

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DA TROCA IÔNICA MULTICOMPONENTE PELA ZEÓLITA NaY  
EM COLUNAS DE LEITO FIXO**

Indianara Conceição Ostroski

Mestre em Engenharia Química, UEM, 2007.

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Angélica S. D. de Barros

Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Tese de Doutorado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá,  
para obtenção do Grau de Doutor  
em Engenharia Química, área de  
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Novembro de 2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

O85e Ostroski, Indianara Conceição  
Estudo da troca iônica multicomponente pela zeólita NaY em colunas de leito fixo / Indianara Conceição Ostroski. -- Maringá, 2009.  
xviii, 143 f. : figs., tabs.

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Angélica S. D. de Barros e Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

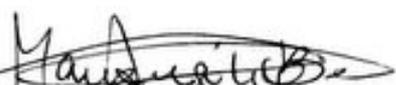
1. Metais pesados - Mecanismo de retenção - Leito fixo. 2. Troca iônica - Zeólitas. 3. Zeólita NaY. 4. Lei da Ação das Massas (Modelo matemático). 5. Isotermas de Adsorção (Modelo matemático). 6. Teoria da termodinâmica clássica. 7. Modelo RAST. 8. Modelo VSM. I. Barros, Maria Angélica S. D. de, orient. II. Arroyo, Pedro Augusto, orient. III. Silva, Edson Antonio da, co-orient. IV. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

CDD 22.ed. 660.284235

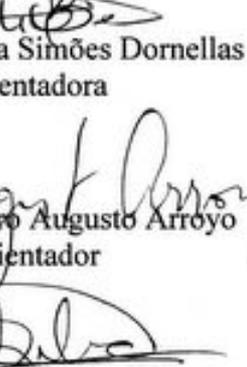
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

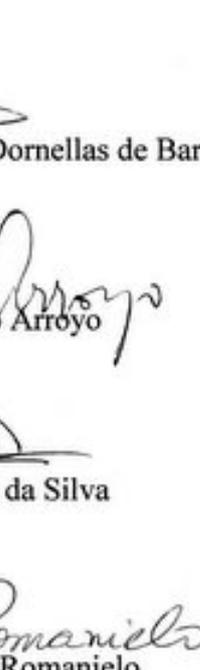
Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Indianara Conceição Ostroski perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 13 de novembro de 2009.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Angélica Simões Dornellas de Barros  
Orientadora

  
Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Orientador

  
Prof. Dr. Edson Antonio da Silva  
Co-orientador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucienne Lobato Romanielo  
Membro

  
Prof. Dr. Adley Forti Rubira  
Membro

  
Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral  
Membro

  
Dr. Edmilson Cesar Bortoletto  
Membro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, que me confortou em todas as horas difíceis. A Ele devo a força, os ensinamentos, saúde e oportunidades.

À minha família, meus pais Nicolau e Iloir e minhas irmãs, Lara e Diane, pelo apoio das minhas escolhas e compreensão em todos os momentos. Em especial à minha adorável mãe, pelo amor, carinho e orações durante toda a minha vida.

Aos professores Maria Angélica, Edson e Pedro, pela orientação deste trabalho, amizade, dedicação, incentivo e principalmente paciência. Os bons exemplos sempre ficam registrados em nossos corações.

Aos alunos de Iniciação Científica João Henrique, Carlos Eduardo, Lucas e Bruna, que colaboraram com a execução da parte experimental.

Às amigas de casa Daiane e Roselene, por serem minha segunda família, por poder confiar sem duvidar, pelos risos diários, respeito e todo carinho.

Aos amigos que me acompanharam e acompanham, obrigada a todos pela amizade, conselhos e apoio.

Aos colegas do DEQ conquistados ao longo desta caminhada.

Ao Departamento de Engenharia Química e seus funcionários.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## **ESTUDO DA TROCA IÔNICA MULTICOMPONENTE PELA ZEÓLITA NaY EM COLUNAS DE LEITO FIXO**

**AUTORA: INDIANARA CONCEIÇÃO OSTROSKI**

**ORIENTADORES: MARIA ANGÉLICA S. D. DE BARROS**

**PEDRO AUGUSTO ARROYO**

**EDSON ANTONIO DA SILVA**

Tese de doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;

Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bl. E-46; CEP: 87020-900 – Maringá-PR, Brasil, defendida em 13 de novembro de 2009. 143 p.

