

MODELAGEM DA CINÉTICA DE TROCA-IÔNICA DO SISTEMA BINÁRIO Cu^{2+} - Na^+ SOBRE A RESINA AMBERLITE IR-120

T. O. REINEHR¹, A. GALLO Jr.¹, E. RAIZER¹, G. P. de SÁ Jr.¹, J. A. AWADALLAK¹, C. E. BORBA¹ e E. A. SILVA¹

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: ThiagoOR@gmail.com

RESUMO – A presença de cobre em águas residuais industriais é uma relevante forma de poluição, e para o desenvolvimento de processos de troca iônica usados para a remoção do metal é necessário conhecer as características cinéticas de transferência de massa. Neste trabalho, o equilíbrio foi representado através da isoterma de adsorção de Langmuir. Foram avaliados três modelos cinéticos para o par iônico Cu^{2+} – Na^+ : adsorção na superfície, resistência no filme externo e difusão interna. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25°C e pH inicial igual a 4. A isoterma de Langmuir representou o equilíbrio de forma satisfatória, e os três modelos cinéticos apresentaram eficiências muito similares na representação dos dados experimentais, não sendo possível determinar a etapa limitante de transferência de massa. No entanto, através da avaliação do comportamento dos parâmetros estudados, foi possível concluir que o modelo de difusão interna foi o que apresentou maior confiabilidade.

1. INTRODUÇÃO

A poluição por metais pesados tem sido um problema recorrente das indústrias e seus efluentes residuais, como por exemplo indústrias e fundição e galvanoplastia. Resíduos de metais pesados costumam ser mais difíceis de receber tratamentos do que outros tipos de resíduos, necessitando na de tratamentos mais específicos para adequação ambiental do efluente (MONTEIRO et al., 2010), pois a maioria dos sais de metais pesados é solúvel em água e, consequentemente, não pode ser separado por processos físicos convencionais (RIBAS et al., 2012). A utilização de resinas de troca-iônica e zeólitas têm se mostrado eficiente na remoção de metais pesados de efluentes líquidos (MOTSI et al., 2009; BORBA et al., 2011).

Processos de troca iônica podem ser realizados em sistema fechado e batelada ou em coluna de leito recheado contínuo. No projeto destes sistemas são necessários parâmetros da cinética e do equilíbrio. A obtenção de dados experimentais juntamente com a modelagem matemática do processo permite a obtenção de parâmetros importantes na transferência do processo da escala laboratorial para a industrial (BORBA et al., 2011).

O entendimento da cinética de troca iônica é fundamental para descrever a natureza dos

fenômenos físicos e mecanismos que controlam a transferência de massa neste processo. Equações de taxa para cinética são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração de uma espécie na fase sólida pelo tempo. Ao fazer a modelagem de dados experimentais, podemos tirar conclusões sobre as etapas controladoras do processo de transferência de massa (JENA et al., 2004).

A representação equilíbrio de troca-iônica também é fundamental para garantir a confiança das simulações (ERNEST JR. Et al., 1997). A isoterma de adsorção simples de Langmuir (1918), além de ser um modelo de fácil resolução, têm apresentado bons resultados em processos de troca-iônica (KLUNG et al., 1998; SODRÉ et al., 2001).

Neste trabalho foram avaliados três modelos cinéticos para o processo de troca- iônica do sistema binário $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^{+}$: Modelo de adsorção na superfície, modelo de resistência no filme externo e modelo de difusão interna. Para o equilíbrio foi utilizada a isoterma de adsorção simples de Langmuir.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Condicionamento da resina de troca-iônica e preparo das soluções

A resina Catiônica (Amberlite IR-120) foi previamente tratada para garantir a remoção de impurezas e saturada com sódio. Inicialmente, a resina foi lavada, respectivamente, com soluções de ácido clorídrico (1M) e hidróxido de sódio (1M). Em seguida, a resina foi empacotada em uma coluna e uma solução de cloreto de sódio (3%) foi percolada através do leito a uma vazão de 2mL/min. E por fim, a resina empacotada na coluna, foi lavada com água destilada e deionizada a uma vazão de 5mL/min até que não houvesse presença de sódio na corrente de saída da coluna. As soluções de cobre (II) foram preparadas a partir da dissolução do sal cloreto de cobre dihidratado em água destilada e deionizada. Foram preparadas soluções de cobre (II) nas concentrações de 1, 3 e 5 mEq/L com reagentes de pureza analítica.

