da diagonal do diagrama indica que o trocador iônico é seletivo a espécie i . A curva que aparece completamente abaixo (curva 2) da diagonal do diagrama indica que o trocador iônico é não seletivo a espécie i . A curva sigmóide cruzando a diagonal em um ponto (curva 3) indica um seletividade reversa do trocador iônico em função x_i .

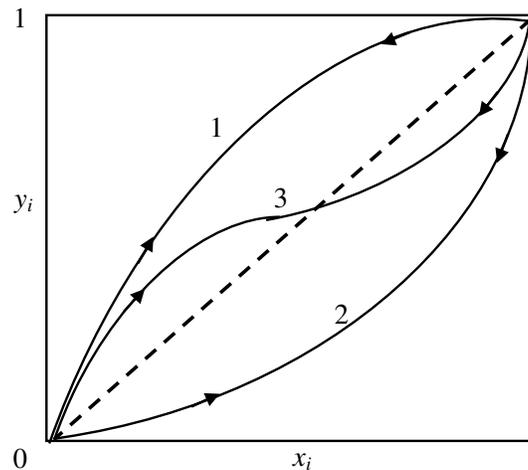


Figura 3.2 – Isotermas de troca iônica binária: 1) seletiva; 2) não seletiva; 3) seletividade reversa (Fernández, 2004)

Quando se trata do equilíbrio de troca iônica ternário, a representação dos dados de equilíbrio pode ser realizada das seguintes formas: diagrama de coordenadas triangulares, gráficos de superfície ou simplesmente tabelas.

3.6 Sistemas de Troca Iônica

O tratamento de águas residuárias que contenham baixas concentrações de metais pesados constitui um grande problema para as indústrias. A troca iônica oferece uma opção atrativa para remoção de metais pesados de soluções aquosas. Além desta, são várias as outras aplicações deste método na indústria. Destacam-se a purificação de produtos farmacêuticos, amaciamento de águas, separação e purificação na indústria alimentícia, catálise e produção de água ultra pura (Eom *et al.*, 2005). Os sistemas de troca iônica podem ser operados em regime batelada ou contínuo. No sistema batelada são, geralmente, empregados tanques de mistura, enquanto que no sistema contínuo são utilizadas colunas de leito fixo que operam em regime contínuo por meio de ciclos de regeneração.

3.6.1 Sistema Batelada

Em geral, estudos cinéticos e de equilíbrio são realizados em sistema batelada. Para tanto, é utilizado procedimento padrão, que consiste em misturar um volume fixo de solução com uma quantidade conhecida de um trocador iônico, em condições controladas (tempo de contato, taxa de agitação, temperatura e pH inicial). Em tempos pré-determinados, a concentração residual dos íons em solução é medida. Estudos em sistema batelada podem ser úteis na investigação do processo em sistema contínuo (Jena *et al.*, 2004), pois permitem a obtenção de parâmetros de transferência de massa e de dados de equilíbrio.

A cinética de um processo de troca iônica, em que a solução possui originalmente uma espécie B, e o trocador iônico, inicialmente uma espécie A, é obtida monitorando-se a concentração destas espécies na solução em função do tempo. A Figura 3.3 representa a cinética de um processo de troca iônica para um sistema binário. A taxa de troca iônica é

rápida no estágio inicial de tempo e, à medida que se aproxima do equilíbrio, torna-se lenta. Isto se deve ao grande número de sítios de troca iônica disponíveis no estágio inicial.

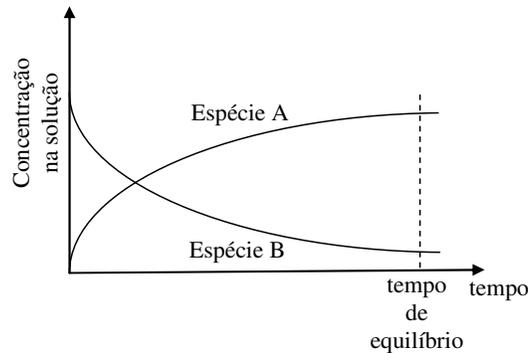


Figura 3.3 – Dinâmica da troca iônica em sistema batelada

O estudo do equilíbrio conduz à construção de isotermas, as quais são obtidas medindo-se a concentração do íon na solução antes e após o fenômeno de troca (tempo de equilíbrio), a temperatura constante. Uma das informações mais importantes obtidas a partir de uma isoterma é a capacidade de troca de um trocador iônico para determinadas condições.

A cinética e o equilíbrio de troca iônica, em sistema batelada, são influenciados por variáveis do processo como quantidade de trocador iônico, concentração inicial do íon, tempo de contato, taxa de agitação, pH da solução e temperatura.

A quantidade de trocador iônico utilizada no processo determina a extensão da remoção do íon da solução e pode prever o custo do trocador iônico por unidade de solução tratada. É esperado que o aumento da massa de trocador iônico no sistema promova uma maior eficiência do processo. Isto se deve ao aumento da superfície e, conseqüentemente, aumento do número de sítios de troca iônica. No entanto, um aumento exagerado da quantidade do trocador iônico no sistema pode gerar um estado de agregação entre as partículas do trocador, o que causaria diminuição da superfície de troca iônica e, por consequência, diminuição da eficiência do processo (Crini e Badot, 2008).

A concentração inicial do íon está diretamente ligada à quantidade deste removido da solução, isto é, há um aumento da quantidade de íon removido com a concentração

inicial se a quantidade de trocador iônico é mantida inalterada. Isto ocorre até a saturação do trocador iônico. Nos sistemas em batelada a espécie liberada pelo trocador iônico fica presente na solução e, desta forma, pode competir com a espécie, originalmente na solução, pelos sítios de troca iônica.

O tempo de contato é outra variável importante. Geralmente, a capacidade de troca e a eficiência da remoção tornam-se maiores com o prolongamento do tempo de contato. Entretanto, na prática, é necessário otimizá-lo, considerando a eficiência do processo como um todo (Crini e Badot, 2008). Em geral, a quantidade de uma espécie removida da solução aumenta com o tempo e, em certo instante, praticamente nenhuma espécie é mais removida. Neste instante, é atingido o equilíbrio do sistema. O tempo requerido para o sistema atingir o estado de equilíbrio é denominado tempo de equilíbrio e a quantidade da espécie removida da solução é referenciada como a capacidade de troca máxima do trocador iônico sob as condições do sistema.

A agitação é um importante parâmetro no processo de troca iônica em sistema batelada, pois influencia a distribuição da espécie no seio da solução e a formação do filme externo. Geralmente, há um aumento da taxa de remoção com o grau de agitação, pois este reduz à resistência a transferência de massa no filme externo e aumenta a mobilidade dos íons no sistema (Crini e Badot, 2008).

O projeto em escala industrial de um processo de troca iônica em sistema batelada é baseado em experimentos cinéticos e de equilíbrio em escala piloto ou laboratorial. Este conjunto de dados experimentais, juntamente com a modelagem do processo, permite a obtenção de parâmetros essenciais para o aumento de escala do processo.

3.6.2 Coluna de Leito Fixo

O processo de separação por troca iônica em coluna é uma técnica altamente seletiva que pode alcançar a remoção completa de componentes de grandes volumes de soluções diluídas (Ernest *et al.*, 1997).

Nesta operação, o trocador iônico é empacotado em uma coluna, formando um leito fixo. A solução é passada através deste e tem sua composição alterada pelo processo

de troca de íons entre as fases. A mudança da composição da solução depende tanto das propriedades do trocador iônico (forma iônica, capacidade, matriz polimérica) quanto das condições operacionais (vazão volumétrica, concentração inicial, temperatura, pH, etc.) (Helfferich, 1962).

O tempo de contato é muito importante no projeto de colunas. Portanto, a vazão volumétrica é um dos principais parâmetros no projeto (McKay e Binno, 1990). Nos casos em que o processo de troca iônica é controlado pela resistência à transferência de massa no interior da partícula, baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência, permitindo que ocorra a transferência de massa. Nos casos em que a transferência de massa no filme externo é a etapa controladora, altas vazões volumétricas favorecem o decréscimo da resistência do filme líquido externo e o aumento do coeficiente de transferência de massa. Estes dois efeitos são antagônicos e, desta forma, a vazão deve ser intermediária a estes dois extremos (Ko *et al.*, 2000).

O efeito da concentração inicial é importante no projeto de um sistema de troca iônica, pois definida a massa de resina também fica definida a quantidade de íons que pode ser removida de uma solução com concentração conhecida. Quanto mais concentrada for a solução, menor será o volume tratado (Stephen *et al.*, 2005).

De uma forma geral, no projeto de um equipamento de troca iônica de leito fixo são necessárias as seguintes informações para condições operacionais determinadas: cinética de transferência de massa e condição de equilíbrio. Os efeitos de transferência de massa são avaliados a partir da curva de ruptura. Estas são obtidas monitorando-se a concentração dos íons na saída da coluna. Uma curva de ruptura típica é representada na Figura 3.4.

A curva de ruptura na condição ideal pode ser considerada uma função degrau, isto é, há um salto instantâneo da concentração dos íons na saída da coluna de zero para a concentração de alimentação, no momento em que a capacidade do leito é alcançada (Aksu e Gönen, 2003). A curva de ruptura em condições reais (sem fluxo empistonado e com resistência à transferência de massa) apresenta a forma de uma função sigmoideal. A região do leito onde ocorre a mudança mais acentuada na concentração é denominada de zona de

transferência de massa (ZTM). A ZTM desloca-se em direção ao final do leito com o decorrer do tempo, conforme ilustrado na Figura 3.4.

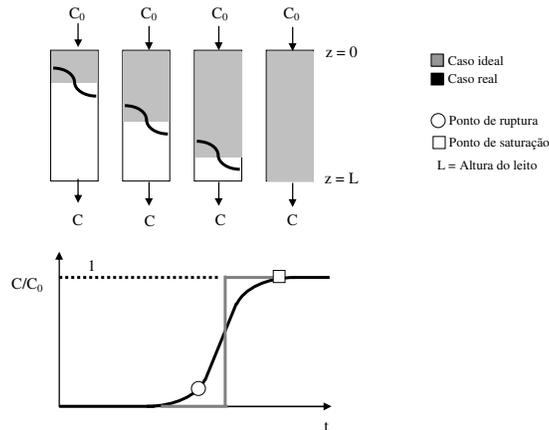


Figura 3.4 – Representação da dinâmica da coluna de leito de fixo (Barros *et al.*, 2004)

A ZTM corresponde à porção do leito na qual o componente presente na solução de alimentação é transferido para o trocador iônico (Geankoplis, 1993). Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência.

A dinâmica de troca iônica em um sistema multicomponente é complexa. A correta avaliação da cinética de transferência de massa e da condição de equilíbrio é de fundamental importância para aplicação desta operação em escala industrial, uma vez que a eficiência do processo ou a pureza de um produto são parâmetros chaves. Uma ferramenta poderosa, que pode auxiliar o projeto de um sistema de troca iônica é a modelagem matemática.

3.7 Tratamento do Equilíbrio de Troca Iônica

O projeto de um sistema de troca iônica, entre outras informações, requer a exata representação do equilíbrio (Morbidelli *et al.*, 1996; Moreira e Ferreira, 2005), a qual pode ser realizada pelo emprego de modelos matemáticos.

Os modelos propostos na literatura para representar o equilíbrio de troca iônica podem ser divididos em dois grupos: aqueles que descrevem a troca iônica em termos da

Lei da Ação das Massas e aqueles que consideram a troca iônica como um equilíbrio de fases (Moreira e Ferreira, 2005).

Diversos modelos do primeiro grupo têm sido propostos na literatura (Smith e Woodburn, 1978; Mehabilia *et al.*, 1994; Vo e Shallcross, 2003, Vo e Shallcross, 2005^a). A maior diferença entre eles está no modo de descrever o comportamento não ideal das fases líquida e sólida. Nestes modelos, pode ser considerada além da interação íon-sólido, a interação íon-íon (Moreira e Ferreira, 2005).

Nos modelos que pertencem ao segundo grupo a troca iônica é tratada como um processo de adsorção e os desvios da idealidade são explicados em termos da heterogeneidade dos grupos funcionais da fase sólida (Moreira e Ferreira, 2005). Alguns modelos que consideram a troca iônica como um fenômeno de adsorção, como por exemplo a isoterma de Langmuir, levam em consideração apenas a interação íon-sólido.

Outros modelos, originários da termodinâmica clássica desenvolvidos para a adsorção, como IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory), RAST (Real Adsorbed Solution Theory), VSM (Vacancy Solution Model), podem ser utilizados para representar o equilíbrio. Estes modelos caracterizam-se pela sua consistência termodinâmica. O modelo IAST foi proposto por Myers e Prausnitz (1965) e baseia-se na equação de adsorção de Gibbs. O IAST tem como maior vantagem a possibilidade de prever o equilíbrio multicomponente a partir de parâmetros da isoterma dos componentes puros. Este modelo baseia-se na suposição de que a fase adsorvida pode ser tratada como uma solução ideal e que não existe nenhuma interação entre adsorvente (trocador iônico) e o adsorvato (íon). O modelo RAST leva em consideração a não idealidade da fase adsorvida por meio do cálculo do coeficiente de atividade. Desta forma, este modelo considera as possíveis interações adsorvato - adsorvato e a formação real da fase adsorvida. No entanto, este modelo não é preditivo. O modelo VSM que foi proposto por Suwanayuen e Danner (1980) foi desenvolvido a partir do modelo de solução adsorvida ideal. O propósito foi desenvolver um modelo para a fase adsorvida, mas sem se limitar a soluções ideais. O VSM assume que a fase fluida e a fase adsorvida são tratadas como soluções de vazios. O “vazio” é um solvente imaginário ocupando espaços que posteriormente serão ocupados por solutos (Romanielo, 1999). Os modelos IAST, RAST e VSM não foram abordados neste trabalho.

3.7.1 Isotermas de Adsorção

Quando são utilizadas isotermas de adsorção para representar o equilíbrio em um processo de troca iônica, podem-se adotar dois procedimentos: (i) considerar que a espécie liberada pela fase sólida não influencia a remoção dos íons originalmente na solução. Deste modo, a construção do modelo matemático fica reduzida, pois não é necessário conhecer a concentração do íon liberado pela fase sólida para a resolução do modelo. Neste caso, para um sistema binário, por exemplo, poderia ser utilizada a isoterma de Langmuir mono componente; (ii) Considerar a troca iônica como um processo de adsorção competitiva. Para tanto, para um sistema binário, poderia ser utilizada a isoterma de Langmuir multicomponente. Neste caso, seria levada em consideração a influência da espécie liberada pela fase sólida. Deve-se salientar que ambos os métodos não representam o mecanismo de troca iônica, pois não consideram a eletroneutralidade do trocador iônico.

3.7.1.1 Modelos de Isotermas de Adsorção

O modelo de isoterma de adsorção mais utilizado é a isoterma de Langmuir. A isoterma de Langmuir é um modelo teórico cuja expressão matemática fundamenta-se nas seguintes hipóteses: É considerado um limite de adsorção para a fase sólida (q_{\max}); todos os sítios da fase sólida têm a mesma atividade para a adsorção; não existe interação entre as moléculas adsorvidas; toda adsorção segue o mesmo mecanismo; a extensão da adsorção ocorre em uma monocamada.

A expressão matemática para isoterma de Langmuir para um sistema mono ou multicomponente é dada por:

$$q_j^* = \frac{q_{\max} b_j C_j^*}{1 + \sum_{i=1}^n b_i C_i^*} \quad (3.32)$$

Onde q_j^* é a concentração de equilíbrio na fase sólida, C_j^* é a concentração de equilíbrio na solução, q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção, b_j é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção da espécie j e n é o

número de espécies no sistema. As constantes da isoterma de Langmuir tem significado físico. O parâmetro b_j representa a afinidade da espécie j com a fase sólida e o parâmetro q_{max} representa o número total de sítios disponíveis por massa da fase sólida.

Existe outra representação do modelo de isoterma de Langmuir que tem sido utilizada para descrever os dados de equilíbrio em sistemas multicomponente, na qual o parâmetro q_{max} é diferente para cada um dos componentes. A restrição deste tipo de representação é a inconsistência termodinâmica causada pelas diferentes capacidades de saturação prevista para cada um dos componentes (ANTIA e HORVÁTH, 1989). BROUGHTON (1948) mostrou que a consistência termodinâmica da isoterma de Langmuir multicomponente requer que a capacidade máxima de saturação do adsorvente seja considerada independente do componente.

Na Tabela 3.4 são apresentadas fórmulas de diversos modelos de isoterma de adsorção. Cada um destes modelos possui parâmetros, denominados parâmetros ajustáveis, que podem ser obtidos a partir de dados experimentais de equilíbrio.

Tabela 3.4 – Modelos de isoterma de adsorção

Modelo	Equação do Modelo
Linear com competição entre n espécies (Para $n = 1$ tem-se $a_{i,j} = 1$) Parâmetros ajustáveis: $b, a_{i,j}$	$q_j^* = \frac{bC_j^*}{\left(\sum_{i=1}^n a_{i,j}C_i^*\right)}$
Freundlich com competição entre n espécies (Para $n = 1$ tem-se $a_{i,j} = 1$) Parâmetros ajustáveis: $F_i, a_{i,j}, n_i$	$q_j^* = F_i C_i^* \left(\sum_{j=1}^n a_{i,j} C_j^*\right)^{n_i-1}$
Langmuir com competição entre n espécies Parâmetros ajustáveis: q_{max}, b_j, b_i	$q_j^* = \frac{q_{max} b_j C_j^*}{1 + \sum_{i=1}^n b_i C_i^*}$
Langmuir – Freundlich com competição entre n espécies Parâmetros ajustáveis: q_{max}, b_j, b_i, m	$q_j^* = \frac{q_{max} b_j (C_j^*)^m}{1 + \sum_{i=1}^n b_i (C_i^*)^m}$
Langmuir Sigmoidal com competição entre n espécies Parâmetros ajustáveis: q_{max}, b_j, b_i, S_i	$q_j^* = \frac{q_{max} b_j C_j^*}{1 + \sum_{i=1}^n b_i C_i^* + \sum_{i=1}^n \frac{S_i}{C_i^*}}$
Redlich – Peterson com competição entre n espécies Parâmetros ajustáveis: q_{max}, b_j, b_i, m	$q_j^* = \frac{q_{max} b_j C_j^*}{1 + \sum_{i=1}^n (b_i C_i^*)^m}$
Toth com competição entre n espécies Parâmetros ajustáveis: q_{max}, b_j, b_i, m	$q_j^* = \frac{q_{max} b_j C_j^*}{\left(1 + \sum_{i=1}^n (b_i C_i^*)^m\right)^{1/m}}$

Fonte: Limousin *et al.*, 2007

3.7.2 Lei da Ação das Massas

A Lei da Ação das Massas se baseia na definição da constante de equilíbrio de reações químicas (Silva, 2001). Esta abordagem trata a troca iônica como uma reação reversível, onde as valências dos íons que estão sendo trocados são os coeficientes estequiométricos da reação (Ernest *et al.*, 1997).

3.7.2.1 Lei da Ação das Massas para um Sistema Binário

A expressão matemática que representa a Lei da Ação das Massas é a Equação (3.31), que foi definida com base na reação de troca iônica, entre as espécies A e B, representada pela Equação (3.19).

A partir da Equação (3.31) podem-se realizar algumas hipóteses simplificadoras. Considerando a hipótese de comportamento ideal em ambas as fases, o coeficiente de atividade das espécies, nas fases, é igual a um. Neste caso, a constante de equilíbrio fica relacionada diretamente com as concentrações das espécies na fase sólida e na solução, como apresentado na Equação (3.33).

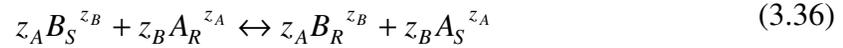
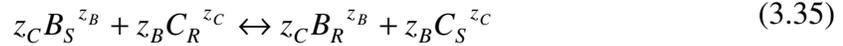
$$K_{AB} = \left(\frac{y_A}{C_A} \right)^{z_B} \left(\frac{C_B}{y_B} \right)^{z_A} \quad (3.33)$$

O emprego da Equação (3.33) na representação do equilíbrio de troca iônica possui uma importante restrição: a consideração de solução ideal. Soluções eletrolíticas apresentam desvio da idealidade devido a interações eletrostáticas de curto alcance (força de van der Waals) e a interações de longo alcance (força Coulômbica) entre íons e entre íons e o solvente. Em baixas concentrações, a distância média entre os íons é alta e, neste caso, somente as interações de longo alcance são importantes. Em altas concentrações os íons interagem também por forças de curto alcance. Consequentemente, mesmo em baixas concentrações, estas soluções apresentam um comportamento não ideal acentuado e o coeficiente de atividade pode apresentar desvios significativos em relação à unidade (Sandler, 1999).

3.7.2.2 Lei da Ação das Massas para um Sistema Ternário

A modelagem do equilíbrio de troca iônica de um sistema ternário, a partir da Lei da Ação das Massas, pode ser realizada de forma preditiva. Na predição são utilizadas informações dos pares constitutivos do sistema ternário. Assim, quando um sistema envolve a troca de três íons A-B-C entre as fases, o mesmo pode ser descrito a partir das informações do equilíbrio dos sistemas binários A-B, A-C e B-C (Vo e Shallcross, 2005^b). Este método foi utilizado com sucesso por diversos pesquisadores (Smith e Woodburn, 1978; Vazquez Uña *et al.*, 1985; Mehablia *et al.*, 1994; Vo e Shalcross, 2005^a).

As reações de troca iônica que ocorrem num sistema ternário A –B – C podem ser representadas pelas seguintes equações estequiométricas:



As constantes de equilíbrio para as três equações de troca iônica são definidas pelas seguintes expressões:

$$K_{AC} = \left(\frac{y_A^* \gamma_{RA}}{C_A^* \gamma_{SA}} \right)^{z_C} \left(\frac{C_C^* \gamma_{SC}}{y_C^* \gamma_{RC}} \right)^{z_A} \quad (3.37)$$

$$K_{BC} = \left(\frac{y_B^* \gamma_{RB}}{C_B^* \gamma_{SB}} \right)^{z_C} \left(\frac{C_C^* \gamma_{SC}}{y_C^* \gamma_{RC}} \right)^{z_B} \quad (3.38)$$

$$K_{BA} = \left(\frac{y_B^* \gamma_{RB}}{C_B^* \gamma_{SB}} \right)^{z_A} \left(\frac{C_A^* \gamma_{SA}}{y_A^* \gamma_{RA}} \right)^{z_B} \quad (3.39)$$

Além das equações que definem a constante de equilíbrio, é necessário considerar a restrição envolvendo a fração equivalente na fase sólida, dada pela seguinte equação:

$$y_A^* + y_B^* + y_C^* = 1 \quad (3.40)$$

Para uma dada composição da solução (C_A^* , C_B^* , C_C^*), a composição dos íons na fase sólida (y_A^* , y_B^* , y_C^*) em equilíbrio com a composição da solução pode ser determinada se as constantes de equilíbrio são conhecidas e coeficiente de atividade das espécies em ambas as fases podem ser calculados (Mehablia *et al.*, 1994). O cálculo da composição na fase sólida, a partir de uma composição na solução, é realizado resolvendo-se um sistema não linear, que pode ser composto pelas Equações (3.37), (3.38) e (3.40), pelas Equações (3.37), (3.39) e (3.40) ou pelas Equações (3.38), (3.39) e (3.40).

3.7.3 Coeficiente de Atividade na Solução

Diversos modelos para calcular o coeficiente de atividade de espécies iônicas em solução podem ser encontrados na literatura. Uma revisão dos modelos utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade de eletrólitos em solução é apresentada por Zemaitis *et al.* (1986). Dentre eles, destacamos os modelos de Debye e Hückel (1923), Bromley (1973) e Pitzer (1973).

3.7.3.1 Modelo de Debye e Hückel

O modelo, desenvolvido por Debye e Hückel, para o cálculo do coeficiente de atividade de uma espécie iônica em solução, é dado pela seguinte equação (Zemaitis *et al.*, 1986):

$$\ln \gamma_{s_j} = -A_\phi z_j^2 \sqrt{I} \quad (3.41)$$

O parâmetro A_ϕ é uma constante do modelo. Valores desta constante são apresentados por Zemaitis *et al.* (1986) como função da temperatura. A força iônica (I) na solução é definida pela Equação (3.42):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n z_j^2 m_j \quad (3.42)$$

Onde n é o número de espécies na solução incluindo ânions e cátions, m_j é a molalidade da espécie j na solução e z é a valência da espécie j .

O modelo de Debye e Hückel considera apenas as interações eletrostáticas de longo alcance e, deste modo, é aplicável somente para soluções diluídas onde a força iônica é menor que 0,01 Molal (Zemaitis *et al.*, 1986).

3.7.3.2 Modelo de Bromley

O modelo de Bromley para o cálculo do coeficiente de atividade de uma espécie j em solução é representado pela seguinte equação (Petrus e Warchol, 2003):

$$\ln \gamma_{S_j} = \frac{-A_\phi z_j^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_j \quad (3.43)$$

O termo F_j é a soma dos parâmetros de interação entre ânions e cátions. Para um cátion j em uma solução multicomponente este termo é obtido pela Equação (3.44). Os subscritos i e j denotam ânions e cátions em solução, respectivamente.

$$F_j = \sum_{i=1}^{n_{\text{anions}}} \dot{B}_{ji} Z_{ji}^2 m_i \quad (3.44)$$

Onde:

$$Z_{ji} = \frac{z_i + z_j}{2} \quad (3.45)$$

$$\hat{B}_{ji} = \frac{(0,06 + 0,6B_{ji})|z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_i z_j|} I\right)^2} + B_{ji} \quad (3.46)$$

Os valores dos parâmetros de interação entre cátions e ânions (B_{ji}), que são funções da temperatura, são apresentados por Zemaitis *et al.* (1986), para diversos pares iônicos.

O modelo de Bromley utiliza contribuições eletrostáticas para representar as forças de longo alcance entre os íons (B_{ji}) como correção para o modelo de Debye e Hückel, o qual considera que este efeito é função apenas da força iônica (Petrus e Warchol, 2003).

O modelo proposto por Bromley é utilizado no cálculo do coeficiente de atividade de eletrólitos fortes e em soluções onde a força iônica não excede 6 Molal (Zemaitis *et al.*, 1986; Raje e Pinto, 1997).

3.7.3.3 Modelo de Pitzer

O modelo de Pitzer (1973) para o cálculo do coeficiente de atividade de um cátion j em solução contendo c cátions e a ânions é dada pela seguinte equação (Mehablia *et al.*, 1996):

$$\ln \gamma_{Sj} = z_j^2 F^\gamma + 2 \sum_a m_a \left[B_{ja} + \left(\sum_c m_c z_c \right) C_{ja} \right] + 2 \sum_c m_c \theta_{jc} + \sum_c \sum_a \left(z_j^2 B'_{ca} + z_j C_{ca} + \psi_{jca} \right) \quad (3.47)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(z_j^2 \theta'_{aa'} + \psi_{jaa'} \right) + \frac{z_j^2}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \theta'_{cc'}$$

Onde:

$$F^{\gamma} = -A_{\phi} \left[\frac{\sqrt{I}}{1+1,2\sqrt{I}} + \frac{\ln(1+1,2\sqrt{I})}{0,6} \right] \quad (3.48)$$

$$B_{ca} = \beta_{ca}^0 + \frac{2\beta_{ca}^1}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \quad (3.49)$$

$$B'_{ca} = \frac{2\beta_{ca}^1}{\alpha^2 I^2} \left[-1 + \left(1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \quad (3.50)$$

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^0}{2|z_c z_a|^{0,5}} \quad (3.51)$$

Os parâmetros β_{ca}^0 , β_{ca}^1 , e C_{ca}^0 são dependentes das espécies e seus valores são apresentados por Pitzer (1991) para uma grande diversidade de espécies iônicas. Os valores dos parâmetros θ e ψ são apresentados por Pitzer (1974) para 69 misturas de eletrólitos.

O modelo de Pitzer possui termos que levam em consideração, além das forças de longo alcance, interações binárias (β_{ca}^0 , β_{ca}^1 , C_{ca}^0 , θ) e ternárias (ψ) de curto alcance entre os íons (Pitzer, 1973).

3.7.4 Coeficiente de Atividade na Fase Sólida

A grande dificuldade na representação do equilíbrio de troca iônica através da Lei da Ação das Massas é calcular o coeficiente de atividade das espécies na fase sólida. A necessidade do cálculo deste parâmetro está relacionada ao fato de a maioria dos trocadores iônicos não apresentarem comportamento ideal. Apesar de não existirem modelos específicos para o cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida, diversos trabalhos (El Prince e Babcock, 1975; Smith e Woodburn, 1978; Vasquez Uña *et al.*, 1985; Shallcross *et*

al., 1988; Mehablia *et al.*, 1996; Valverde *et al.*, 2002; Fernández, 2004; Petrus e Warchol, 2005) que consideraram o comportamento não ideal da fase sólida em processos de troca iônica têm usado com sucesso o modelo de Wilson (Wilson, 1964).

Para o cálculo do coeficiente de atividade de uma espécie iônica na fase sólida, também é possível a utilização do modelo empírico de Margules. No entanto, análises realizadas por Vamos e Haas (1994) e Pabalan e Bertetti (1999) mostraram que o modelo de Wilson fornece melhores resultados.

3.7.4.1 Modelo de Wilson

O modelo de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade de uma espécie j na fase sólida é representado pela Equação (3.52)

$$\ln \gamma_{Rj} = 1 - \ln \left(\sum_{i=1}^n y_i \Lambda_{ji} \right) - \sum_{k=1}^n \left[\frac{y_k \Lambda_{kj}}{\sum_{i=1}^n y_i \Lambda_{ki}} \right] \quad (3.52)$$

Onde y_i é a fração equivalente da espécie i na fase sólida, n é o número de íons que estão sendo trocados entre solução e a fase sólida e Λ são os parâmetros de interação do modelo de Wilson.

Os parâmetros de interação do modelo de Wilson são definidos da seguinte forma: quando $i = j$, tem-se que $\Lambda_{ij} = 1$ e para $i \neq j$ tem-se $\Lambda_{ij} > 0$. Além disto, para uma fase sólida que apresenta comportamento ideal teremos $\Lambda_{ij} = 1 = \Lambda_{ji}$ para qualquer i e j . O desvio destes parâmetros da unidade indica a não idealidade da fase sólida (Mehablia *et al.*, 1996).

Uma vantagem significativa da equação de Wilson é que os parâmetros de interação obtidos para uma mistura binária podem ser aplicados na modelagem matemática de um sistema multicomponente (Smith e Woodburn, 1978).

É importante ressaltar que para calcular o coeficiente de atividade de uma espécie iônica pelo modelo de Wilson é necessário conhecer os valores dos parâmetros de interação binária. Em geral, estes parâmetros são obtidos juntamente com a constante de equilíbrio termodinâmica a partir de dados experimentais de equilíbrio (Petrus e Warchol, 2005).

3.8 Modelos de Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo

O desenvolvimento de modelos matemáticos e a simulação computacional do processo de troca iônica apresentam-se como uma importante ferramenta, pois permitem a transferência de tecnologia da escala laboratorial para a industrial. Os modelos matemáticos e as técnicas computacionais, quando adequados, auxiliam na identificação dos mecanismos envolvidos no processo, na análise e interpretação de dados experimentais de um sistema multivariável, na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos (Volesky, 2001).

A construção de um modelo matemático que represente a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo requer um balanço de massa na fase líquida, equações que representem apropriadamente dos dados de equilíbrio e equações que representem os efeitos de transferência de massa que ocorrem no processo.

3.8.1 Balanço de Massa na Fase Líquida

Geralmente, as partículas do trocador iônico são empacotadas em uma coluna formando um leito, onde ocorre a transferência de massa entre as fases líquida e sólida. A distribuição de um componente nas fases é obtida através do balanço de massa em um elemento de volume do leito. Desprezando-se a dispersão radial ao longo da coluna, têm-se apenas duas variáveis independentes, o tempo (t) e o comprimento do leito (z).

Considerando um elemento de volume do leito $A_s \Delta z$, o balanço de massa na fase líquida é representado pela seguinte equação:

$$\left[\begin{array}{l} \text{vazão massica que} \\ \text{entra no elemento de} \\ \text{volume } A_s \Delta z \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{vazão massica que} \\ \text{sai do elemento de} \\ \text{volume } A_s \Delta z \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Taxa Acúmulo de} \\ \text{massa no elemento} \\ \text{de volume } A_s \Delta z \end{array} \right] \quad (3.53)$$

A vazão mássica que entra no elemento de volume $A_s \Delta z$ é dada pela seguinte equação:

$$N_{j_z} = \varepsilon_T A_s \left(u_0 C_j - D_{ax_j} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) \Big|_{z,t} \quad (3.54)$$

A vazão mássica que sai do elemento de volume $A_s \Delta z$ é dada pela seguinte equação:

$$N_{j_{z+\Delta z}} = \varepsilon_T A_s \left(u_0 C_j - D_{ax_j} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z,t} \quad (3.55)$$

A taxa de acúmulo de massa no elemento de volume $A_s \Delta z$ é dada pelo seguinte termo:

$$A_s \Delta z \left(\varepsilon_T \frac{\partial C_j}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q_j}{\partial t} \right) \Big|_{z,t} \quad (3.56)$$

Onde A_s é a área de seção transversal do leito, N_j é a vazão mássica da espécie j devido a efeitos convectivos e difusivos, u_0 é a velocidade intersticial da solução no leito, D_{ax_j} é o coeficiente de dispersão axial, ε_T é a porosidade total do leito, C_j é a concentração da espécie j na solução e q_j é a concentração da espécie j na fase sólida.

Substituindo as Equações (3.54), (3.55) e (3.56) na Equação (3.53), tem-se:

$$\varepsilon_T A_s \left(u_0 C_j - D_{ax_j} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) \Big|_{z,t} - \varepsilon_T A_s \left(u_0 C_j - D_{ax_j} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z,t} = A_s \Delta z \left(\varepsilon_T \frac{\partial C_j}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q_j}{\partial t} \right) \Big|_{z,t} \quad (3.57)$$

A Equação (3.57) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} \Big|_z + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_j}{\partial t} \Big|_z = \frac{D_{ax_j} \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z,t} - D_{ax_j} \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z,t}}{\Delta z} - \frac{u_0 C_j \Big|_{z+\Delta z,t} - u_0 C_j \Big|_{z,t}}{\Delta z} \quad (3.58)$$

Considerando que a velocidade intersticial e o coeficiente de dispersão axial são constantes ao longo da coluna, e no limite quando Δz tende a zero, a Equação (3.58) torna-se:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_j}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_j}{\partial z} - D_{ax_j} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} = 0 \quad (3.59)$$

A Equação (3.59) é uma equação diferencial parcial de segunda ordem. O primeiro e o segundo termos representam, respectivamente, a taxa de acúmulo do componente j na solução e na fase sólida. O terceiro e o quarto termo representam, respectivamente, a transferência de massa no leito devido aos efeitos convectivos e difusivos.

No caso em que as resistências à transferência de massa no filme externo e na fase sólida podem ser desprezadas, isto é, quando o equilíbrio é alcançado instantaneamente, a equação (3.59), juntamente com um modelo de equilíbrio, pode descrever a dinâmica de troca iônica em uma coluna de leito fixo. Este modelo é denominado modelo de Equilíbrio-Dispersão. Em geral, este modelo não representa satisfatoriamente a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo, uma vez que, na maioria das vezes, as etapas controladoras do processo de transferência de massa são a difusão no filme externo e/ou a difusão na fase sólida. Petrus e Warchol (2006) utilizaram o modelo de Equilíbrio-Dispersão para representar a remoção dos íons Cu^{+2} e Cd^{+2} pela clinoptilolita. Para tanto, utilizaram a isoterma de Langmuir competitiva como relação de equilíbrio. Os resultados mostraram que o modelo não representou satisfatoriamente os dados experimentais de curva de ruptura.

Uma simplificação que tem sido feita por alguns pesquisadores (Dranoff e Lapidus, 1958; Garg e Ruthven, 1974; Chowdiah *et al.*, 2003) na Equação (3.59), é considerar os efeitos difusivos na fase fluida desprezíveis, isto é, $D_{ax_j} (\partial^2 C_j / \partial z^2) = 0$.

3.8.1.1 Coeficiente de Dispersão Axial

No balanço de massa, representado pela Equação (3.59), os efeitos de mistura na direção axial estão concentrados em um único parâmetro, o coeficiente de dispersão axial (D_{ax_j}) (Ruthven, 1984).

O coeficiente de dispersão axial em colunas de leito fixo pode ser estimado pela seguinte equação (Ruthven, 1984):

$$\frac{D_{ax_j}}{u_0 d_p} = \frac{20}{\varepsilon_T} \left(\frac{D_{m_j}}{u_0 d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (3.60)$$

Onde D_{m_j} (cm^2/min) é a difusividade molecular da espécie j na solução e d_p (cm) é o diâmetro das partículas da fase sólida.

3.8.2 Modelos de Equilíbrio

As formas empregadas no tratamento dos dados de equilíbrio de troca iônica estão apresentadas em detalhe na seção 3.7.

3.8.3 Modelos Cinéticos – Equações da Taxa

As equações da taxa cinética são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie na fase sólida. Fisicamente, estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência

de massa. Na troca iônica, principalmente duas resistências prevalecem: resistência no filme externo e resistência na fase sólida (Jena *et al.*, 2004). Dependendo do sistema e de suas condições, uma das resistências pode controlar a transferência de massa, ou ainda as duas podem ser consideradas simultaneamente. Há ainda a possibilidade da etapa controladora da transferência de massa ser a reação de troca iônica.

3.8.3.1 Difusão no Filme Externo

A transferência de massa através do filme externo é tratada como um processo de difusão unidimensional através de uma camada plana. Deste modo, a equação da taxa cinética que representa a difusão no filme, de uma dada espécie j , pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{k_{f_j} a}{\rho_s (1 - \varepsilon_p)} (C_j - C_j^*) \quad (3.61)$$

Onde q_j é a concentração da espécie j na fase sólida, C_j é a concentração da espécie j no seio da solução, C_j^* é a concentração da espécie j na interface solução-fase sólida, k_{f_j} é o coeficiente de transferência de massa no filme, a é a área específica de transferência de massa da partícula, ε_p é a porosidade da partícula e ρ_s é a densidade da partícula.

Usualmente, o coeficiente de transferência de massa no filme é estimado através de correlações empíricas. Diversas correlações empíricas, como indicado na Tabela 3.5, têm sido propostas em função do fator de Chilton-Colburn (J_D) que é definido como:

$$J_D = \frac{k_f \rho_F}{G} N_{Sc}^{2/3} \quad (3.62)$$

Tabela 3.5 – Correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme externo em leito empacotado

Autores	Correlação
Wilson e Geankoplis (1966)	$J_D = \frac{1,09}{\varepsilon} N_{Re}^{(-2/3)}$
McCune e Wilhelm (1949)	$J_D = 1,625 N_{Re}^{(-0,507)}$
Chu <i>et al.</i> (1974)	$J_D = 5,7 N_{Re}^{(-0,78)}$
Nath e Chand (1996)	$J_D = 5,7 N_{Re}^{(-0,59)}$

Fonte: Dursun e Aksu (2000)

Onde os números de Reynolds (N_{Re}) e de Schmidt (N_{Sc}) são definidos como:

$$N_{Re} = \frac{d_p G}{\mu} \quad (3.63)$$

$$N_{Sc} = \left(\frac{\mu}{\rho_F D_m} \right)^{2/3} \quad (3.64)$$

Onde D_m é a difusividade molecular da espécie (cm²/min), ρ_F é a densidade da solução (g/cm³), μ é a viscosidade da solução (g/cm min), d_p é o diâmetro da partícula da fase sólida (cm) e G ($G = \rho_F u_0$) é a velocidade mássica da solução (g/min).