### **RESUMO**

Esta tese teve por objetivo estudar o equilíbrio de troca iônica dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  empregando-se a zeólita Y como trocador em colunas de leito fixo. O trabalho visou ao estudo da troca monocomponente, bicomponente e preditiva. Neste contexto, diferentes modelos matemáticos foram avaliados para descrever o equilíbrio: a lei da ação das massas, as isotermas de adsorção multicomponentes e os modelos da termodinâmica clássica: IAST (“Ideal Adsorbed Solution Theory”), RAST (“Real Adsorbed Solution Theory”) e Modelo de Solução de Vazios (VSM).

Os ensaios dinâmicos foram realizados em coluna de leito fixo de fluxo ascendente, a 30°C e diâmetro médio de partícula de 0,18 mm, na vazão de 8 mL/mim. Para os sistemas bicomponentes (Fe-Na, Zn-Na, Fe-Zn), as curvas de ruptura foram obtidas em diferentes concentrações totais de alimentação: 1, 2 e 3 meq/L. No processo de troca para o sistema ternário (Fe-Zn-Na), as curvas de ruptura foram obtidas na concentração total de alimentação de 3 meq/L.

No tratamento dos dados experimentais do sistema binário, a lei da ação das massas ideal, a lei da ação das massas não ideal e as isotermas de adsorção representaram satisfatoriamente os dados de equilíbrio. No entanto a lei da ação das massas não ideal, que exige o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida e sólida, foi o modelo que melhor ajustou os dados de equilíbrio binários, em que, considerando a constante de

equilíbrio obtida pelo modelo, a seguinte sequência de seletividade da zeólita Y foi verificada:  $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Na}^+$ .

O equilíbrio de troca iônica do sistema ternário foi representado pela lei da ação das massas não ideal e pela isoterma de Langmuir com inibição. A lei da ação das massas não ideal foi capaz de prever razoavelmente o comportamento do equilíbrio no sistema ternário a partir de parâmetros obtidos para o sistema binário. Já a isoterma de Langmuir com inibição não foi capaz de prever satisfatoriamente os dados de equilíbrio do sistema ternário. Tal fato se deve ao ajuste insatisfatório deste modelo aos dados de equilíbrio monocomponente de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ .

**STUDY OF MULTICOMPONENT ION EXCHANGE BY ZEOLITE NaY IN  
FIXED BED COLUMN**

**AUTHOR: INDIANARA CONCEIÇÃO OSTROSKI**

**SUPERVISORS: MARIA ANGÉLICA S. D. DE BARROS**

**PEDRO AUGUSTO ARROYO**

**EDSON ANTONIO DA SILVA**

Doctorate Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 13<sup>th</sup> November 2009. 143 p.

**ABSTRACT**

This thesis aimed to study the uptake mechanism of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  in zeolite Y as exchanger in fixed bed columns considering dynamic conditions. Monocomponent, bicomponent and predictive systems were investigated. In this context, different mathematical models were evaluated to describe the equilibrium: the mass action law, the multicomponent adsorption isotherms and the classical thermodynamics models (IAST - Ideal Adsorbed Solution Theory, RAST - Real Adsorbed Solution Theory and VSM - Vacancy Solution Model).

The dynamic runs were carried out in fixed bed columns operated up flow at 30°C, with diameter particle of 0.18 mm and flow rate of 8 mL/min. For Fe-Na, Zn-Na and Fe-Zn binary systems, the breakthrough curves were obtained at total feed concentrations of 1, 2 and 3 meq/L. The breakthrough curves for the ternary system Fe-Zn-Na obtained in total feed concentration of 3 meq/L.

It was seen that the ideal mass action law, the non-ideal mass action law the adsorption models fit successfully the equilibrium data.

However, the non-ideal mass action law, which requires the calculation the activity coefficient in the liquid and solid phases, was the model that best adjusted the data of binary equilibrium. Considering the equilibrium constant obtained by such model, the following sequence of selectivity of zeolite Y was observed:  $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Na}^+$ .