2.2. Obtenção de dados experimentais da cinética de transferência de massa

Os dados experimentais da cinética do sistema binário $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^{+}$ foram obtidos em sistema fechado e batelada. Para isso, foi utilizado um béquer de 2 l, onde a suspensão (solução + resina) foi colocada e mantida sob agitação por períodos de 300 min. Amostras de 5 ml foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos. Os experimentos foram realizados com temperatura controlada ($25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$). A concentração do cobre foi determinada utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (PerkinElmer A Analyst 700). A concentração dos íons na resina foi obtida por meio de um balanço de massa representado por Borba et al. (2010).

2.3. Modelagem matemática do equilíbrio de troca-iônica

Para a modelagem do equilíbrio de troca-iônica foram utilizados os dados de equilíbrio e a capacidade máxima de troca iônica (CTC, igual a $5,14 \text{ meq g}^{-1}$) obtidos por Borba (2009), e o

modelo empregado para representar a concentração de equilíbrio na fase sólida foi o modelo de adsorção simples de Langmuir, representado pela Equação 1.

$$q_{Cu} = CTC \left(\frac{b_{Cu} C_{Cu}^*}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^*} \right) \quad (1)$$

2.4. Modelagem matemática do da cinética de transferência de massa

Modelo de adsorção na superfície (Equação 2): Este modelo despreza os efeitos difusionais no interior da resina e na camada limite, considerando a adsorção e a dessorção ocorrem como uma reação elementar na superfície da resina, e assim, consequentemente a taxa cinética é expressa com um termo proporcional a concentração do cobre dessorvido e outra proporcional a concentração do cobre adsorvido.

$$\frac{d}{dt} q_{Cu}(t) = k_a C_{Cu}(t) (CTC - q_{Cu}(t)) - \frac{k_a}{b_{Cu}} q_{Cu}(t) \quad (2)$$

Modelo de resistência no filme externo (Equação 3): Este modelo considera a etapa limitante de troca iônica como a difusão do adsorbato na camada limite ao redor da resina, esse efeito costuma ser mais significativo quando a agitação do sistema é baixa, resultando em uma camada limite de maior espessura.

$$\frac{d}{dt} q_{Cu}(t) = \frac{k_f}{\rho} (C_{Cu}(t) - C_{Cu}^*(t)) \quad (3)$$

Modelo de difusão interna – 2ª Lei de Fick (Equação 4): Em materiais microporosos, os efeitos difusionais internos são maximizados e devem ser considerados. Comumente esse efeito é substituído por equações mais simples devido a complexidade de resolução ou pela geometria desconhecida das partículas.

$$\frac{d}{dt} q_{Cu}(t) = \mathcal{D}_{ef} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} q_{Cu}(t) \right) \right] \quad (4)$$

Resolução dos modelos: Os modelos foram resolvidos juntamente com a equação do balanço de massa na fase sólida (BORBA, 2010). Para resolver os modelos a função objetivo representada pela Equação 5 foi minimizada utilizando uma rotina de otimização não linear contida no programa Maple^(R).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{dad}} \left(\frac{Experimentais_i - Calculados_i}{Experimentais_i} \right)^2 \quad (5)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Equilíbrio de troca-iônica

O equilíbrio de um processo de troca-iônica é caracterizado quando as concentrações não sofre mais alterações em função do tempo a nível macroscópico. Este momento é importante em experimentos cinéticos, pois determina para aonde o sistema irá convergir. Além disso, o gradiente entre a concentração em um determinado instante e o ponto que representa o equilíbrio é utilizado em muitas funções de taxa como força motriz para o processo.

Para a representação dos dados de equilíbrio deste trabalho a isoterma de adsorção simples de Langmuir foi bem sucedida, como pode ser visto nos gráficos da Figura 1. Os coeficientes de correlação para as concentrações iniciais de 1, 3 e 5 meq l⁻¹ foram de 0,9916, 0,9890 e 0,9898 respectivamente, e os valores das constantes de Langmuir encontrados foram de 27,74, 12,78 e 7,55 l meq⁻¹.