3.8.3.2 Difusão na Partícula – Balanço de Massa na Fase Sólida

A transferência de massa dentro das partículas da fase sólida pode ser considerada como difusão nos poros ou difusão em um sólido homogêneo (Jena *et al.*, 2004).

3.8.3.2.1 Difusão nos Poros

A partícula de um trocador iônico pode ter uma estrutura de poros bidispersos (macroporos e microporos) como mostrado na Figura 3.5.

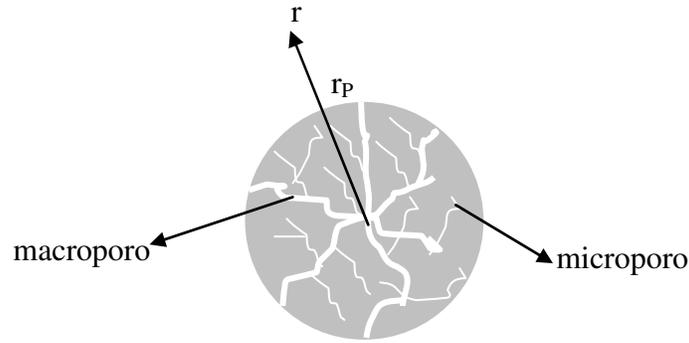


Figura 3.5 – Estrutura de um trocador iônico bidisperso (macroporos e microporos)

Considerando a estrutura apresentada na Figura 3.5 pode-se dizer que existem duas resistências difusionais: resistência à transferência de massa nos macroporos e nos microporos da partícula. Neste caso, a taxa de troca iônica pode ser controlada pela difusão nos microporos ou pela difusão nos macroporos ou ainda pela combinação de ambos.

As equações que representam a taxa de transferência de massa nos macroporos e nos microporos são obtidas através de um balanço de massa na fase sólida.

Nos macroporos, tem-se (Ruthven, 1984):

$$\varepsilon_P \frac{\partial C_{Pj}}{\partial t} + \rho_S (1 - \varepsilon_P) \frac{\partial q_j}{\partial t} = \varepsilon_P D_{MAPj} \left(\frac{\partial^2 C_{Pj}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{Pj}}{\partial r} \right) \quad (3.65)$$

Nos microporos, a difusão é descrita pela segunda lei de Fick (Ruthven, 1984):

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = D_{MIPj} \left(\frac{\partial^2 q_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q_j}{\partial r} \right) \quad (3.66)$$

Onde C_{P_j} é a concentração da espécie j nos macroporos da partícula, q_j é a concentração da espécie j na partícula, D_{MAP_j} é a difusividade efetiva nos macroporos e D_{MIP_j} é a difusividade efetiva nos microporos.

3.8.3.2.2 Difusão em um Sólido Homogêneo

O caminho mais simples para descrever a difusão intrapartícula é considerar a partícula como um sólido homogêneo em que uma dada espécie j difunde de acordo com a segunda lei de Fick (Azevedo e Rodrigues, 1999).

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = D_{ef_j} \left(\frac{\partial^2 q_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_j}{\partial r} \right) \quad (3.67)$$

Onde D_{ef_j} é o coeficiente de difusão efetivo.

A utilização da Equação (3.67) na representação da difusão intrapartícula em um sólido que possui tanto macro quanto microporos sugere que o parâmetro (D_{ef_j}) engloba a difusividade nos macro (D_{MAP_j}) e microporos (D_{MIP_j}).

A solução destas equações em geral é complexa. Para fazer o modelo mais tratável matematicamente, pesquisadores (Stuart e Camp, 1966; Trujillo, 1991; Brosillon *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2002; Barros *et al.*, 2004; Otero *et al.*, 2005) têm aproximado a segunda lei de Fick por uma expressão cinética mais simples, a qual foi proposta primeiramente por Glueckauf e Coates (1947) e denominado de modelo de força motriz linear. Este modelo é representado pela Equação (3.68).

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = -k_{S_j} a (q_j - q_j^*) \quad (3.68)$$

Onde k_{S_j} é o coeficiente de transferência de massa para força motriz linear e a é a área superficial de transferência de massa.

Segundo proposto por Glueckauf e Coates (1947) o coeficiente de transferência de massa intrapartícula é correlacionado com a difusividade efetiva através da Equação (3.69).

$$k_{S_j} a = 15 \frac{D_{ef_j}}{r_p^2} \quad (3.69)$$

Onde r_p é o raio da partícula.

Diversos pesquisadores (Malek e Farooq, 1997; Delage *et al.*, 2000; Brosillon *et al.*, 2001) consideram o coeficiente de transferência de massa intrapartícula como um parâmetro que é obtido a partir de dados experimentais, isto é, um parâmetro ajustável.

Na Tabela 3.6 são apresentados outros modelos que podem substituir a segunda lei de Fick na representação da difusão intrapartícula em um sólido homogêneo. Cada um destes modelos possui parâmetros, denominados parâmetros ajustáveis, que podem ser obtidos a partir de dados experimentais de cinética de transferência de massa.

Tabela 3.6 – Modelos cinéticos de transferência de massa

Modelo	Equação do Modelo
Modelo de Pseudo segunda ordem Parâmetro ajustável: k_{S1}	$\frac{\partial q_j}{\partial t} = k_{S1} a (q_j^* - q_j)^2$
Modelo de Elovich Parâmetros ajustáveis: A e α	$\frac{\partial q_j}{\partial t} = A e^{-\alpha q_j}$
Modelo de Brouers – Sotolongo ($n = 1$ ou $n = 2$) Parâmetros ajustáveis: q_m e K	$q_j = q_m \left(1 - \left(1 + (n-1) K t^\alpha \right)^{-\frac{1}{n-1}} \right)$

Fonte: Ncibia *et al.*, 2009

3.8.3.3 Reação de Troca Iônica

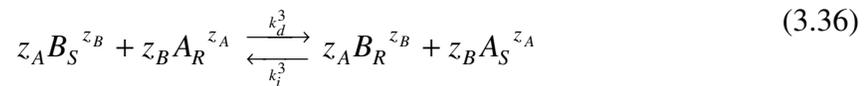
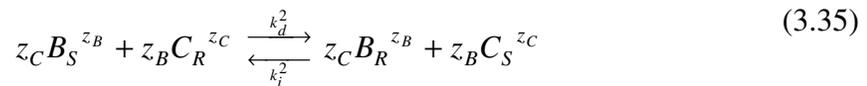
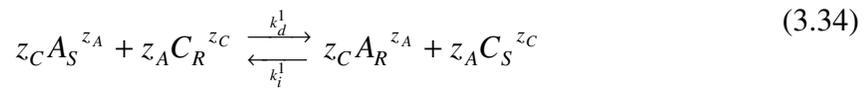
A reação de troca iônica pode ser descrita por equações que correspondem a uma cinética de reação reversível. Para uma única reação de troca iônica, conforme ilustra a Equação (3.19), a variação da concentração das espécies iônicas A e B na fase sólida, em relação ao tempo, são dadas pelas seguintes equações:

$$\frac{dq_A}{dt} = k_d C_A^{z_B} q_B^{z_A} - k_i q_A^{z_B} C_B^{z_A} \quad (3.70)$$

$$\frac{dq_B}{dt} = -k_d C_A^{z_B} q_B^{z_A} + k_i q_A^{z_B} C_B^{z_A} \quad (3.71)$$

Onde q_A (Eq/g) é a concentração da espécie A na resina, q_B (Eq/g) é a concentração da espécie B na resina, C_A (Eq/m³) é a concentração da espécie A na solução, C_B (Eq/m³) é a concentração da espécie B na solução, k_d é a constante cinética de reação direta e k_i é a constante cinética de reação inversa.

Para um sistema ternário, as reações de troca iônica são as seguintes:



A variação da concentração da espécie iônica A na fase sólida, em relação ao tempo, é dada pela Equação (3.72). Analogamente, podem ser obtidas as equações para as espécies B e C.

$$\frac{dq_A}{dt} = k_d^1 C_A^{z_C} q_C^{z_A} - k_i^1 q_A^{z_C} C_C^{z_A} - k_d^3 C_B^{z_A} q_A^{z_B} + k_i^3 q_B^{z_A} C_A^{z_B} \quad (3.72)$$

Estas equações cinéticas foram utilizadas por Dranoff e Lapidus (1958) na modelagem da dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo do sistema $H^+ - Ag^+ - Na^+$.

Em alguns trabalhos (Juang *et al.*, 2006; Hamdaoui *et al.*, 2009) a etapa da reação de troca iônica foi modelada como uma cinética de adsorção/dessorção de Langmuir, conforme mostrada na Equação (3.73). Neste caso, para um sistema binário, por exemplo, onde uma espécie j está originalmente em solução e uma espécie i está inicialmente no trocador de íons, a presença da espécie i é simplesmente desconsiderada.

$$\frac{dq_j}{dt} = k_{ads}(Q - q_j) - k_{des}q_j \quad (3.73)$$

Onde Q é a capacidade total de “adsorção” do trocador iônico, k_{ads} é a constante cinética de adsorção da espécie j e k_{des} é a constante cinética de dessorção da espécie j .

3.8.4 Revisão dos Modelos de Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo

Na Tabela 3.7 são apresentados trabalhos que avaliaram a dinâmica de sistemas de troca iônica por meio de modelagem matemática. Nestes trabalhos, os modelos matemáticos diferem entre si pelo balanço de massa utilizado, pelos efeitos de transferência de massa considerados e pelo modelo de equilíbrio utilizado.

Tabela 3.7 – Modelos matemáticos de sistemas de troca iônica em coluna de leito fixo

Referência	Balanco de massa	Modelo de equilíbrio	Etapa(s) controladora(s) da transferência de massa	Sistema
Dranoff e Lapidus 1958	ED desprezado		Reação: CTI	Ternário
Jansen <i>et al.</i> , 1996	Completo	LAM Ideal		Binário
Ernest <i>et al.</i> , 1997	Completo	LAM Ideal	DF, DMIC (MPD), DMAC (MPD)	Ternário
Kratochvil <i>et al.</i> , 1997	Completo	LAM ideal	DSH (MPC)	Binário
Latheeff <i>et al.</i> , 2000	Completo	ILang	DF, DMIC (MPD), DMAC (MPD)	Monocomponente
Silva <i>et al.</i> , 2002	Completo	ILang	DF	Monocomponente
Silva <i>et al.</i> , 2002	Completo	ILang	DSH (MPC)	Monocomponente
Chowdiah <i>et al.</i> , 2003	EC e ED desprezados		DF	Monocomponente
Barros <i>et al.</i> , 2004	completo	ILang	DSH (MPC)	Monocomponente
Juang <i>et al.</i> , 2006	ED desprezado		Reação: CA	Monocomponente
Petrus e Warchol 2006	Completo	ILang		Monocomponente
Petrus e Warchol 2006	Completo	ILang-comp		Binário e Ternário
Petrus e Warchol 2006	Completo	LAM Ideal		Binário e Ternário
Naja e Volesky 2006	Completo	LAM Ideal	DSH (MPC)	Binário e Ternário
Shebil <i>et al.</i> , 2007	Completo	ILang	DF	Binário
Diniz <i>et al.</i> , 2007	ED desprezado	LAM Ideal	DSH (MPC)	Binário
Lee <i>et al.</i> , 2008	ED desprezado	LAM Ideal	DF	Binário
Ostrosky <i>et al.</i> , 2009	Completo	ILang	DSH (MPC)	Monocomponente
Handaoui <i>et al.</i> , 2009	ED desprezado		Reação: CA	Monocomponente

ED = Efeito difusivo, EC = Efeito convectivo, LAM = Lei da Ação das Massas; IL = Isoterma Linear; ILang = Isoterma de Langmuir; ILang-comp = Isoterma de Langmuir competitiva; CTI = Cinética de troca Iônica, CA = Cinética de adsorção, DF = Difusão no filme, DMIC = Difusão nos microporos, DMAC = Difusão nos macroporos, DSH = difusão em um sólido homogêneo, MPC = Modelo de parâmetro concentrado, MPD = Modelo de parâmetro distribuído.

Conforme apresentado na Tabela 3.7, em alguns trabalhos (Silva *et al.*, 2002; Chowdiah *et al.*, 2003; Barros *et al.*, 2004; Juang *et al.*, 2006; Petrus e Warchol 2006; Shebil *et al.*, 2007; Ostrosky *et al.*, 2009; Hamdaoui 2009) a troca iônica foi tratada empregando modelos de adsorção, enquanto em outros (Dranoff e Lapidus 1958; Jansen *et al.*, 1996; Ernest *et al.*, 1997; Kratochvil *et al.*, 1997; Latheeff *et al.*, 2000; Petrus e Warchol 2006; Naja e Volesky 2006; Diniz *et al.*, 2007;) foi empregado modelos de troca iônica. Entretanto, mesmo nos trabalhos em que a troca iônica foi tratada fenomenologicamente como troca iônica, nenhum deles considerou a não idealidade das fases no modelo de equilíbrio e, além disto, a maioria dos modelos considera apenas uma etapa controladora da transferência de massa. Desta forma, é importante o desenvolvimento

de modelos que representem a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo levando em conta a maioria dos mecanismos de transferência de massa e o efeito da não idealidade nos modelos de equilíbrio, que foi o principal foco deste trabalho. Deve-se destacar que não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham avaliado o impacto da modelagem do equilíbrio pela Lei da Ação das Massas não ideal na simulação das curvas de ruptura.

O uso de modelos de equilíbrio mais sofisticados tem um grande impacto na resolução do sistema de equações que descreve a transferência de massa na coluna, pois requer um maior esforço computacional. No entanto, modelos, como por exemplo, a Lei da Ação das Massas não ideal tem como vantagem a possibilidade de prever o equilíbrio multicomponente a partir de informações dos sistemas binários.

Outra contribuição inerente a este trabalho foi a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ e para o sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ em uma faixa de concentração de 1 a 5 meq/L. Valverde *et al.* (2001) obtiveram dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Cd}^{+2} - \text{Na}^+$ utilizando a resina Amberlite IR 120. No entanto, não obtiveram dados de equilíbrio para os sistemas binários envolvendo apenas os metais pesados. Além disto, os dados experimentais foram obtidos em uma faixa de concentração de 50 a 100 meq/L. Esta faixa é muito alta, uma vez que o processo de troca iônica é, preferencialmente, aplicado para sistemas diluídos e, desta forma, a obtenção de dados de equilíbrio para sistemas concentrados tem pouca utilidade prática.

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Neste trabalho foram utilizados reagentes químicos analíticos com alto grau de pureza (> 99%). As soluções foram preparadas utilizando água destilada/deionizada. Os seguintes reagentes foram utilizados:

- Cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Vetec;
- Cloreto de zinco (II) (ZnCl_2), Vetec;
- Cloreto de sódio (NaCl), Vetec;
- Ácido clorídrico (HCl), Synth;
- Hidróxido de sódio (NaOH), Vetec;
- Hexano (C_6H_{14}), Nuclear.

4.2 Resina de Troca Iônica Amberlite IR 120

4.2.1 Características da Resina de Troca Iônica

A resina Amberlite IR120, fabricada pela Companhia RohmHaas, apresenta excelente capacidade de regeneração, alta estabilidade física, química e térmica, bem como uma alta capacidade de troca iônica. As propriedades físicas e as especificações estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades da resina Amberlite IR 120

Tipo	Resina catiônica microporosa
Grupo funcional	-SO ₃ H
Matriz	Copolímero de divinilbenzeno estireno
Forma iônica	Na ⁺
Forma	Partícula esféricas
Tamanho médio	0,5 mm
Densidade (base úmida)	0,717 g/cm ³
Densidade (base seca)	0,619 g/cm ³
Escala de operação de pH	0 - 14
Temperatura máxima de operação	120 °C
Capacidade total de troca iônica	5 meq /g de resina seca

Especificações do Fabricante RohmHaas

4.2.2 Condicionamento da Resina de Troca Iônica

Antes da utilização da resina nos experimentos de troca iônica, a mesma foi lavada, em ordem, com NaOH (1 M), HCl (1 M) e hexano com a finalidade de remover possíveis impurezas orgânicas e inorgânicas (Juang *et al.*, 2003).

A resina foi seca, empacotada em uma coluna e lavada com água destilada/deionizada durante 12 horas. Em seguida, foi saturada com íons Na⁺ passando na coluna uma solução de NaCl (1 M) durante 12 horas. A resina foi novamente lavada com água destilada/deionizada, visando eliminar o excesso de íons Na⁺ e, finalmente, seca em estufa a uma temperatura de 100 °C.

4.2.3 Determinação do pH_{zpc} da Resina de Troca Iônica

A metodologia apresentada por Davranche *et al.* (2003) foi utilizada para determinar o pH_{zpc} da resina Amberlite IR 120. Este corresponde ao pH em que as cargas superficiais da resina tornam-se nulas. O método utilizado para determinação da carga total da superfície da resina, c (mol/g), foi a titulação potenciométrica. Foi seguido o Modelo de Complexação de superfície descrito por Stumm (1992), o qual mostra que as cargas superficiais da resina resultam de uma reação ácido-base.

Foram preparadas duas suspensões contendo 10 g da resina Amberlite IR 120, na forma sódica, e 100 mL de NaNO₃ (0,1 mol L⁻¹). Uma das suspensões foi titulada com HNO₃ (0,1 mol L⁻¹) e a outra com NaOH (0,1 mol L⁻¹). A titulação foi realizada numa faixa de pH entre 2 e 12.

A carga superficial total da resina foi calculada em função do pH pela seguinte equação:

$$c = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{C_S} \quad (4.1)$$

Onde C_A e C_B são as concentrações de ácido e base (mol L⁻¹), respectivamente, [OH⁻] e [H⁺] são as concentrações de equilíbrio destes íons (mol L⁻¹) e C_S é a concentração da resina (g L⁻¹).

4.3 Especificação dos Metais

Visando determinar as diferentes espécies iônicas em meio aquoso, foram simulados diagramas de especificação para os elementos cobre, zinco e sódio em função do pH e temperatura utilizando o software HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium-Constante Database*). Este software utiliza o modelo de Debye e Hückel para o cálculo do coeficiente de atividade das espécies na solução. Os diagramas foram simulados considerando as seguintes misturas em meio aquoso:

- Sistema 1: Cu + Na + Cl;
- Sistema 2: Zn + Na + Cl;
- Sistema 3: Zn + Cu + Cl;
- Sistema 4: Zn + Cu + Na + Cl.

Os diagramas foram simulados para cada mistura considerando a concentração de 5 meq/L. A concentração de 5 meq/L (2,5 mM) corresponde a máxima concentração de

equilíbrio das espécies em solução. A especiação foi feita levando-se em conta as razões estequiométricas para o CuCl_2 , ZnCl_2 e NaCl .

É importante ressaltar que os diagramas de especiação foram feitos considerando somente as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH, força iônica).

4. 4 Equilíbrio de Troca Iônica em Sistema Batelada

Os dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários ($\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$) e para o sistema ternário ($\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$) foram obtidos em sistema batelada nas concentrações totais de 1, 3 e 5 meq/L. O equipamento utilizado foi uma incubadora refrigerada com agitação (TECNAL – TE421). A temperatura foi mantida constante a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. Para obter os dados experimentais, 0,1 L de uma solução iônica de composição conhecida e pH igual a 4 (ajustada com HCl), foi adicionada a diversos frascos erlenmeyers com capacidade de 250 mL, onde previamente já havia sido colocado, em cada frasco, diferentes massas da resina catiônica. A exatidão da pesagem foi de $\pm 0,0001$ g.

Nos sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e no sistema ternário foi utilizado resina na forma Na^+ , enquanto para o sistema binário $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ foi utilizado resina na forma Cu^{+2} . Para obtenção da resina na forma Cu^{+2} foi seguido a metodologia apresentada na seção 4.2.2. Apenas a última etapa foi modificada pela substituição da solução de NaCl (1M) por uma solução de CuCl_2 (1M).

A suspensão (solução + resina) foi mantida sob forte agitação por um período de 24 horas. No fim deste período, a mistura foi filtrada para remoção da resina de troca iônica e a concentração de metais no filtrado e o pH (TECNAL TEC-2) foram analisados. A análise da concentração dos metais cobre e zinco foram feitas utilizando espectrofotômetro de absorção atômica (ANALITICA GRC-32) enquanto do metal sódio foi realizada utilizando fotômetro de Chama (DIGIMED DM-61).

A composição dos íons na resina foi obtida por meio de um balanço de massa, representado pelas Equações (4.2) e (4.3).

$$q_j^* = \frac{(C_j^0 - C_j^*)V}{m_r} \quad (4.2)$$

$$q_i^* = CTC - \frac{(C_j^0 - C_j^*)V}{m_r} \quad (4.3)$$

Onde q_j^* é a concentração da espécie j na resina no equilíbrio (meq/g), C_j^0 é a concentração da espécie j inicial na solução (meq/L), C_j^* é a concentração da espécie j na solução no equilíbrio (meq/L), V é o volume de solução (L) e m_r é massa de resina seca (g).

A Equação (4.2) refere-se ao(s) cátion(s) originalmente em solução e a Equação (4.3) ao cátion liberado pela resina.

As frações equivalentes das espécies j em solução e na resina foram calculadas pelas Equações (4.4) e (4.5), respectivamente.

$$x_j^* = \frac{C_j^*}{C_t} \quad (4.4)$$

$$y_j^* = \frac{q_j^*}{CTC} \quad (4.5)$$

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

4.5 Experimentos em Coluna de Leito Fixo – Curvas de Ruptura

Foram realizados experimentos em coluna de leito fixo para obtenção das curvas de ruptura nas seguintes condições de alimentação:

- Alimentação monocomponente (cobre);
- Alimentação monocomponente (zinco);
- Alimentação binária (cobre + sódio);
- Alimentação binária (zinco + sódio);
- Alimentação binária (cobre + zinco);
- Alimentação ternária (cobre + zinco + sódio).

Os experimentos foram realizados numa coluna de vidro, encamisada, com 0,9 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica (Cole Parmer, 6–600 rpm) e a um banho termostático (Marconi), como apresentado na Figura 4.1. A coluna foi empacotada com 1g da resina (base seca) na forma Na^+ . A temperatura do sistema foi mantida em $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ e o pH da alimentação foi ajustado em 4 pelo emprego de uma solução de HCl (1M).

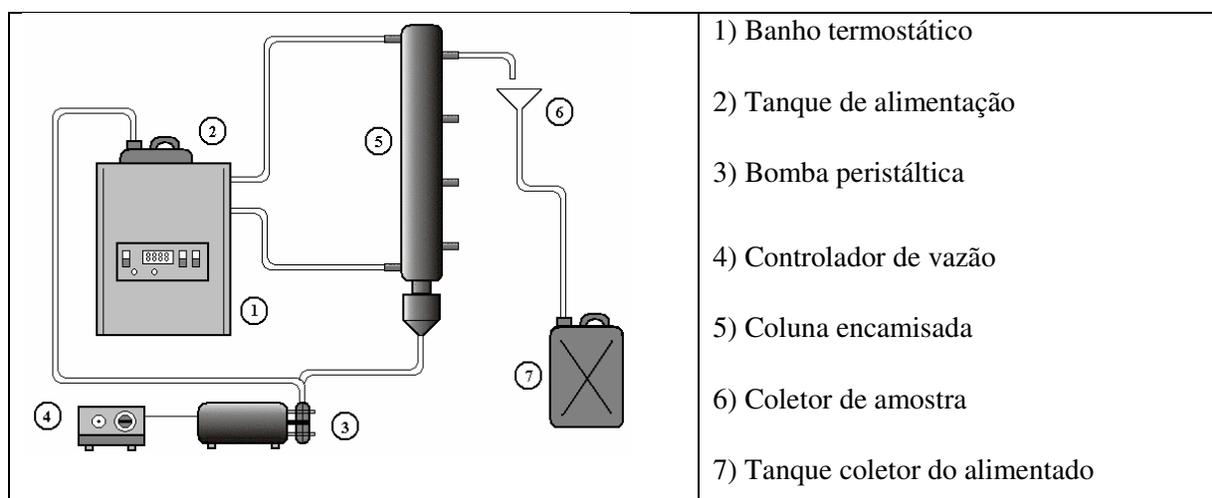


Figura 4.1 - Esquematização do módulo experimental de troca iônica em coluna de leito fixo

A solução iônica foi alimentada em fluxo ascendente a uma vazão constante de 6 mL/min. Amostras do efluente da coluna foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos. A concentração dos metais pesados (cobre e zinco), em cada amostra, foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, enquanto a concentração do metal alcalino (sódio) foi determinada utilizando fotômetro de chama.

Na Tabela 4.2 estão apresentadas as condições de alimentação utilizadas para obtenção das curvas de ruptura.

Tabela 4.2 – Condições de alimentação

Curva	Alimentação monocomponente			
	C _{Cu} (meq/L)	C _{Zn} (meq/L)	C _{Na} (meq/L)	C ₀ (meq/L)
1	0,9978	0,0000	0,0000	0,9978
2	3,2608	0,0000	0,0000	3,2608
3	5,0598	0,0000	0,0000	5,0598
4	0,0000	0,9015	0,0000	0,9015
5	0,0000	2,6716	0,0000	2,6716
6	0,0000	4,7101	0,0000	4,7101
Alimentação binária				
7	1,6041	0,0000	1,5217	3,1258
8	2,9036	0,0000	0,3040	3,2080
9	0,0000	1,4095	1,4430	2,8530
10	0,0000	2,6266	0,3261	2,9527
Alimentação ternária				
11	1,7241	1,5609	0,0000	3,2850
12	2,4321	0,9156	0,0000	3,3477
13	1,0261	1,9561	0,0000	2,9822
14	1,1633	1,2682	0,4609	2,8923
15	0,9071	1,0899	0,9739	2,9709
16	0,6439	0,9890	1,3087	2,9416

4.5.1 Determinação da Porosidade do Leito

A porosidade total do leito (ε_T) foi determinada pela medida do volume de vazios (volume de água destilada/deionizada necessária para preencher o leito). Ao final de cada experimento a solução presente no interior da coluna foi retirada. O esgotamento da coluna foi realizado pela base da coluna durante um período de 24 horas.

Foi utilizada uma bomba peristáltica para alimentar a coluna esgotada a partir de um recipiente que continha um volume conhecido de água destilada/deionizada. O volume necessário para preencher o leito foi determinado pela diferença entre o volume inicialmente contido no recipiente e o volume restante após o preenchimento do leito.

A porosidade total do leito foi calculada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_T = \frac{V_V}{V_L} \quad (4.6)$$

Onde V_V é o volume de vazios e V_L é o volume do leito.

4.5.2 Cálculo da Concentração dos Íons na Resina no Equilíbrio em Coluna de Leito

Fixo

A concentração dos íons de metais pesados (cobre e zinco) e de íons sódio na resina no equilíbrio foi calculada a partir das curvas de ruptura experimentais, empregando a Equação (4.7) para os íons captados pela resina (cobre e zinco) e a Equação (4.8) para o íon liberado pela resina (sódio).

$$q_j^* = \frac{C_j^F \dot{Q}}{m_r} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - C_j \Big|_{z=L} / C_j^F\right) dt - \frac{V_L \varepsilon_T C_j^F}{m_r} \quad (4.7)$$

$$q_{Na}^* = CTC - \left(\frac{C_j^F \dot{Q}}{m_r} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - C_j \Big|_{z=L} / C_j^F\right) dt - \frac{V_L \varepsilon_T C_j^F}{m_r} \right) \quad (4.8)$$

Onde q_j^* é a concentração da espécie j na resina no equilíbrio (meq/g), $C_j \Big|_{z=L}$ é a concentração da espécie j na solução na saída da coluna (meq/L), C_j^F é a concentração da espécie j na alimentação (meq/L), \dot{Q} é a vazão volumétrica da alimentação (cm³/min), t é o tempo (min), t_{sat} é o tempo de saturação do leito (min), m_r é a massa da resina (g), V_L é o volume do leito (L) e ε_T é a porosidade do leito.

CAPÍTULO 5

5 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática apresentada neste trabalho compreendeu duas etapas: modelagem matemática do equilíbrio de troca iônica e modelagem matemática da dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo.

5.1 Modelagem do Equilíbrio de Troca Iônica – Sistemas Binários

Para representar os dados de equilíbrio de troca iônica dos pares $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ foram utilizadas a isoterma de Langmuir competitiva e a Lei da Ação das Massas não ideal e ideal.

Considerando o par $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, são apresentadas a seguir, as equações referentes a cada modelo de equilíbrio. Analogamente, as equações podem ser obtidas para os pares $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$.

5.1.1 Isoterma de Adsorção de Langmuir Competitiva

Para representar o equilíbrio de troca iônica entre as espécies Cu^{+2} e Na^+ , a partir da isoterma de Langmuir competitiva foram utilizadas as seguintes equações:

$$q_{\text{Cu}}^* = \frac{CTC b_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^*}{b_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^* + b_{\text{Na}} C_{\text{Na}}^* + 1} \quad (5.1)$$

$$q_{\text{Na}}^* = \frac{CTC b_{\text{Na}} C_{\text{Na}}^*}{b_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^* + b_{\text{Na}} C_{\text{Na}}^* + 1} \quad (5.2)$$

5.1.1.1 Identificação dos Parâmetros do Modelo de Isoterma de Adsorção de Langmuir Competitiva

A modelagem de dados experimentais de equilíbrio de troca iônica do sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$ pela isoterma de Langmuir competitiva requer que sejam determinados os parâmetros b_{Cu} , b_{Na} . A capacidade total de troca iônica (CTC) foi considerada independente da espécie. Desta forma, de acordo com Broughton (1948) e Ruthven (1984) as Equações (5.1) e (5.2) são termodinamicamente consistentes. A capacidade total de troca iônica não foi considerada como um parâmetro ajustável, mas sim como um parâmetro obtido experimentalmente.

Na Figura 5.1, está apresentado o algoritmo utilizado para obtenção dos parâmetros b_{Cu} e b_{Na} . O algoritmo apresentado também foi utilizado para os sistemas binários $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^{+}$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$.

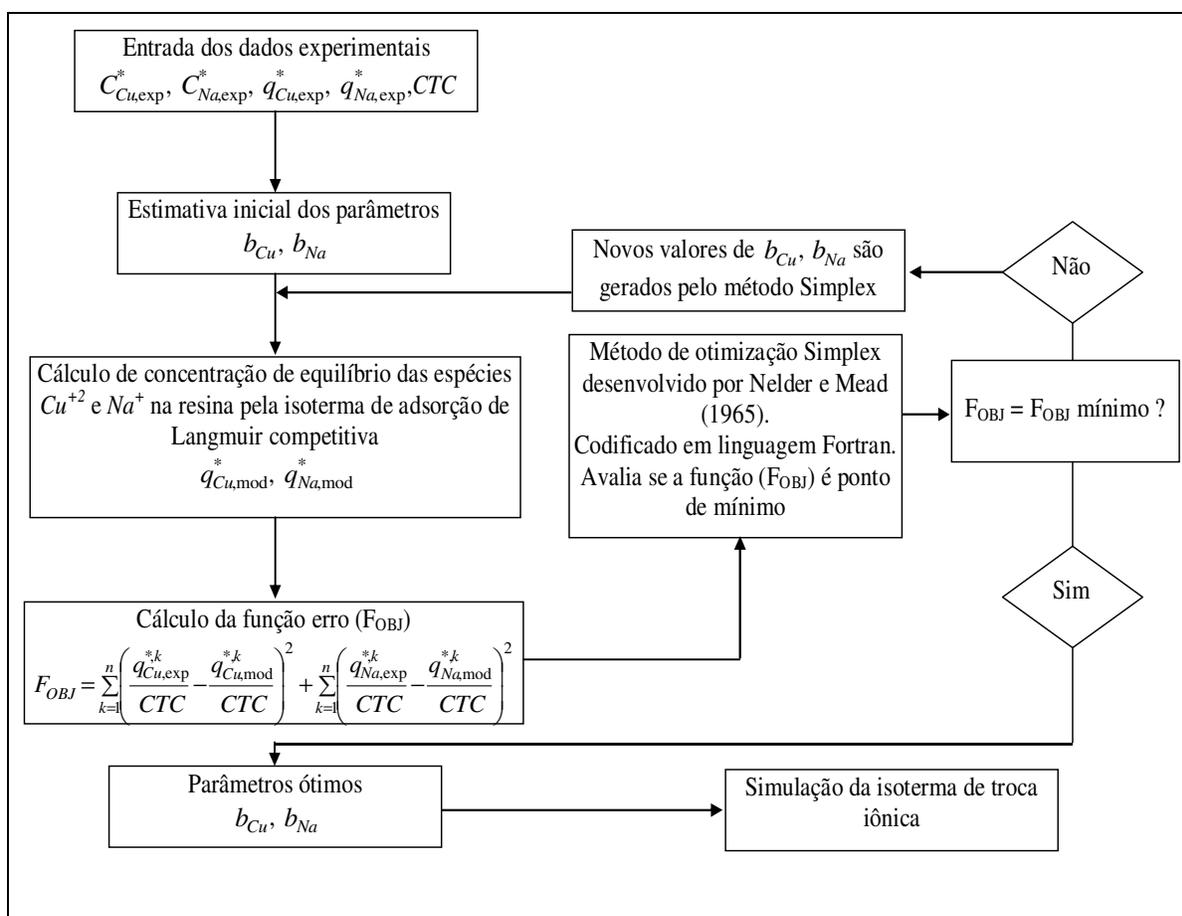


Figura 5.1 – Algoritmo utilizado na obtenção dos parâmetros b_{Cu} e b_{Na} da isoterma de adsorção de Langmuir Competitiva

5.1.2 Lei da Ação das Massas Não Ideal

A troca iônica entre os íons $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ presentes na solução e na resina foi representada pela seguinte reação estequiométrica reversível:



onde os índices R e S representam a resina e a solução, respectivamente.

A constante termodinâmica de equilíbrio (K_{CuNa}) para a reação de troca de iônica, entre as espécies Cu^{+2} e Na^+ foi definida pela seguinte equação:

$$K_{\text{CuNa}} = \left(\frac{y_{\text{Cu}}^* \gamma_{R_{\text{Cu}}}}{C_{\text{Cu}}^* \gamma_{S_{\text{Cu}}}} \right) \left(\frac{C_{\text{Na}}^* \gamma_{S_{\text{Na}}}}{y_{\text{Na}}^* \gamma_{R_{\text{Na}}}} \right)^2 \quad (5.4)$$

onde C_j^* é a concentração equivalente no equilíbrio da espécie j na solução, y_j^* é a fração equivalente no equilíbrio da espécie j na resina e γ_{Sj} e γ_{Rj} são os coeficientes de atividade da espécie j na solução e na resina, respectivamente.

Para o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies Cu^{+2} e Na^+ na resina foi empregado o modelo de Wilson, representado pelas Equações (5.5) e (5.6).

$$\ln \gamma_{R_{\text{Cu}}} = 1 - \ln(y_{\text{Cu}}^* \Lambda_{\text{Cu-Cu}} + y_{\text{Na}}^* \Lambda_{\text{Cu-Na}}) - \left[\frac{y_{\text{Cu}}^* \Lambda_{\text{Cu-Cu}}}{y_{\text{Cu}}^* \Lambda_{\text{Cu-Cu}} + y_{\text{Na}}^* \Lambda_{\text{Cu-Na}}} + \frac{y_{\text{Na}}^* \Lambda_{\text{Na-Cu}}}{y_{\text{Cu}}^* \Lambda_{\text{Na-Cu}} + y_{\text{Na}}^* \Lambda_{\text{Na-Na}}} \right] \quad (5.5)$$

$$\ln \gamma_{R_{\text{Na}}} = 1 - \ln(y_{\text{Cu}}^* \Lambda_{\text{Na-Cu}} + y_{\text{Na}}^* \Lambda_{\text{Na-Na}}) - \left[\frac{y_{\text{Cu}}^* \Lambda_{\text{Cu-Na}}}{y_{\text{Cu}}^* \Lambda_{\text{Cu-Cu}} + y_{\text{Na}}^* \Lambda_{\text{Cu-Na}}} + \frac{y_{\text{Na}}^* \Lambda_{\text{Na-Na}}}{y_{\text{Cu}}^* \Lambda_{\text{Na-Cu}} + y_{\text{Na}}^* \Lambda_{\text{Na-Na}}} \right] \quad (5.6)$$

O modelo de Bromley foi empregado para o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas na solução. As equações que representam este modelo são as seguintes:

$$\ln \gamma_{S_{Cu}} = -\frac{A_{\phi} z_{Cu}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Cu} \quad (5.7)$$

$$\ln \gamma_{S_{Na}} = -\frac{A_{\phi} z_{Na}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Na} \quad (5.8)$$

A força iônica (I) é calculada a partir da seguinte equação:

$$I = \frac{1}{2} (z_{Cu}^2 m_{Cu} + z_{Na}^2 m_{Na} + z_{Cl}^2 m_{Cl}) \quad (5.9)$$

Os termos F_{Cu} e F_{Na} são calculados pelas Equações (5.10) e (5.11), respectivamente:

$$F_{Cu} = \dot{B}_{CuCl} (Z_{CuCl})^2 m_{Cl} \quad (5.10)$$

$$F_{Na} = \dot{B}_{NaCl} (Z_{NaCl})^2 m_{Cl} \quad (5.11)$$

Onde:

$$Z_{CuCl} = \frac{|z_{Cu} + z_{Cl}|}{2} \quad (5.12)$$

$$Z_{NaCl} = \frac{|z_{Na} + z_{Cl}|}{2} \quad (5.13)$$

$$\dot{B}_{CuCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{CuCl}) |z_{Cu} z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Cu} z_{Cl}|} I\right)^2} + B_{CuCl} \quad (5.14)$$

$$\dot{B}_{NaCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{NaCl})|z_{Na}z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Na}z_{Cl}|}I\right)^2} + B_{NaCl} \quad (5.15)$$

5.1.2.1 Identificação dos Parâmetros da Lei da Ação das Massas Não Ideal

A modelagem do equilíbrio de troca iônica do sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, a partir da Lei da Ação das Massas não ideal, requer que sejam determinados os parâmetros de interação do modelo de Wilson ($\Lambda_{\text{Cu-Na}}, \Lambda_{\text{Na-Cu}}$), bem como a constante termodinâmica de equilíbrio (K_{CuNa}). Na Figura 5.2, é apresentado o algoritmo utilizado para obtenção destes parâmetros. O algoritmo apresentado também foi utilizado para o sistema binário $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ para a determinação dos parâmetros $\Lambda_{\text{Zn-Na}}, \Lambda_{\text{Na-Zn}}, K_{\text{ZnNa}}$ e para o sistema binário $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ para a determinação dos parâmetros $\Lambda_{\text{Zn-Cu}}, \Lambda_{\text{Cu-Zn}}, K_{\text{ZnCu}}$.