The non-ideal mass action law and the inhibition Langmuir isotherm model represented the ion exchange equilibrium of ternary system. The non-ideal mass action law was able to

reasonably predict the behavior of the equilibrium in ternary system based on parameters obtained for the binary system. On the other hand, the inhibition Langmuir isotherm model has not been able to satisfactorily predict the equilibrium data of ternary system. It is a consequence of the poor adjustment of such model to the single equilibrium data for  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ .

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
2.1. Metais Pesados	5
2.1.1. O Ferro	7
2.1.2. O Zinco	9
2.2. Zeólitas	13
2.2.1. Zeólita Y	16
2.2.2. A Troca Iônica nas Zeólitas	17
2.3. Métodos de Remoção de Metais em Sistemas Aquosos	17
2.3.1. Troca Iônica	18
2.3.1.1. Troca Iônica Dinâmica	20
2.4. Tratamento dos dados de Equilíbrio	23
2.4.1. Lei da Ação das Massas	24
2.4.1.1. Coeficiente de Atividade na Fase Líquida	31
2.4.1.2. Coeficiente de Atividade na Fase Sólida	34
2.4.2. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção	35
2.4.2.1. Isotermas de Adsorção em Sistemas Monocomponentes	37
2.4.2.1.1. Isoterma de Langmuir	37
2.4.2.1.2. Isoterma de Freundlich	38
2.4.2.1.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich para líquidos	38
2.4.2.2. Isotermas de adsorção em Sistemas Multicomponentes	39
2.4.2.2.1. Isoterma de Langmuir com Inibição	39
2.4.2.2.2. Isoterma de Jain e Snowyink	41
2.4.2.2.3. Isoterma de Langmuir- Freundlich	41
2.4.2.4. Modelos Baseados na Teoria da Termodinâmica Clássica	42
2.4.2.3.1. Modelo IAST (“Ideal Adsorbed Solution Theory”)	42
2.4.2.3.2. Modelo RAST (“Real Adsorbed Solution Theory”)	46
2.4.2.3.3. Modelo VSM (“Void Solution Model”)	49
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>53</b>
3.1. Pré-tratamento e Caracterização da Zeólita	53

3.2. Metodologia Analítica	54
3.3. Preparação da Unidade de Troca Iônica Dinâmica em Coluna de Leito Fixo	54
3.4. Estimativa dos Parâmetros da Transferência de Massa	55
3.5. Obtenção da Zeólita ZnY	58
3.6. Obtenção dos Dados de Equilíbrio dos Sistemas Monocomponentes	59
3.7. Obtenção dos Dados de Equilíbrio dos Sistemas Binários e Ternários	59
3.8. Abertura da Zeólita com Ácido Fluorídrico	60
<b>CAPÍTULO 4 – MODELOS MATEMÁTICOS</b>	<b>61</b>
4.1. Lei da Ação das Massas	61
4.2. Isotermas de Adsorção	70
4.3. Modelos da Termodinâmica Clássica	72
4.3.1. Modelo IAST	72
4.3.2. Modelo RAST	74
4.3.3. Modelo VSM	76
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>79</b>
5.1. Estudo do Efeito da Vazão Volumétrica para o Sistema de Troca Iônica de Fe(II) em Sistema Monocomponente	79
5.2. Isoterma de Troca Iônica dos íons $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Na}^+$	81
5.3. Dados de Equilíbrio do Sistema Binário e Ternário	84
5.4. Lei da Ação das Massas	91
5.4.1. Sistema Binário	91
5.4.2. Sistema Ternário	97
5.5. Isotermas de Adsorção	99
5.5.1. Sistemas Binários	99
5.5.1.1. Representação dos Dados de Equilíbrio dos Sistemas Binários Utilizando o Ajuste 1	100
5.5.1.2. Representação dos Dados de Equilíbrio dos Sistemas Binários Utilizando o Ajuste 2	107
5.5.2. Sistema Ternário	113
5.6. Modelos Baseados na Teoria da Termodinâmica Clássica	114
5.6.1. Modelo IAST	114
5.6.2. Modelo RAST	117
5.6.3. Modelo VSM	121