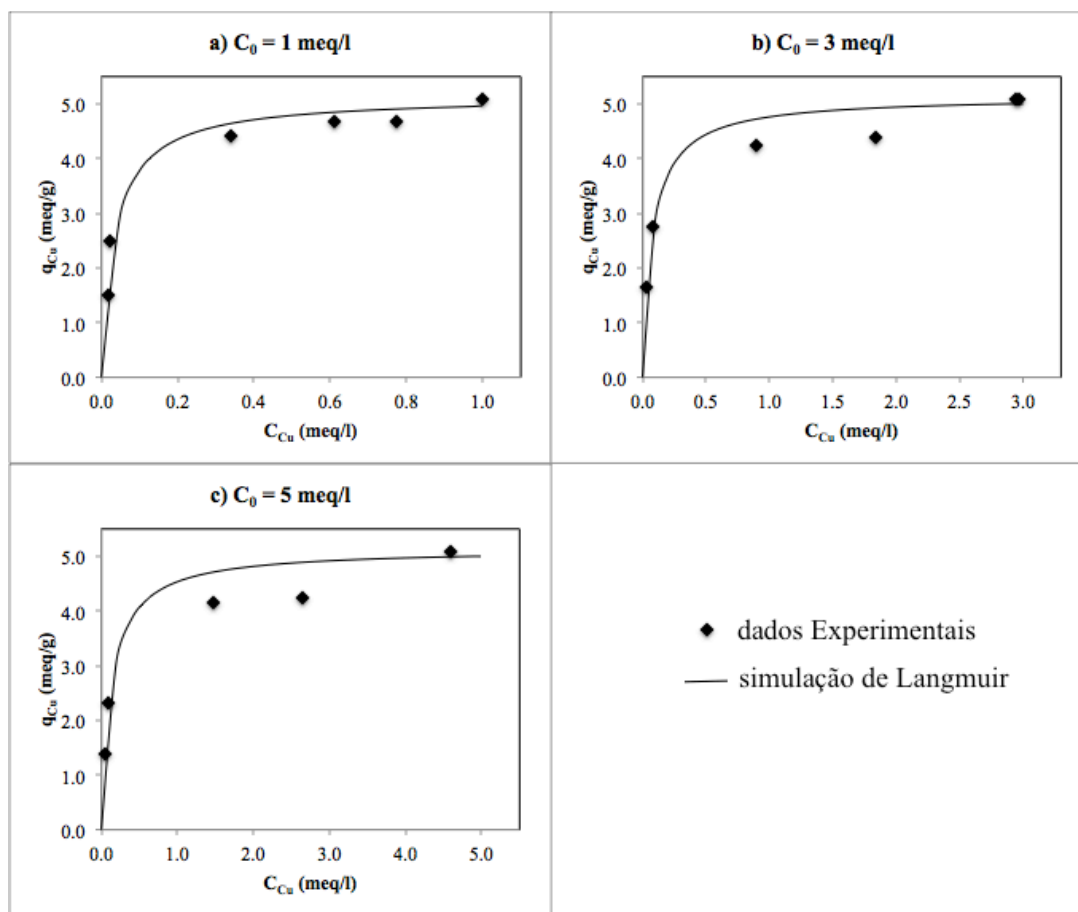


Figura 1 - Dados experimentais e simulados do equilíbrio de troca-iônica.

3.2. Cinética de Troca-iônica

Foram realizados três ensaios com três diferentes concentrações iniciais de Cu^{2+} na fase líquida. A Tabela 1 apresenta as condições em que foram realizados cada um dos ensaios em sistema fechado e batelada.

Tabela 1 - Condições experimentais da cinética de troca-iônica

Ensaio	C_{Cu}^0 (meq l ⁻¹)	Massa de Resina (g)
I	1,005	0,183
II	3,165	0,614
III	5,256	0,875

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos a partir das simulações dos modelos avaliados, enquanto a Figura 2 apresenta os gráficos compostos dos dados experimentais da cinética de troca-iônica e as simulações dos modelos avaliados.