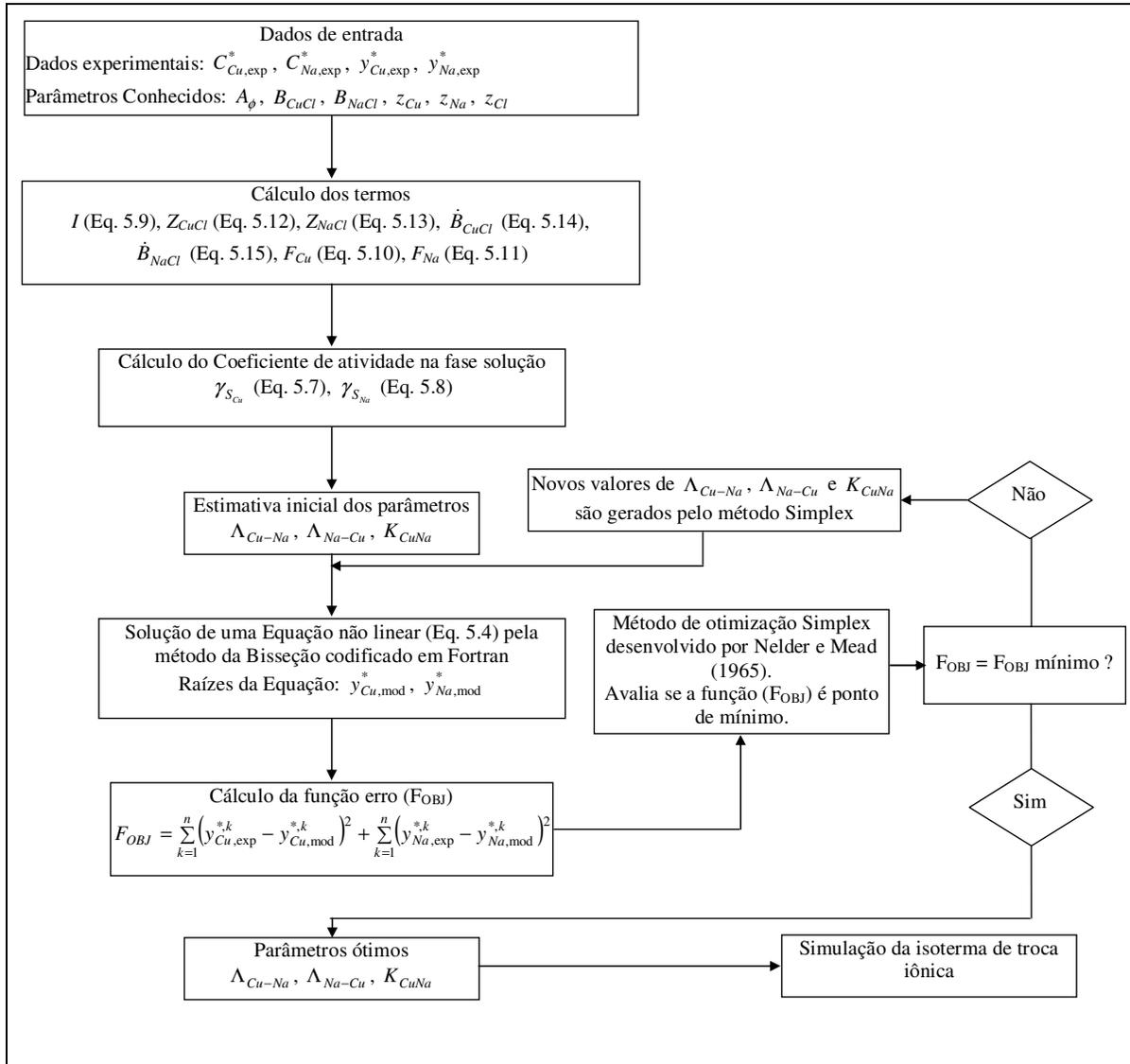


Figura 5.2 - Algoritmo utilizado na obtenção dos parâmetros Λ_{Cu-Na} , Λ_{Na-Cu} e K_{CuNa} da Lei da Ação das Massa não ideal

5.1.3 Lei da Ação das Massas Ideal

Considerando que as espécies iônicas apresentam comportamento ideal tanto na resina quanto na solução, o coeficiente de atividade das espécies em ambas as fases é igual a unidade. Desta forma, a Lei da Ação das Massas ideal é uma simplificação da Equação (5.4). Assim, a definição da constante de equilíbrio foi representada pela seguinte equação:

$$K_{CuNa} = \left(\frac{y_{Cu}^*}{C_{Cu}^*} \right) \left(\frac{C_{Na}^*}{y_{Na}^*} \right)^2 \quad (5.16)$$

5.1.3.1 Identificação dos Parâmetros da Lei da Ação das Massas Ideal

A modelagem do equilíbrio de troca iônica do sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, a partir da Lei da Ação das Massas ideal, requer que seja determinada a constante termodinâmica de equilíbrio (K_{CuNa}). Na Figura 5.3, está apresentado o algoritmo utilizado para obtenção deste parâmetro. O algoritmo apresentado também foi utilizado para os pares $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$, para os quais foram determinados, respectivamente, K_{ZnNa} e K_{ZnCu} .

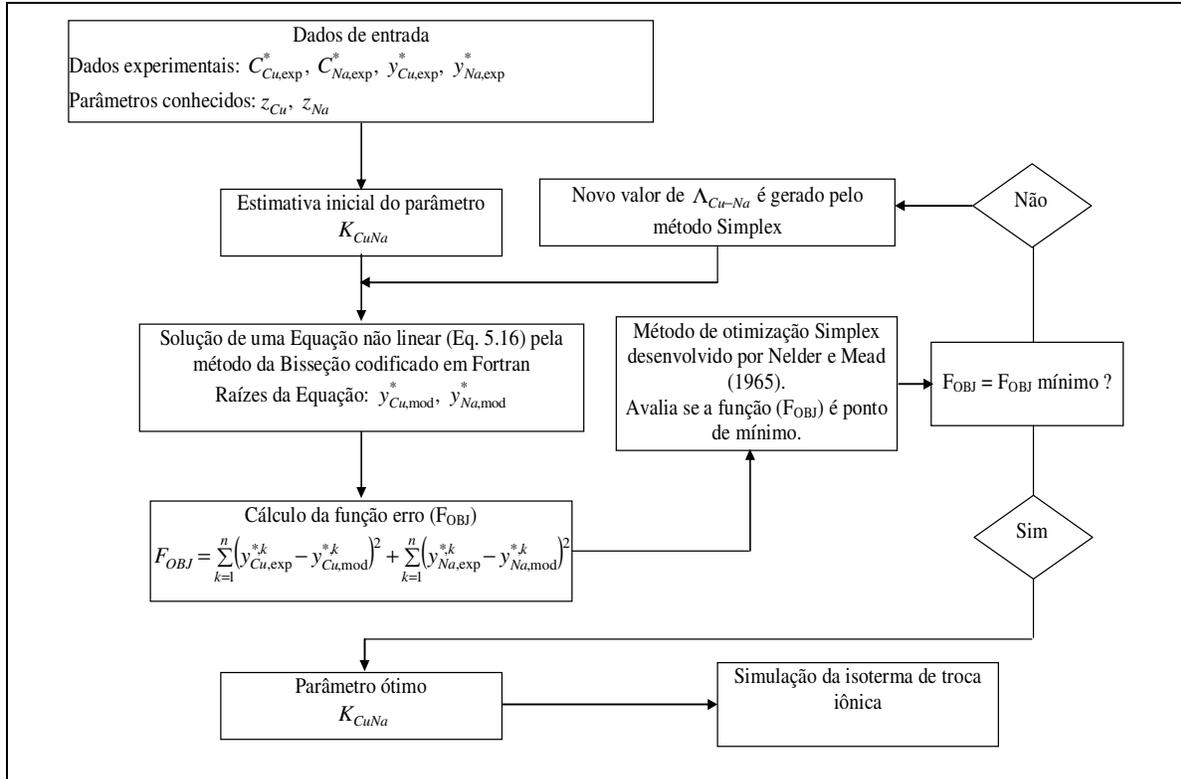


Figura 5.3 - Algoritmo utilizado na obtenção do parâmetro K_{CuNa} da Lei da Ação das Massa ideal

5.2 Modelagem do Equilíbrio de Troca Iônica – Sistema Ternário

5.2.1 Isotherma de Adsorção de Langmuir Competitiva

Para o sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ as equações da isoterma de adsorção de Langmuir competitiva utilizadas foram as seguintes:

$$q_{\text{Cu}}^* = \frac{CTC b_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^*}{b_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^* + b_{\text{Zn}} C_{\text{Zn}}^* + b_{\text{Na}} C_{\text{Na}}^* + 1} \tag{5.17}$$

$$q_{Zn}^* = \frac{CTC b_{Zn} C_{Zn}^*}{b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Zn} C_{Zn}^* + b_{Na} C_{Na}^* + 1} \quad (5.18)$$

$$q_{Na}^* = \frac{CTC b_{Na} C_{Na}^*}{b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Zn} C_{Zn}^* + b_{Na} C_{Na}^* + 1} \quad (5.19)$$

5.2.1.1 Identificação dos Parâmetros do Modelo de Isoterma de Adsorção de Langmuir Competitiva

A modelagem de dados experimentais de equilíbrio de troca iônica do sistema ternário $Cu^{+2} - Zn^{+2} - Na^+$ pela isoterma de adsorção de Langmuir competitiva requer que sejam determinados os parâmetros b_{Cu} , b_{Zn} e b_{Na} . Na Figura 5.4, é apresentado o algoritmo utilizado para obtenção destes parâmetros.

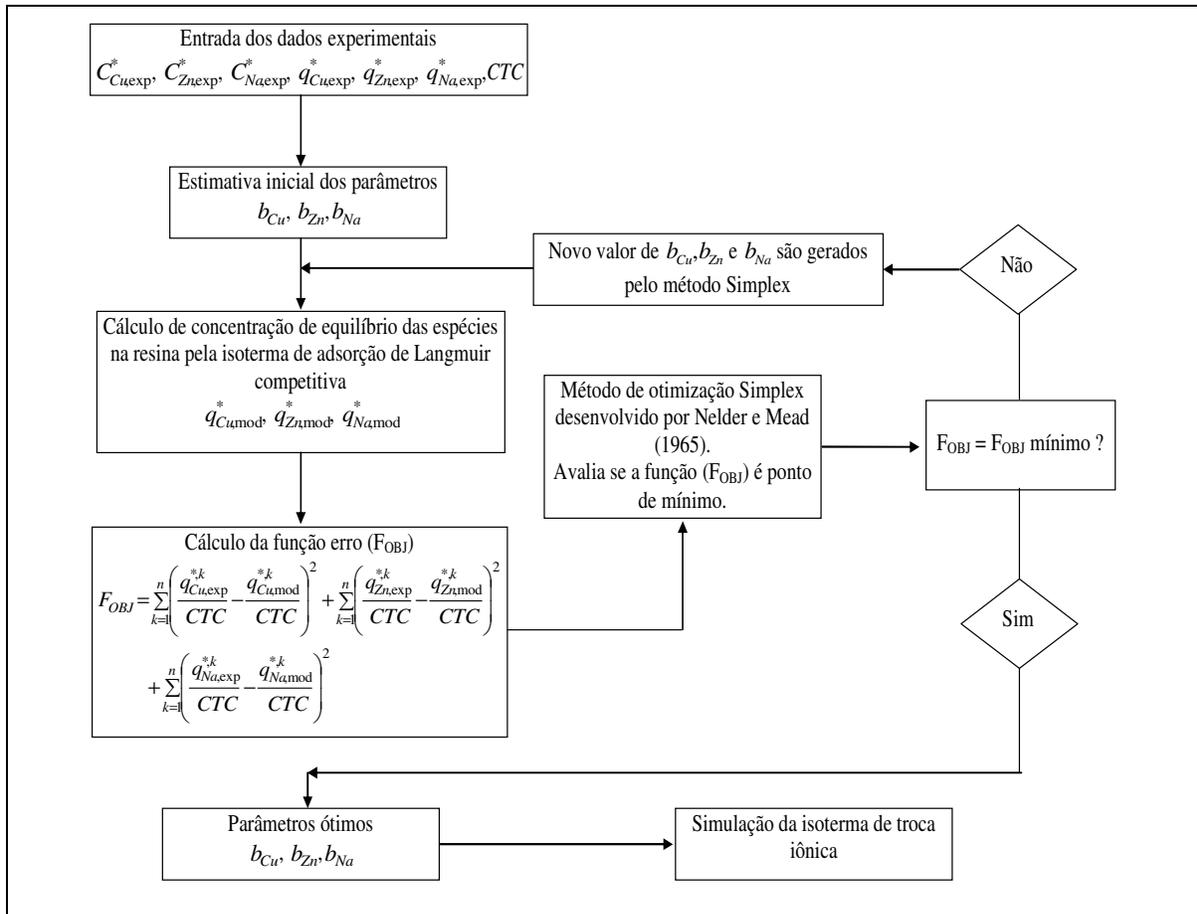
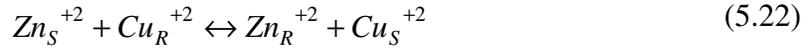


Figura 5.4 – Algoritmo utilizado na obtenção dos parâmetros da isoterma de adsorção de Langmuir Competitiva para o sistema ternário

5.2.2 Lei da Ação das Massas Não Ideal

As reações de troca iônica que ocorrem no sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ foram representadas pelas seguintes equações estequiométricas:



As constantes termodinâmicas de equilíbrio para as três equações de troca iônica foram definidas pelas seguintes expressões:

$$K_{\text{CuNa}} = \left(\frac{y_{\text{Cu}}^* \gamma_{\text{RCu}}}{C_{\text{Cu}}^* \gamma_{\text{SCu}}} \right) \left(\frac{C_{\text{Na}}^* \gamma_{\text{SNa}}}{y_{\text{Na}}^* \gamma_{\text{RNa}}} \right)^2 \quad (5.23)$$

$$K_{\text{ZnNa}} = \left(\frac{y_{\text{Zn}}^* \gamma_{\text{RZn}}}{C_{\text{Zn}}^* \gamma_{\text{SZn}}} \right) \left(\frac{C_{\text{Na}}^* \gamma_{\text{SNa}}}{y_{\text{Na}}^* \gamma_{\text{RNa}}} \right)^2 \quad (5.24)$$

$$K_{\text{ZnCu}} = \left(\frac{y_{\text{Zn}}^* \gamma_{\text{RZn}}}{C_{\text{Zn}}^* \gamma_{\text{SZn}}} \right) \left(\frac{C_{\text{Cu}}^* \gamma_{\text{SCu}}}{y_{\text{Cu}}^* \gamma_{\text{RCu}}} \right) \quad (5.25)$$

Além das equações que definem as constantes de equilíbrio, foi considerada a restrição, envolvendo a fração equivalente na resina, dada pela seguinte equação:

$$y_{\text{Cu}}^* + y_{\text{Zn}}^* + y_{\text{Na}}^* = 1 \quad (5.26)$$

O modelo de Wilson foi empregado para o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+ na resina.

$$\ln \gamma_{R_{Cu}} = 1 - \ln(y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Cu-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Cu-Na}) - \left(\frac{y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Cu}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Cu-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Cu-Na}} \right) - \left(\frac{y_{Zn}^* \Lambda_{Zn-Cu}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Zn-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Zn-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Zn-Na}} \right) - \left(\frac{y_{Na}^* \Lambda_{Na-Cu}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Na-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Na-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}} \right) \quad (5.27)$$

$$\ln \gamma_{R_{Zn}} = 1 - \ln(y_{Cu}^* \Lambda_{Zn-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Zn-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Zn-Na}) - \left(\frac{y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Zn}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Cu-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Cu-Na}} \right) - \left(\frac{y_{Zn}^* \Lambda_{Zn-Zn}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Zn-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Zn-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Zn-Na}} \right) - \left(\frac{y_{Na}^* \Lambda_{Na-Zn}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Na-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Na-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}} \right) \quad (5.28)$$

$$\ln \gamma_{R_{Na}} = 1 - \ln(y_{Cu}^* \Lambda_{Na-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Na-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}) - \left(\frac{y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Na}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Cu-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Cu-Na}} \right) - \left(\frac{y_{Zn}^* \Lambda_{Zn-Na}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Zn-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Zn-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Zn-Na}} \right) - \left(\frac{y_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Na-Cu} + y_{Zn}^* \Lambda_{Na-Zn} + y_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}} \right) \quad (5.29)$$

Utilizando o modelo de Bromley, o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas na solução foi realizado a partir das seguintes equações:

$$\ln \gamma_{S_{Cu}} = -\frac{A_\phi z_{Cu}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Cu} \quad (5.30)$$

$$\ln \gamma_{S_{Zn}} = -\frac{A_\phi z_{Zn}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Zn} \quad (5.31)$$

$$\ln \gamma_{S_{Na}} = -\frac{A_\phi z_{Na}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Na} \quad (5.32)$$

A força iônica (I) foi calculada pela seguinte equação:

$$I = \frac{1}{2} (z_{Cu}^2 m_{Cu} + z_{Zn}^2 m_{Zn} + z_{Na}^2 m_{Na} + z_{Cl}^2 m_{Cl}) \quad (5.33)$$

Os termos F_{Zn} , F_{Cu} e F_{Na} foram calculados pelas seguintes equações:

$$F_{Cu} = \dot{B}_{CuCl} (Z_{CuCl})^2 m_{Cl} \quad (5.34)$$

$$F_{Zn} = \dot{B}_{ZnCl} (Z_{ZnCl})^2 m_{Cl} \quad (5.35)$$

$$F_{Na} = \dot{B}_{NaCl} (Z_{NaCl})^2 m_{Cl} \quad (5.36)$$

Onde:

$$Z_{CuCl} = \frac{|z_{Cu} + z_{Cl}|}{2} \quad (5.37)$$

$$Z_{ZnCl} = \frac{|z_{Zn} + z_{Cl}|}{2} \quad (5.38)$$

$$Z_{NaCl} = \frac{|z_{Na} + z_{Cl}|}{2} \quad (5.39)$$

$$\dot{B}_{CuCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{CuCl})|z_{Cu}z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Cu}z_{Cl}|} I\right)^2} + B_{CuCl} \quad (5.40)$$

$$\dot{B}_{ZnCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{ZnCl})|z_{Zn}z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Zn}z_{Cl}|} I\right)^2} + B_{ZnCl} \quad (5.41)$$

$$\dot{B}_{NaCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{NaCl})|z_{Na}z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Na}z_{Cl}|} I\right)^2} + B_{NaCl} \quad (5.42)$$

O cálculo da composição na resina, a partir de uma composição na solução, foi realizado resolvendo-se um sistema não linear, que pode ser composto pelas Equações

(5.23), (5.24) e (5.26), pelas Equações (5.23), (5.25) e (5.26) ou pelas Equações (5.24), (5.25) e (5.26).

Na representação do equilíbrio de troca iônica do sistema ternário, a Lei da Ação das Massas foi utilizada de forma preditiva, isto é, foram utilizados os valores das constantes termodinâmicas de equilíbrio ($K_{CuNa}, K_{ZnNa}, K_{ZnCu}$) e dos parâmetros de interação de Wilson ($\Lambda_{Cu-Na}, \Lambda_{Na-Cu}, \Lambda_{Zn-Na}, \Lambda_{Na-Zn}, \Lambda_{Zn-Cu}, \Lambda_{Zn-Cu}$) obtidos para os sistemas binários constitutivos ($Cu^{+2} - Na^+, Zn^{+2} - Na^+, Zn^{+2} - Cu^{+2}$).

Na Figura 5.5 é apresentado o algoritmo utilizado para representar o equilíbrio de troca iônica do sistema ternário a partir da Lei da Ação das Massas não ideal.

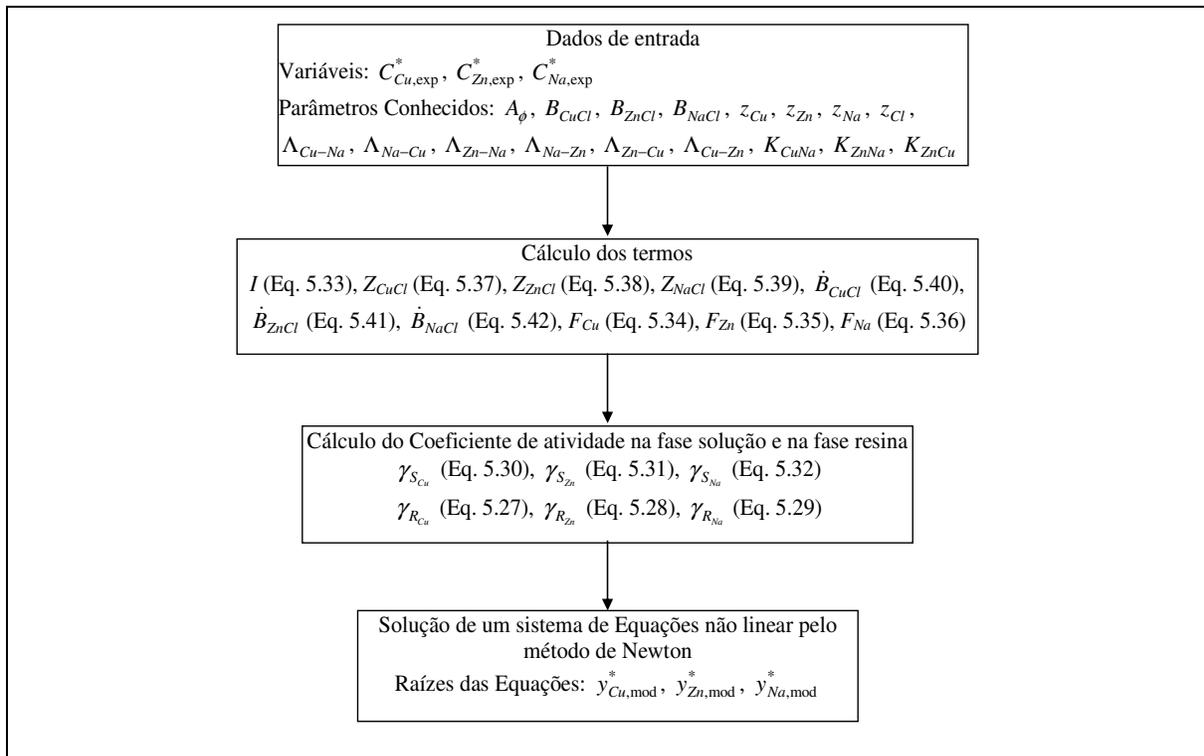


Figura 5.5 – Algoritmo utilizado na predição do equilíbrio de troca iônica pela Lei da Ação das Massas não ideal

5.3 Modelagem Matemática da Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo

Na modelagem matemática do processo de troca iônica em coluna de leito fixo, foi considerado que as partículas da resina de troca iônica têm formato esférico e são constituídas apenas de microporos. Neste caso, os mecanismos de transferência de massa

presentes no processo de troca iônica são os seguintes: 1) difusão do íon A do seio da solução para a superfície da resina (difusão no filme); 2) Difusão do íon A nos microporos da partícula da resina; 3) Troca iônica propriamente dita (o íon A ocupa o sítio e o íon B é liberado), 4) difusão do íon B nos microporos da resina e 5) difusão do íon B no filme externo. Estas etapas estão ilustradas na Figura 5.6.

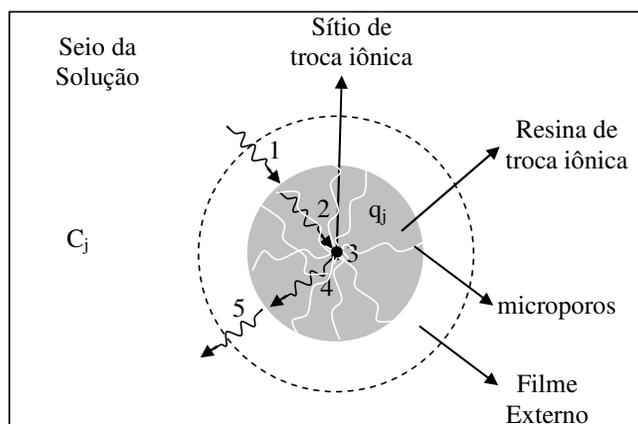


Figura 5.6 – Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos nos processos de troca iônica para uma partícula microporosa

Neste trabalho, a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo foi modelada de acordo com as seguintes considerações:

- Equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido;
- Na descrição do processo de troca iônica foi considerada a resistência à transferência de massa no filme líquido externo e a resistência à difusão dos íons nos microporos da resina. As resistências foram consideradas em série;
- Para descrever o perfil de concentração dentro da partícula foi utilizado um modelo de parâmetro concentrado denominado FML (Força Motriz Linear);
- Processo de troca iônica na coluna de leito fixo isobárico e isotérmico;
- Propriedades físicas da resina de troca iônica constantes;
- Dispersão radial na coluna de leito fixo negligenciável;
- Sítios da troca iônica distribuídos homogeneamente;

Baseados nestas considerações foram realizados balanços de massa para os íons na solução e na resina para obtenção do modelo matemático. As equações utilizadas para descrever a troca iônica em coluna de leito fixo foram as seguintes:

O balanço de massa para o componente j (Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+) em um elemento de volume da coluna foi representado pela Equação (3.59):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_j}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C_j}{\partial z} + D_{ax_j} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad (3.59)$$

Onde C_j é a concentração da espécie j na solução (meq/L), q_j é a concentração da espécie j na resina (meq/g), ρ_L é a densidade do leito (g/L), u_0 é a velocidade intersticial da solução na coluna (cm/min), D_{ax_j} é o coeficiente de dispersão axial (cm^2/min), ε_T é a porosidade total do leito, t é a coordenada referente ao tempo (min) e z é a coordenada referente ao espaço (cm).

A equação utilizada para representar a taxa de transferência de massa das espécies j (Cu^{+2} e/ou Zn^{+2}) no filme líquido externo foi a seguinte:

$$\left. \frac{\partial q_j}{\partial t} \right|_{\text{Filme}} = \frac{K_{Fj} \varepsilon_T}{\rho_L} (C_j - C_j^*) \quad (5.43)$$

Para garantir a eletroneutralidade na solução, a equação utilizada para representar a taxa transferência de massa da espécie Na^+ no filme líquido externo foi a seguinte:

$$\left. \frac{\partial q_{\text{Na}}}{\partial t} \right|_{\text{Filme}} = - \sum_{j=1}^{n_m} \left. \frac{\partial q_j}{\partial t} \right|_{\text{Filme}} \quad (5.44)$$

Onde n_m é o número de metais pesados presentes no sistema.

Para descrever a taxa de difusão da espécie j (Cu^{+2} e/ou Zn^{+2}) nas partículas da resina foi utilizado um modelo de força motriz linear, representado pela seguinte equação:

$$\left. \frac{\partial q_j}{\partial t} \right|_{\text{partícula}} = K_{sj} (q_j^* - q_j) \quad (5.45)$$

Para garantir a eletroneutralidade na resina, a equação utilizada para representar a taxa de difusão da espécie Na^+ no interior das partículas da resina foi a seguinte:

$$\frac{\partial q_{\text{Na}}}{\partial t} \Big|_{\text{partícula}} = - \sum_{j=1}^{n_m} \frac{\partial q_j}{\partial t} \Big|_{\text{partícula}} \quad (5.46)$$

As etapas de transferência de massa no filme e na resina são sequenciais e, deste modo, a condição de continuidade são representadas pelas seguintes equações:

$$\frac{K_{Fj} \varepsilon_T}{\rho_L} (C_j - C_j^*) = K_{Sj} (q_j^* - q_j) \quad (5.47)$$

$$\frac{\partial q_{\text{Na}}}{\partial t} \Big|_{\text{filme}} = \frac{\partial q_{\text{Na}}}{\partial t} \Big|_{\text{partícula}} \quad (5.48)$$

Para representar a concentração inicial das espécies Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+ na solução foram utilizadas as seguintes equações:

$$C_{\text{Cu}}(z,0) = 0 \quad (5.49)$$

$$C_{\text{Zn}}(z,0) = 0 \quad (5.50)$$

$$C_{\text{Na}}(z,0) = 0 \quad (5.51)$$

Para representar a concentração inicial das espécies Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+ na resina foram utilizadas as seguintes equações:

$$q_{\text{Cu}}(z,0) = 0 \quad (5.52)$$

$$q_{\text{Zn}}(z,0) = 0 \quad (5.53)$$

$$q_{Na}(z,0) = CTC \quad (5.54)$$

Para as espécies j (Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+), foram utilizadas as condições de contorno sugeridas por Danckwerts (1953):

$$D_{ax} \frac{\partial C_j}{\partial z} = u_0 (C_j(t,0) - C_{j0}) \quad \text{em } z = 0 \quad (5.55)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} = 0 \quad \text{em } z = L \quad (5.56)$$

As condições de contorno, representadas pelas Equações (5.55) e (5.56), são obtidas a partir de um balanço de massa na entrada do leito ($z = 0$) e na saída do leito ($z = L$).

No cálculo da taxa de transferência de massa deve-se conhecer a relação de equilíbrio entre as fases que geralmente pode ser expressa pela seguinte relação matemática:

$$q_j^* = f(C_1^*, C_2^*, C_3^*, \dots, C_N^*) \quad (5.57)$$

A Equação (5.57) representa uma isoterma de adsorção genérica. Neste caso, a concentração de equilíbrio da espécie j na resina (q_j^*) é função explícita da concentração de equilíbrio de todas as espécies na solução ($C_1^*, C_2^*, C_3^*, \dots, C_N^*$).

Quando se utiliza a Lei da Ação das Massas como relação de equilíbrio, tem-se uma equação que pode ser representada, genericamente, da seguinte forma:

$$f(q_1^*, q_2^*, q_3^*, \dots, q_N^*, C_1^*, C_2^*, C_3^*, \dots, C_N^*) = 0 \quad (5.58)$$

Neste caso, a concentração de equilíbrio da espécie j na resina não é função explícita da concentração de equilíbrio das espécies na solução e, desta maneira, é necessário utilizar um método numérico para encontrar as raízes de uma função ou de um sistema de equações.

O modelo matemático descrito foi utilizado para representar a dinâmica de troca iônica de dois sistemas binários ($\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$) e de um sistema ternário ($\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$). Na Tabela 5.1 estão apresentadas quais equações fazem parte de cada sistema.

Tabela 5.1 – Composição dos modelos matemáticos da dinâmica de troca iônica

Tipos de Equações	Sistema		
	$\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$	$\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$	$\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$
Balanço de Massa	Eq. (3.59) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (3.59) $p/j = \text{Na}^+$	Eq. (3.59) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (3.59) $p/j = \text{Na}^+$	Eq. (3.59) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (3.59) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (3.59) $p/j = \text{Na}^+$
Taxa de Transferência de Massa	Eq. (5.45) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (5.46) $p/n_m = 1$ Eq. (5.47) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (5.48) $p/n_m = 1$	Eq. (5.45) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (5.46) $p/n_m = 1$ Eq. (5.47) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (5.48) $p/n_m = 1$	Eq. (5.45) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (5.45) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (5.46) $p/n_m = 2$ Eq. (5.47) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (5.47) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (5.48) $p/n_m = 2$
Relação de Equilíbrio	Eq. (5.1) e Eq. (5.2) ou Eqs. (5.4) – (5.15)	Análogo ao sistema $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$	Eqs. (5.17) – (5.19) ou Eq. (5.23), Eq. (5.24), Eqs. (5.26) – (5.42)
Condição Inicial	Eq. (5.49) e Eq. (5.51) Eq. (5.52), Eq. (5.54)	Eq. (5.50), Eq. (5.51) Eq. (5.53), Eq. (5.54)	Eq. (5.49), Eq. (5.50), Eq. (5.51), Eq. (5.52), Eq. (5.53), Eq. (5.54)
Condição de Contorno	Eq. (5.55) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (5.55) $p/j = \text{Na}^+$ Eq. (5.56) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (5.56) $p/j = \text{Na}^+$	Eq. (5.55) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (5.55) $p/j = \text{Na}^+$ Eq. (5.56) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (5.56) $p/j = \text{Na}^+$	Eq. (5.55) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (5.55) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (5.55) $p/j = \text{Na}^+$ Eq. (5.56) $p/j = \text{Cu}^{+2}$ Eq. (5.56) $p/j = \text{Zn}^{+2}$ Eq. (5.56) $p/j = \text{Na}^+$

5.3.1 Resolução do Modelo Matemático

Para a resolução do modelo matemático da dinâmica de troca iônica foi utilizado o método das linhas. O sistema de equações diferenciais parciais foi discretizado com relação ao espaço (coordenada z), resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias com relação ao tempo (t). O sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido, juntamente com as condições iniciais e de contorno, utilizando a subrotina DASSL, desenvolvida por Petzold (1982), codificada em Fortran.

Para exemplificar a aplicação desta metodologia, foi selecionado o modelo matemático que representa a dinâmica de troca iônica entre as espécies 1 (inicialmente na solução) e 2 (inicialmente na resina), e utiliza o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir competitiva para representar o equilíbrio na interface sólido/líquido.

Inicialmente o sistema de equações foi adimensionalizado de acordo com as seguintes variáveis adimensionais:

$$\tau = \frac{t u_0}{L} \quad (5.59)$$

$$\xi = \frac{z}{L} \quad (5.60)$$

O resultado desta adimensionalização fornece as seguintes equações:

Balço de massa para um elemento de volume do leito ($j = 1,2$):

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} + \frac{\partial C_j}{\partial \xi} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_j}{\partial \tau} - \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial^2 C_j}{\partial \xi^2} = 0 \quad (5.61)$$

Taxa de transferência de massa no filme externo para a espécie 1:

$$\left. \frac{\partial q_1}{\partial \tau} \right|_{filme} = \alpha_1 (C_1 - C_1^*) \quad (5.62)$$

Taxa de transferência de massa no filme externo para a espécie 2:

$$\left. \frac{\partial q_2}{\partial \tau} \right|_{filme} = - \left. \frac{\partial q_1}{\partial \tau} \right|_{filme} \quad (5.63)$$

Taxa de difusão na partícula da resina para a espécie 1:

$$\left. \frac{\partial q_1}{\partial \tau} \right|_{particula} = \beta_1 (q_1^* - q_1) \quad (5.64)$$

Taxa de difusão na partícula da resina para a espécie 2:

$$\left. \frac{\partial q_2}{\partial \tau} \right|_{particula} = - \left. \frac{\partial q_1}{\partial \tau} \right|_{particula} \quad (5.65)$$

Considerando a igualdade de fluxo, isto é, $(\partial q_j / \partial t)_{Filme} = (\partial q_j / \partial t)_{particula}$, foram obtidas as seguintes equações:

$$\alpha_1 (C_1 - C_1^*) = \beta_1 (q_2^* - q_2) \quad (5.66)$$

$$\left. \frac{\partial q_2}{\partial \tau} \right|_{filme} = \left. \frac{\partial q_2}{\partial \tau} \right|_{particula} \quad (5.67)$$

Condições iniciais:

$$C_1(0, \xi) = 0 \quad (5.68)$$

$$C_2(0, \xi) = 0 \quad (5.69)$$

$$q_1(0, \xi) = 0 \quad (5.70)$$

$$q_2(0, \xi) = 1 \quad (5.71)$$

Condições de contorno ($j = 1, 2$):

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} = Pe_j (C_j(\tau, 0) - C_{j0}) \text{ em } \xi = 0 \quad (5.72)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} = 0 \text{ em } \xi = 1 \quad (5.73)$$

Onde:

$$Pe_j = \frac{L u_0}{D_{ax_j}} \quad (5.74)$$

$$\alpha_j = \frac{K_{F_j} \varepsilon_T L}{u_0 \rho_L} \quad (5.75)$$

$$\beta_j = \frac{K_{S_j} L}{u_0} \quad (5.76)$$

As equações que fazem parte do modelo matemático são as seguintes: Eq. (5.61) e Eqs. (5.64) – (5.76). Na resolução do sistema de equações algébrico-diferencial, foi empregado o método das linhas. A formulação e a fundamentação deste método são apresentadas a seguir. Maiores detalhes a respeito deste método são encontradas no livro texto Maliska (1995).

Neste método, o domínio do problema é subdividido em elementos de volume, e as equações diferenciais do modelo são integradas em cada elemento de volume no espaço.

O domínio espacial do sistema de equações algébrico-diferencial foi definido pela variável ξ , que representa a coordenada adimensional na direção axial do leito. Esta variável foi definida dentro do intervalo [0,1] e foi discretizada em ne elementos idênticos, conforme mostra a Figura 5.7.

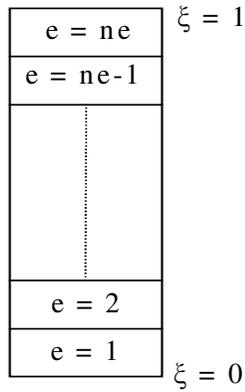


Figura 5.7 – Elemento de discretização na direção axial

A Figura 5.8 representa um elemento interior de discretização do leito, no qual a Equação (5.61) foi integrada no elemento de volume $\Delta\xi$, entre os pontos n e s .

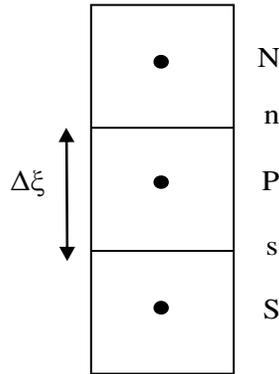


Figura 5.8 – Elemento interior de discretização

Integrando a Equação (5.61) dentro do elemento de discretização $\Delta\xi$ entre os pontos n e s da Figura 5.8:

$$\int_n^s \frac{\partial C_j}{\partial \tau} d\xi + \int_n^s \frac{\partial C_j}{\partial \xi} d\xi + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \int_n^s \frac{\partial q_j}{\partial \tau} d\xi - \frac{1}{Pe_j} \int_n^s \frac{\partial^2 C_j}{\partial \xi^2} d\xi = 0 \quad (5.77)$$

Resolvendo a Equação (5.77):

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} \Big|_P \Delta \xi + (C_j|_n - C_j|_s) + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_j}{\partial \tau} \Big|_P - \frac{1}{Pe_j} \left(\frac{\partial C_j}{\partial \xi} \Big|_n - \frac{\partial C_j}{\partial \xi} \Big|_s \right) = 0 \quad (5.78)$$

Para calcular numericamente os valores da concentração (C_j), bem como de suas derivadas na direção axial nos pontos de fronteira n e s foi empregado o esquema de WUDS (Weight Upstream Differencing Scheme) (Maliska, 1995). As equações referentes a este esquema são as seguintes:

$$C_j|_n = \left(\frac{1}{2} + \alpha_N \right) C_j|_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_N \right) C_j|_N \quad (5.79)$$

$$C_j|_s = \left(\frac{1}{2} + \alpha_S \right) C_j|_S + \left(\frac{1}{2} - \alpha_S \right) C_j|_P \quad (5.80)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} \Big|_n = \frac{\beta_N (C_j|_N - C_j|_P)}{\Delta \xi} \quad (5.81)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} \Big|_s = \frac{\beta_S (C_j|_P - C_j|_S)}{\Delta \xi} \quad (5.82)$$

Onde:

$$\alpha_N = \frac{Pe_x^2}{10 + 2Pe_x^2} \quad (5.83)$$

$$\alpha_S = \frac{Pe_x^2}{10 + 2Pe_x^2} \quad (5.84)$$

$$\beta_N = \frac{1 + 0,005Pe_x^2}{1 + 0,05Pe_x^2} \quad (5.85)$$

$$\beta_S = \frac{1 + 0,005Pe_x^2}{1 + 0,05Pe_x^2} \quad (5.86)$$

$$Pe_x = \frac{Lu_0}{D_{ax_j}} \Delta \xi = Pe_j \Delta \xi \quad (5.87)$$

Aplicando as Equações (5.79) a (5.82) na Equação (5.78) e agrupando os termos comuns ($j = 1,2$):

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} \Big|_P + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_j}{\partial \tau} \Big|_P = A_S C_j \Big|_S + A_P C_j \Big|_P + A_N C_j \Big|_N \quad (5.88)$$

Onde:

$$A_S = \frac{\beta_S}{Pe_j \Delta \xi^2} + \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} + \alpha_S \right) \quad (5.89)$$

$$A_P = \frac{-1}{Pe_j \Delta \xi^2} (\beta_N + \beta_S) - \frac{1}{\Delta \xi} (\alpha_N + \alpha_S) \quad (5.90)$$

$$A_N = \frac{\beta_N}{Pe_j \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} - \alpha_N \right) \quad (5.91)$$

Integrando a Equação (5.64) no elemento de volume $\Delta \xi$ entre os pontos n e s :

$$\frac{\partial q_1}{\partial \tau} \Big|_{P, particula} = \beta_1 (q_1^* \Big|_P - q_1 \Big|_P) \quad (5.92)$$

Logo, a Equação (5.65) fica:

$$\frac{\partial q_2}{\partial \tau} \Big|_{P, particula} = - \frac{\partial q_1}{\partial \tau} \Big|_{P, particula} \quad (5.93)$$

Além disto, das equações da continuidade (Eq.(5.66) e Eq. (5.67)), tem-se:

$$\alpha_1 (C_1 \Big|_P - C_1^* \Big|_P) = \beta_1 (q_1^* \Big|_P - q_1 \Big|_P) \quad (5.94)$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial \tau} \Big|_{P, filme} = \frac{\partial q_2}{\partial \tau} \Big|_{P, particula} \quad (5.95)$$

As relações entre as concentrações de equilíbrio nas fases em cada elemento de volume são dadas pelas seguintes expressões:

$$q_1^*|_P = \frac{CTC b_1 C_1^*|_P}{1 + b_1 C_1^*|_P + b_2 C_2^*|_P} \quad (5.96)$$

$$q_2^*|_P = \frac{CTC b_2 C_2^*|_P}{1 + b_1 C_1^*|_P + b_2 C_2^*|_P} \quad (5.97)$$

A Equação (5.88) é válida para os elementos de volume que não estejam nas extremidades inferior ou superior do leito, sendo que para estes casos devem-se incorporar as condições de contorno na formulação do problema.