5.6.3.1. VSM para sistema monocomponente	121
5.6.3.2. VSM para sistema binário	123
5.7. Comparação e Conclusão sobre os Modelos Matemáticos	125
<b>CAPÍTULO 6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>128</b>
<b>CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>131</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados	6
Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas do ferro	9
Tabela 2.3. Propriedades físico-químicas do zinco	12
Tabela 3.1. Caracterização da zeólita NaY	53
Tabela 5.1. Valores dos parâmetros calculados para a troca iônica de ferro pela zeólita NaY	80
Tabela 5.2. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir e Freundlich	83
Tabela 5.3. Composição de equilíbrio da solução e da zeólita para o sistema binário Fe-Na	87
Tabela 5.4. Composição de equilíbrio da solução e da zeólita para o sistema binário Zn-Na	88
Tabela 5.5. Composição de equilíbrio da solução e da zeólita para o sistema binário Fe-Zn	89
Tabela 5.6. Composição de equilíbrio da solução e da zeólita para o sistema ternário Fe-Zn-Na	89
Tabela 5.7. Valores da constante termodinâmica e do erro calculado pela SRAQ e SRRQ	93
Tabela 5.8. Valores dos parâmetros ajustados pelos modelos LAM ideal e LAM não ideal	97
Tabela 5.9. Valores experimentais e calculados das composições das espécies iônicas na zeólita para o sistema Fe-Zn-Na	98
Tabela 5.10. Modelos empregados para representar os dados de equilíbrio binários da troca iônica	100
Tabela 5.11. Ajustes utilizados para os cálculos de capacidades de troca do íon inicialmente presente no trocador e fixação do parâmetro $q_{\max}$ de Langmuir	100
Tabela 5.12. Parâmetros binários das isotermas de adsorção utilizando o ajuste 1	101
Tabela 5.13. Erro médio obtido para a simulação utilizando os modelos de isotermas de adsorção bicomponentes para o ajuste 1	102
Tabela 5.14. Parâmetros binários das isotermas de adsorção utilizando o ajuste 2	108
Tabela 5.15. Erro médio obtido para a simulação utilizando os modelos de isotermas de adsorção bicomponentes para o ajuste 2	109

Tabela 5.16. Capacidades de troca de equilíbrio experimentais e preditas pelo modelo de Langmuir com inibição para o sistema ternário	114
Tabela 5.17. Erro médio obtido para a predição dos dados binários utilizando o modelo IAST	115
Tabela 5.18. Parâmetros da equação de Wilson ajustados pelo RAST	119
Tabela 5.19. Parâmetros do modelo NRTL ajustados pelo RAST	120
Tabela 5.20. Parâmetros do VSM obtidos para os sistemas monocomponentes	123
Tabela 5.21. Parâmetros do VSM obtidos para os sistemas bicomponentes	124