Tabela 2 – Resultados da modelagem da cinética de troca-iônica

Modelo		C_{Cu}^0		
		1 meq l ⁻¹	3 meq l ⁻¹	5 meq l ⁻¹
Adsorção na superfície	r^2	0,9810	0,9887	0,9926
	k_a	0,041047	0,017260	0,024550
Difusão no filme externo	r^2	0,9880	0,9859	0,9947
	k_f	111,45	60,364	64,293
Difusão interna	r^2	0,9738	0,9837	0,9895
	\mathcal{D}_{ef}	$5,4893 \cdot 10^{-6}$	$9,5122 \cdot 10^{-6}$	$1,5797 \cdot 10^{-5}$

Os resultados apresentaram semelhança em relação aos r^2 , com isso, não é possível determinar com clareza qual é a etapa limitante da cinética de troca-iônica, possivelmente o sistema estudado apresentou mais de uma etapa significativa. Porém, alguns resultados devem ser considerados devido à sua relevância: (i) A constante k_a deveria ser constante em todos os casos, pois se trata de uma constante cinética, devendo variar em função da temperatura, que no sistema manteve-se constante; (ii) k_f também deveria ser constante, pois é função das condições hidrodinâmicas do processo, que foram mantidas constantes; (iii) \mathcal{D}_{ef} apresenta o comportamento esperado, aumentando em função da concentração inicial.

Com isso, mesmo não sendo possível concluir qual foi a etapa limitante do processo, pode-se garantir que os resultados apresentam maior confiabilidade fenomenológica para o modelo de difusão interna.