A Figura 5.9 representa um elemento de fronteira que corresponde ao primeiro elemento de discretização ($\xi = 0$), ou seja, na entrada do leito.

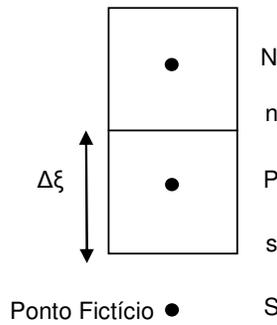


Figura 5.9 – Elemento inicial de discretização (Entrada do leito)

Aplicando a Equação (5.72) neste elemento de volume no ponto s , tem-se:

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial \xi} \right|_s = Pe_j (C_j|_s - C_{j0}) \quad (5.98)$$

Aplicando as Equações (5.79) - (5.81) e (5.98) na Eq. (5.78), tem-se ($j = 1,2$):

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} \Big|_P + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_j}{\partial \tau} \Big|_P = A_{Pi} C_j \Big|_P + A_{Ni} C_j \Big|_N + \frac{C_{j0}}{\Delta \xi} \quad (5.99)$$

Onde:

$$A_{Pi} = \frac{-\beta_N}{Pe_j \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} + \alpha_N \right) \quad (5.100)$$

$$A_{Ni} = \frac{\beta_N}{Pe_j \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} - \alpha_N \right) \quad (5.101)$$

A Figura 5.10 representa um elemento de fronteira que corresponde ao último elemento de discretização ($\xi = 1$), ou seja, na saída do leito.

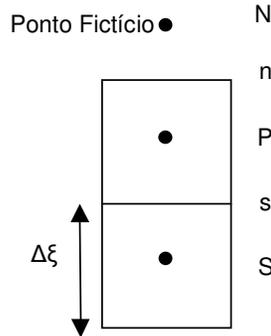


Figura 5.10 – Elemento final de discretização (Saída do leito)

Aplicando a Equação (5.73) no elemento de volume no ponto n :

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} \Big|_n = 0 \quad (5.102)$$

Aproximando a Equação (5.102) por diferenças finitas:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_n = \frac{C_j|_n - C_j|_P}{\Delta \xi / 2} = 0 \quad (5.103a)$$

$$C_j|_n = C_j|_P \quad (5.103b)$$

Aplicando as Equações (5.80), (5.82), (5.102) e (5.103b) na Eq. (5.78) ($j = 1, 2$):

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial \tau} \right|_P + \frac{\rho_L}{\varepsilon_T} \left. \frac{\partial q_j}{\partial \tau} \right|_P = A_{Sf} C_j|_S + A_{Pf} C_j|_P \quad (5.104)$$

Onde:

$$A_{Sf} = \frac{\beta_S}{Pe_j \Delta \xi^2} + \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} + \alpha_S \right) \quad (5.105)$$

$$A_{Pf} = \frac{-\beta_S}{Pe_j \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} + \alpha_S \right) \quad (5.106)$$

As Equações Eq. (5.88), Eq. (5.92) – (5.97), Eq. (5.99) e Eq. (5.104) foram empregadas na solução numérica do modelo matemático.

A aplicação do método das linhas transforma as equações diferenciais parciais (tempo e espaço) em um conjunto de equações diferenciais ordinárias (tempo). Neste caso, o número total de equações (n_t) resultantes da aplicação do método é dado por: $3 n_c n_e$, onde n_c é o número de componentes e n_e é o número de elemento de volume O conjunto de equações algébrico-diferenciais pode ser escrito de maneira genérica como:

$$b_k \frac{dy_k}{dt} = \sum_{i=1}^{n_t} A_{k,i} y_i + f(y_1, y_2, y_3, \dots, y_{n_t}), \text{ para } k = 1, \dots, n_t \quad (5.107)$$

A escolha dos índices do vetor y_k foi realizada para assegurar que os elementos da matriz A possam ser armazenados na forma de uma matriz de banda, conforme ilustrado na Figura 5.11. A principal vantagem desta seleção é a drástica redução do espaço de armazenamento das variáveis envolvidas e do tempo computacional, principalmente no que se refere ao cálculo da matriz Jacobiana (Silva, 2001).

A subrotina DASSL (differential/Algebraic equation system solver) desenvolvida por Petzold (1982), cujo código fonte está em linguagem Fortran e utiliza fórmulas de diferenciação atrasada, foi utilizada na resolução do sistema de equações resultantes. Esta subrotina resolve sistemas de equações algébrico-diferenciais. Para empregar a subrotina, devem-se representar as equações na seguinte forma vetorial:

$$G_k = G_k \left(t, y_1, y_2, \dots, y_{n_t}, \frac{dy_1}{dt}, \frac{dy_2}{dt}, \dots, \frac{dy_{n_t}}{dt} \right), \text{ para } k = 1, \dots, n_t \quad (5.108)$$

	C_1	q_1	C_1^*	C_2	q_2	C_2^*	
e=ne	y_{6ne-5}	y_{6ne-4}	y_{6ne-3}	y_{6ne-2}	y_{6ne-1}	y_{6ne}	Z=1
e=k+1	$y_{6(k+1)+1}$	$y_{6(k+1)+2}$	$y_{6(k+1)+3}$	$y_{6(k+1)+3}$	$y_{6(k+1)+3}$	$y_{6(k+1)+3}$	
e=k	y_{6k+1}	y_{6k+2}	y_{6k+3}	y_{6k+4}	y_{6k+5}	y_{6k+6}	
e=k-1	$y_{6(k-1)+1}$	$y_{6(k-1)+2}$	$y_{6(k-1)+3}$	$y_{6(k-1)+4}$	$y_{6(k-1)+5}$	$y_{6(k-1)+6}$	
e=1	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	Z=0

Figura 5.11 – Matriz de banda

O código DASSL requer um conjunto consistente de valores iniciais ($t = 0$) das variáveis y , bem como de suas respectivas derivadas em relação ao tempo (dy/dt), isto é, não podem apresentar descontinuidade. Portanto, torna-se necessário modificar a forma de representar a concentração de alimentação na coluna, transformando-a em uma função contínua através da seguinte expressão (Madras *et al.*, 1994):

$$C_{j0} = C_j^{F0} (1 - e^{-S\tau}) + C_{j0}^i e^{-S\tau} \text{ para } j = 1, 2 \quad (5.109)$$

Onde:

$$S = 10^7;$$

C_j^{F0} = concentração da espécie j na solução de alimentação.

Analisando a Equação (5.109), percebe-se que: *i*) quando $\tau = 0$, tem-se que $C_{j0} = C_{j0}^i$, ou seja, a concentração da espécie j na alimentação tem o mesmo valor que a concentração no interior da coluna; *ii*) quando $\tau > 10^{-7}$, tem-se que o termo exponencial é negligenciável, isto é, $C_{j0} = C_j^{F0}$.

5.3.2 Identificação dos Parâmetros do Modelo Matemático da Dinâmica de Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo

No modelo matemático proposto para representar a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo existem três grupos diferentes de incógnitas. No primeiro grupo estão aquelas que foram obtidos experimentalmente (ρ_L , ε_T , u_0 , L). No segundo grupo estão os parâmetros que foram calculados a partir de correlações existentes na literatura (D_{ax_j} , k_{F_j}). Finalmente, o terceiro grupo de parâmetros é constituído por aqueles que foram ajustados a partir dos dados experimentais de curva de ruptura (K_{S_j}).

O coeficiente de dispersão axial (D_{ax_j}) utilizado foi calculado a partir da Equação (3.60). O coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo foi calculado pela Equação (3.62). O parâmetro K_{S_j} foi estimado através do método de Nelder e Mead (1965) a partir de dados experimentais de curva de ruptura e da minimização da seguinte função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{n_{dad}} \left(\frac{C_1|_{\text{exp}}}{C_0} - \frac{C_1|_{\text{mod}}}{C_0} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_{dad}} \left(\frac{C_2|_{\text{exp}}}{C_0} - \frac{C_2|_{\text{mod}}}{C_0} \right)^2 \quad (5.110)$$

em que $C_j|_{\text{exp}}$ é a concentração da espécie j na saída da coluna obtida experimentalmente, $C_j|_{\text{mod}}$ é a concentração da espécie j na saída da coluna obtida calculada pelo modelo, C_0 é a concentração total de alimentação e n_{dad} é o número de dados experimentais.

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DICUSSÃO

6. 1 Efeito do pH no Processo de Troca Iônica

6.1.1 pH_{ZPC}

O pH_{zpc} da resina Amberlite IR 120 foi obtido a partir de um gráfico da carga superficial da resina (c) em função do pH, como mostrado na Figura 6.1. A carga superficial foi calculada pela Equação (4.1). De acordo com o procedimento proposto por Davranche *et al.* (2003), o valor do pH_{zpc} corresponde a pH onde curva intercepta o eixo das abscissas em $q = 0$. Baseado neste método, observa-se na Figura 6.1, que o pH_{zpc} encontra-se aproximadamente entre 4 e 11.

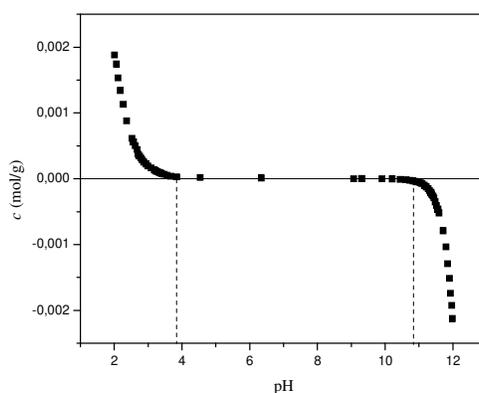


Figura 6.1 - Carga total da superfície para resina Amberlite IR 120 em função do pH

O grupo ionizável $-\text{SO}_3\text{H}$ da resina pode ganhar ou perder prótons, resultando em uma superfície carregada que varia com o pH. Pode-se observar que a carga total da superfície decresce com o aumento do pH. Em uma faixa de pH menor que o pH_{zpc} , a

superfície da resina encontra-se positivamente carregada, enquanto que em pH maior que o pH_{zpc} , a superfície da resina encontra-se negativamente carregada.

Como o objetivo deste trabalho foi investigar a remoção por troca iônica dos íons de cobre e zinco a partir de uma solução aquosa, levando em conta que os íons estão nas formas Cu^{+2} e Zn^{+2} , procedeu-se a troca iônica em uma faixa de $pH = pH_{zpc}$, pois neste caso a resina apresenta uma superfície neutra.

6.1.2 Diagrama de Especiação

Quando um sal M_xX_m é introduzido em uma solução aquosa, nem todas as moléculas dissociam-se em íons. Desta forma, não são todas as espécies em solução que estão na forma de íons livres e podem participar do processo de troca iônica. A fração de íons livres em solução é dependente do pH do meio aquoso (Vo e Shallcross, 2005^a).

Para avaliar as formas iônicas dos metais cobre, zinco e sódio, em solução aquosa, foram simulados diagramas de especiação usando o software HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database). Este software utiliza o modelo de Debye e Hückel para o cálculo do coeficiente de atividade das espécies na solução. Os diagramas foram simulados considerando as seguintes misturas em meio aquoso:

- Sistema 1: Cu + Na + Cl;
- Sistema 2: Zn + Na + Cl;
- Sistema 3: Zn + Cu + Cl;
- Sistema 4: Zn + Cu + Na + Cl.

Os diagramas foram simulados para cada mistura considerando a concentração de 5 meq/L (2,5 mM), a qual corresponde à máxima concentração das espécies em solução empregada nos experimentos. Nas Figuras 6.2 – 6.5 são apresentados os diagramas de especiação referentes a cada sistema. Na Tabela 6.1 é apresentada a faixa de pH em que predominam as seguintes formas iônicas Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+ .

Tabela 6.1 – Faixa de pH em que predomina os íons livres Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+

Sistema	Faixa de pH	Fração
1	0,00 – 4,65 0,00 – 12,00	95,9% Cu^{+2} 100% Na^+
2	0,00 – 5,00 0,00 – 12,00	97,2% Zn^{+2} 100% Na^+
3	0,00 – 5,25 0,00 – 4,79	98,2% Cu^{+2} 97,5% Zn^{+2}
4	0,00 – 4,60 0,00 – 5,00 0,00 – 12,00	95,0% Cu^{+2} 95,6% Zn^{+2} 100% Na^+

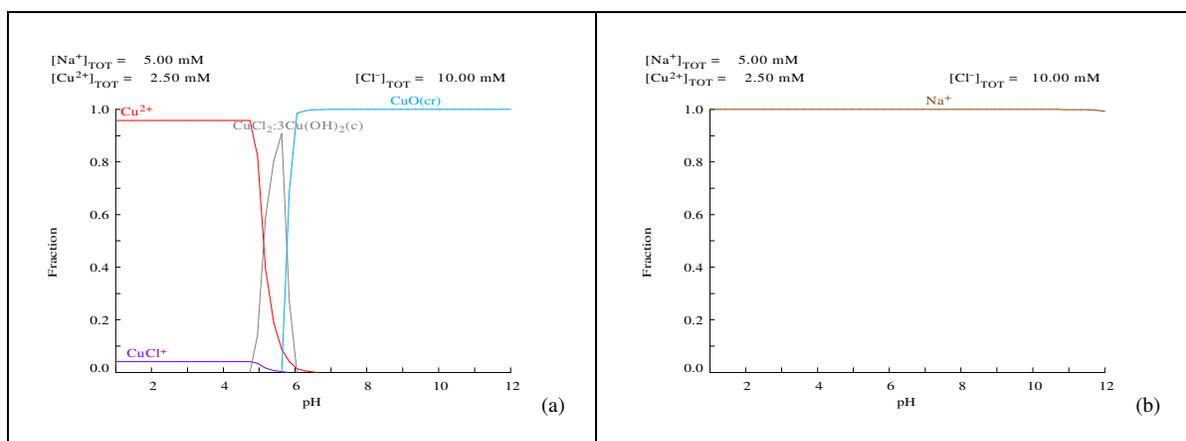


Figura 6.2 – a) Especiação do cobre no sistema 1 como função do pH; b) Especiação do sódio no sistema 1 como função do pH

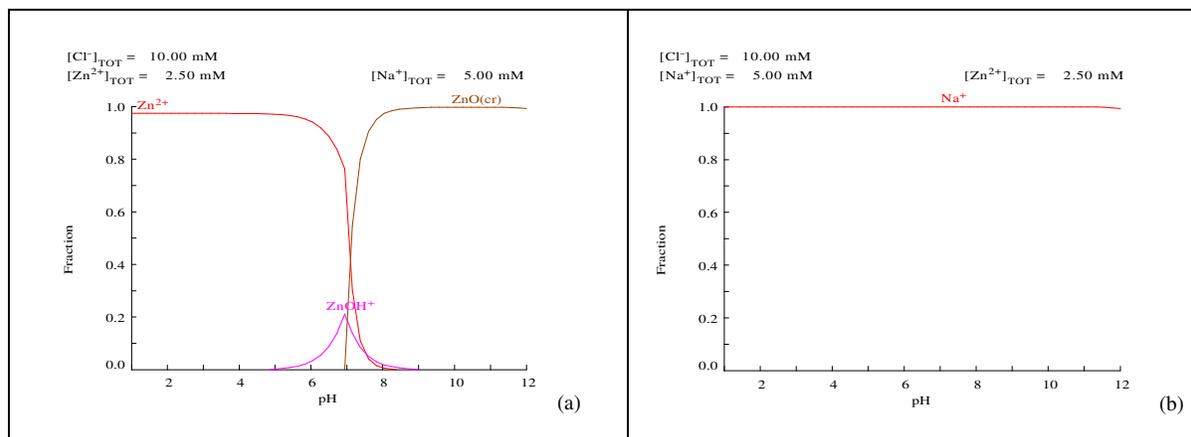


Figura 6.3 – a) Especiação do zinco no sistema 2 como função do pH; b) Especiação do sódio no sistema 2 como função do pH

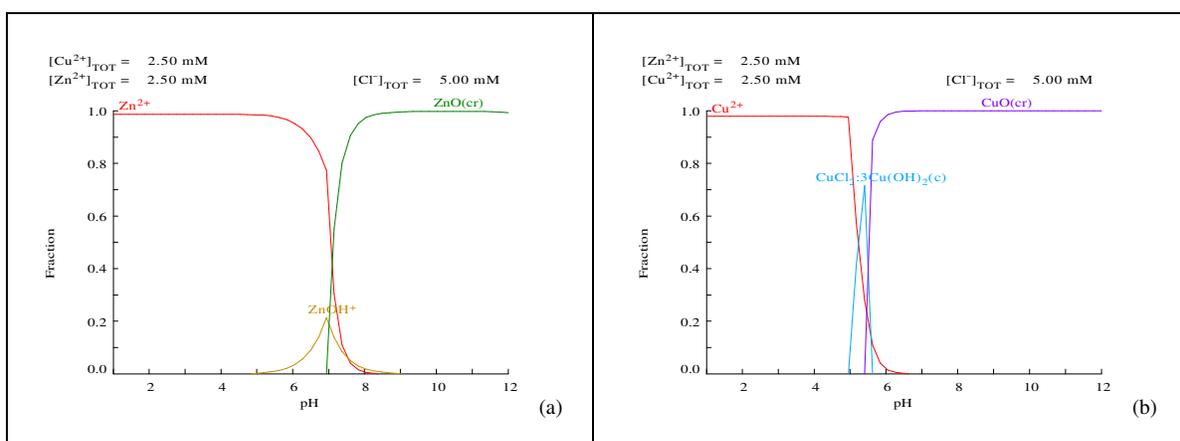


Figura 6.4 – a) Especiação do zinco no sistema 3 como função do pH; b) Especiação do cobre no sistema 3 como função do pH

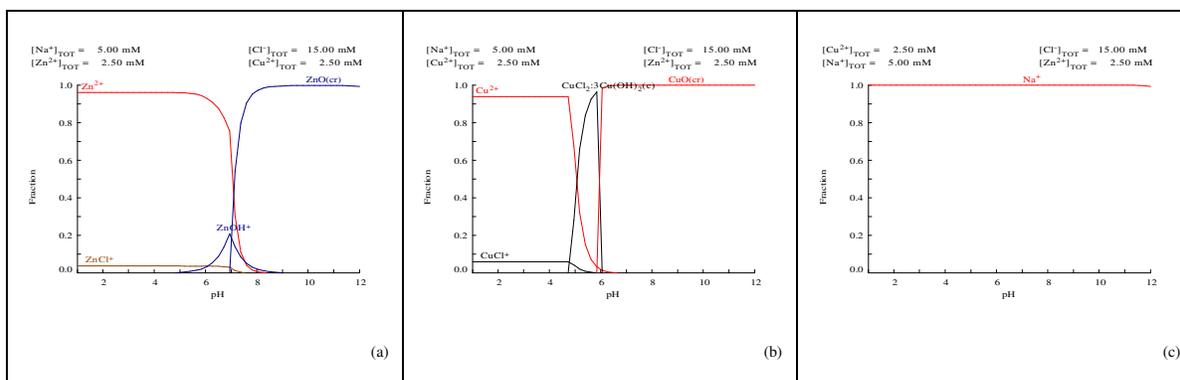


Figura 6.5 – a) Especiação do zinco no sistema 4 como função do pH; b) Especiação do cobre no sistema 4 como função do pH; b) Especiação do sódio no sistema 4 como função do pH;

6.1.3 Variação do pH na Solução

O pH afeta a especiação de íons metálicos em solução, ocorrendo um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento de pH. Valores de pH que promovem a precipitação dos complexos metálicos devem ser evitados durante experimentos de troca iônica, uma vez que a distinção entre a troca iônica e precipitação torna-se difícil (Schiewer e Volesky, 1995).

Na realização dos experimentos em coluna e em batelada, o pH da solução foi ajustado somente no início dos ensaios. Entretanto, o pH pode variar ao longo dos experimentos modificando as formas iônicas e interferindo no processo de troca. Desta forma, foi medido o pH da solução, sendo que nos experimentos em batelada o pH foi

medido ao final de cada experimento, enquanto nos experimentos em coluna o pH foi monitorado ao longo do experimento.

6.1.3.1 Variação do pH na Solução – Sistema Batelada

Foram realizados experimentos de troca iônica em sistema batelada para os pares $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ e para o sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$. Estes experimentos foram realizados nas concentrações totais de 1, 3 e 5 meq/L. Baseado nos resultados obtidos nas seções 6.1.1 e 6.1.2 o pH inicial das soluções foi ajustado em 4 (c/ HCl 1M). Ao final de cada experimento o pH foi medido.

Nas Figuras 6.6-a – 6.6-d são apresentadas às variações de pH para os sistemas binários e para o sistema ternário. Estas Figuras mostram que:

- Para o sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, a faixa de variação do pH para as concentrações de 1, 3 e 5 meq/L foram, respectivamente, 4,00 – 4,40, 3,98 – 4,53 e 3,98 – 4,23;
- Para o sistema binário $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$, a faixa de variação do pH para as concentrações de 1, 3 e 5 meq/L foram, respectivamente, 4,00 – 4,40, 3,98 – 4,31 e 3,94 – 4,18;
- Para o sistema binário $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$, a faixa de variação do pH para as concentrações de 1, 3 e 5 meq/L foram, respectivamente, 4,00 – 4,42, 3,98 – 4,06 e 4,00 – 4,26;
- Para o sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$, as faixas de variações do pH para as concentrações de 1, 3 e 5 meq/L foram, respectivamente, 3,91 – 4,24, 3,92 – 4,23 e 3,95 – 4,14.

Comparando as variações de pH medidas com as faixas de pH apresentadas na Tabela 6.1, percebe-se que as espécies Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+ estão em quantidades predominantes na solução (aproximadamente 100%). Desta forma, pode-se considerar que apenas estas espécies estão envolvidas no processo de troca iônica.

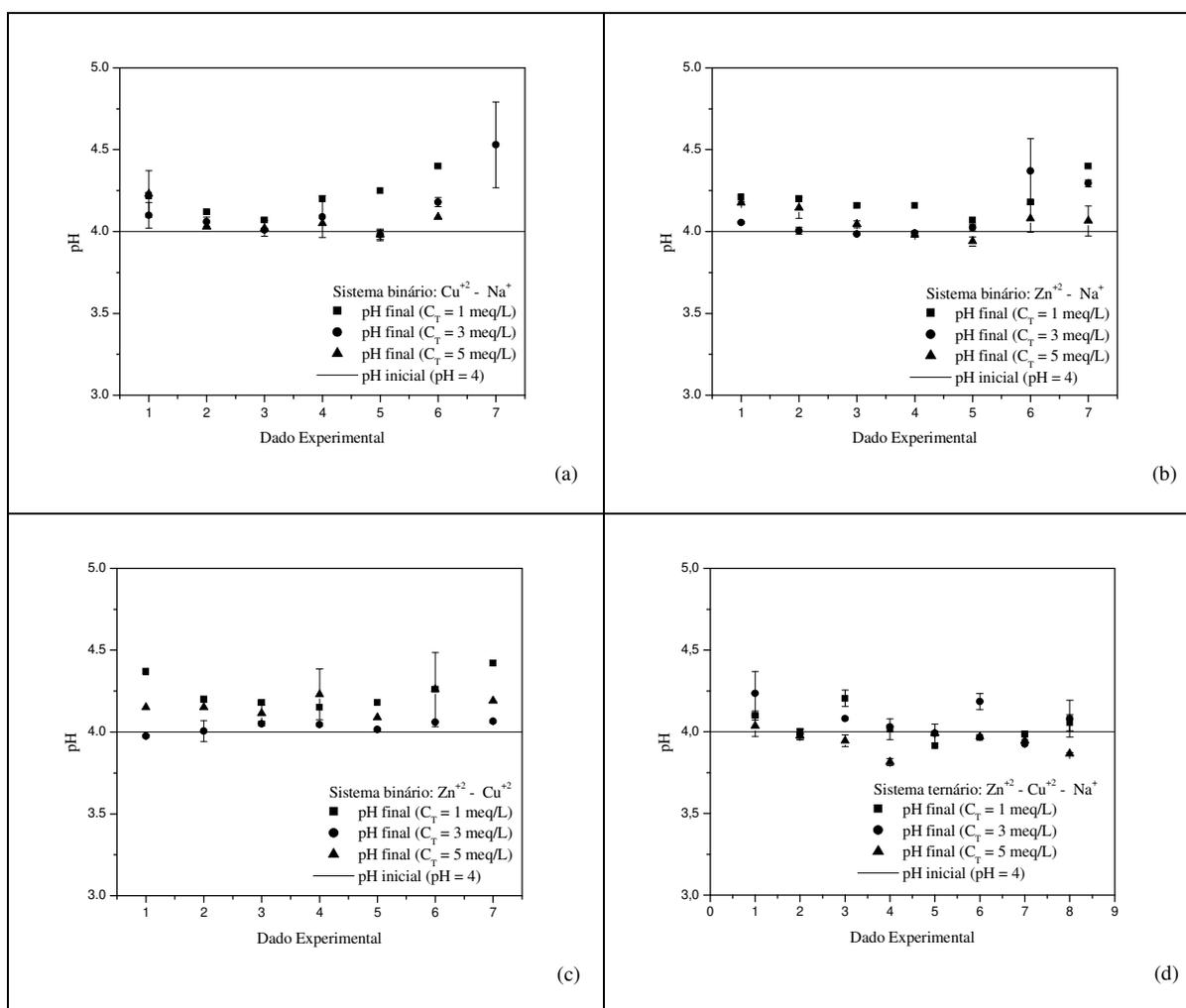


Figura 6.6 – Variação do pH na solução em sistema batelada: (a) sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Na}^+$; (b) sistema $\text{Zn}^{2+} - \text{Na}^+$; (c) sistema $\text{Zn}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$; (d) sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+} - \text{Na}^+$

6.1.3.2 Variação do pH na Solução – Coluna de Leito Fixo

Foram realizados experimentos de troca iônica em coluna para obtenção de curvas de ruptura nas seguintes condições de alimentação:

- Alimentação monocomponente (cobre e zinco);
- Alimentação binária (cobre + sódio);
- Alimentação binária (zinco + sódio);
- Alimentação binária (cobre + zinco);
- Alimentação ternária (cobre + zinco + sódio).

Baseado nos resultados obtidos nas seções 6.1.1 e 6.1.2 o pH das soluções de alimentação foi ajustado em 4 (c/ HCl 1M). O pH da solução, na saída da coluna, foi medido ao longo do processo.

Na Figuras 6.7 a 6.9 é apresentada a variação do pH, ao longo do processo de troca iônica em coluna, para as curvas de ruptura experimentais que foram obtidas nas condições de alimentação citadas anteriormente. A variação máxima de pH, para cada curva de ruptura, é apresentada na Tabela 6.2.

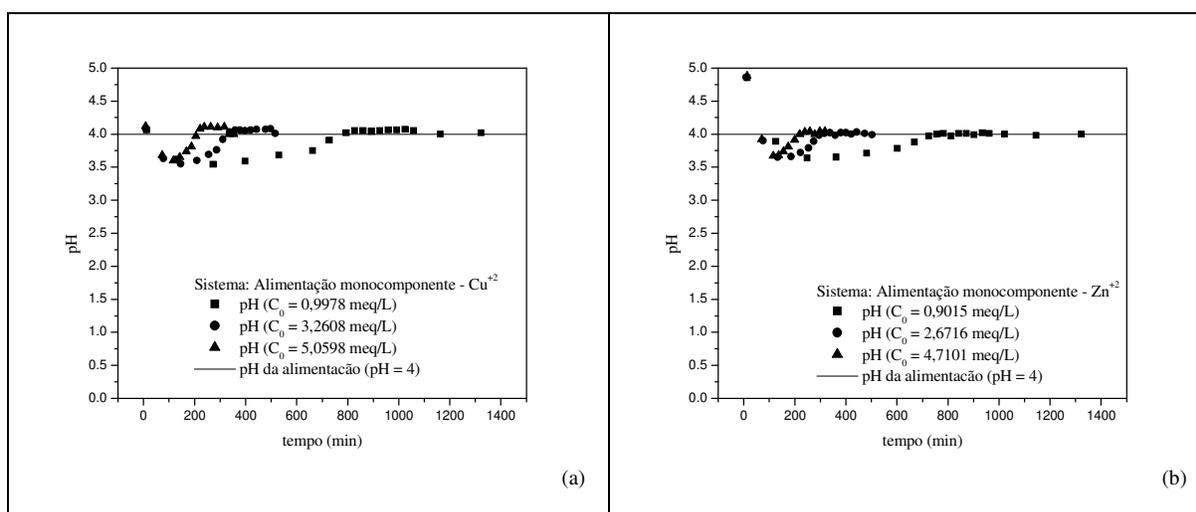


Figura 6.7 – Variação do pH na solução em coluna: (a) Alimentação monocomponente de Cu^{+2} ; (b) Alimentação monocomponente de Zn^{+2}

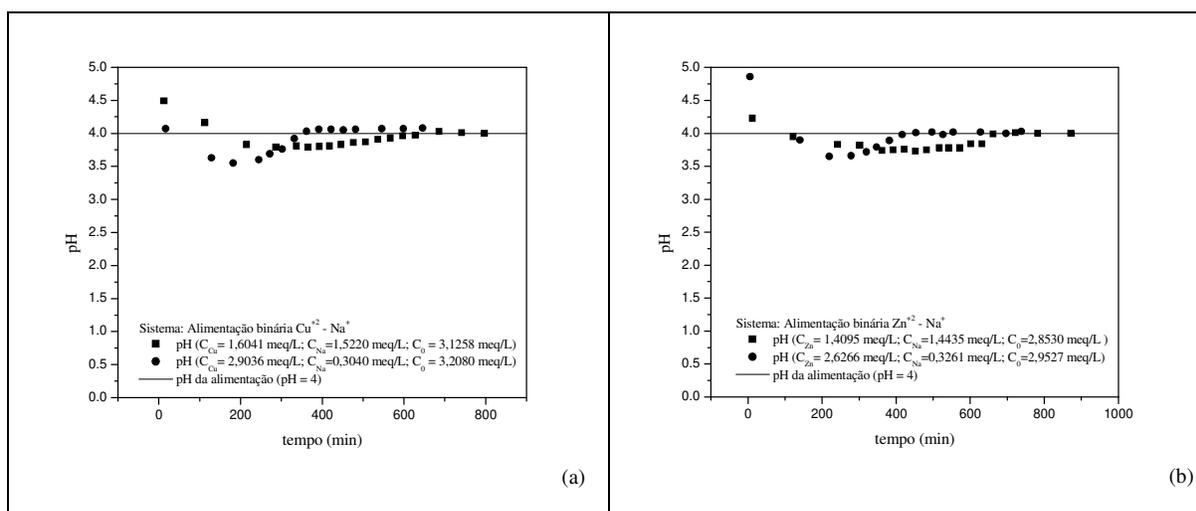


Figura 6.8 – Variação do pH na solução em coluna: (a) Alimentação binária de $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$; (b) Alimentação binária de $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^{+}$

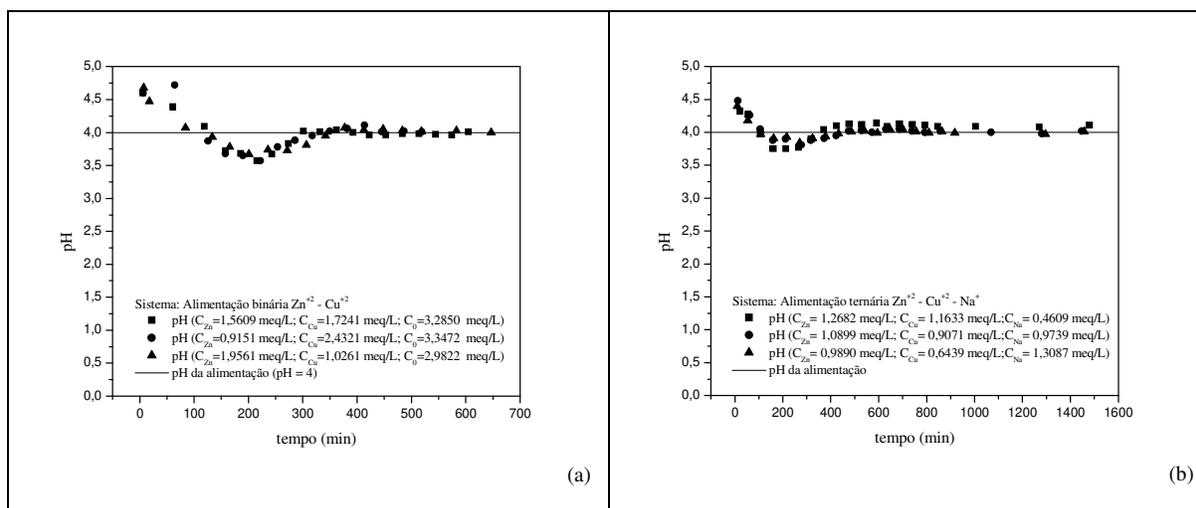


Figura 6.9 – Variação do pH na solução em coluna: (a) Alimentação binária de Zn²⁺ – Cu²⁺; (b) Alimentação ternária de Cu²⁺ – Zn²⁺ – Na⁺

Tabela 6.2 – Variação de pH na solução – coluna de leito fixo

C ₀ (meq/L)	Variação máxima de pH na alimentação
Alimentação monocomponente - Cu⁺²	
0,9978	3,53 – 4,06
3,2608	3,55 – 4,06
5,0598	3,60 – 4,12
Alimentação monocomponente - Zn⁺²	
0,9015	3,64 – 4,85
2,6716	3,65 – 4,85
4,7101	3,67 – 4,87
Alimentação binária – Cu⁺² – Na⁺	
3,1258	3,79 – 4,49
3,2080	3,55 – 4,07
Alimentação binária – Zn⁺² – Na⁺	
2,8530	3,77 – 4,27
2,9527	3,65 – 4,86
Alimentação binária – Zn⁺² – Cu⁺²	
3,2850	3,57 – 4,60
3,3472	3,55 – 4,60
2,9822	3,67 – 4,68
Alimentação ternária	
2,8923	3,75 – 4,32
2,9709	3,81 – 4,48
2,9416	3,88 – 4,40

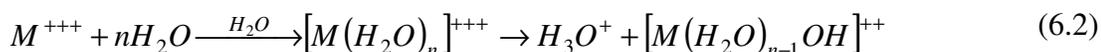
Comparando as variações de pH medidas (ver Tabela 6.2) com as faixas de pH apresentadas na Tabela 6.1, pode-se perceber que as espécies Cu²⁺, Zn²⁺ e Na⁺ estão em quantidades predominantes na solução (aproximadamente 100%). Isto permite considerar que apenas estas espécies participam do processo de troca iônica.

6.1.3.3 Considerações sobre a variação do pH na Solução

Um importante aspecto que deve ser considerado no estudo de processos de troca iônica é a ocorrência de reações de hidratação e hidrólise. Uma grande razão carga/tamanho do cátion resulta em um aumento da energia de hidratação, se não ocorrer nenhuma reação além da coordenação das moléculas de água com o cátion:



As reações de hidrólise ocorrem quando a razão carga/tamanho do cátion é grande o suficiente para provocar a quebra das ligações O – H com ionização do hidrato, liberando íons hidrônio em solução:



Devido à liberação de íons hidrônio, as soluções de metais são geralmente acidificadas.

Nos experimentos realizados em coluna de leito fixo foi monitorado o pH da solução na saída da coluna. Os resultados mostram que na etapa inicial de transferência de massa o pH aumenta (comparado ao pH da alimentação). Isto pode ser devido à diminuição da concentração de metais pesados na solução (Cu^{+2} e/ou Zn^{+2}) que são trocados pelos íons Na^+ , originalmente na resina. Os íons de metais pesados apresentam maior razão carga/tamanho do que o íon Na^+ e, desta forma, as reações de hidrólise são mais favoráveis quando se tem maior concentração dos metais pesados em solução. Com o início da saturação da resina ocorre o aumento gradativo da concentração de metais pesados em solução e, por consequência, decréscimo do pH (favorecimento das reações de hidrólise). No equilíbrio (resina completamente saturada) verifica-se que o pH da solução na saída da coluna é igual ao pH da solução de alimentação. Adicionalmente, verifica-se nas Figuras 6.7 a 6.9 que em certo intervalo de tempo o pH da solução torna-se menor que o pH da alimentação. Este fenômeno deve-se, provavelmente, a especiação química das espécies em solução.

Nos experimentos realizados em sistema batelada o pH foi medido ao final de cada experimento. Os resultados apresentados na Figuras 6.6-a – 6.6-d mostram que houve um aumento do pH após o processo de troca iônica. Isto pode ser explicado pelo decréscimo da concentração de metais pesados (Cu^{+2} e Zn^{+2}) na solução.

Em sistema batelada a concentração de metais pesados decresce até atingir a concentração de equilíbrio, enquanto que em coluna é inicialmente decrescente (etapa de transferência de massa) e posteriormente crescente (saturação da resina). Isto explica a diferença de comportamento do pH verificada entre os dois sistemas (coluna e batelada).

6.2 Estequiometria da Troca Iônica

A estequiometria do processo de troca iônica em sistema batelada e em coluna foi avaliada baseando-se na concentração equivalente total da solução (C_T), a qual deve ser constante em um processo estequiométrico.

Para o sistema batelada a estequiometria foi verificada comparando-se a concentração equivalente inicial da solução (antes da troca) com a concentração equivalente final (após a troca).

Para os experimentos em coluna a estequiometria foi verificada comparando-se a concentração equivalente total de alimentação (C_0) com a concentração equivalente total na saída da coluna.

6.2.1 Sistema Batelada

Foram realizados experimentos de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada nas concentrações totais de 1, 3 e 5 meq/L.

Nas Figuras 6.10 a 6.13 são apresentadas as análises da estequiometria da solução para os sistemas binários e para o sistema ternário. O desvio percentual médio da estequiometria da solução para os sistemas $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ e $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ foram, respectivamente, 5,07, 7,44, 8,72 e 4,31 %. Na Tabela 6.3 são

apresentados os valores do desvio médio percentual da estequiometria da solução relativo a cada sistema e para cada concentração total.