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de especiação do $\text{Fe}^{2+}$	9
Figura 2.2 - Diagrama de especiação do $\text{Zn}^{2+}$ (RAMOS, 2000)	12
Figura 2.3 - Estrutura cristalina da zeólita Y, representação tridimensional e corte da estrutura com localização dos sítios (GIANETTO <i>et al.</i> , 2000)	16
Figura 2.4 - Curvas de ruptura para leito fixo ( $C_{out}/C_o \times t$ ), sendo $H_t$ altura total do leito, $PE$ o ponto de exaustão e $PR$ o ponto de ruptura (BARROS, 2003)	22
Figura 3.1 - Unidade de troca iônica	54
Figura 4.1 - Algoritmo do modelo da lei da ação das massas ideal para sistemas binários	63
Figura 4.2 - Algoritmo do modelo da lei da ação das massas não ideal para sistemas binários	66
Figura 4.3 - Algoritmo do modelo da lei da ação das massas não ideal preditivo para o sistema ternário	70
Figura 4.4 - Algoritmo do IAST para sistemas binários	74
Figura 4.5 - Algoritmo do RAST para sistemas binários	75
Figura 4.6 - Algoritmo do VSM para sistemas binários	78
Figura 5.1 - Curvas de ruptura nas diferentes vazões para o íon ferro em leito fixo de zeólita NaY	79
Figura 5.2 – Isoterma dinâmica de troca iônica do íon ferro (II) pela zeólita NaY	82
Figura 5.3 – Isoterma dinâmica para a troca direta do íon zinco (Zn-NaY) (OSTROSKI <i>et al.</i> , 2009) e troca reversa do íon sódio (Na-ZnY)	82
Figura 5.4 – Diagrama de fases utilizando a lei da ação das massas ideal, com o cálculo da função erro pela SRAQ e SRRQ, na $C_T=3$ meq/L para os sistemas: (a) Fe-Na; (b) Zn-Na; (c) Fe-Zn	91
Figura 5.5 – Diagrama de fases utilizando a lei da ação das massas ideal e não ideal para o sistema Fe-Na, nas concentrações de alimentação totais de: (a) 1 meq/L; (b) 2 meq/L; (c) 3 meq/L. Pontos experimentais: ■ Fe, ● Na; Modelo: ... Lam ideal, — Lam não ideal	94
Figura 5.6 – Diagrama de fases utilizando a lei da ação das massas ideal e não ideal para o sistema Zn-Na, nas concentrações de alimentação totais de: (a) 1 meq/L; (b) 2 meq/L; (c) 3 meq/L. Pontos experimentais: ■ Zn, ● Na; Modelo: ...	95

Lam ideal, — Lam não ideal

Figura 5.7 – Diagrama de fases utilizando a lei da ação das massas ideal e não ideal para o sistema Fe-Zn, nas concentrações de alimentação totais de: (a) 1 meq/L; (b) 2 meq/L; (c) 3 meq/L. Pontos experimentais: ● Zn ■ Fe; Modelo: ...  
Lam ideal, — Lam não ideal

Figura 5.8 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Fe-Na, utilizando o ajuste 1, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich

Figura 5.9 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Zn-Na, utilizando o ajuste 1, empregando os modelos de (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich

Figura 5.10 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Fe-Zn, utilizando o ajuste 1, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich

Figura 5.11 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Fe-Na, utilizando o ajuste 2, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich

Figura 5.12 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Zn-Na, utilizando o ajuste 2, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich

Figura 5.13 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Fe-Zn utilizando o ajuste 2, empregando os modelos de (a) Langmuir com Inibição, (b) Jain e Snowyink, (c) Langmuir-Freundlich

Figura 5.14 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e predita empregando o modelo IAST, para os sistemas: (a) Fe-Na; (b) Zn-Na; (c) Fe-Zn

Figura 5.15 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada empregando o modelo RAST e o modelo de Wilson, para o cálculo da atividade na fase sólida, para os sistemas: (a) Fe-Na; (b) Zn-Na; (c) Fe-Zn

Figura 5.16 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada empregando o modelo RAST e o modelo NRTL, para o cálculo da atividade na fase sólida, para os sistemas: (a) Fe-Na; (b) Zn-Na; (c) Fe-Zn

Figura 5.17 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e

calculada empregando o modelo VSM, para os sistemas monocomponentes: (a) Fe; (b) Zn; (c) Na

Figura 5.18 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada empregando o modelo VSM, para o sistema bicomponente Fe-Zn 124