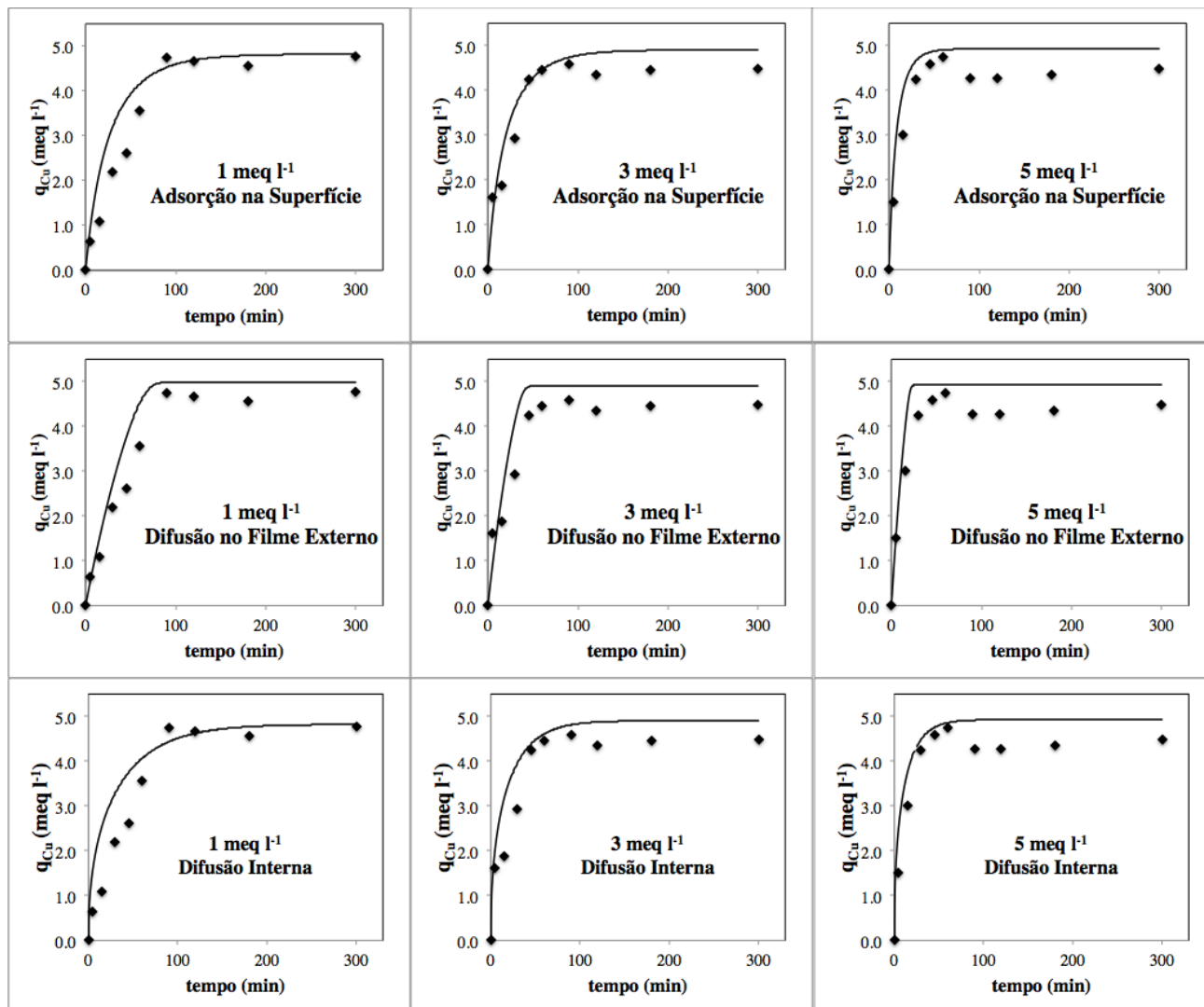


Figura 2 - Dados experimentais e simulados da cinética de troca-iônica (losango, dados experimentais; linha, simulação dos modelos propostos)

4. CONCLUSÃO

Concluiu-se que os resultados apresentaram-se incertos na tentativa de determinar a etapa limitante do processo de troca-iônica, pois mais de uma etapa de transferência de massa devem possuir significância similares. A modelagem matemática também mostrou que o modelo de difusão interna apresentou maior confiança fenomenológica dos resultados para o sistema avaliado.

5. NOMENCLATURA

q_{Cu}	Quantidade de Cu^{+2} adsorvida na resina ($meq\ g^{-1}$)
CTC	Capacidade máxima de troca-iônica ($meq\ g^{-1}$)
b_{Cu}	Constante de Langmuir / Constante de dessorção ($l\ meq^{-1}$)
k_a	Constante de adsorção na superfície ($l\ meq^{-1}\ min^{-1}$)
C_{Cu}^0	Concentração inicial de Cobre ($meq\ l^{-1}$)
C_{Cu}^*	Concentração de Cu^{+2} no equilíbrio ($meq\ l^{-1}$)
t	Tempo (min)
k_f	Constante de transferência de massa no filme externo (l^{-2})
ρ	Densidade da Resina ($g\ l^{-1}$)
C_{Cu}	Concentração de Cu^{+2} na solução ($meq\ l^{-1}$)
D_{ef}	Coefficiente de difusividade efetiva ($dm^2.min^{-1}$)
r	Raio das partículas de Resina (dm)

6. REFERÊNCIAS

- BORBA, C. E., Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 12. 2009. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2009.
- BORBA, C. E., SILVA, E. A., SPOHR, S., SANTOS, G. H. F., GUIRARDELLO, R., Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column, Chem. Eng. J., V. 172, n. 1, p. 312-320, 2011.
- BORBA, C. E., SILVA, E. A., SPOHR, S., SANTOS, G. H. F., GUIRARDELLO, R., Ion exchange equilibrium prediction for the system Cu^{2+} - Zn^{2+} - Na^+ , J. Chem. Eng. Data, v. 55, p. 1333-1341, 2010.
- 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.
- 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.

KLUG, M., SANCHES, M., & LARANJEIRA, M., Análise das Isotermas de Adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) Pela N-(3,4-Dihidroxibenzil) Quitosana Empregando o Método da Regressão Não Linear. Quím. Nova, 21(II), p. 2–5. 1998.

LANGMUIR, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. Journal of the American Chemical Society, 40(9), 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004

MONTEIRO, L., MAINIER, F.. (2010). Avaliação da utilização de esponjas e fios de aço na remoção de cobre de efluentes industriais, ENGEVISTA, V. 12, n. 1. p. 33-40, junho 2010.

MOTSI, T., ROWSON, N. A., SIMMONS, M. J. H., Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, International Journal of Mineral Processing, v. 92, p. 42-48, 2009.

RIBAS, M. C., CANEVESI, R, SILVA, E. A., Estudo do equilíbrio e da dinâmica da biossorção do íon cádmio pela macrófita *lemna minor* em coluna de leito fixo, ENGEVISTA, V. 14, n. 2., p. 143-154, 2012.

SODRÉ, F. F., LENZI, E., & COSTA, A. C. S. DA, Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. Quím. Nova, 24(3), p. 324–330, 2001.