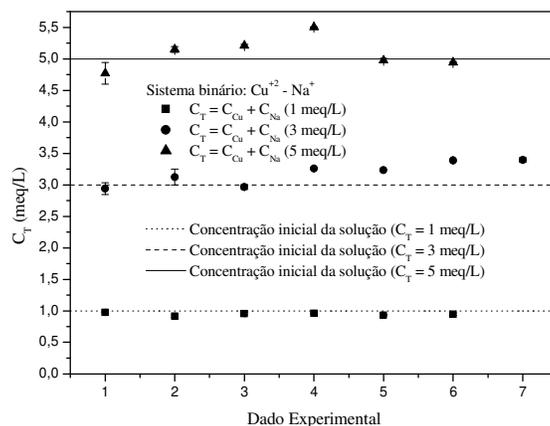


Figura 6.10 – Estequiometria da solução em sistema batelada para o sistema $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$

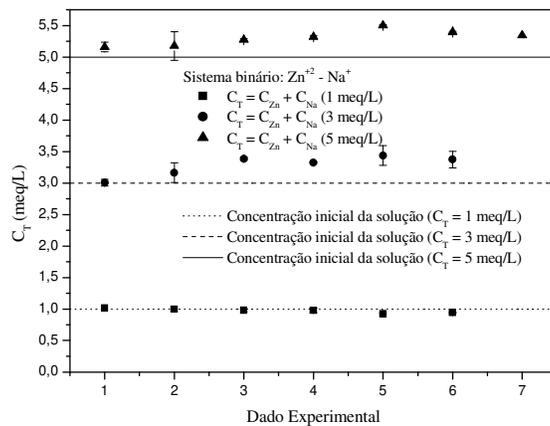


Figura 6.11 – Estequiometria da solução em sistema batelada para o sistema $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$

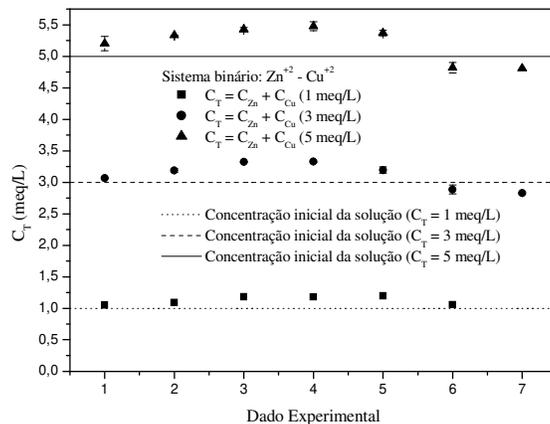


Figura 6.12 – Estequiometria da solução em sistema batelada para o sistema $Zn^{+2} - Cu^{+2}$

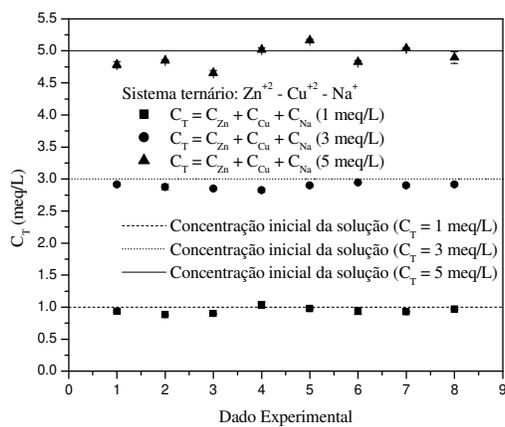


Figura 6.13 – Estequiometria da solução em sistema batelada - Sistema ternário

Tabela 6.3 – Desvio percentual da estequiometria na solução – sistema batelada

C_T (meq/L)	Desvio percentual médio da estequiometria da solução
Sistema $Cu^{+2} - Na^+$	
1	4,60
3	6,68
5	3,94
média	5,07
Sistema $Zn^{+2} - Na^+$	
1	3,03
3	12,08
5	7,20
média	7,44
Sistema $Zn^{+2} - Cu^{+2}$	
1	12,30
3	7,16
5	6,69
média	8,71
Sistema $Cu^{+2} - Zn^{+2} - Na^+$	
1	6,29
3	3,64
5	3,04
média	4,31

Considerando todos os experimentos realizados em sistema batelada, o desvio médio percentual da estequiometria na solução foi de 6,38 %. Este desvio é relativamente baixo e provavelmente associado a erros da parte experimental. Desta forma, pode-se considerar que a estequiometria na solução foi mantida nestes experimentos.

6.2.2 Coluna de Leito Fixo

Nas Figuras 6.14 a 6.18 é apresentada a análise da estequiometria da solução, relacionada aos experimentos de troca iônica em coluna de leito fixo. Na Tabela 6.4 são apresentados os valores do desvio médio percentual referente a cada curva de ruptura experimental. O desvio percentual médio foi calculado levando em consideração apenas a etapa anterior a saturação do leito.

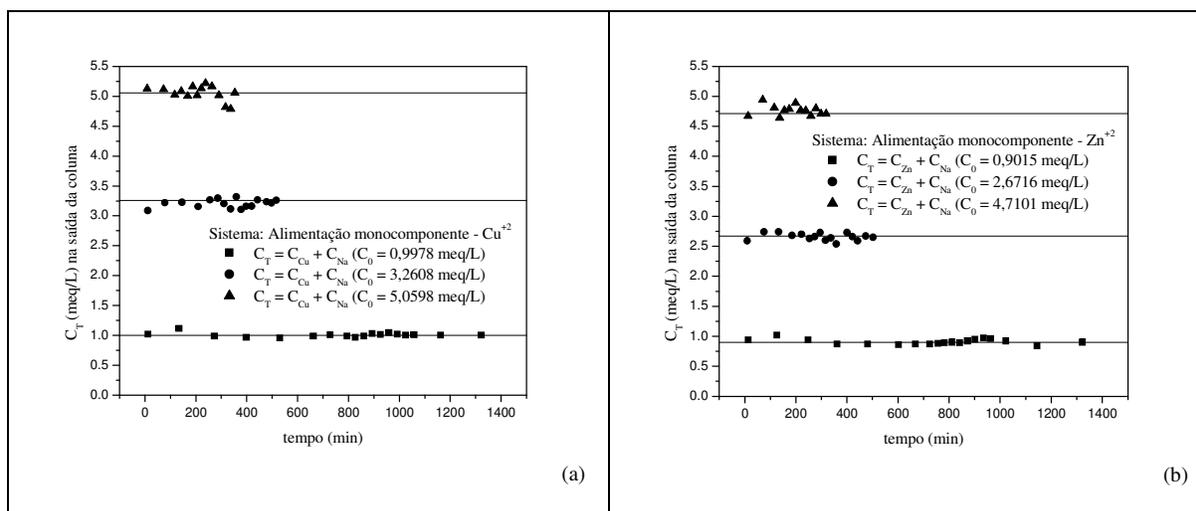


Figura 6.14 – Estequiometria da solução em coluna: (a) Alimentação monocomponente de Cu^{+2} ; (b) Alimentação monocomponente de Zn^{+2}

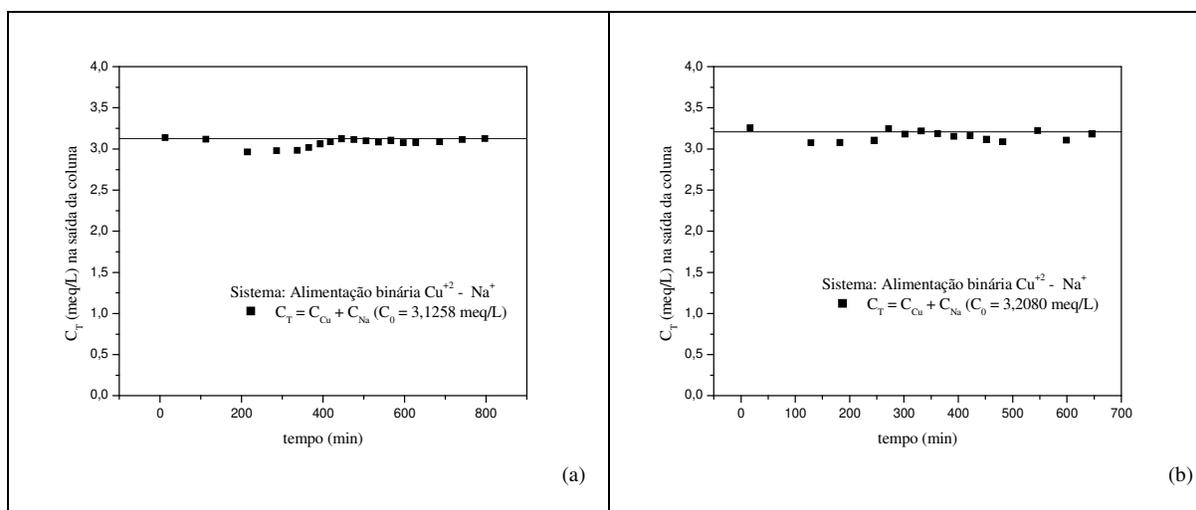


Figura 6.15 – Estequiometria da solução em coluna: (a) Alimentação binária de $Cu^{+2} - Na^+$ ($C_{Cu} = 1,6041$ meq/L; $C_{Na} = 1,5220$ meq/L; $C_0 = 3,1258$ meq/L); (b) Alimentação binária de $Cu^{+2} - Na^+$ ($C_{Cu} = 2,9036$ meq/L; $C_{Na} = 0,3040$ meq/L; $C_0 = 3,2080$ meq/L)

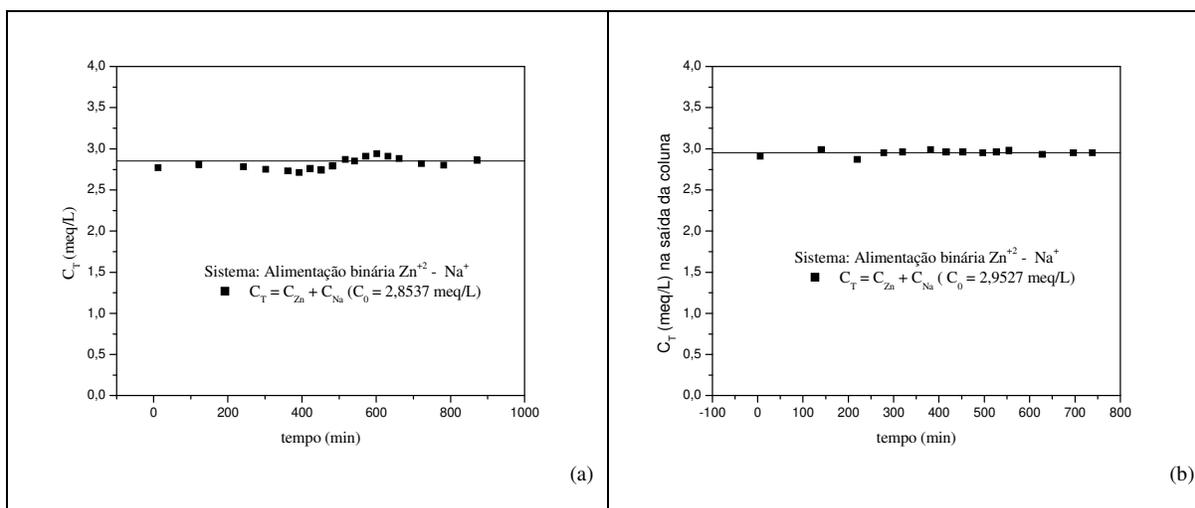


Figura 6.16 – Estequiometria da solução em coluna: (a) Alimentação binária de $Zn^{+2} - Na^+$ ($C_{Zn} = 1,4095$ meq/L; $C_{Na} = 1,4435$ meq/L; $C_0 = 2,8537$ meq/L); (b) Alimentação binária de $Zn^{+2} - Na^+$ ($C_{Zn} = 2,6266$ meq/L; $C_{Na} = 0,3261$ meq/L; $C_0 = 2,9527$ meq/L)

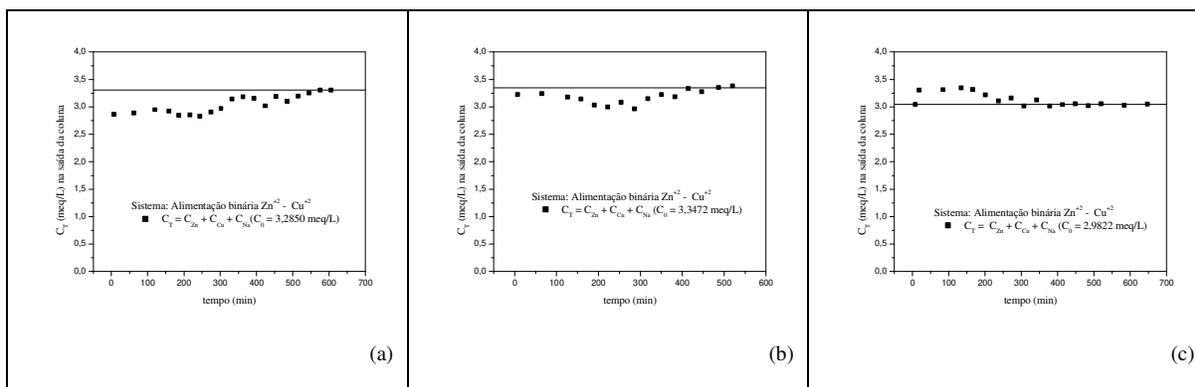


Figura 6.17 – Estequiometria da solução em coluna: (a) Alimentação binária de $Zn^{+2} - Cu^{+2}$ ($C_{Zn} = 1,5609$ meq/L; $C_{Cu} = 1,7241$ meq/L; $C_0 = 3,2850$ meq/L); (b) Alimentação binária de $Zn^{+2} - Cu^+$ ($C_{Zn} = 0,9156$ meq/L; $C_{Cu} = 2,4321$ meq/L; $C_0 = 3,3472$ meq/L); (c) Alimentação binária de $Zn^{+2} - Cu^+$ ($C_{Zn} = 1,9561$ meq/L; $C_{Cu} = 1,0261$ meq/L; $C_0 = 2,9822$ meq/L)

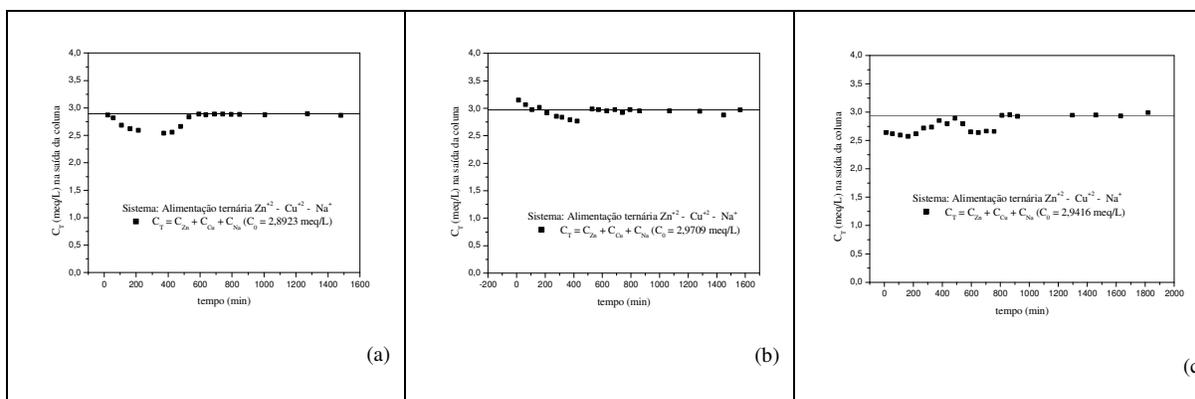


Figura 6.18 – Estequiometria da solução em coluna: (a) Alimentação ternária de $Cu^{+2} - Zn^{+2} - Na^+$ ($C_{Zn} = 1,2682$ meq/L; $C_{Cu} = 1,1633$ meq/L; $C_{Na} = 0,4609$ meq/L; $C_0 = 2,8923$ meq/L); (b) ternária de $Zn^{+2} - Cu^{+2} - Na^+$ ($C_{Zn} = 1,0899$ meq/L; $C_{Cu} = 0,9071$ meq/L; $C_{Na} = 0,9739$ meq/L; $C_0 = 2,9709$ meq/L); (c) ternária de $Cu^{+2} - Zn^{+2} - Na^+$ ($C_{Zn} = 0,9890$ meq/L; $C_{Cu} = 0,6439$ meq/L; $C_{Na} = 1,3087$ meq/L; $C_0 = 2,9416$ meq/L)

Tabela 6.4 – Desvio médio percentual da estequiometria na solução – coluna de leito fixo

C_0 (meq/L)	Desvio percentual médio da estequiometria da solução (%)
Alimentação monocomponente - Cu^{+2}	
0,9978	2,76
3,2608	2,31
5,0598	1,85
Alimentação monocomponente - Zn^{+2}	
0,9015	4,14
2,6716	4,74
4,7101	1,88
Alimentação binária – Cu^{+2} – Na^+	
3,1258	1,93
3,2080	2,22
Alimentação binária – Zn^{+2} – Na^+	
2,8530	2,62
2,9527	1,77
Alimentação binária – Zn^{+2} – Cu^{+2}	
3,2850	10,24
3,3472	6,02
2,9822	4,09
Alimentação ternária	
2,8923	11,01
2,9709	4,50
2,9416	9,06

Considerando todos os experimentos realizados em coluna de leito fixo, o desvio percentual médio da estequiometria na solução foi de 4,45%. Este desvio é relativamente baixo. Desta forma, pode-se considerar que nestes experimentos, a concentração equivalente total na solução foi mantida constante.

6.3 Determinação da Capacidade Total de Troca da Resina Amberlite IR 120

Neste trabalho foram realizados experimentos em coluna com alimentação de soluções monocomponentes de Zn^{+2} e Cu^{+2} com o objetivo de determinar capacidade total de troca iônica da resina. Na Tabela 6.5 são apresentados os valores calculados através da Equação (4.7) para a capacidade de troca iônica da resina em função da concentração de alimentação. A capacidade total de troca iônica utilizada neste trabalho foi de $5,13 \pm 0,12$ meq/g, que é a média entre os seis valores apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Capacidade total de troca iônica da resina Amberlite IR 120

Concentração de alimentação (C_j^F)	Quantidade da espécie j trocada (q_j^*)
$C_{Cu}^F = 0,9978$ meq/L	$q_{Cu}^* = 5,0325$ meq/g
$C_{Cu}^F = 3,2608$ meq/L	$q_{Cu}^* = 5,2454$ meq/g
$C_{Cu}^F = 5,0598$ meq/L	$q_{Cu}^* = 5,1189$ meq/g
$C_{Zn}^F = 0,9015$ meq/L	$q_{Zn}^* = 5,0029$ meq/g
$C_{Zn}^F = 2,6716$ meq/L	$q_{Zn}^* = 5,1086$ meq/g
$C_{Zn}^F = 4,7101$ meq/L	$q_{Zn}^* = 5,3016$ meq/g

6.4 Tratamento dos Dados de Equilíbrio

Foram realizados experimentos de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários $Cu^{+2} - Na^+$, $Zn^{+2} - Na^+$ e $Zn^{+2} - Cu^{+2}$ e para o sistema ternário $Cu^{+2} - Zn^{+2} - Na^+$ nas concentrações totais de 1, 3 e 5 meq/L. Considerando todos estes experimentos, o desvio médio da estequiometria na solução foi de 6,38 %. No tratamento dos dados de equilíbrio, os mesmos foram normalizados de modo que a estequiometria na solução fosse respeitada.

6.4.1 Equilíbrio de Troca Iônica - Sistemas Binários

Para representar os dados de equilíbrio foram utilizadas a isoterma de Langmuir competitiva e a Lei da Ação das Massas ideal e não ideal.

Em cada modelo, os parâmetros foram obtidos a partir de um ajuste da previsão do modelo aos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica. Na Tabela 6.6 são apresentados os valores destes parâmetros, os quais foram utilizados na simulação das isotermas de troca iônica.

Na isoterma de Langmuir os parâmetros ajustados aos dados experimentais foram aqueles que representam a afinidade da espécie com o sítio da resina (b). Neste modelo foi considerado $q_{max} = CTC$. Conforme apresentado na seção 6.5, a capacidade total de troca (CTC) utilizada neste trabalho foi de 5,13 meq/g.

Tabela 6.6 – Valores dos parâmetros ajustados dos modelos: Isoterma de Langmuir, LAM ideal, LAM não ideal

C_T (meq/L)	Isoterma de Langmuir	LAM ideal	LAM não ideal
	Sistema $Cu^{+2} - Na^+$		
1	$b_{Cu} = 3,5769 \times 10^3$ $b_{Na} = 1,2019 \times 10^2$		$K_{CuNa} = 0,3258$
3	$b_{Cu} = 1,4334 \times 10^3$ $b_{Na} = 3,1897 \times 10^1$	$K_{CuNa} = 0,2896$	$A_{CuNa} = 2,7286$ $A_{NaCu} = 0,3666$
5	$b_{Cu} = 4,2101 \times 10^2$ $b_{Na} = 1,1312 \times 10^1$		
Sistema $Zn^{+2} - Na^+$			
1	$b_{Zn} = 4,5742 \times 10^3$ $b_{Na} = 1,0929 \times 10^2$		$K_{ZnNa} = 0,3782$
3	$b_{Zn} = 2,6289 \times 10^2$ $b_{Na} = 4,9615 \times 10^0$	$K_{ZnNa} = 0,3589$	$A_{ZnNa} = 2,0750$ $A_{NaZn} = 1,0485$
5	$b_{Zn} = 2,6633 \times 10^1$ $b_{Na} = 1,1920 \times 10^0$		
Sistema $Zn^{+2} - Cu^{+2}$			
1	$b_{Zn} = 1,7869 \times 10^5$ $b_{Cu} = 1,8061 \times 10^5$		$K_{ZnCu} = 0,9817$
3	$b_{Zn} = 5,7321 \times 10^4$ $b_{Cu} = 7,1750 \times 10^4$	$K_{ZnCu} = 0,9112$	$A_{ZnCu} = 1,1789$ $A_{CuZn} = 0,0896$
5	$b_{Zn} = 1,6110 \times 10^4$ $b_{Cu} = 1,6424 \times 10^4$		

Os parâmetros b da isoterma de Langmuir, apresentados na Tabela 6.6 indicam que: (i) No sistema binário $Cu^{+2} - Na^+$ há uma maior afinidade do íon Cu^{+2} com os sítios da resina; (ii) No sistema binário $Zn^{+2} - Na^+$ há uma maior afinidade do íon Zn^{+2} com os sítios da resina e (iii) No sistema binário $Zn^{+2} - Cu^{+2}$ os íons Zn^{+2} e Cu^{+2} têm afinidades semelhantes com os sítios da resina.

Na Lei da Ação das Massas não ideal os parâmetros ajustados aos dados experimentais de equilíbrio foram a constante termodinâmica de equilíbrio e os parâmetros de interação do modelo de Wilson, enquanto na Lei da Ação das Massas ideal apenas a constante de equilíbrio foi ajustada.

Baseado nos valores da constante termodinâmica de equilíbrio pode-se estabelecer a seletividade da resina em relação aos íons investigados. Os sistemas $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ apresentam valores deste parâmetro próximos, conforme apresentado na Tabela 6.6. Isto indica que não existe seletividade definida entre os íons Cu^{+2} e Zn^{+2} , o que pode ser comprovado a partir dos dados de equilíbrio do sistema $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^+$ apresentados nas Figuras 6.25 – 6.27. Em contrapartida, os dados de equilíbrio apresentados na Figuras 6.19 – 6.24 indicam que tanto os íons Cu^{+2} quanto os íons Zn^{+2} tem maior afinidade com a resina do que os íons Na^+ .

A seletividade de uma resina catiônica pode ser relacionada com características dos cátions como tamanho, carga e grau de hidratação. A afinidade de um cátion com a resina será maior quanto maior for a sua carga e menor o seu grau de hidratação. Portanto, íons de maior carga são mais fortemente atraídos pelo trocador. Isto explica a maior afinidade dos íons Cu^{+2} e Zn^{+2} com a resina do que os íons Na^+ .

Entre cátions de mesma carga, a seletividade da resina, aumenta com o raio iônico devido ao decréscimo do grau de hidratação. Os íons Zn^{+2} e Cu^{+2} possuem, respectivamente, raios iônicos igual a 0,83 e 0,72 Angstroms e energias de hidratação igual a -133 e -143 Kcal/mol. O fato de possuírem mesma carga, raios iônicos e graus de hidratação próximos explicam a seletividade não definida da resina a estes cátions.

A partir dos resultados da constante de equilíbrio, pode-se definir a sequência de seletividade da resina Amberlite IR 120 que foi a seguinte: $\text{Zn}^{+2} \approx \text{Cu}^{+2} > \text{Na}^+$.

Para comparar o ajuste dos modelos aos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica foi calculado o erro quadrado médio. Na Tabela 6.7 são apresentados estes valores para cada sistema binário. Os erros médios indicam que, em todos os sistemas binários, a Lei da Ação massas não ideal se ajustou melhor aos dados experimentais de equilíbrio. Isto pode ser verificado nas Figuras 6.19 – 6.27, onde são apresentadas as isotermas experimentais de troca iônica e às calculadas pelos modelos.

Nas Figuras 6.19 – 6.21 são apresentadas, para o sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, as isotermas experimentais de troca iônica e às calculadas pelos modelos. O formato das curvas indica uma maior afinidade do íon Cu^{+2} com a resina. Nas Figuras 6.22 – 6.24, onde estão apresentadas as isotermas experimentais e calculadas para o sistema binário $\text{Zn}^{+2} -$

Na⁺, o formato das curvas indica maior afinidade do íon Zn⁺² com a resina. Em ambos os sistemas todos os modelos descreveram o formato das isotermas experimentais. Nas Figuras 6.25 – 6.27 são apresentadas as isotermas experimentais e calculadas para o sistema binário Zn⁺² – Cu⁺². Verifica-se, a partir dos dados experimentais, a ocorrência de pontos de azeotropia, que foi uma tendência sistemática e bem definida. Para este sistema, apenas a Lei da Ação das Massas não ideal representou este fenômeno, o que justifica a utilização deste modelo na representação do equilíbrio de troca iônica do sistema ternário Cu⁺² – Zn⁺² – Na⁺.

Tabela 6.7 – Erro médio quadrado para os sistemas binários

C _T (meq/L)	Modelo		
	Isoterma de Langmuir	LAM ideal	LAM não ideal
Cu ⁺² – Na ⁺			
1	0,0081	0,0540	0,0256
3	0,0104	0,0033	0,0021
5	0,0155	0,0040	0,0023
média	0,0113	0,0204	0,0100
Zn ⁺² – Na ⁺			
1	0,0072	0,0559	0,0350
3	0,0227	0,0071	0,0013
5	0,0322	0,0145	0,0111
média	0,0207	0,0259	0,0158
Zn ⁺² – Cu ⁺²			
1	0,0167	0,0172	0,0010
3	0,0202	0,0187	0,0006
5	0,0085	0,0077	0,0023
média	0,0151	0,0145	0,0013

$$erro = \frac{\left(\sum_{i=1}^n (y_{Cu}^{exp,i} - y_{Cu}^{mod,i})^2 + \sum_{i=1}^n (y_{Na}^{exp,i} - y_{Na}^{mod,i})^2 \right)}{n}$$

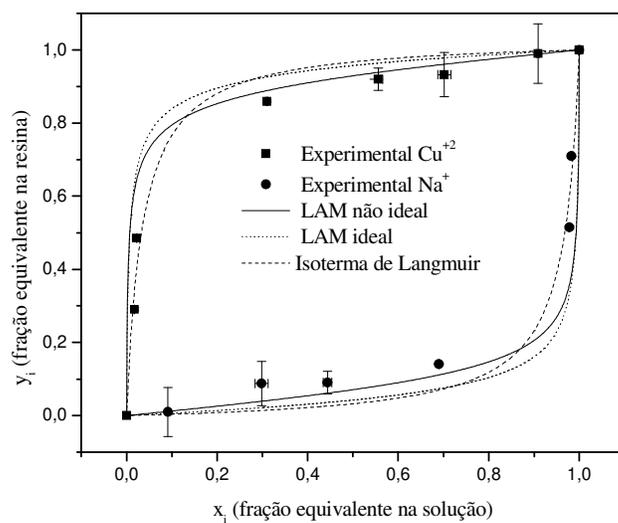


Figura 6.19 – Isotherma de troca iônica para o sistema $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$ ($C_T = 1 \text{ meq/L}$; 25°C)

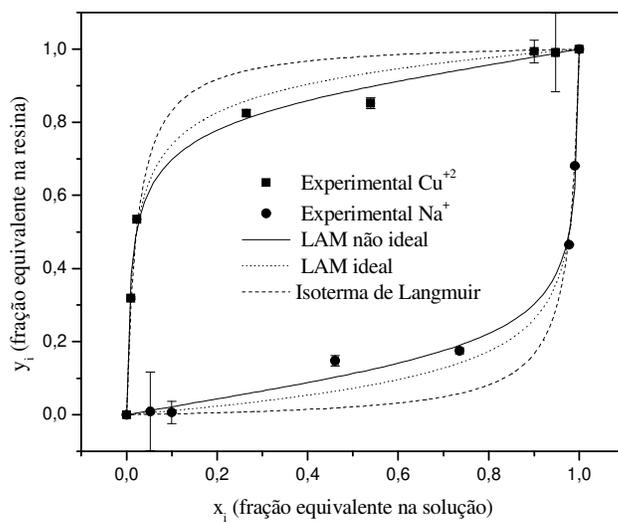


Figura 6.20 – Isotherma de troca iônica para o sistema $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$ ($C_T = 3 \text{ meq/L}$; 25°C)

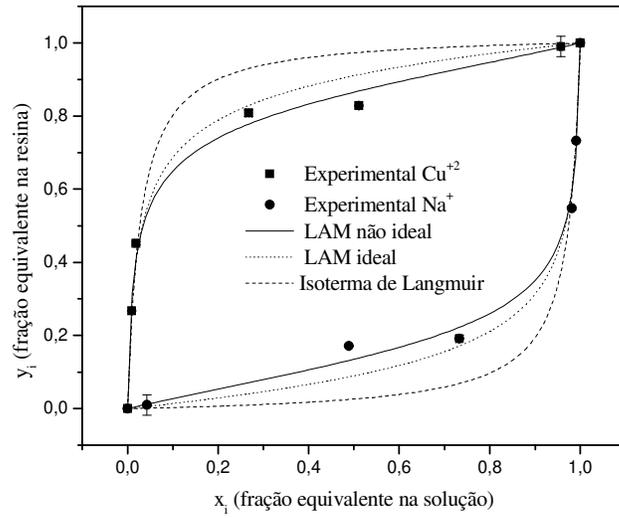


Figura 6.21 – Isotherma de troca iônica para o sistema $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ ($C_T = 5 \text{ meq/L}$; 25°C)

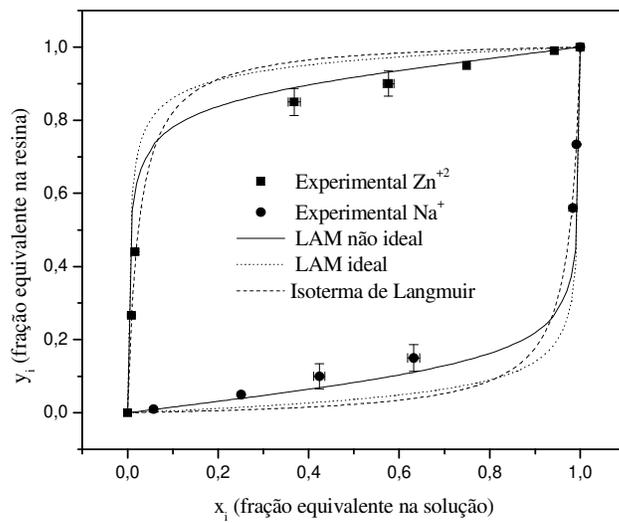


Figura 6.22 – Isotherma de troca iônica para o sistema $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ ($C_T = 1 \text{ meq/L}$; 25°C)

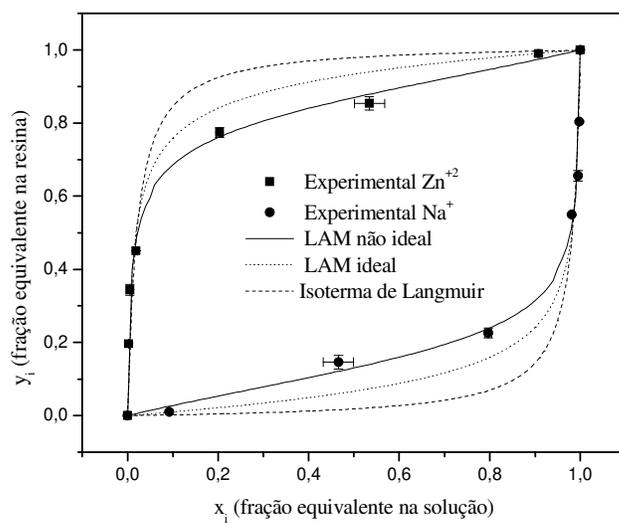


Figura 6.23 – Isotherma de troca iônica para o sistema Zn⁺² – Na⁺ (C_T = 3 meq/L; 25°C)

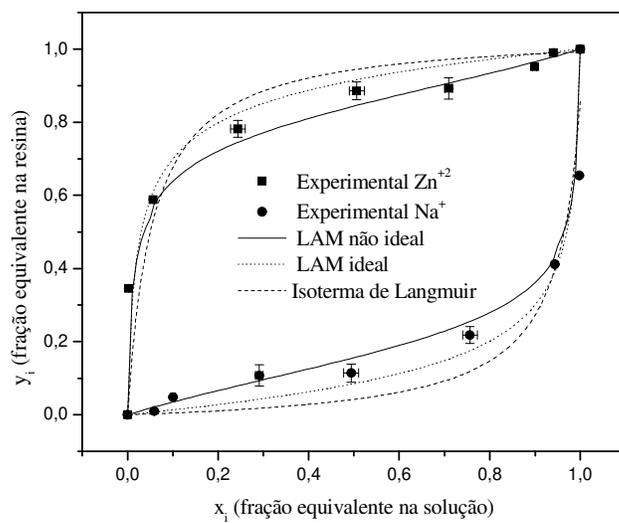


Figura 6.24 – Isotherma de troca iônica para o sistema Zn⁺² – Na⁺ (C_T = 5 meq/L; 25°C)

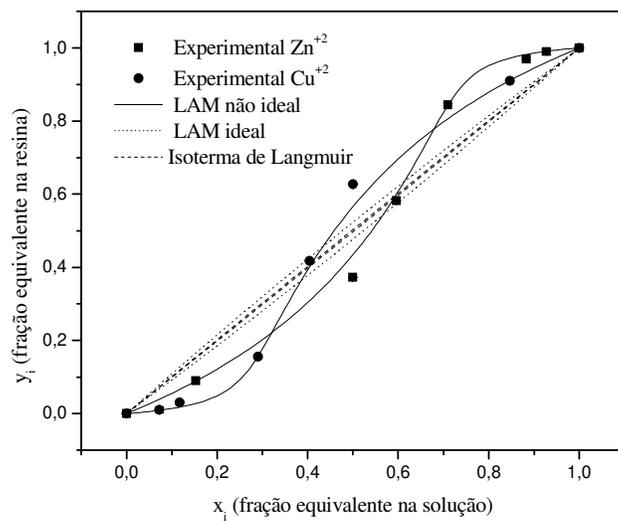


Figura 6.25 – Isoterma de troca iônica para o sistema Zn⁺² – Cu⁺² (C_T = 1 meq/L; 25°C)

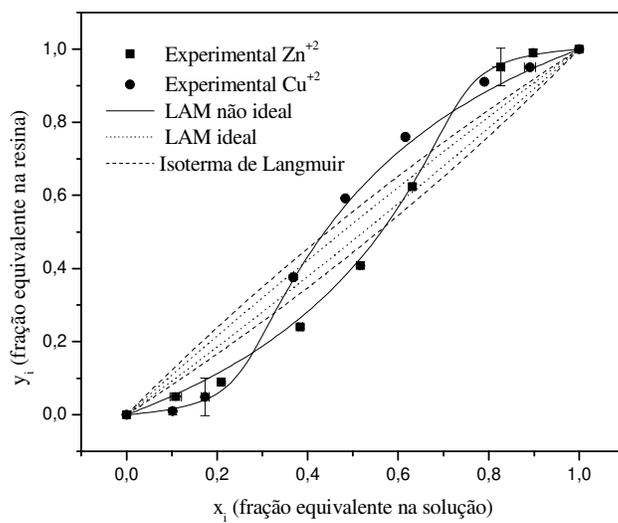


Figura 6.26 – Isoterma de troca iônica para o sistema Zn⁺² – Cu⁺² (C_T = 3 meq/L; 25°C)

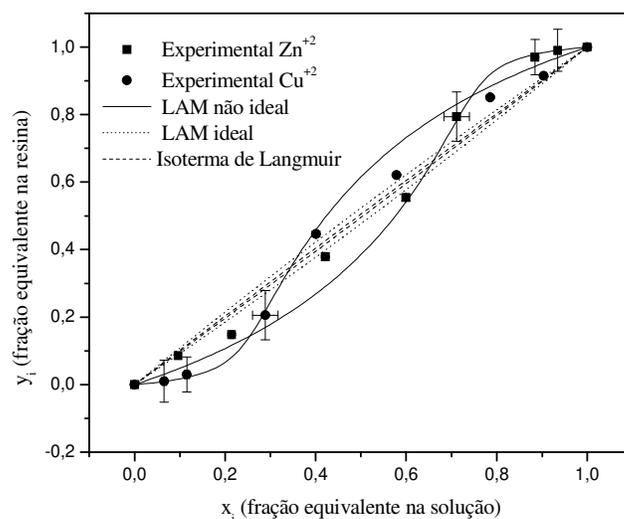


Figura 6.27 – Isoterma de troca iônica para o sistema Zn²⁺ – Cu²⁺ ($C_T = 5$ meq/L; 25°C)

6.4.2 Equilíbrio de Troca Iônica - Sistema Ternário

Até o momento, não foi encontrada uma forma realmente adequada de representação da isoterma de troca iônica com três íons. A dificuldade da representação gráfica surge do fato de que cada ponto experimental só representa a composição em uma fase. Neste trabalho, o equilíbrio de troca iônica do sistema ternário foi representado graficamente por um conjunto de gráficos para os sistemas binários que constituem o sistema ternário. Esta representação gráfica permite uma fácil interpretação dos resultados do equilíbrio de troca iônica no que diz respeito a seletividade da resina.

Nas Figuras 6.28 a 6.30 são apresentados, respectivamente, os dados experimentais de equilíbrio de troca iônica do sistema ternário nas concentrações totais de 1, 3 e 5 meq/L. Verifica-se, a partir das Figuras 6.28-a e 6.28-b, que os íons Cu²⁺ e Zn²⁺ tem maior afinidade com a resina do que os íons Na⁺. Adicionalmente, a partir da Figura 6.28-c, pode-se verificar que não existe uma diferença de afinidade entre os íons Cu²⁺ e Zn²⁺ com a resina. Conforme apresentado nas Figuras 6.29 e 6.30, este comportamento também é observado para as concentrações totais de 3 e 5 meq/L.