Figura 5.19 - Esquema representativo dos resultados obtidos 127

## NOMENCLATURA

$a$	Constante da isoterma de Freundlich
$a_d$	Atividade da espécie iônica na zeólita
$a_s$	Atividade da espécie iônica na solução
$A$	Contra íon presente inicialmente na solução
$\hat{A}$	Área superficial do trocador
$A^\phi$	Coefficiente característico do solvente
$b$	Constante da isoterma de Langmuir
$B$	Cátion de compensação que sai do trocador
$B_{ij}$	Parâmetro do modelo de Bromley
$c$	Heterogeneidade do sólido, equivalente ao parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich
$C_{out}$	Concentração de saída da coluna
$C_b$	Concentração de ruptura da coluna
$C_i$	Concentração da espécie $i$ na solução
$C_{mi}^\phi$	Parâmetro de Pitzer
$C_o$	Concentração inicial da fase líquida
$D$	Constante de Debye-Hückel
$E(t)$	Distribuição do tempo de residência do fluido
$F$	Função
$F_m$	Soma dos parâmetros de interação
$F(t)$	Curva degrau, distribuição cumulativa
$H$	Altura do leito
$H_t$	Altura total do leito
$H_u$	Altura útil da coluna
$k$	Constante de Boltzmann
$K_B^A$	Constante termodinâmica de equilíbrio
$I$	Força iônica da solução aquosa
$m$	Massa seca do trocador, molalidade
$M$	Espécie metálica
$n$	Contador e constante da isoterma de Freundlich

$n^a$	Numero de moles da fase adsorvida
$PE$	Ponto de exaustão
$PR$	Ponto de ruptura
$q_{eq}$	Quantidade adsorvida por massa de adsorvente
$q_i$	Concentração da espécie $i$ na fase sólida
$q_{max}$	Constante da isoterma de Langmuir
$q_{max,mist}$	Constante máxima de adsorção da mistura
$q_T$	Capacidade total de troca iônica da zeólita
$\dot{Q}$	Vazão volumétrica da solução
$R$	Constante do gás ideal
$R_o$	Razão operacional
$t$	Tempo
$\bar{t}$	Tempo de residência médio
$t_b$	Tempo de ruptura da coluna
$t_t$	Tempo de saturação da coluna
$t_u$	Tempo equivalente à capacidade útil da coluna
$T$	Temperatura
$U_i^{ib}$	Capacidade dinâmica da coluna para o cátion $i$ em solução monocomponente
$v$	Vazio
$V$	Volume da fase líquida
$w$	Número de moléculas de água
$x_i$	Fração molar do componente $i$ na fase líquida
$y_i$	Fração molar do componente $i$ na fase sólida
$z_A$ e $z_B$	Carga dos íons $A$ e $B$ respectivamente
$ZTM$	Zona de transferência de massa

## LETRAS GREGAS

$\sigma$	Tensão interfacial
$\sigma^2$	Variância adimensional
$\alpha_1$	Constante para um determinado tipo de eletrólito
$\pi$	Pressão de espalhamento
$\tau$	Tempo adimensional

$v$	Volume molar
$\theta$	Fração de superfície
$\lambda_{mi}$	Energia de interação entre as espécies $m$ e $i$
$\gamma$	Coefficientes de atividade
$\beta_{im}$	Parâmetro característico de Pitzer
$\Lambda$	Parâmetro de interação do modelo de Wilson

#### ÍNDICES SOBRESCRITOS

$o$	Adsorção de um único soluto
$EXP$	Experimental
$MOD$	Modelo

#### ÍNDICES SUBSCRITOS

$d$	Trocador
$i, k, m$	Componentes não-voláteis
$j$	Ânion em solução
$s$	Solução
$T$	Total

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A degradação dos recursos hídricos pela ação do homem está provocando grande preocupação mundial, pois a água potável está se tornando escassa e sua demanda aumentando. A poluição ambiental compromete a qualidade das águas, tornando-as impróprias para o consumo ou trazendo grandes problemas com relação à captação, transporte, tratamento e distribuição (VEIT, 2006). Segundo resultados apresentados pelo Gerenciamento Costeiro do Ministério do Meio Ambiente (GERCO), o litoral brasileiro recebe mais de 3000 toneladas de poluentes líquidos por dia (VIEIRA, 2008). Os resultados preliminares indicam que os despejos poluidores são constituídos, principalmente, de efluentes industriais e esgotos domésticos. Entre os efluentes industriais estão incluídas cerca de 130 toneladas diárias de carga poluidora de expressiva toxicidade (VIEIRA, 2008).