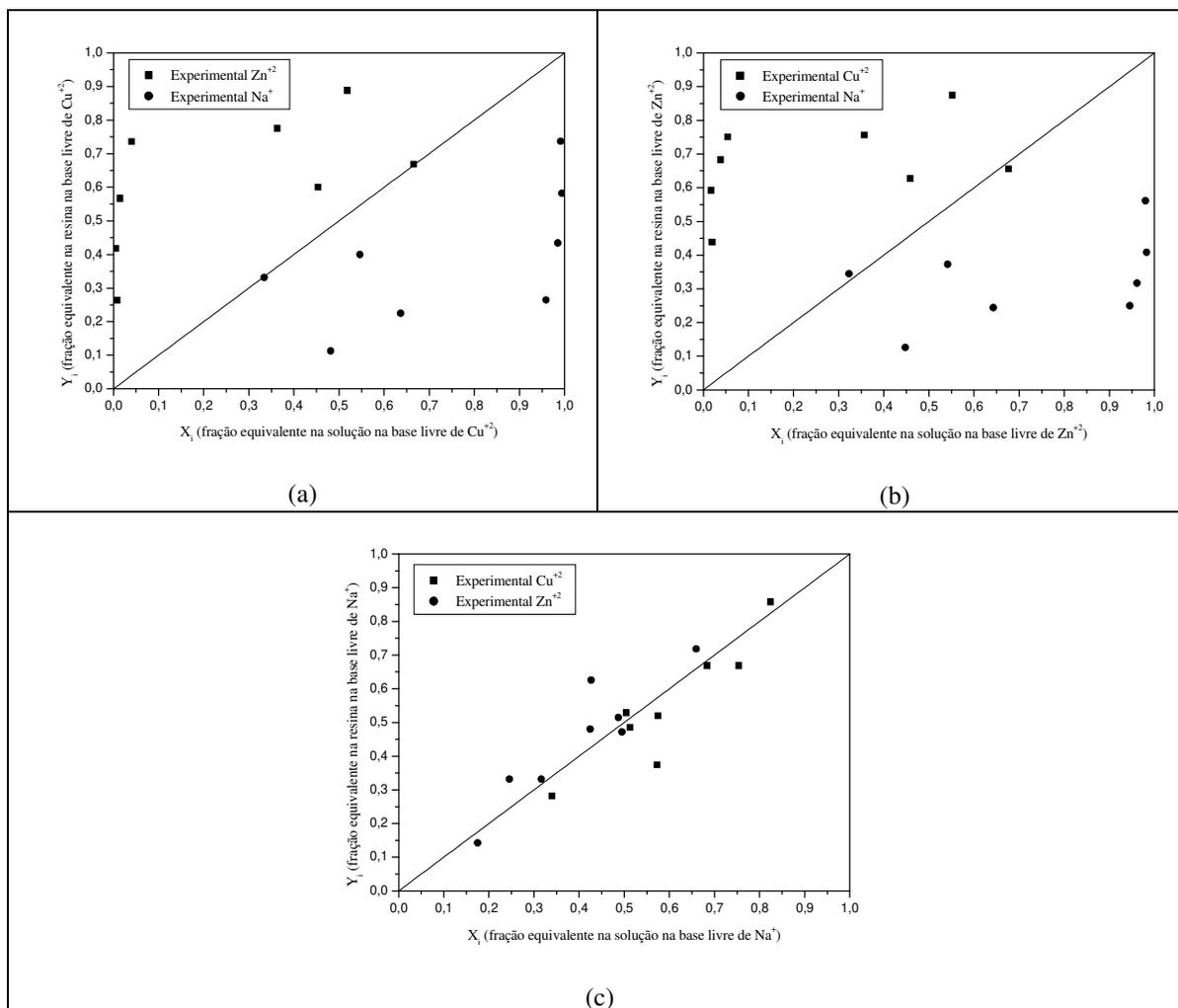


Figura 6.28 – Isotherma de troca iônica para o sistema ternário ($C_T = 1 \text{ meq/L}$) – (a) Isotherma de troca iônica na base livre de Cu^{+2} ; (b) Isotherma de troca iônica na base livre de Zn^{+2} ; (c) Isotherma de troca iônica na base livre de Na^+

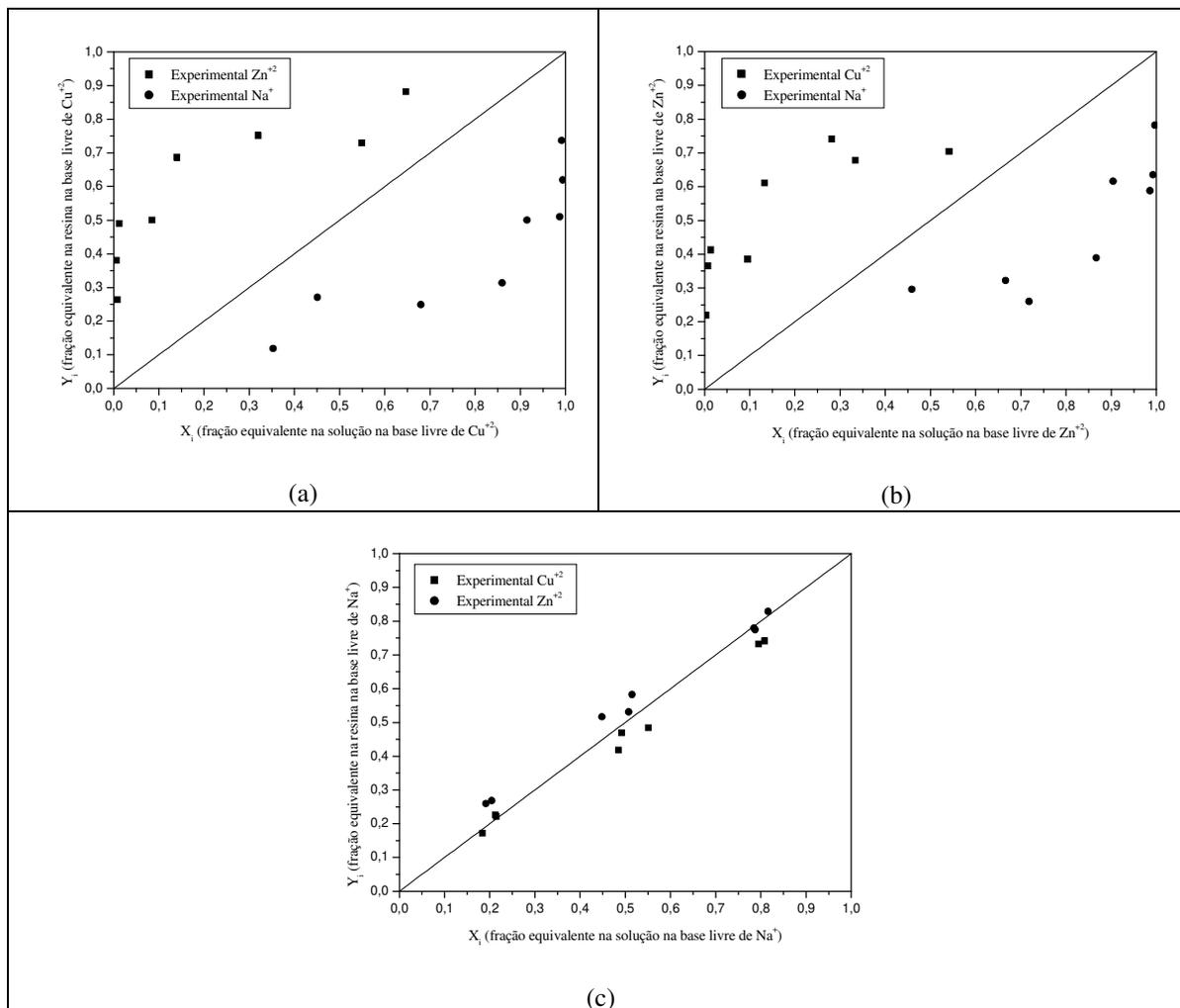


Figura 6.29 – Isotherma de troca iônica para o sistema ternário ($C_T = 3 \text{ meq/L}$) – (a) Isotherma de troca iônica na base livre de Cu^{+2} ; (b) Isotherma de troca iônica na base livre de Zn^{+2} ; (c) Isotherma de troca iônica na base livre de Na^+

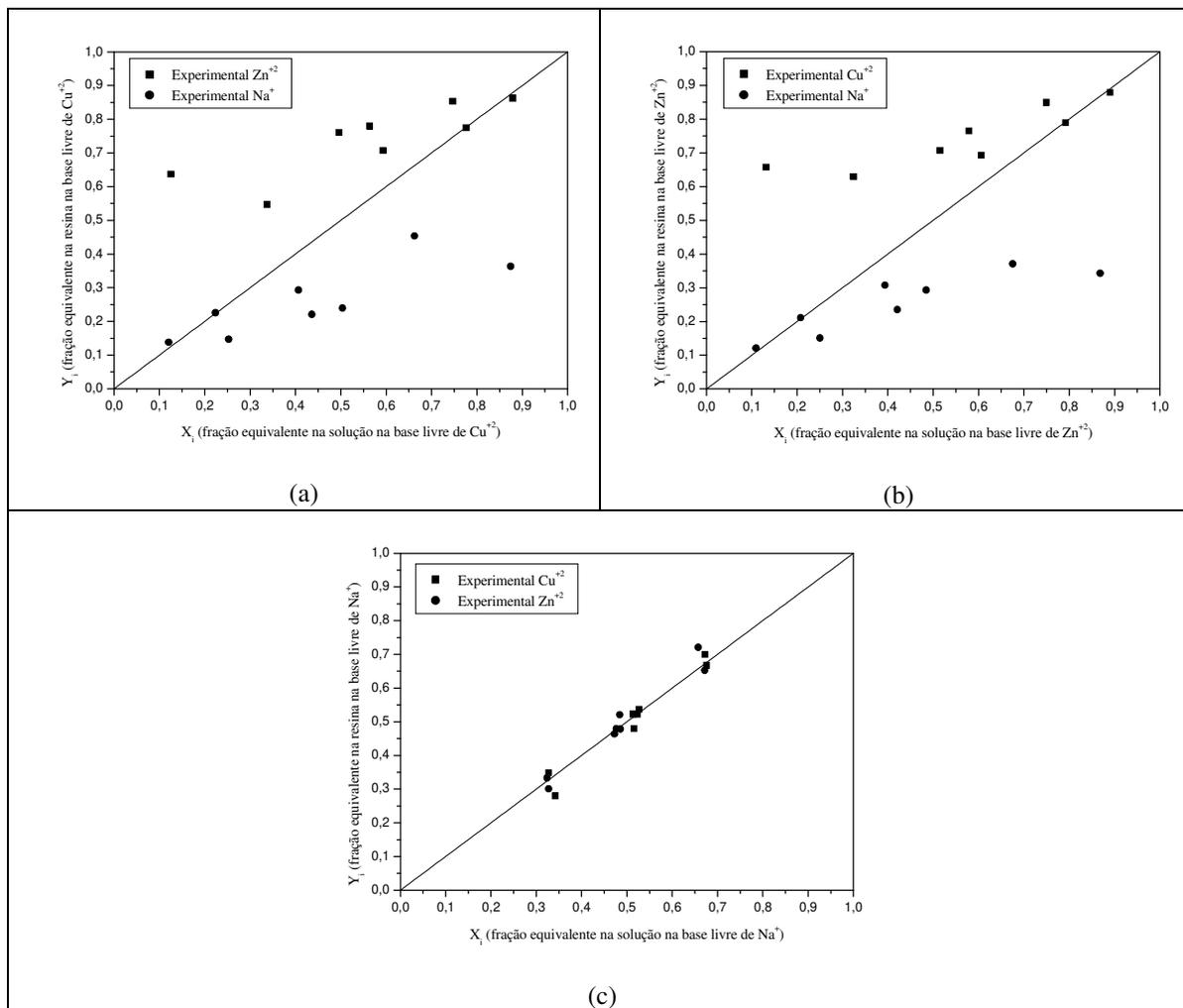


Figura 6.30 – Isotherma de troca iônica para o sistema ternário ($C_T = 5 \text{ meq/L}$) – (a) Isotherma de troca iônica na base livre de Cu^{+2} ; (b) Isotherma de troca iônica na base livre de Zn^{+2} ; (c) Isotherma de troca iônica na base livre de Na^+

Para representar os dados de equilíbrio de troca iônica do sistema ternário foram utilizados os seguintes modelos: Isoterma de Langmuir competitiva e a Lei da Ação das Massas não ideal.

Na isoterma de Langmuir, os parâmetros b_{Cu} , b_{Zn} e b_{Na} foram obtidos a partir de um ajuste do modelo aos dados experimentais de equilíbrio do sistema ternário. Os parâmetros b , apresentados na Tabela 6.8 indicam que não há diferença significativa de afinidade dos cátions Cu^{+2} e Zn^{+2} com a resina. No entanto, ambos têm maior afinidade com a resina do que os íons Na^{+} . Inicialmente, tentou-se empregar os valores dos parâmetros b obtidos para os sistemas binários. No entanto, foi observado um grande desvio entre as concentrações dos íons na resina no equilíbrio experimentais e calculadas pelo modelo.

Tabela 6.8 – Valores dos parâmetros ajustados da Isoterma de Langmuir - sistema ternário

C_T (meq/L)		
1	3	5
$b_{Cu} = 6,1707 \times 10^2$	$b_{Cu} = 1,1432 \times 10^2$	$b_{Cu} = 4,3676 \times 10^0$
$b_{Zn} = 7,2290 \times 10^2$	$b_{Zn} = 1,3351 \times 10^2$	$b_{Zn} = 4,5213 \times 10^0$
$b_{Na} = 9,8509 \times 10^0$	$b_{Na} = 2,1179 \times 10^0$	$b_{Na} = 6,4871 \times 10^{-1}$

Na Tabela 6.9 são apresentadas as frações equivalentes dos cátions na resina obtidas experimentalmente e calculadas pela isoterma de Langmuir. Nas Figuras 6.31 – 6.33 são apresentados, respectivamente, os diagramas de resíduo para as frações equivalentes dos cátions Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^{+} na resina. O resíduo foi calculado, em cada ponto, pela diferença entre o valor experimental e o valor calculado pelo modelo. Os diagramas de resíduos mostram que o resíduo está na faixa de 0,12 a - 0,15, para o cátion Cu^{+2} , 0,12 a - 0,17, para o cátion Zn^{+2} e 0,25 a - 0,10, para o cátion Na^{+} . Para avaliar o grau de ajuste da isoterma de Langmuir competitiva aos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica do sistema ternário foi calculado o erro quadrado médio e o coeficiente de correlação médio. Os valores obtidos para estes parâmetros foram, respectivamente, 0,1769 e 0,7557.

Tabela 6.9 – Composição das espécies iônicas na resina no equilíbrio para o sistema Cu^{+2} - Zn^{+2} - Na^{+} :
Valores experimentais e calculados pela isoterma de Langmuir

Fração equivalente na solução no equilíbrio - Experimental			Fração equivalente na resina no equilíbrio - Experimental			Fração equivalente na resina no equilíbrio - Modelo		
x_{Cu}	x_{Zn}	x_{Na}	y_{Cu}	y_{Zn}	y_{Na}	y_{Cu}	y_{Zn}	y_{Na}
$C_T = 1 \text{ meq/L}$								
0,3162	0,3101	0,3737	0,4021	0,3590	0,2389	0,4602	0,5287	0,0087
0,0523	0,0386	0,9091	0,4434	0,4094	0,1472	0,4602	0,3979	0,1277
0,0172	0,0056	0,9772	0,4575	0,2269	0,3156	0,4197	0,1601	0,3807
0,4120	0,3914	0,1966	0,3867	0,4100	0,2033	0,4707	0,5239	0,0036
0,2109	0,4091	0,3800	0,2584	0,6583	0,0833	0,3022	0,6868	0,0087
0,0196	0,0146	0,9658	0,2531	0,4229	0,3240	0,3647	0,3183	0,2869
0,4398	0,2035	0,3567	0,6097	0,3026	0,0877	0,6416	0,3478	0,0083
0,0381	0,0081	0,9538	0,6136	0,1018	0,2846	0,5913	0,1473	0,2363
$C_T = 3 \text{ meq/L}$								
0,3473	0,3582	0,2944	0,3919	0,4435	0,1646	0,4487	0,5405	0,0070
0,1166	0,1238	0,7596	0,3298	0,4602	0,2100	0,4192	0,5198	0,0506
0,0075	0,0061	0,9864	0,2627	0,2806	0,4567	0,2094	0,1989	0,5103
0,1504	0,5495	0,3001	0,1998	0,7054	0,0948	0,1879	0,8016	0,0069
0,0672	0,2985	0,6343	0,1345	0,6502	0,2153	0,1561	0,8098	0,0273
0,0034	0,0126	0,9840	0,1248	0,4288	0,4464	0,0866	0,3748	0,4643
0,2640	0,0626	0,6734	0,5882	0,2058	0,2060	0,7489	0,2074	0,0354
0,0140	0,0036	0,9824	0,3584	0,1312	0,5104	0,3560	0,1069	0,4629
$C_T = 5 \text{ meq/L}$								
0,4951	0,4440	0,0609	0,4998	0,4313	0,0689	0,4904	0,4553	0,0090
0,4601	0,4191	0,1208	0,4573	0,4203	0,1224	0,4804	0,4530	0,0187
0,3751	0,3523	0,2726	0,4178	0,4538	0,1284	0,4541	0,4415	0,0490
0,1171	0,1107	0,7722	0,4103	0,3755	0,2142	0,2986	0,2922	0,2925
0,2801	0,5379	0,1820	0,2486	0,6410	0,1104	0,3079	0,6121	0,0297
0,1949	0,3995	0,4056	0,2888	0,5411	0,1701	0,2728	0,5788	0,0843
0,5490	0,2676	0,1834	0,6222	0,2672	0,1106	0,6106	0,3081	0,0303
0,4132	0,1981	0,3887	0,5225	0,2609	0,2166	0,5725	0,2841	0,0800

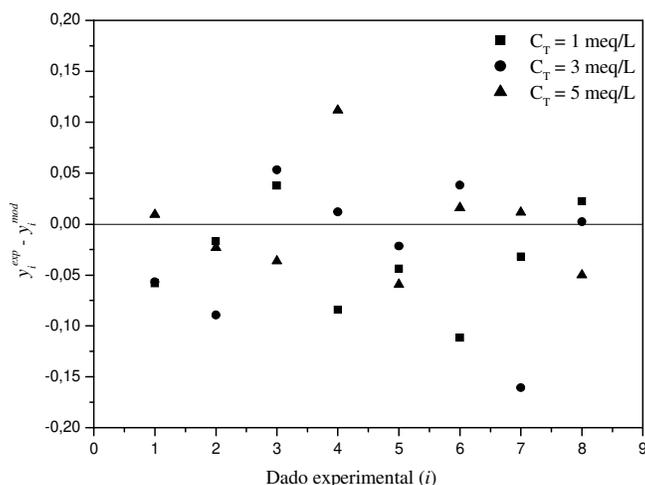


Figura 6.31 – Diagrama de resíduo para a fração equivalente do íon Cu^{+2} na resina calculada pela isoterma de Langmuir - sistema ternário

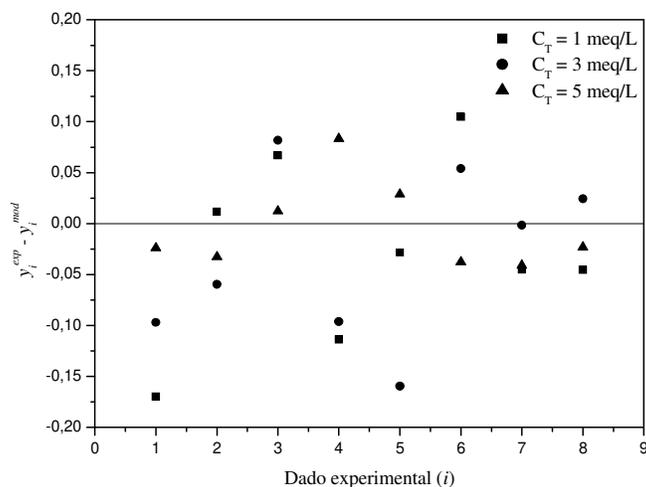


Figura 6.32 – Diagrama de resíduo para a fração equivalente do íon Zn^{+2} na resina calculada pela isoterma de Langmuir - sistema ternário

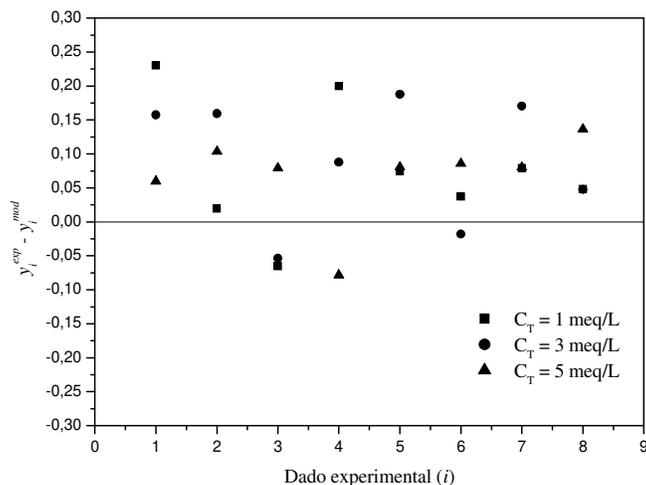


Figura 6.33 – Diagrama de resíduo para a fração equivalente do íon Na^{+} na resina calculada pela isoterma de Langmuir - sistema ternário

A descrição do equilíbrio de troca iônica do sistema ternário pela Lei da Ação das Massas não ideal foi realizada de forma preditiva, isto é, foram utilizadas as constantes de equilíbrio termodinâmicas (K_{CuNa} , K_{ZnNa} , K_{ZnCu}) e os parâmetros de interação do modelo de Wilson (A_{CuNa} , A_{NaCu} , A_{ZnNa} , A_{NaZn} , A_{ZnCu} , A_{CuZn}) dos sistemas binários.

Para verificar a consistência termodinâmica das constantes termodinâmicas de equilíbrio, geralmente, é testado se os valores das constantes satisfazem a chamada “regra do triângulo” dada pela expressão a seguir:

$$(K_{AB})^{z_C} (K_{BC})^{z_A} (K_{CA})^{z_B} = 1 \quad (6.3)$$

Neste trabalho, o produto das constantes de equilíbrio foi 0,73. Embora este valor não satisfaça a regra do triângulo, o modelo foi capaz de prever satisfatoriamente o equilíbrio de troca iônica do sistema ternário. Na literatura foram encontrados outros trabalhos (Bajpai *et al.*, 1973; Shallcross *et al.*, 1988; Vo e Shallcross, 2005^b) em que a regra do triângulo não foi satisfeita, mas mesmo assim a predição do equilíbrio de troca iônica foi eficaz. Na Tabela 6.10 são apresentadas as frações equivalentes dos cátions na resina obtidas experimentalmente e calculadas pela Lei da Ação das Massas não ideal.

Nas Figuras 6.34 – 6.36 são apresentados, respectivamente, os diagramas de resíduo para as frações equivalentes dos cátions Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^{+} na resina. Os diagramas mostram que o resíduo está na faixa de 0,10 a - 0,10, para o cátion Cu^{+2} , 0,10 a - 0,12, para o cátion Zn^{+2} e 0,15 a - 0,10, para o cátion Na^{+} . Para avaliar o grau de ajuste da Lei da Ação das Massas não ideal aos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica do sistema ternário foi calculado o erro quadrado médio e o coeficiente de correlação médio. Os valores obtidos para estes parâmetros foram, respectivamente, 0,0724 e 0,8350.

A partir dos resíduos, pode-se avaliar a qualidade do ajuste da isoterma de Langmuir competitiva e da Lei da Ação das Massas não ideal aos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica do sistema ternário. Segundo Bruns *et al.* (2007) os valores observados (experimentais) são bem representados por um modelo quando a distribuição dos resíduos é aleatória (resíduos positivos e negativos) e, é claro, o resíduo se aproxima de zero. A Lei da Ação das Massas gerou resíduos aleatórios para a fração equivalente de todos os cátions (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Na^{+}) enquanto a isoterma de Langmuir competitiva gerou resíduos aleatórios apenas para os cátions Cu^{+2} e Zn^{+2} . Conforme apresentado na Figura 6.30, para o cátion Na^{+} os resíduos gerados pela isoterma de Langmuir competitiva não foram aleatórios. Adicionalmente, de acordo com os valores dos resíduos apresentados pelos modelos, a Lei da Ação das Massas não ideal descreveu melhor o equilíbrio ternário

do que a isoterma de Langmuir competitiva. Os valores do erro quadrado médio e do coeficiente de correlação médio, calculados para cada modelo, confirmam esta verificação.

Tabela 6.10 - Composição das espécies iônicas na resina no equilíbrio para o sistema Cu^{+2} - Zn^{+2} - Na^+ :
Valores experimentais e calculados pela LAM não ideal

Fração equivalente na solução no equilíbrio - Experimental			Fração equivalente na resina no equilíbrio - Experimental			Fração equivalente na resina no equilíbrio - Modelo		
x_{Cu}	x_{Zn}	x_{Na}	y_{Cu}	y_{Zn}	y_{Na}	y_{Cu}	y_{Zn}	y_{Na}
$C_T = 1\text{meq/L}$								
0,3162	0,3101	0,3737	0,4021	0,3590	0,2389	0,4348	0,4702	0,0951
0,0523	0,0386	0,9091	0,4434	0,4094	0,1472	0,4059	0,3565	0,2376
0,0172	0,0056	0,9772	0,4575	0,2269	0,3156	0,4915	0,1858	0,3227
0,4120	0,3914	0,1966	0,3867	0,4100	0,2033	0,4783	0,4617	0,0601
0,2109	0,4091	0,3800	0,2584	0,6583	0,0833	0,2137	0,6841	0,1022
0,0196	0,0146	0,9658	0,2531	0,4229	0,3240	0,3523	0,3335	0,3142
0,4398	0,2035	0,3567	0,6097	0,3026	0,0877	0,6716	0,2549	0,0736
0,0381	0,0081	0,9538	0,6136	0,1018	0,2846	0,6011	0,1342	0,2647
$C_T = 3\text{meq/L}$								
0,3473	0,3582	0,2944	0,3919	0,4435	0,1646	0,4064	0,4834	0,1102
0,1166	0,1238	0,7596	0,3298	0,4602	0,2100	0,3240	0,4450	0,2310
0,0075	0,0061	0,9864	0,2627	0,2806	0,4567	0,2278	0,2654	0,5068
0,1504	0,5495	0,3001	0,1998	0,7054	0,0948	0,0954	0,8044	0,1002
0,0672	0,2985	0,6343	0,1345	0,6502	0,2153	0,0837	0,7312	0,1851
0,0034	0,0126	0,9840	0,1248	0,4288	0,4464	0,0736	0,4300	0,4964
0,2640	0,0626	0,6734	0,5882	0,2058	0,2060	0,6766	0,1478	0,1756
0,0140	0,0036	0,9824	0,3584	0,1312	0,5104	0,3811	0,1305	0,4884
$C_T = 5\text{meq/L}$								
0,4951	0,4440	0,0609	0,4998	0,4313	0,0689	0,5171	0,4392	0,0437
0,4601	0,4191	0,1208	0,4573	0,4203	0,1224	0,4810	0,4467	0,0723
0,3751	0,3523	0,2726	0,4178	0,4538	0,1284	0,4250	0,4501	0,1250
0,1171	0,1107	0,7722	0,4103	0,3755	0,2142	0,3244	0,3968	0,2788
0,2801	0,5379	0,1820	0,2486	0,6410	0,1104	0,2167	0,6809	0,1024
0,1949	0,3995	0,4056	0,2888	0,5411	0,1701	0,1944	0,6397	0,1659
0,5490	0,2676	0,1834	0,6222	0,2672	0,1106	0,6505	0,2678	0,0817
0,4132	0,1981	0,3887	0,5225	0,2609	0,2166	0,5857	0,2688	0,1455

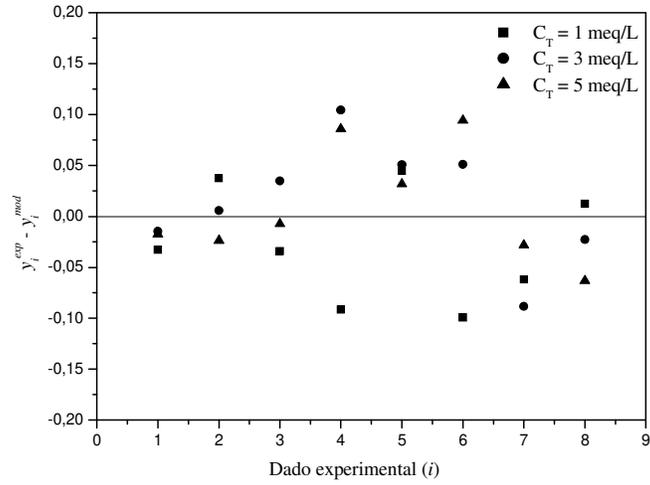


Figura 6.34 – Diagrama de resíduo para a fração equivalente do íon Cu⁺² na resina calculada pela LAM - sistema ternário

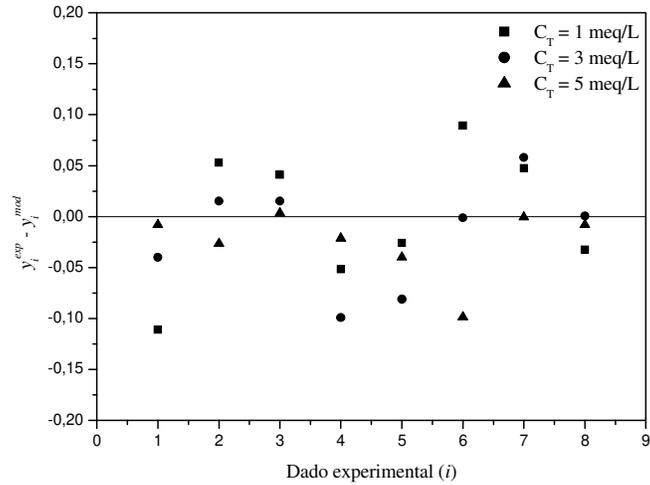


Figura 6.35 – Diagrama de resíduo para a fração equivalente do íon Zn⁺² na resina calculada pela LAM - sistema ternário

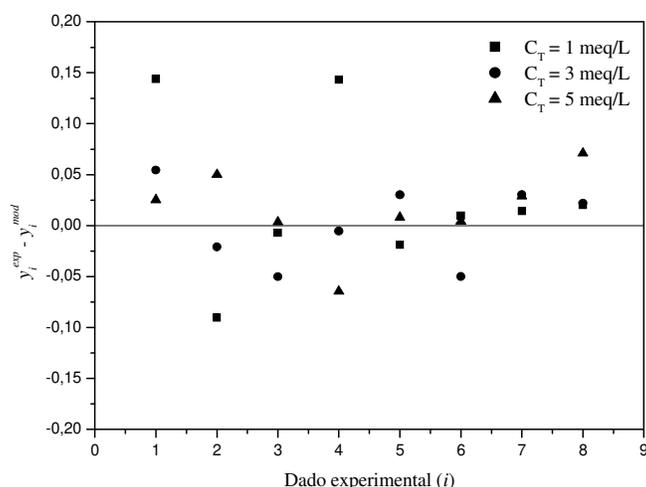


Figura 6.36 – Diagrama de resíduo para a fração equivalente do íon Na^+ na resina calculada pela LAM - sistema ternário

6.5 Dinâmica de Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo

Para representar a dinâmica da troca iônica dos sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e do sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ em coluna, foi construído um modelo a partir de balanços de massa na fase líquida e na resina. Foram consideradas como etapas controladoras da transferência de massa a difusão dos íons no filme e na resina. Para representar a transferência de massa na resina, foi utilizado um modelo de força motriz linear. Neste modelo foi considerado equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido. Desta forma, uma condição necessária na descrição da dinâmica de troca iônica foi a representação do equilíbrio a partir de uma relação matemática.

No modelo matemático proposto, foram utilizadas a isoterma de Langmuir competitiva e a Lei da Ação das Massas não ideal como relação de equilíbrio. É importante ressaltar que as relações de equilíbrio foram obtidas a partir de dados experimentais obtidos em sistema fechado e batelada. A qualidade da descrição da dinâmica de troca iônica em coluna está diretamente ligada a relação de equilíbrio. Quando a concentração dos íons na resina no equilíbrio obtida experimentalmente for superior à prevista pela relação de equilíbrio, a curva simulada pelo modelo ficará deslocada à esquerda. Nos casos em que a concentração dos íons na resina no equilíbrio obtida experimentalmente for inferior à prevista pela relação de equilíbrio, a curva simulada pelo modelo ficará deslocada à direita.

Para análise da consistência dos resultados da simulação, foi verificado o princípio da conservação de massa na coluna, isto é, a massa de íons alimentada na coluna, calculada a partir da vazão volumétrica e do tempo de alimentação foi comparada com a soma das massas do permeado e do interior da coluna em ambas as fases. A quantidade de massa permeada foi calculada pela integração da curva de ruptura ao longo do tempo. A massa presente no interior da coluna foi obtida pelo cálculo da integral dos perfis de concentração ao longo do leito. Os desvios obtidos no balanço de massa foram inferiores a 1,0% para ambos os sistemas binários, o que mostra a consistência dos resultados.

6.5.1 Sistema Binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$

Foram realizados dois experimentos da troca iônica em coluna de leito fixo para o sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 25°C, pH da alimentação igual a 4, vazão volumétrica de 6 mL/min e concentração equivalente total de aproximadamente 3 meq/L. As demais condições operacionais em que foram realizados os experimentos estão apresentados na Tabela 6.11. Particularmente, o valor da porosidade, apresentada na Tabela 6.11, é próximo dos valores obtidos em outros trabalhos onde foi utilizada a resina Amberlite IR 120 em coluna de leito fixo. Valverde *et al.* (2004) e Valverde *et al.* (2006) obtiveram valores para a porosidade do leito igual 0,31 e 0,33, respectivamente.

Tabela 6.11 – Propriedades do leito e condições operacionais

Experimento	C_0 (meq/L)	C_{Cu}^0 (meq/L)	C_{Na}^0 (meq/L)	ρ_L (g/L)	ε_T
<i>i</i>	3,1258	1,6041	1,5217	449,1134	0,2910
<i>ii</i>	3,2080	2,9036	0,3043	449,1134	0,2910

A partir das curvas de ruptura experimentais, foi calculada a concentração dos íons Cu^{+2} e Na^+ na resina no equilíbrio. Para tanto, foram utilizadas as Equações (4.7) e (4.8). Podem-se realizar estes cálculos desde que os experimentos na coluna sejam conduzidos até a condição em que a concentração das espécies na saída seja igual a concentração da espécie na alimentação.

Na Tabela 6.12 estão apresentadas as concentrações dos íons Cu^{+2} e Na^+ na resina no equilíbrio obtidas experimentalmente e calculadas pelos seguintes modelos: Isoterma de Langmuir competitiva e Lei da Ação das Massas não ideal. Os valores das constantes da

isoterma de Langmuir utilizados foram os seguintes: $q_{max} = 5,13$ meq/g, $b_{Cu} = 1,43 \times 10^3$ L/meq e $b_{Na} = 3,19 \times 10^1$ L/meq. Os valores das constantes da LAM não ideal utilizados foram os seguintes: $K_{CuNa} = 0,3258$ meq/g, $A_{CuNa} = 2,7286$ e $A_{NaCu} = 0,3666$. Estes valores foram previamente apresentados na Tabela 6.6.

Verifica-se na Tabela 6.12 que, para o experimento (i), a isoterma de Langmuir competitiva gera um desvio menor que a LAM não ideal, enquanto, no experimento (ii) a LAM gera desvios menores. Particularmente, para o íon Cu^{+2} os desvios são próximos e, desta forma, espera-se que ambos os modelos descrevam satisfatoriamente o equilíbrio na dinâmica de troca iônica em coluna. Os altos desvios apresentados para o íon Na^+ não interferem significativamente na representação do equilíbrio, pois as quantidades de íon Na^+ na resina no equilíbrio são pequenas comparadas à quantidade de Cu^{+2} .

Tabela 6.12 – Concentração dos íons Cu^{+2} e Na^+ na resina no equilíbrio experimental e calculada pelos modelos

Experimento	q_j^* (meq/g)					
	Experimental		LAM		Isoterma de Langmuir	
	Cu^{+2}	Na^+	Cu^{+2}	Na^+	Cu^{+2}	Na^+
<i>i</i>	4,84	0,29	4,58 (5,3 %)	0,54 (88,5 %)	5,03 (3,8 %)	0,10 (63,4 %)
<i>ii</i>	4,96	0,17	5,03 (1,3 %)	0,10 (38,7 %)	5,12 (3,20 %)	0,08 (51,3 %)

Na Tabela 6.13 é apresentado o valor do parâmetro ajustado do modelo aos dados experimentais de curva de ruptura (K_{S_j}) e os valores dos parâmetros calculados a partir de correlações (K_{F_j} e D_{ax_j}). O coeficiente de transferência de massa no filme foi calculado pela Equação (3.62) e o coeficiente de dispersão axial foi calculado pela Equação (3.60). Para tanto, foram utilizados os seguintes parâmetros: $\mu = 0,51$ g/cm min, $\rho_F = 1$ g/cm³, $d_p = 0,05$ cm, $\varepsilon_T = 0,29$ e $D_{mCu} = 8,45 \times 10^{-4}$ cm²/min (Lide, 1996-1997).

Os resultados experimentais da concentração dos íons Cu^{+2} e Na^+ na saída da coluna e a curvas obtidas pela resolução dos modelos de troca iônica em coluna de leito fixo são apresentados nas Figuras 6.37 e 6.38. Os valores dos parâmetros utilizados pelos modelos para gerar as curvas de ruptura estão apresentados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13 - Parâmetros estimados dos modelos de troca iônica em colunas de leito fixo – Cu⁺² – Na⁺

Experimento	C ₀ (meq/L)	C _{Cu} ⁰ (meq/L)	C _{Na} ⁰ (meq/L)	D _{ax} (cm ² /min)	K _{FCu} (*)	K _{SCu} (min ⁻¹)
i	3,1258	1,6041	1,5217	0,8712	93,9600	0,0182
ii	3,2080	2,9036	0,3043	0,8712	93,9600	0,0182

* unidades de K_F = Δq (ΔC)⁻¹ min⁻¹ g L⁻¹

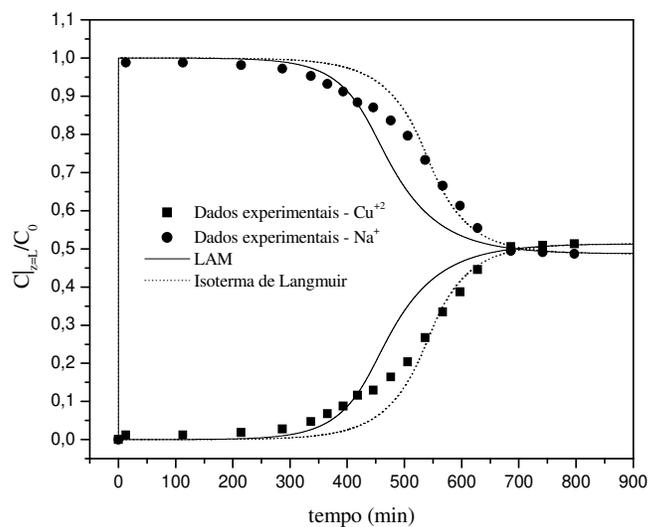


Figura 6.37 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema binário Cu⁺² – Na⁺ (C₀ = 3,1258 meq/L; C_{Cu}⁰ = 1,6041 meq/L; C_{Na}⁰ = 1,5217 meq/L)

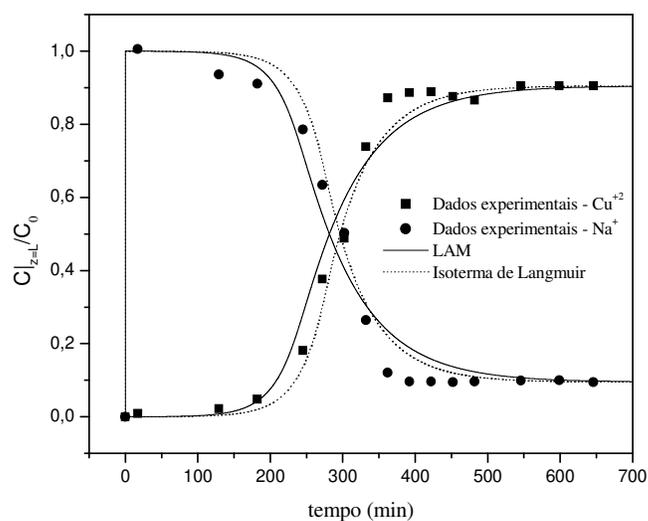


Figura 6.38 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema binário Cu⁺² – Na⁺ (C₀ = 3,2080 meq/L; C_{Cu}⁰ = 2,9036 meq/L; C_{Na}⁰ = 0,3043 meq/L)

O exame de resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim (Bruns *et al.*, 1996).

Na estatística, a variância de uma variável aleatória é uma medida de sua dispersão, que indica quão longe em geral os seus valores se encontram do valor esperado. O coeficiente de correlação tem como valor máximo 1, e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e portanto toda variação em torno da média for explicada pela regressão (Bruns *et al.*, 1996). Portanto, valores do coeficiente de correlação próximo da unidade e valores baixos de variância indicam um bom ajuste do modelo.

Os modelos empregados para representar a dinâmica de troca iônica na coluna diferem entre si pela relação de equilíbrio utilizada. Na Tabela 6.14 é apresentada uma análise estatística com o objetivo de avaliar o grau de ajuste dos modelos aos dados experimentais de curva de ruptura. Para tanto, foi calculada a função objetivo, representada pela Equação (5.110), o coeficiente de correlação (R^2) e a variância (s^2). De acordo com os valores apresentados na Tabela 6.14, para o experimento *i* o modelo que se ajustou melhor aos dados experimentais de curva de ruptura foi àquele que utilizou como relação de equilíbrio a isoterma de Langmuir competitiva, enquanto para o experimento *ii* ambos os modelos representaram de forma semelhante os dados experimentais de curva de ruptura, pois não houve diferença significativa entre os parâmetros estatísticos avaliados.

Tabela 6.14 – Análise estatística dos modelos da dinâmica da coluna – Sistema $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$

Experimento	Isoterma de Langmuir			LAM não ideal		
	F_{OBJ}	R^2	s^2	F_{OBJ}	R^2	s^2
i	0,0617	0,9550	0,0385	0,1557	0,8973	0,0400
ii	0,0600	0,9835	0,1402	0,1045	0,9702	0,1213

6.5.2 Sistema Binário $Zn^{+2} - Na^{+}$

Foram realizados dois experimentos de troca iônica em coluna de leito fixo para o sistema binário $Zn^{+2} - Na^{+}$. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 25°C, pH da alimentação igual a 4, vazão volumétrica de 6 mL/min e concentração equivalente total de aproximadamente 3 meq/L. As demais condições operacionais em que foram realizados os experimentos estão apresentados na Tabela 6.15.

Tabela 6.15 – Propriedades do leito e condições operacionais

Experimento	C_0 (meq/L)	C_{Zn}^0 (meq/L)	C_{Na}^0 (meq/L)	ρ_L (g/L)	ϵ_T
<i>i</i>	2,8530	1,4095	1,4435	449,1134	0,2910
<i>ii</i>	2,9527	2,6266	0,3261	449,1134	0,2910

A partir da curvas de ruptura experimentais, foi calculada a concentração dos íons Zn^{+2} e Na^{+} na resina no equilíbrio. Para tanto foram utilizadas as Equações (4.7) e (4.8).

Na Tabela 6.16 estão apresentadas as concentrações dos íons Zn^{+2} e Na^{+} na resina no equilíbrio obtidas experimentalmente e calculadas pelos seguintes modelos: Isoterma de Langmuir competitiva e Lei da Ação das Massas não ideal. Os valores das constantes da isoterma de Langmuir utilizados foram os seguintes: $q_{max} = 5,13$ meq/g, $b_{Zn} = 2,63 \times 10^2$ L/meq e $b_{Na} = 4,96$ L/meq. Os valores das constantes da LAM não ideal utilizados foram os seguintes: $K_{ZnNa} = 0,3782$ meq/g, $A_{ZnNa} = 2,0750$ e $A_{NaZn} = 1,0485$. Estes valores foram previamente apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.16 – Concentração dos íons Zn^{+2} e Na^{+} na resina no equilíbrio experimental e calculada pelos modelos

Condição de alimentação	q_j^* (meq/g)					
	Experimental		LAM		Isoterma de Langmuir	
	Zn^{+2}	Na^{+}	Zn^{+2}	Na^{+}	Zn^{+2}	Na^{+}
<i>i</i>	4,61	0,52	4,47 (3,1 %)	0,69 (27,9 %)	5,02 (8,9 %)	0,09 (82,5 %)
<i>ii</i>	4,90	0,23	4,98 (1,6 %)	0,16 (32,8 %)	5,11 (4,3 %)	0,07 (67,8 %)

Verifica-se na Tabela 6.16 que para ambos os experimentos a LAM gera desvios menores, entre as concentrações dos íons na resina no equilíbrio obtidas experimentalmente e calculadas pelas relações de equilíbrio.

Na Tabela 6.17 é apresentado o valor do parâmetro ajustado do modelo aos dados experimentais de curva de ruptura (K_{S_j}) e, os valores dos parâmetros calculados a partir de correlações (K_{F_j} e D_{ax_j}). O coeficiente de transferência de massa no filme foi calculado pela Equação (3.62) e o coeficiente de dispersão axial foi calculado pela Equação (3.60). Para tanto, foram utilizados os seguintes parâmetros: $\mu = 0,51$ g/cm min, $\rho_F = 1$ g/cm³, $d_p = 0,05$ cm, $\varepsilon_T = 0,29$ e $D_{m_{Zn}} = 8,44 \times 10^{-4}$ cm²/min (Lide, 1996-1997).

Tabela 6.17 - Parâmetros estimados dos modelos de troca iônica em colunas de leito fixo – Zn⁺² – Na⁺

Experimento	C_0 (meq/L)	C_{Zn}^0 (meq/L)	C_{Na}^0 (meq/L)	D_{ax} (cm ² /min)	$K_{F_{Zn}}$ (*)	$K_{S_{Zn}}$ (min ⁻¹)
<i>i</i>	2,8530	1,4095	1,4435	0,8712	93,0018	0,0224
<i>ii</i>	2,9527	2,6266	0,3261	0,8712	93,0018	0,0224

*unidades de $K_F = \Delta q (\Delta C)^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g L}^{-1}$

Os resultados experimentais da concentração dos íons Zn⁺² e Na⁺ na saída da coluna e a curvas obtidas pela resolução dos modelos de troca iônica em coluna de leito fixo são apresentados nas Figuras 6.39 e 6.40. Os valores dos parâmetros utilizados pelos modelos para gerar as curvas de ruptura são apresentados na Tabela 6.17.

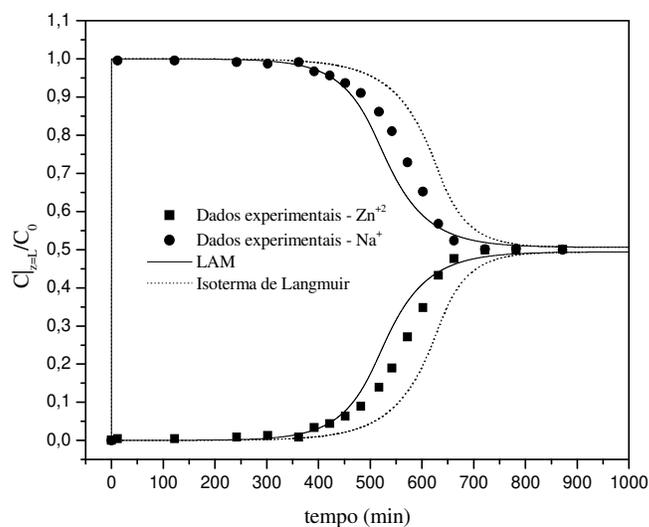


Figura 6.39 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema binário $Zn^{+2} - Na^+$
 ($C_0 = 2,8530$ meq/L; $C_{Zn}^0 = 1,4095$ meq/L; $C_{Na}^0 = 1,4435$ meq/L)

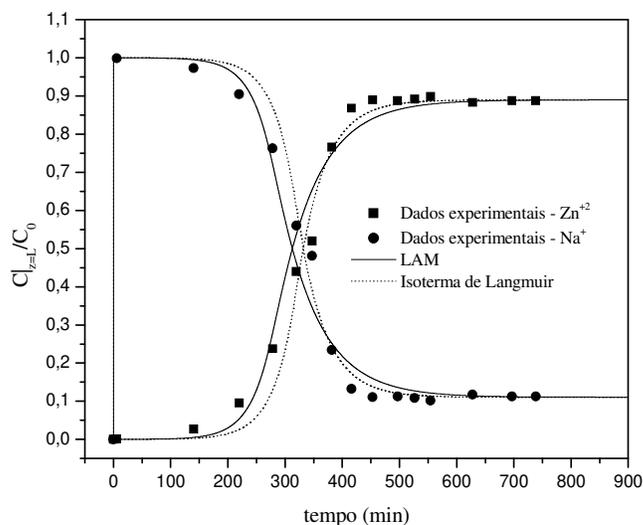


Figura 6.40 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema binário $Zn^{+2} - Na^+$
 ($C_0 = 2,9527$ meq/L; $C_{Zn}^0 = 2,6266$ meq/L; $C_{Na}^0 = 0,3261$ meq/L)

Na Tabela 6.18 é apresentada uma análise estatística para avaliar o grau de ajuste dos modelos aos dados experimentais de curva de ruptura. De acordo com os valores

apresentados na Tabela 6.18, para o experimento *i* o modelo que se ajustou melhor aos dados experimentais de curva de ruptura foi àquele que utilizou como relação de equilíbrio a Lei da Ação das Massas não ideal. No entanto, para o experimento *ii* ambos os modelos representaram de forma semelhante os dados experimentais de curva de ruptura, uma vez que não houve diferença significativa entre os parâmetros estatísticos avaliados.

Tabela 6.18 – Análise estatística dos modelos da dinâmica da coluna – Sistema $Zn^{+2} - Na^+$

Experimento	Isoterma de Langmuir			LAM não ideal		
	F_{OBI}	R^2	s^2	F_{OBI}	R^2	s^2
i	0,1905	0,8553	0,0331	0,0671	0,9497	0,0373
ii	0,0600	0,9851	0,1483	0,0791	0,9774	0,1222

6.5.3 Sistema Ternário

Foram realizados 6 experimentos de troca iônica em coluna para o sistema ternário $Cu^{+2} - Zn^{+2} - Na^+$. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 25°C, pH da alimentação 4 e vazão volumétrica de 6 mL/min. A porosidade média do leito foi de 0,29 e a densidade do leito foi de 449,11 g/L. As condições da alimentação estão apresentadas na Tabela 6.19.

Tabela 6.19 – Condições da alimentação – Sistema ternário

Experimento	C_0 (meq/L)	C_{Cu}^0 (meq/L)	C_{Zn}^0 (meq/L)	C_{Na}^0 (meq/L)
<i>i</i>	3,2850	1,7241	1,5609	0,0000
<i>ii</i>	3,3477	2,4321	0,9156	0,0000
<i>iii</i>	2,9822	1,0261	1,9561	0,0000
<i>iv</i>	2,8923	1,1633	1,2682	0,4609
<i>v</i>	2,9709	0,9071	1,0899	0,9739
<i>vi</i>	2,9416	0,6439	0,9890	1,3087

A partir das curvas de ruptura experimentais, foi calculada a concentração dos íons Cu^{+2} , Zn^{+2} e Na^+ na resina no equilíbrio. Para tanto, foi utilizada a Equação (4.7) para os íons Cu^{+2} e Zn^{+2} e a Equação (4.8) para o íon Na^+ .

Na Tabela 6.20 estão apresentadas as concentrações dos íons na resina no equilíbrio obtidas experimentalmente e calculadas pela Isoterma de Langmuir competitiva e pela Lei da Ação das Massas não ideal. Os valores das constantes da isoterma de Langmuir

utilizados foram os seguintes: $q_{max} = 5,13$ meq/g, $b_{Cu} = 1,14 \times 10^2$ L/meq, $b_{Zn} = 1,33 \times 10^2$ L/meq e $b_{Na} = 2,12$ L/meq. Os valores das constantes da LAM não ideal utilizados foram os seguintes: $K_{CuNa} = 0,3258$ meq/g, $A_{CuNa} = 2,7286$, $A_{NaCu} = 0,3666$, $K_{ZnNa} = 0,3782$ meq/g, $A_{ZnNa} = 2,0750$, $A_{NaZn} = 1,0485$, $K_{ZnCu} = 0,9817$ meq/g, $A_{CuZn} = 0,0896$ e $A_{ZnCu} = 1,1789$.

As constantes da isoterma de Langmuir foram estimadas a partir dos dados experimentais de equilíbrio do sistema ternário. Inicialmente, tentou-se empregar os valores das constantes obtidas para os sistemas binários. No entanto, foi observado um grande desvio entre as quantidades de íons na resina no equilíbrio experimentais e calculadas pelo modelo. Em contrapartida, os valores das constantes termodinâmicas de equilíbrio e dos parâmetros de interação do modelo de Wilson da Lei da Ação das Massas não ideal são aqueles que foram estimados a partir dos dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários. Os valores dos desvios, apresentados na Tabela 6.20, mostram que ambas as relações de equilíbrio representaram de maneira semelhante os dados experimentais de equilíbrio na coluna.

Tabela 6.20 – Concentração dos íons na resina no equilíbrio experimental e calculada – Sistema ternário

Experimento	q_j^* (meq/g)								
	Experimental			Isoterma de Langmuir			LAM não ideal		
	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Na ⁺	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Na ⁺	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Na ⁺
<i>i</i>	2,70	2,31	0,12	2,49 (7,8 %)	2,63 (13,8 %)	0,00 (99,5 %)	2,89 (7,0 %)	2,22 (4,0 %)	0,03 (77,7 %)
<i>ii</i>	3,65	1,40	0,08	3,56 (2,64%)	1,56 (11,73%)	0,00 (100 %)	3,79 (3,7 %)	1,35 (3,8 %)	0,00 (100 %)
<i>iii</i>	1,78	3,21	0,13	1,59 (11,1 %)	3,53 (9,8 %)	0,00 (98,6 %)	1,53 (14,4 %)	3,50 (8,8 %)	0,11 (18,7 %)
<i>iv</i>	2,22	2,71	0,20	2,24 (0,88%)	2,86 (5,4 %)	0,02 (91,7 %)	2,12 (4,5 %)	2,62 (3,5 %)	0,39 (98,1 %)
<i>v</i>	2,10	2,50	0,52	2,11 (0,2 %)	2,96 (18,3 %)	0,04 (92,0 %)	1,78 (15,3 %)	2,70 (7,9 %)	0,65 (23,6 %)
<i>vi</i>	1,82	2,82	0,49	1,80 (1,0 %)	3,24 (14,8 %)	0,07 (86,2 %)	1,36 (25,6 %)	2,97 (5,47%)	0,80 (63,5 %)

Os resultados experimentais da concentração dos íons na saída da coluna e as curvas obtidas pela resolução dos modelos de troca iônica em coluna de leito fixo são apresentados nas Figuras 6.41 a 6.46. Os resultados apresentados mostram que os modelos,

que diferem entre si apenas pela relação de equilíbrio utilizada, representaram apropriadamente a dinâmica de troca iônica do sistema ternário em coluna de leito fixo.

É importante destacar que, nas simulações da dinâmica de troca iônica do sistema ternário, nenhum dos parâmetros de transferência de massa do modelo teve seus valores ajustados, isto é, na simulação foram utilizados os valores de K_{Sj} obtidos para os sistemas binários ($K_{S_{Cu}} = 0,0182 \text{ min}^{-1}$ e $K_{S_{Zn}} = 0,0224 \text{ min}^{-1}$). O coeficiente de dispersão axial ($D_{ax} = 0,8712 \text{ cm}^2/\text{min}$) foi calculado pela Equação (3.60) e o coeficiente de transferência de massa no filme externo ($K_{F_{Cu}} = 93,9600 \text{ min}^{-1}$ e $K_{F_{Zn}} = 93,0018 \text{ min}^{-1}$) foi calculado pela Equação (3.62).

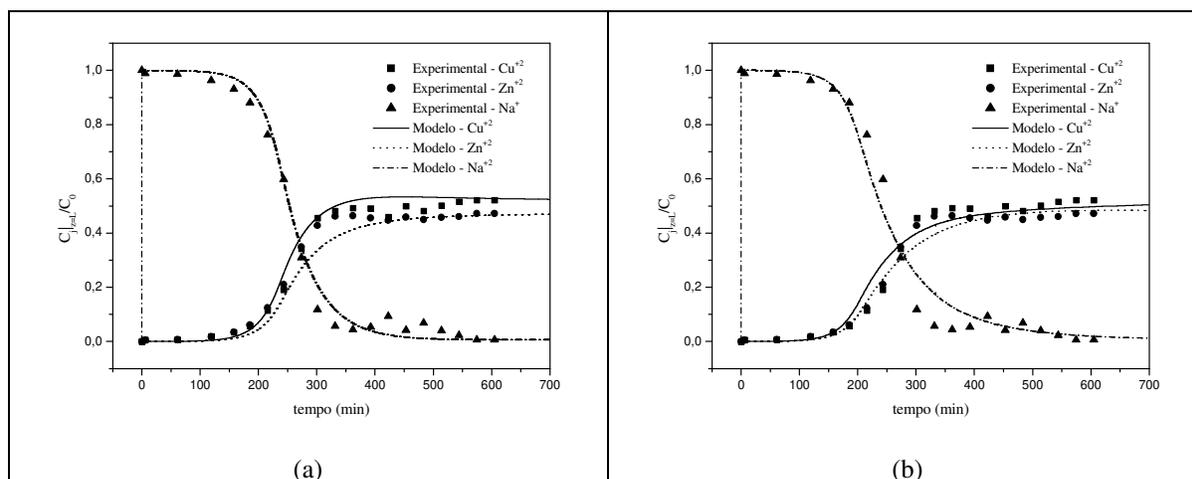


Figura 6.41 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema multicomponente ($C_0 = 3,2850 \text{ meq/L}$; $C_{Cu}^0 = 1,7241 \text{ meq/L}$; $C_{Zn}^0 = 1,5609 \text{ meq/L}$; $C_{Na}^0 = 0,0000 \text{ meq/L}$) – (a) Relação de equilíbrio: Isoterma de Langmuir Competitiva; (b) Relação de equilíbrio: LAM não ideal

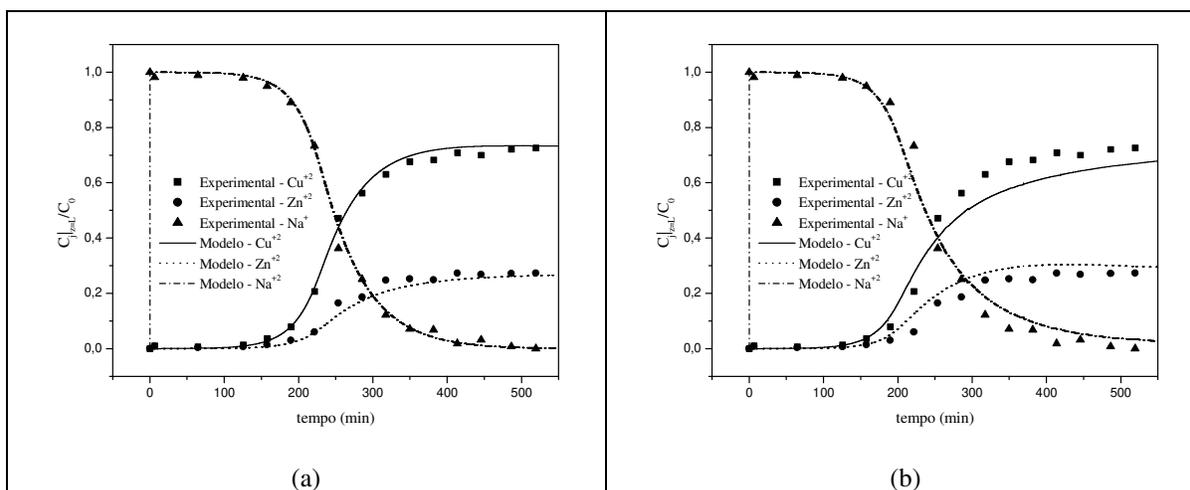


Figura 6.42 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema multicomponente ($C_0 = 3,3477$ meq/L; $C_{Cu}^0 = 2,4321$ meq/L; $C_{Zn}^0 = 0,9156$ meq/L; $C_{Na}^0 = 0,0000$ meq/L) – (a) Relação de equilíbrio: Isoterma de Langmuir Competitiva; (b) Relação de equilíbrio: LAM não ideal

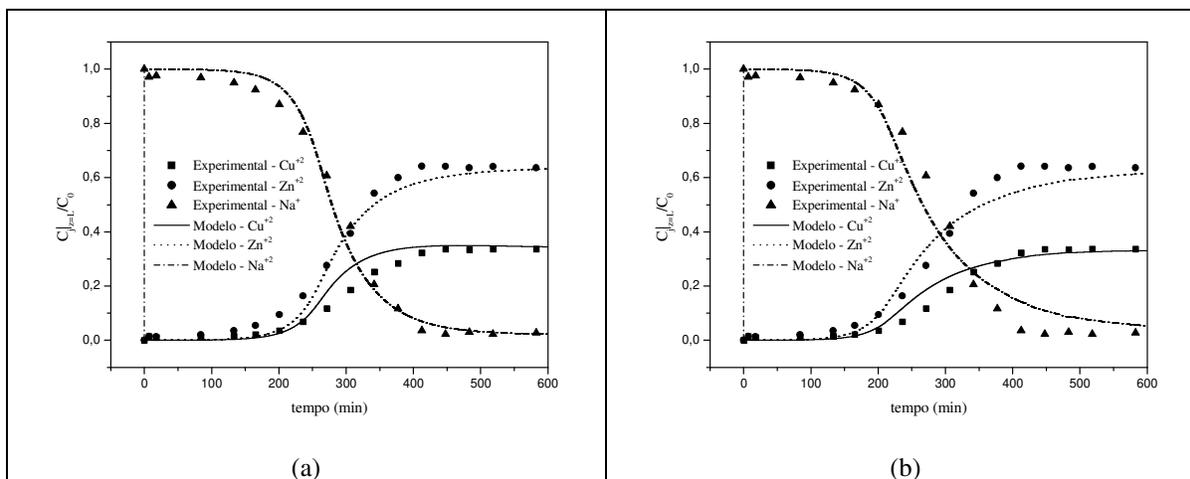


Figura 6.43 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema multicomponente ($C_0 = 2,9822$ meq/L; $C_{Cu}^0 = 1,0261$ meq/L; $C_{Zn}^0 = 1,9561$ meq/L; $C_{Na}^0 = 0,0000$ meq/L) – (a) Relação de equilíbrio: Isoterma de Langmuir Competitiva; (b) Relação de equilíbrio: LAM não ideal

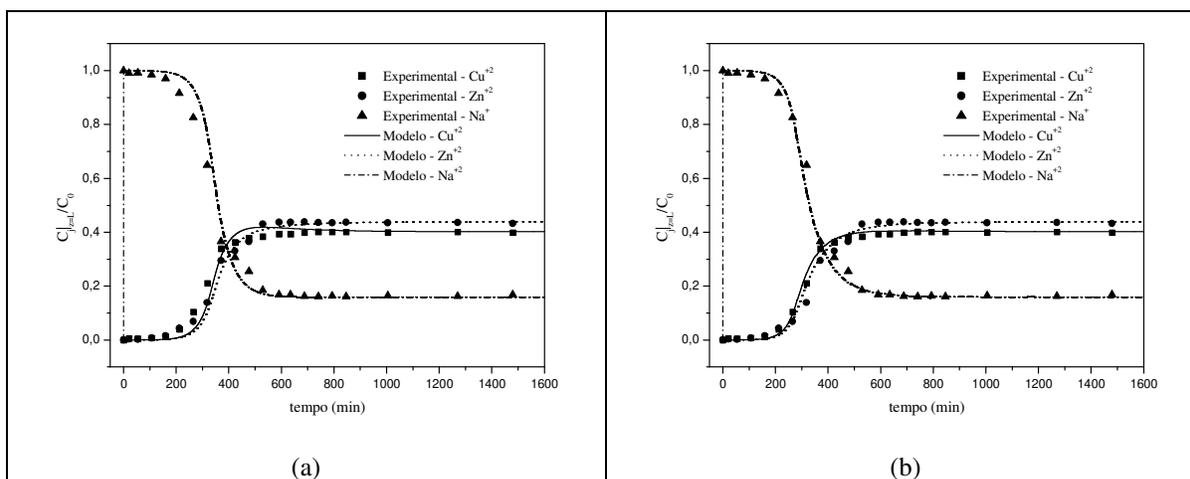


Figura 6.44 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema multicomponente ($C_0 = 2,8923$ meq/L; $C_{Cu}^0 = 1,1633$ meq/L; $C_{Zn}^0 = 1,2682$ meq/L; $C_{Na}^0 = 0,4609$ meq/L) – (a) Relação de equilíbrio: Isoterma de Langmuir Competitiva; (b) Relação de equilíbrio: LAM não ideal

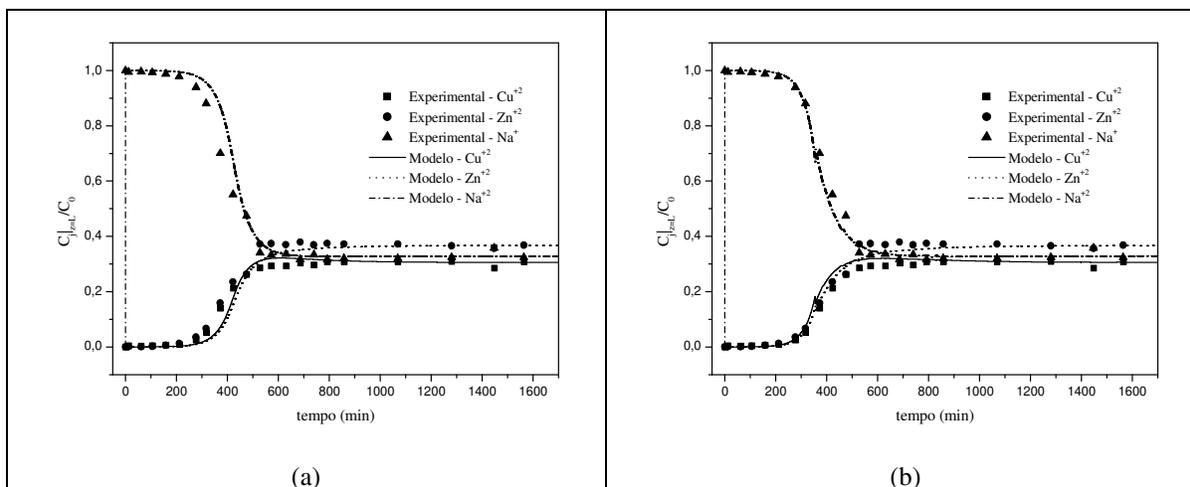


Figura 6.45 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema multicomponente ($C_0 = 2,9709$ meq/L; $C_{Cu}^0 = 0,9071$ meq/L; $C_{Zn}^0 = 1,0899$ meq/L; $C_{Na}^0 = 0,9739$ meq/L) – (a) Relação de equilíbrio: Isoterma de Langmuir Competitiva; (b) Relação de equilíbrio: LAM não ideal

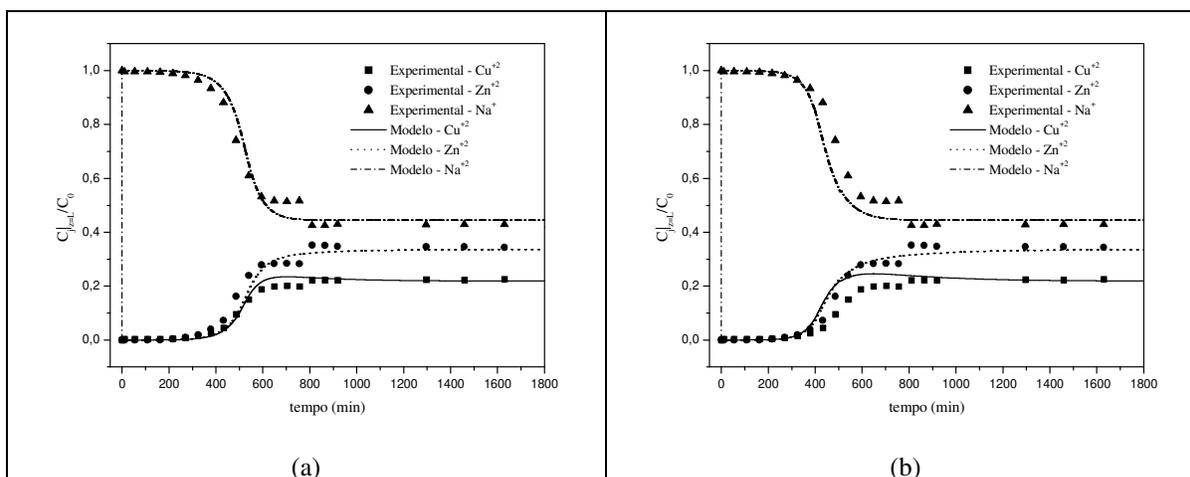


Figura 6.46 – Curva de ruptura experimental e calculada pelo modelo para o sistema multicomponente ($C_0 = 2,9416 \text{ meq/L}$; $C_{Cu}^0 = 0,6439 \text{ meq/L}$; $C_{Zn}^0 = 0,9890 \text{ meq/L}$; $C_{Na}^0 = 1,3087 \text{ meq/L}$) – (a) Relação de equilíbrio: Isoterma de Langmuir Competitiva; (b) Relação de equilíbrio: LAM não ideal

6.5.4 Considerações sobre a Modelagem da Troca Iônica em Coluna

No modelo proposto para representar a dinâmica da troca iônica em coluna, foram consideradas as etapas de difusão dos íons no filme e na resina como controladoras da transferência de massa. Além disto, foi considerado equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido e, desta maneira, na descrição da dinâmica de troca iônica foi necessária uma relação matemática para representar o equilíbrio na coluna. Para tanto, foram utilizadas a isoterma de Langmuir competitiva e a Lei da Ação das Massas não ideal.

6.5.4.1 Considerações sobre a Relação de Equilíbrio

A isoterma de Langmuir competitiva representa um mecanismo de adsorção em que n espécies competem por sítios que não estão inicialmente ocupados. Por exemplo, na formulação deste modelo para representar a adsorção competitiva de duas espécies são consideradas as seguintes equações cinéticas:





Onde A e B são as espécies que competem pelo sítio adsorativo, S é o sítio de adsorção e AS e BS são as espécies adsorvidas no sítio S .

Assim, mesmo que a isoterma de Langmuir competitiva tenha representado satisfatoriamente o equilíbrio de troca iônica na coluna, esta não reflete o mecanismo de troca, apenas é capaz de refletir os dados experimentais. A isoterma de Langmuir é muito utilizada, pois são expressões simples pelas quais se calculam as concentrações das espécies adsorvidas no equilíbrio através de funções explícitas das concentrações de equilíbrio das espécies na fase fluida.

Atualmente, alguns trabalhos (Lin e Juang, 2005; Kocaoba, 2007, Lee *et al.*, 2007; Ostrosky *et al.*, 2009) têm utilizado a isoterma de Langmuir de modo que, esta não apresente consistência termodinâmica, isto é, considera-se uma capacidade de saturação (q_{max}) para cada componente. Neste trabalho, foi considerada a capacidade de saturação da resina independente do componente. Desta forma, o modelo de isoterma de Langmuir utilizado possui consistência termodinâmica.

A Lei da Ação das Massas não ideal representa o mecanismo de troca iônica e, além disto, considera o desvio da idealidade através do cálculo dos coeficientes de atividade das espécies nas fases. O cálculo da concentração das espécies na resina, a partir de uma condição de equilíbrio na fase líquida, requer a solução de uma equação não linear implícita.

A utilização da Lei da Ação das Massas na representação do equilíbrio de troca iônica em coluna de leito fixo apresenta duas pequenas desvantagens:

(i) A Lei da Ação das Massas não representa fisicamente o sistema enquanto o tempo de operação da coluna for menor que o tempo de residência dos íons na coluna. Por exemplo, na dinâmica de troca iônica do sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, a condição inicial indica que as concentrações de todas as espécies iônicas na solução sejam iguais a zero,

pois a coluna tem inicialmente apenas água destilada/deionizada. No início da operação da coluna, o íon Cu^{+2} é retido pela resina, próximo a entrada da coluna e simultaneamente ocorre a liberação do íon Na^+ para a solução. Então, pode-se considerar que as concentrações dos íons Cu^{+2} e Na^+ na solução na saída da coluna no início da operação são nulas. Próximo ao tempo de residência, a concentração do íon Na^+ cresce rapidamente até atingir o valor da concentração inicial da alimentação. Posteriormente, a concentração do íon Cu^{+2} na saída da coluna aumenta até alcançar a concentração de alimentação. A concentração do íon Na^+ na saída da coluna apresenta o comportamento oposto ao do íon Cu^{+2} . Com isto, verifica-se que enquanto o tempo de operação for menor que o tempo de residência, a Lei da Ação das Massas não representa fisicamente o sistema. No entanto, como o tempo total de operação da coluna é muito maior que o tempo de residência isto pode ser desprezado.

(ii) A equação da Lei da Ação das Massas pode apresentar múltiplas raízes. Por exemplo, a Lei da Ação das massas ideal para o sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ é escrita da seguinte forma:

$$K_{\text{CuNa}} = \frac{y_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}} \left(\frac{C_{\text{Na}}}{y_{\text{Na}}} \right)^2 \quad (6.6)$$

Onde y_j é a fração equivalente da espécie j na resina e C_j é a concentração equivalente da espécie j na solução.

Para o sistema binário, tem-se:

$$y_{\text{Cu}} + y_{\text{Na}} = 1 \quad (6.7)$$

$$C_{\text{Cu}} + C_{\text{Na}} = C_0 \quad (6.8)$$

Onde C_0 é a concentração equivalente total.

Substituindo as Equações (6.7) e (6.8) na Equação (6.6), tem-se:

$$K_{CuNa} - \frac{y_{Cu}}{C_{Cu}} \left(\frac{C_0 - C_{Cu}}{1 - y_{Cu}} \right)^2 = 0 \quad (6.9)$$

Considerando a seguinte condição: $K_{CuNa} = 0,3$, $C_0 = 3$ e $C_{Cu} = 0,1$ tem-se as seguintes raízes para a Equação (6.9): $y_{Cu} = 0,0035$ e $y_{Cu} = 282,33$. É evidente que a segunda raiz não tem significado físico, mas pode ocorrer uma situação em que ambas as raízes possuem significado físico.

Para garantir convergência da Equação (6.7) para o valor de 0,0035 faz-se necessário uma boa estimativa inicial. Neste trabalho, foi utilizada a isoterma de Langmuir como estimativa inicial para a Lei da Ação das Massas não ideal. Inicialmente tentou-se empregar apenas o método de bisseção, com intervalo inicial entre 0 e 1. No entanto, não houve convergência da função. Em contrapartida, utilizando o método de bisseção, com a estimativa inicial dada pela isoterma de Langmuir, conseguiu-se a convergência da função.

6.5.4.2 Considerações sobre os Efeitos de Transferência de Massa

Nas Tabelas 6.13 e 6.17, são apresentados, respectivamente, os valores dos coeficientes de transferência de massa na resina dos íons Cu^{+2} ($K_{S_{Cu}}$) e Zn^{+2} ($K_{S_{Zn}}$). Estes resultados mostram que K_{S_j} não foi influenciado pelo aumento da concentração de metais pesados na alimentação. Possivelmente, este foi o fator que possibilitou a simulação das curvas de ruptura do sistema ternário a partir dos coeficientes de transferência de massa K_{S_j} obtidos para os sistemas binários $Cu^{+2} - Na^+$ e $Zn^{+2} - Na^+$.

Em alguns trabalhos (Barros *et al.*, 2004; Ostroky *et al.*, 2009; Hamdaoui, 2009), a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo foi modelada utilizando o modelo de força motriz linear para representar a taxa de transferência de massa na resina. Os resultados

obtidos nestes estudos mostraram que houve pouca variação do coeficiente de transferência de massa na resina K_{S_j} com a concentração de alimentação.

Barros *et al.* (2004) e Ostrosky *et al.* (2009) estudaram, respectivamente, a remoção do íon Cr^{+3} pela zeólita NaX e a remoção dos íons Cu^{+2} e Zn^{+2} pela zeólita NaY. Nestes estudos foram obtidos dados experimentais de curva de ruptura para diferentes concentrações de alimentação. Para representar a dinâmica de remoção dos íons em coluna, consideraram apenas a etapa de difusão na zeólita como controladora da transferência de massa. Em ambos os trabalhos os valores de K_S foram estimados a partir de um ajuste do modelo aos dados experimentais de curva de ruptura. No estudo realizado por Barros *et al.* (2004), para as concentrações de alimentação de 0,29, 0,48, 0,95 e 1,45 meq/L, os valores de $K_{S_{\text{Cr}}}$ foram, respectivamente 0,0178, 0,0170, 0,0183 e 0,0202 min^{-1} . No estudo realizado por Ostrosky *et al.* (2009), para o íon Zn^{+2} , nas concentrações de alimentação de 1,38, 1,91 e 2,45 meq/L os valores de $K_{S_{\text{Zn}}}$ foram, respectivamente 0,0355, 0,0385 e 0,0398 min^{-1} e para o íon Cu^{+2} , nas concentrações de alimentação de 0,11 e 0,78 meq/L os valores de $K_{S_{\text{Cu}}}$ foram, respectivamente 0,0054 e 0,0055 min^{-1} .

Hamdaoui (2009) estudou a remoção do íon Cu^{+2} pela resina Purolite C100-MB. Os resultados mostraram que para as concentrações de alimentação de 4,70, 6,30 e 7,90 meq/L os valores de $K_{S_{\text{Cu}}}$ foram, respectivamente 0,00049, 0,00055 e 0,00064 min^{-1} .

Contudo, comparando os modelos matemáticos utilizados para descrever a dinâmica de troca iônica em coluna verificam-se vantagens e desvantagens em cada um. O modelo que utiliza a isoterma de Langmuir competitiva como relação de equilíbrio apresenta facilidade no cálculo da concentração de equilíbrio dos íons na resina. No entanto, não representa o mecanismo de troca iônica. Além disto, este modelo não foi capaz de prever o equilíbrio de troca iônica ternária a partir de parâmetros dos sistemas binários. Em contrapartida, o modelo que utilizou a LAM não ideal como relação de equilíbrio, além de representar o mecanismo de troca, foi capaz de prever o equilíbrio ternário a partir de parâmetros dos sistemas binários. Verificou-se, ainda, que a representação da dinâmica de troca do sistema ternário em coluna a partir deste modelo foi totalmente preditiva, isto é, foram utilizados apenas os parâmetros dos sistemas binários para prever o equilíbrio e a

taxa de transferência de massa. As desvantagens referentes a utilização deste modelo foram apresentadas anteriormente.

6.5.4.3 Análise de Sensibilidade

Para investigar os efeitos dos parâmetros D_{ax} , K_S e K_F na curva de ruptura foi realizada uma análise de sensibilidade. Para gerar as curvas de ruptura foi utilizado o modelo matemático que utilizou como relação de equilíbrio a LAM não ideal. Na simulação da curva de ruptura foram utilizadas as condições de operação referente ao sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ onde a concentração de alimentação dos íons Cu^{+2} e Na^+ são, respectivamente, 2,9036 e 0,3040 meq/L.

A análise de sensibilidade consistiu em fixar dois parâmetros e variar o valor do terceiro parâmetro em torno de um valor de referência. Os valores de referência para os parâmetros D_{ax} , K_S e K_F são àqueles apresentados na Tabela 6.13. Na Figura 6.47 é apresentada a análise de sensibilidade do coeficiente de dispersão axial. Nesta análise, o coeficiente de transferência de massa na resina ($K_{S_{Cu}} = 0,0182 \text{ min}^{-1}$) e o coeficiente de transferência de massa no filme ($K_{F_{Cu}} = 93,96 \text{ min}^{-1}$) foram fixados, enquanto o coeficiente de dispersão axial foi variado tendo como base o valor de $0,87 \text{ cm}^2/\text{min}$.

Nas Figuras 6.48 e 6.49 são apresentadas, respectivamente, as análises de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa na resina (parâmetros fixados: $D_{ax} = 0,87 \text{ cm}^2/\text{min}$ e $K_{F_{Cu}} = 93,96 \text{ min}^{-1}$) e do coeficiente de transferência de massa no filme (parâmetros fixados: $D_{ax} = 0,87 \text{ cm}^2/\text{min}$ e $K_{S_{Cu}} = 0,0182 \text{ min}^{-1}$).

Nas Figuras 6.47 a 6.49 nota-se que todos os parâmetros tiveram efeito na curva de ruptura. As variações mais significativas foram observadas para os parâmetros $K_{S_{Cu}}$ e $K_{F_{Cu}}$, sendo que a variação destes parâmetros provocou resultados semelhantes na curva de ruptura, o que sugere que ambas as etapas de transferência de massa são importantes no processo. A variação do parâmetro D_{ax} afetou, principalmente, a parte inicial da curva de ruptura. No projeto de uma coluna de leito fixo é necessária a exata representação da parte

inicial da curva de ruptura. Desta forma, para este sistema devem-se considerar todos os efeitos de transferência de massa.

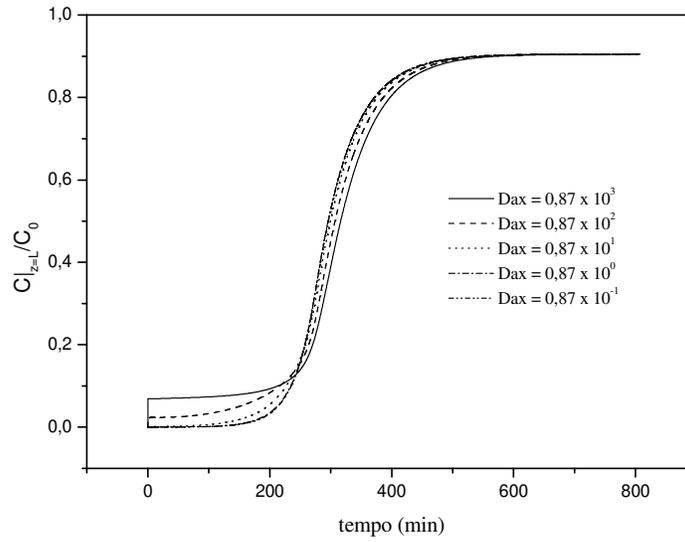


Figura 6.47 – Análise de sensibilidade para o coeficiente de dispersão axial

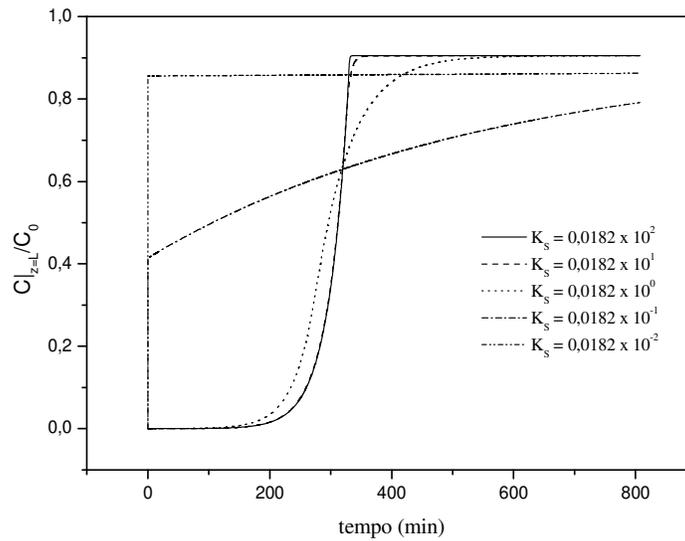


Figura 6.48 – Análise de sensibilidade para o coeficiente de transferência de massa na resina

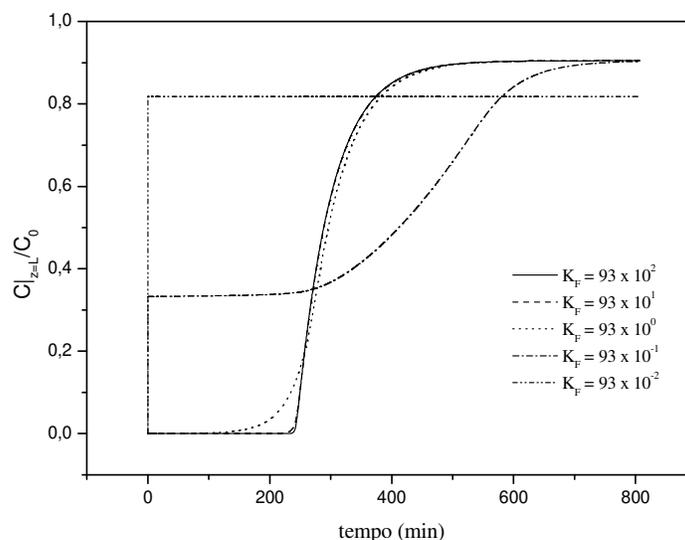


Figura 6.49 – Análise de sensibilidade para o coeficiente de transferência de massa no filme

6.5.4.4 Análise da Resistência à Transferência de Massa nas Fases

Para avaliar a magnitude das resistências á transferência de massa nas fases líquida e sólida em relação a resistência global, foi empregado um procedimento análogo a análise utilizada para um sistema gás – líquido. A análise para o sistema gás – líquido é apresentada em detalhe no livro texto Welty *et al.* (2001).

Na Figura 6.50 é ilustrada a transferência de massa de uma espécie j do seio da fase líquida para a fase sólida.

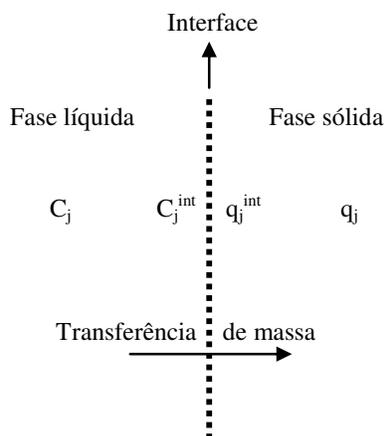


Figura 6.48 – Transferência de massa de uma espécie entre as fases líquida e sólida

A taxa de transferência de massa de uma espécie j da fase líquida para a fase sólida pode ser descrita pelas seguintes equações:

$$G_m = \frac{K_G \varepsilon_T}{\rho_L} (C_j - C_j^{eq}) \quad (6.10)$$

$$G_m = \frac{K_F \varepsilon_T}{\rho_L} (C_j - C_j^{int}) \quad (6.11)$$

$$G_m = K_S (q_j^{int} - q_j) \quad (6.12)$$

Onde G_m é a taxa de transferência de massa da espécie j (meq / g min), K_G é o coeficiente de transferência de massa global (min^{-1}), K_F é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, K_S é o coeficiente de transferência de massa na fase sólida, C_j é a concentração da espécie j no seio da fase líquida (meq/L), q_j é a concentração da espécie j no interior da resina (meq/g), C_j^{eq} é a concentração da espécie j no seio da fase líquida (meq/L) em equilíbrio com q_j (meq/g), C_j^{int} é a concentração da espécie j na fase líquida na interface em equilíbrio (meq/L) com q_j^{int} (meq/g).

Rearranjando a Equação (6.10), tem-se:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{\varepsilon_T}{\rho_L} \frac{(C_j - C_j^{eq})}{G_m} = \frac{\varepsilon_T}{\rho_L} \left[\frac{(C_j - C_j^{int})}{G_m} + \frac{(C_j^{int} - C_j^{eq})}{G_m} \right] \quad (6.13)$$

Substituindo a Equação (6.11) na Equação (6.13), tem-se:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_F} + \frac{\varepsilon_T}{\rho_L} \frac{(C_j^{int} - C_j^{eq})}{G_m} \quad (6.14)$$

Considerando equilíbrio termodinâmico na interface líquido - sólido é possível escrever as seguintes equações utilizando a isoterma de Langmuir:

$$q_j^{\text{int}} = \frac{q_{\text{max}} b C_j^{\text{int}}}{1 + b C_j^{\text{int}}} \quad (6.15)$$

$$q_j = \frac{q_{\text{max}} b C_j^{\text{eq}}}{1 + b C_j^{\text{eq}}} \quad (6.16)$$

Substituindo as Equações (6.15) e (6.16) na Equação (6.14), tem-se:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_F} + \frac{\varepsilon_T q_{\text{max}}}{\rho_L b} \frac{1}{G_m} \frac{(q_j^{\text{int}} - q_j)}{(q_j^{\text{int}} - q_{\text{max}})(q_j - q_{\text{max}})} \quad (6.17)$$

Substituindo a Equação (6.12) na Equação (6.17), tem-se:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_F} + \frac{\varepsilon_T}{\rho_L b} \frac{q_{\text{max}}}{(q_j^{\text{int}} - q_{\text{max}})(q_j - q_{\text{max}})} \frac{1}{K_S} \quad (6.18)$$

O primeiro termo da Equação (6.18) representa a resistência global à transferência de massa, o segundo e terceiro termo representam, respectivamente, a resistência à transferência de massa no filme líquido e a resistência à transferência de massa na fase sólida.

Verifica-se a partir da Equação (6.18) que a resistência a transferência de massa na fase sólida é função da concentração da espécie j nesta fase. Para avaliar este efeito foram considerados os seguintes casos:

(i) $q_j = 0$ e $q_j^{\text{int}} = 0$.

Neste caso, a Equação (6.18) reduz-se a:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_F} + \frac{\varepsilon_T}{\rho_L b q_{\max}} \frac{1}{K_S} \quad (6.19)$$

Para o cálculo da magnitude dos termos do lado direito da igualdade da Equação (6.19) foram considerados os seguintes valores: $K_F = 93 \text{ min}^{-1}$, $K_S = 0,0182 \text{ min}^{-1}$, $q_{\max} = 5,13 \text{ meq/g}$, $b = 16240 \text{ L/meq}$, $\varepsilon_T = 0,29$ e $\rho_L = 449,11 \text{ g/L}$. Os parâmetros da isoterma de Langmuir (q_{\max} , b) foram obtidos a partir de um ajuste do modelo aos dados experimentais de equilíbrio do sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$. Neste ajuste, foi desprezada a presença dos íons Na^+ no sistema. A partir destes parâmetros foram obtidos os seguintes valores para as resistências a transferência de massa na fase líquida e na resina, respectivamente:

$$\frac{1}{K_F} = 0,0107 \quad (6.20)$$

$$\frac{\varepsilon_T}{\rho_L b q_{\max}} \frac{1}{K_S} = 4,48 \times 10^{-5} \quad (6.21)$$

(ii) $q_j = q_{\max} - 1 \times 10^{-3}$ e $q_j^{\text{int}} = q_{\max} - 1 \times 10^{-6}$.

Neste caso, a Equação (6.18) reduz-se a:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_F} + \frac{1 \times 10^9 \varepsilon_T q_{\max}}{\rho_L b} \frac{1}{K_S} \quad (6.22)$$

Empregando os valores dos parâmetros apresentados anteriormente na Equação (6.22) foram obtidos os seguintes valores para as resistências a transferência de massa na fase líquida e na resina, respectivamente:

$$\frac{1}{K_F} = 0,0107 \quad (6.23)$$

$$\frac{1 \times 10^9 \varepsilon_T q_{\max}}{\rho_L b} \frac{1}{K_S} = 10663 \quad (6.24)$$

Uma análise dos casos apresentados nos permite concluir que a etapa inicial de transferência de massa, de uma espécie j da fase líquida para a fase sólida, é controlada pela resistência no filme. No entanto, à medida que a espécie j acumula-se na fase sólida a resistência na fase sólida torna-se dominante.

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidos dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ e $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ nas concentrações totais de 1, 3 e 5 meq/L. Também foram obtidos dados experimentais de curva de ruptura para os sistemas $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ na concentração de alimentação total de aproximadamente 3 meq/L. O trocador iônico utilizado foi a resina Amberlite IR 120. Todos os experimentos foram conduzidos na temperatura de 25°C e pH inicial 4. Para descrever os dados experimentais de equilíbrio foram utilizados o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir competitiva e a Lei da Ação das Massas. Para descrever a dinâmica de troca iônica foi utilizado um modelo matemático obtido a partir de um balanço de massa nas fases. Neste modelo foram consideradas como etapas controladoras da transferência de massa a difusão dos íons no filme e a difusão dos íons na resina. Além disto, foi considerado equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido.

As conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho são apresentadas de acordo com os seguintes aspectos: (i) Efeito do pH no processo de troca iônica; (ii) Análise da estequiometria da solução no processo de troca iônica; (iii) Tratamento dos dados de equilíbrio e (iv) Dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo.

Aspecto i

- O pH_{zpc} da resina Amberlite IR 120 ficou entre 4 e 11;
- A análise da especiação metálica na solução dos sistemas 1 (Cu + Na + Cl), 2 (Zn + Na + Cl), 3 (Cu + Zn + Cl) e 4 (Cu + Zn + Na + Cl) a partir dos diagramas simulados pelo HYDRA mostraram que: para o sistema 1 na faixa de pH entre 0 e 4,65 tem-se aproximadamente 95,9 % de íons Cu^{+2} ; para o sistema 2 na faixa de pH entre 0 e 5,00 tem-se aproximadamente 97,2 % de íons Zn^{+2} ; para o sistema 3 na

faixa de pH entre 0 e 5,25 tem-se aproximadamente 98,2 % de íons Cu^{+2} e na faixa de pH entre 0 e 4,79 tem-se aproximadamente 97,5 % de íons Zn^{+2} ; para o sistema 4 na faixa de pH entre 0 e 4,60 tem-se aproximadamente 95 % de íons Cu^{+2} e na faixa de pH entre 0 e 5,00 tem-se aproximadamente 95,6 % de íons Zn^{+2} ; Finalmente, todos os diagramas de especiação mostraram que na faixa de pH entre 0 e 12,00 tem-se 100 % de íons Na^{+} ;

- A análise de pH dos experimentos de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada mostraram que a faixa de variação global do pH foi de 3,91 a 4,53;
- A análise de pH dos experimentos de troca iônica em coluna de leito fixo mostraram que a faixa de variação global do pH foi de 3,55 a 4,86;

Aspecto ii

- Nos experimentos de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada, para os sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^{+}$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ os desvios percentuais médios da estequiometria da solução foram, respectivamente: 5,07, 7,43 e 8,71%;
- Nos experimentos de equilíbrio de troca iônica em sistema batelada, para o sistema ternário, o desvio percentual médio da estequiometria da solução foi 4,32 %;
- Considerando todos os experimentos realizados em coluna de leito fixo, o desvio percentual médio da estequiometria da solução foi de 4,45 %;
- Os baixos desvios indicam que para os sistemas investigados pode-se considerar processo estequiométrico;

Aspecto iii

- Os dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^{+}$ mostraram que a resina Amberlite IR 120 tem maior afinidade com os íons Cu^{+2} e Zn^{+2} do que com os íons Na^{+} . A partir dos dados experimentais de equilíbrio do

sistema $Zn^{+2} - Cu^{+2}$ verificou-se que não existe uma afinidade definida entre íons Cu^{+2} e Zn^{+2} com a resina. Além disto, estes dados indicam pontos de azeotropia;

- A isoterma de Langmuir competitiva representou satisfatoriamente os dados de equilíbrio de troca iônica dos sistemas binários $Cu^{+2} - Na^{+}$ e $Zn^{+2} - Na^{+}$ em todas as concentrações totais investigadas, no entanto, não representou adequadamente os dados de equilíbrio do sistema binário $Zn^{+2} - Cu^{+2}$. Os valores ajustados das constantes da Isoterma de Langmuir competitiva (ver Tabela 6.6) para o sistema binário $Cu^{+2} - Na^{+}$ indicaram que o íon Cu^{+2} tem maior afinidade com a resina do que o íon Na^{+} , pois $b_{Cu} > b_{Na}$. Para os sistemas binários $Zn^{+2} - Na^{+}$ e $Zn^{+2} - Cu^{+2}$ verificou-se, respectivamente, que $b_{Zn} > b_{Na}$ e que $b_{Cu} \approx b_{Zn}$;
- A Lei da Ação das Massas ideal representou satisfatoriamente os dados de equilíbrio de troca iônica dos sistemas binários $Cu^{+2} - Na^{+}$ e $Zn^{+2} - Na^{+}$ em todas as concentrações totais investigadas, no entanto, não representou adequadamente os dados de equilíbrio do sistema binário $Zn^{+2} - Cu^{+2}$. Comparando-se a constante termodinâmica obtida para o sistema $Cu^{+2} - Na^{+}$ (K_{CuNa}) com àquela obtida para o sistema $Zn^{+2} - Na^{+}$ (K_{ZnNa}) observa-se que a resina tem uma afinidade um pouco maior com o íon Zn^{+2} do que com o íon Cu^{+2} , pois $K_{ZnNa} > K_{CuNa}$;
- A Lei da Ação das Massas não ideal representou satisfatoriamente os dados de equilíbrio de troca iônica de todos os sistemas binários. As constantes termodinâmica obtida para os sistemas $Cu^{+2} - Na^{+}$ (K_{CuNa}) e $Zn^{+2} - Na^{+}$ (K_{ZnNa}) foram próximas. Isto indica que não existe uma diferença significativa de afinidade das espécies Zn^{+2} e Cu^{+2} com a resina;
- O erro quadrado médio, apresentado na Tabela 6.7, mostrou que a LAM não ideal, entre os modelos testados, representou melhor os dados de equilíbrio dos três sistemas binários;
- A isoterma de Langmuir competitiva representou os dados de equilíbrio ternário com resíduos na faixa de 0,12 a - 0,15, para o cátion Cu^{+2} , 0,12 a - 0,17, para o cátion Zn^{+2} e 0,25 a - 0,10, para o cátion Na^{+} . Os valores das constantes da isoterma

de Langmuir competitiva (ver Tabela 6.8) indicam que na mistura ternária os íons Cu^{+2} e Zn^{+2} tem afinidades semelhantes com a resina, pois $b_{\text{Cu}} \approx b_{\text{Zn}}$;

- A Lei da Ação das Massas não ideal representou os dados de equilíbrio ternário a partir de parâmetros obtidos para os sistemas binários. Os resíduos estiveram na faixa de 0,10 a - 0,10, para o cátion Cu^{+2} , 0,10 a - 0,12, para o cátion Zn^{+2} e 0,15 a - 0,10, para o cátion Na^{+} ;

Aspecto iv

- A capacidade total de troca iônica da resina Ambelite IR 120, obtida experimentalmente, foi de 5,13 meq/g;
- Na descrição da dinâmica de troca iônica dos sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^{+}$ em coluna foram empregados dois modelos matemáticos, os quais se diferenciaram pela relação de equilíbrio (Isoterma de Langmuir competitiva ou LAM não ideal) utilizada. Na descrição das curvas de ruptura experimentais destes sistemas, a análise estatística mostrou que ambos os modelos representaram de forma semelhante os dados experimentais;
- Na descrição da dinâmica de troca iônica do sistema ternário foram utilizados os mesmos modelos aplicados para representar a dinâmica de troca iônica dos sistemas binários. Ambos os modelos representaram satisfatoriamente os dados experimentais de curva de ruptura do sistema ternário. Nas simulações da dinâmica de troca iônica do sistema ternário foi possível utilizar os parâmetros de transferência de massa ($K_{S_{\text{Cu}}}$, $K_{S_{\text{Zn}}}$) obtidos para os sistemas binários;
- O modelo matemático que utiliza como relação de equilíbrio a LAM não ideal pode representar uma poderosa ferramenta na descrição da dinâmica de troca iônica de sistemas ternários, visto que, podem ser utilizados na simulação, os parâmetros das taxas de transferência de massa e da relação de equilíbrio obtidos para os sistemas binários constitutivos do sistema ternário.

Contudo, uma das principais contribuições deste trabalho foi a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ e $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$ e para o sistema ternário $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$, bem como a modelagem do equilíbrio destes sistemas. Verificou-se, a partir da modelagem do equilíbrio, que a Lei da Ação das Massa não ideal é capaz de prever a mudança de seletividade da resina, fenômeno observado para o sistema binário $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$. Adicionalmente, foi desenvolvido um modelo matemático para descrever a troca iônica em coluna de leito fixo levando em consideração a maioria dos mecanismos de transferência de massa e o efeito da não idealidade nos modelos de equilíbrio. É importante destacar que não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham avaliado o impacto da modelagem do equilíbrio pela Lei da Ação das Massas não ideal na simulação das curvas de ruptura. O uso deste modelo de equilíbrio tem um grande impacto na resolução do sistema de equações que descreve a transferência de massa na coluna, pois requer um maior esforço computacional. No entanto, apresentam como vantagem a possibilidade de prever o equilíbrio multicomponente a partir de informações dos sistemas binários.

CAPÍTULO 8

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização de uma pesquisa é usualmente pressuposta por uma continuidade. Deste modo, as seguintes sugestões são dadas para elaboração de novos trabalhos:

- Obter dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para sistemas binários envolvendo diferentes metais pesados;
- Monitorar o pH da solução durante o condicionamento da resina a fim de avaliar a possível presença de íons H^+ na resina;
- Determinar a porosidade do leito a partir de dados experimentais de queda de pressão em função da vazão volumétrica;
- Modelar o equilíbrio de troca iônica e a troca iônica em coluna de leito fixo levando em consideração a especiação metálica;
- Modelar a troca iônica em coluna de leito fixo utilizando a segunda lei da Fick para descrever a difusão dos íons na partícula;
- Utilizar, na modelagem matemática da troca iônica em coluna de leito fixo, o potencial químico, como força motriz para transferência de massa;
- Obter dados experimentais de curva de ruptura com um efluente real para testar os modelos matemáticos;
- Estudar o aumento de escala do processo de troca iônica em coluna de leito fixo.

CAPÍTULO 9

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, N., IQBAL, J., IQBAL, M. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies, *Journal of Hazardous Materials*, B108, p. 85-94, 2004.

AKSU, Z., GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.*, v. 50, p. 1-16, 2003.

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

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

ANTIA, F.D., HORVÁTH, C., Operational modes of chromatographic separation processes, *Physical Chemistry*, v. 93, p. 961-968, 1989.

AZEVEDO, D. C. S., RODRIGUES, A. E. Bilinear driving force approximation in the modeling of a simulated moving bed using bidisperse adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.38, p. 3519-3529, 1999.

BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, R.M., ADRIAN, D.D., A review of potentially low cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, v. 33, p. 2469–2479, 1999.

BAJPAI, R. K., GUPTA, A. K., GOPALA RAO, M., Binary and Ternary Ion-Exchange Equilibria. Sodium-Cesium-Manganese-Dowex 50W-X8 and Cesium-Manganese-Strontium-Dowex 50W-X8 Systems, *The Journal Physical Chemistry*, v. 77(70), p. 1288 – 1293, 1973

BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., ARROYO, P. A., TAVARES, C. R. G., SCHNEIDER, R. M., SUSZEK, M., SOUSA-AGUIAR, E. F. Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX, *Chemical Engineering Science*, v.59, p. 5959-5966, 2004.

BRASIL. CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 357 de 17 março de 2005*. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf.

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

BROSILLON, S., MANERO, M. H., FOUSSARD, J. N. Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and Theoretical breakthrough curves, *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 3571-3575, 2001.

BROUGHTON. D. B., Adsorption isotherms for binary gas mixtures, *Ind. Eng. Chem.*, v. 40, p. 1506 – 1508, 1948.

CHOWDIAH, V. N., FOUTCH. G. L., LEE, G. C., Binary liquid-phase mass transport in mixed-bed ion exchange at low solute concentration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1485-1494, 2003.

COSTA NOVELLA, E., MARTINEZ, A. L., GONZALEZ DE LA ROCHA, M. E., Intercambio iônico. Sistema Amberlita IR-120-NaOH: Equilíbrio y Cinética, *Anales de Química*, v.77, p.297-302, 1981.

COVELO, E. F., VEGA, F. A., ANDRADE, M. L., Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics, *J. Hazard. Mater.*, v. 147, p. 862 – 870, 2007.

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

DANCKWERTS, P. V., Continuous flow systems: distribution of residence times, *Chem. Eng. Sci.*, v. 2, p. 1-13, 1953.

DAVRANCHE, M.; LACOUR, S.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J.C.; An Easy Determination of the Surface Chemical Properties of Simple and Natural Solids, *Journal of Chemical Education*, v. 80(1), p. 76-78, 2003.

DEBYE, P, HÜCKEL, E., Zur theorie der electrolyte I. Gefrierpunkt-erniedrigung und verwandte erscheinunger. *Phys Z.*, v. 24, p. 185 – 206, 1923.

DELAGE, F., PRÉ, P., LE CLOIREC, P. Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on a activated carbon bed: Experimental and theoretical analysis, *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, 4816-4821, 2000.

DENBIG, K., “The Principles of Chemical Equilibrium”, Cambridge University Press, New York, 1971.

DRANOFF, J., LAPIDUS, L., Multicomponent ion exchange column calculations, *Ind. Eng. Chem.*, v. 50 (11), p.1648-1653, 1958.

DURSUN, A. Y., AKSU, Z. Biodegradation kinetics of ferrous (II) cyanide complex ions by immobilized *Pseudomonas fluorescens* in a packed bed column reactor, *Process Biochem.*, v. 35, p. 615-622, 2000.

EL PRINCE, A.M., BABCOCK, K.L., Prediction of ion exchange equilibria in aqueous systems with more than two counterions, *Soil Sci.*, v. 120, p. 332-338, 1975.

EOM T. H., LEE C. H., KIM J. H., LEE C. H., Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment, *Desalination*, v. 180, p. 163-172, 2005.

ERNEST Jr., M. V., WHITLEY, R. D., MA, Z., LINDA WANG, N. H. Effects of mass action equilibria in fixed bed multicomponent ion exchange dynamics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 212-226, 1997.

FERNÁNDEZ, J. C. T., Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos, São Carlos: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de São Carlos, 2004, 152 p. Tese (Doutorado).

FERNÁNDEZ, Y., MARAÑÓN, E., CASTRILLÓN, L., VÁZQUEZ, I., Removal of Cd and Zn from inorganic industrial waste leachate by ion exchange, *J. Haz. Mater.*, v. B126, p. 169-175, 2005.

GARG, D. R., RUTHVEN, D. M., The performance of molecular sieve adsorption columns: systems with micropore diffusion control, *Chemical Engineering Science*, v. 29, p. 571-581, 1974.

GEANKOPLIS, C.J., 1993, “*Transport Processes and Unit Operations*”, Capítulo: 12, 3ed., PTR Prentice Hall, USA.

GLUECKAUF, E., COATES, J. J. Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, *J. Chem. Soc.*, 1315-1321, 1947.

HANDAOU, O., Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling, *J. Hazard. Mater.*, v. 161, p. 737-746, 2009.

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

JANSEN, M. L., HOFLAND, G. W., HOUWERS, J., STRAATHOOF, A. J. J., VAN DER WIELEN, L. A. M., LUYBEN, K. C. A. M., VAN DEN TWEEL, W. J. J., Effect of pH and concentration on column dynamics of weak electrolyte ion exchange, *AICHE J.*, v. 42 (7), p. 1925 – 1937, 1996.

JENA, P. R., BASU, J. K., DE, S., A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes, *Chemical Engineering J.*, v. 102, p. 267-275, 2004.

JUANG, R. S., KAO, H. C., CHEN, W., Column removal of Ni(II) from synthetic electroplating waste water using a strong-acid resin, *Separation and Purification technology*, v. 49, p. 36-42, 2006.

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

KANDAH, M., ABU AL-RUB, F. A., AL-DABAYABEH, N., Competitive adsorption of copper-nickel and copper-cadmium binaries on SMW, *Eng. Life Sci.*, v.8, 237-243, 2002.

KANDAH, M., ABU AL-RUB, F. A., AL-DABAYABEH, N., The aqueous adsorption of copper and cadmium ions on sheep manure, *Adsorption Sci. Technol.*, v. 21, p. 501-509, 2003.

KENTISH, J.S., STEVENS, G.W., Innovations in separation technology for the recycling and re-use of liquid waste streams, *Chem. Eng. J.*, v. 84, p. 149–159, 2001.

KIM, J.S., KEANE, M.A., The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na–Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 77, p. 633–640, 2002.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char, *Wat. Res.*, v.35, p. 3876-3886, 2001.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Optimized correlations for the fixed bed adsorption of metal ions on bone char, *Chem. Eng. Sci.*, v.55, p. 5819-5829, 2000.

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

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

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column, *Water Research*, v. 31, n. 9, p. 2327-2339, 1997.

KUMAR, Y. P., KING, P., PRASAD, V. S. R. K., Comparison for adsorption modeling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp., *J. Hazardous Materials*, v. 137, p. 1246 - 1251, 2006.

LATHEEF, I. M., HUCKMAN, M. E., ANTHONY, R. G., Modeling Cesium Ion exchange on fixed bed columns of crystalline silicotitanate granules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 1356 - 1363, 2000.

LEE, I. H., KUAN, Y. C., CHERN, J. M., Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach, *J. Hazard. Mater.*, v. 152, p. 241–249, 2008.

LEE, I. H., CHUNG KUAN, Y, CHERN, J. M., Equilibrium and kinetics of heavy metal ion Exchange, *J. Chinese Institute of Chemical Engineers*, v. 38, p. 71–84, 2007.

LIDE, D. R., KEHIAIAN, H. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 7 ed. CRC Press, 1996-1997.

LIMOUSIN, G., GAUDET, J. P. CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHE´S, V., KRIMISSA, M., Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249–275, 2007.

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

MADRAS, G., THIBAUD, C., ERKEY, C., AKGERMAN, A. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices, *AIChE J.*, v. 40, p. 777-788, 1994.

MALEK, A., FAROOQ, S., Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel, *AIChE J.*, v. 43, p. 761-776, 1997.

MALISKA, C. R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*, LTC – Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1995, 424 p.

MCKAY G., BINO M. J., Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water, *Environmental Pollution*, v. 66, p. 33-53, 1990.

MEHABLIA, M.A., SHALLCROSS, D.C., STEVENS, G.W., Prediction of multicomponent ion exchange equilibria, *Chem. Eng. Sci.*, v. 49(14), p. 2277-2286, 1994.

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

MORBIDELLI, M., MELIS, S., MARKOS, J., CAO, G., Multicomponent equilibria on ion-exchange resins, *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, p. 281-288, 1996.

MOREIRA, M.J.A., FERREIRA, L.M.G.A., Equilibrium studies of phenylalanine and tyrosine on ion-exchange resins, *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5022 – 5034, 2005.

MYERS, A.L.; PRAUSNITZ, J.L.; “Thermodynamics of mixed-gas adsorption”, *AICHE Journal*, v. 11, p. 121-127, 1965.

NAJA, G., VOLESKY, B., Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 281, p. 194–201, 2006.

NCIBIA, M.C., MAHJOUBA, B., SEFFENA, M., BROUERSC, F., GASPARD B, S., Sorption dynamic investigation of chromium(VI) onto *Posidonia oceanica* fibres: Kinetic modelling using new generalized fractal equation, v. 46, p. 141 – 146, 2009.

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

NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan, *J. Colloids Interface Sci*, v. 255 (1), p. 64–74, 2002.

OLIVEIRA, M. M., Obtenção de isothermas de troca iônica de Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2} em vermiculita e suas caracterizações, João Pessoa: Faculdade de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2008, 109 p. Dissertação (Mestrado).

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

OTERO, M., ZABKOVA, M., RODRIGUES, A. E. Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins, *Separation Purification Technology*, v.45, p. 86-95, 2005.

PABALAN, R., BERTETTI, F., Experimental and modeling study of ion-exchange between aqueous solutions and the zeolite mineral clinoptilolite, *J. Solutions Chem.*, v. 28 (4), p. 367–393, 1999.

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

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

PETRUS, R., WARCHOL, J., Modeling of heavy metal removal dynamics in clinoptilolite packed beds, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 93, p.29 - 39, 2006.

PETZOLD, L. R. *A description of DASSL: A differential/algebraic equation system solver*, STR, SAND82-8637, Livermore 1982.

PITZER, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, *J. Physical Chemistry*, v. 77, p. 268 - 277, 1973.

PITZER, K.S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.

PITZER, K.S.; KIM, J., Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 96, p. 5701-5707, 1974.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G.; *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3 Ed., Cap. 9, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

Puigdomenech, I. HYDRA: Hydrochemical Equilibrium-Constant Database Software, royal Institute of Technology, Sweden, 2004.

RAJE, P., PINTO, N. G., Combination of the steric mass action and non-ideal surface solution models for overload protein ion-exchange chromatography, *J. Chromatography A*, v. 760, p. 760, p. 89 – 103, 1997.

RAO, K.S., SARANGI, D., DASH, P.K., CHANDHURY, G.R., Treatment of wastewater containing copper, zinc, nickel and cobalt using Duolite ES-467, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 77, p. 1107–1113, 2002.

RENGARAJ, S., JOO, C. K., KIM, Y., YI, J., Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 122H, 1500H and IRN97H., *J. Haz. Mater.*, v. 102, p. 257–275, 2003.

ROMANIELO, L. L., Modelagem matemática e termodinâmica da adsorção de gases multicomponente, Campinas – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 222, Tese (Doutorado).

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.

SANDLER, S. I.; Chem. Eng. Thermodynamics, 3 Ed., Cap. 7, John Wiley & Sons, New York, 1999.

SCHIEWER, S., VOLESKY, B., Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Tec.*, v. 29, p. 3049-3058, 1995.

SHALLCROSS, D.C., HERRMANN, C.C., McCOY, B.J., An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria, *Chem. Eng. Sci.*, v. 43 (2), p. 279-288, 1988.

SHEBIL, S. B., SUNGUR, A. A., ZDURAL, A. R. O, Fixed-bed ion exchange columns operating under non-equilibrium conditions: estimation of mass transfer properties via non-equilibrium modeling, *Reactive & Functional Polymers*, v. 67, p. 1540–1547, 2007.

SILVA, E. A. Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 165 p. Tese (Doutorado).

SILVA, E. A., COSSICH, E. S., TAVARES, C. R. G., CARDOZO, L., GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum sp.* in fixed bed, *Process Biochem.*, v. 38, p. 791-799, 2002.

SIRCAR, S., Role of Adsorbent Heterogeneity on Mixed Gas Adsorption, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 30, p. 1032-1039, 1991.

SMITH, R. P., WOODBURN, E. T., Prediction of Multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system SO_4^{4-} - NO_3^- - Cl^- from data of Binary Systems, *AIChE J.*, v. 24 (4), p.577-586, 1978.

STEPHEN, J. A., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 44, p. 1942-1949, 2005.

STUART, F. X., CAMP, D. T. Comparison of kinetic and diffusional models for packed bed adsorption, *I&EC Fundamentals*, v. 16, n. 1, p. 156-158, 1966.

STUMM, W., "Chemistry of the Solid-Water Interface", John Wiley & Sons, New York, 1992.

SUWANAYUEN, S., DANNER, R. P., A gas adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory, *AIChE J.*, v. 26, p. 68 – 76, 1980.

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

TRUESDELL, A. H., JONES, B. F., Wateq-A Computer programme for calculating chemical equilibria of natural waters, U.S. Geological Surveys, Washington, D.C., (1973).

TRUJILLO, E. M. Mathematically Modeling the Removal of Heavy Metals from a Wastewater Using Immobilized Biomass, *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, p. 1559-1565, 1991.

TWISS, M. R., ERRÉCALDE, O., FORTIN, C., CAMPBELL, P. G. C., JUMARIE, C., DENIZEAU, F., BERKELAAR, E., HALE, B., VAN REES, K., Coupling the use of computer chemical speciation models and culture techniques in laboratory investigations of trace metal toxicity, *Chem. Spec. Biovail.*, v. 9, p. 13 – 17, 2001.

VALVERDE, J.L., DE LUCAS, A., GONZÁLEZ, M., RODRÍGUEZ, J. F., Equilibrium Data for the Exchange of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} Ions for H^+ on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120, *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 613-617, 2002.

VALVERDE, J.L., DE LUCAS, A., GONZÁLEZ, M., RODRÍGUEZ, J. F., Ion exchange equilibria of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} Ions for Na^+ on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120, *J. Chem. Eng. Data*, v. 46, p. 1404 - 1409, 2001.

VALVERDE, J.L., DE LUCAS, A., GONZÁLEZ, M., RODRÍGUEZ, J. F., A generalized model for the measurement of effective diffusion coefficients of heterovalent ions in ion exchangers by the zero-length column method, *Chem. Eng. Sci.*, v. 59, p. 71 - 79, 2004.

VALVERDE, J.L., DE LUCAS, A., GONZÁLEZ, M., RODRÍGUEZ, J. F., Minimizing the environmental impact of the regeneration process of an ion exchange bed charged with transition metals, *Separation and Purification Technology*, v. 49, p. 167 – 173, 2006.

VAMOS, R.J., HAAS, C.N., Reduction of ion-exchange equilibrium data using an error in variables approach, *AIChE J.*, v. 40 (3), p. 556–560, 1994.

VAZQUEZ UÑA, G.V., PAMPIN, R.M., CAEIRO, R.B., Prediction del equilíbrio em sistemas ternários de intercambio iônico, *Anales de Química Ser. A*, v.81, p. 141 – 145, 1985.

VIEIRA, R. S., Adsorção Competitiva dos Íons Cobre e Mercúrio em Membranas de Quitosana Natural e Reticulada, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008, 152 p. Tese (Doutorado).

VIEIRA, R. S., BEPPU, M. M., Dynamic and static adsorption and desorption of Hg(II) ions on chitosan membranes and spheres, *Water Research*, v. 40, p. 1726 – 1734, 2006.

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

VO, B. S.; SHALCROSS, D. C., Ion exchange equilibria data for systems involving H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , and Ca^{+2} ions, *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 1018-102, 2005^a.

VO, B. S.; SHALCROSS, D. C., Modeling solution phase behavior in multicomponent ion exchange equilibria involving H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , and Ca^{+2} ions, *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 1995-2002, 2005^b.

VOLESKY, B., Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century, *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

WELTY, J. R., WICKS, C. E., WILSON, R. E., RORRER, G. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, New York, 2001, 650 p.

WILSON, G.M., Vapor-liquid equilibria XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p. 127-130, 1964.

YALCIN, S., APAK, R., HIZAL, J., AFSAR, H., Recovery of copper (II) and chromium (III) from electroplating-industry wastewater by ion exchange, *Sep. Sci. Technol.*, v. 36, p. 2181 – 2196, 2001.

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