Uma classe particularmente perigosa dentre os efluentes industriais é a que contém metais pesados, pois muitos destes estão ligados a alterações degenerativas do sistema nervoso central. Os metais pesados não são metabolizados pelos organismos, produzindo, assim, o efeito de bioacumulação (BARROS, 2003). São vários os processos de tratamento de efluentes industriais. Os métodos de adsorção/troca iônica estão entre os que trazem bons resultados para o tratamento de águas (KO *et al.*, 2001). Além disso, outros processos, geralmente, mostram-se ineficientes ou com custos proibitivos, quando aplicados a efluentes líquidos com concentrações muito baixas de metais pesados, menores do que 100 mg/L (VOLESKY, 1990).

Desta forma, buscando alcançar as concentrações de metais exigidas pela legislação, para o descarte do efluente líquido industrial, o processo de troca iônica surge como um processo complementar ao tratamento convencional de efluentes. Os metais pesados podem ser removidos através da percolação da solução por um leito fixo de trocador iônico. O processo oferece como vantagens a minimização do volume de lodos e a alta eficiência em tratamento de efluentes muito diluídos.

Dentre os materiais utilizados como trocadores catiônicos, a zeólita NaY destaca-se por apresentar uma elevada capacidade de troca catiônica (em torno de 3,9 meq/g) e boa estabilidade estrutural (GIANNETTO *et al.*, 2000).

A característica de troca iônica das zeólitas tem sido bastante estudada como uma das etapas de preparação de catalisadores. No entanto, a utilização destes materiais diretamente na remoção de metais pesados, particularmente ferro e zinco, ainda é pouco investigada e, portanto, de grande interesse. Mecanismos de retenção para soluções multicomponentes são mais complexos e igualmente pouco estudados. A troca iônica pode ocorrer em batelada ou em sistemas como os leitos fixos. Os leitos fixos são particularmente interessantes devido à sua fácil operação e possibilidade de regeneração sem que o leito seja desmontado.

O projeto de colunas de troca iônica em leito fixo envolve o conhecimento de vários parâmetros, sem os quais a remoção pode se tornar ineficiente, mesmo que o processo de troca seja favorável. A distribuição de equilíbrio dos íons entre as fases sólida e fluida é um dos fatores que controlam o emprego deste processo de separação. A seleção apropriada da isoterma de equilíbrio ou da equação cinética que caracterize a competição entre os íons é uma das etapas críticas, que interferem diretamente na qualidade dos resultados da simulação da dinâmica de colunas de troca iônica a partir das equações de balanços de massa (ERNEST *et al.*, 1997).

As isotermas de equilíbrio podem ser obtidas tanto em batelada como em sistemas contínuo. Em sistemas batelada, o equilíbrio é obtido em seu tempo infinito de contato, que, muitas vezes, não consegue representar os dados dinâmicos das colunas (SILVA, 2001). Por outro lado, entende-se, neste caso, como dados de equilíbrio os dados que consideram a saturação do leito. Os dados de equilíbrio têm sido utilizados com sucesso em modelos matemáticos (OSTROSKI *et al.*, 2009).

Aliás, os modelos matemáticos são de fundamental importância nos processos de separação envolvendo leitos fixos, pois os mesmos reduzem os custos de tais operações e, por meio destes, é possível fazer uma otimização do processo em escala industrial. A validação dos modelos pode ser realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial, nas mesmas condições em que a coluna é operada (SILVA, 2001).

As isotermas de adsorção e a lei da ação das massas tem sido empregadas por diversos pesquisadores para correlacionar os dados de equilíbrio de sistemas de troca iônica.

Este trabalho se propõe a estudar o equilíbrio de troca iônica dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , empregando-se a zeólita Y como trocador, em coluna de leito fixo. Os metais ferro e zinco foram escolhidos pela sua toxicidade e por estarem presentes no efluente de diferentes processos industriais. Para alcançar este objetivo foi realizado um estudo da troca monocomponente, bicomponente e preditiva para o sistema ternário, já que na maior parte das aplicações industriais, a solução a ser tratada apresenta vários íons distintos. Neste contexto, diferentes modelos matemáticos foram avaliados para descrever o equilíbrio: a lei da ação das massas, as isotermas de adsorção multicomponentes e os modelos da termodinâmica clássica: IAST (“Ideal Adsorbed Solution Theory”), RAST (“Real Adsorbed Solution Theory”) e Modelo de Solução de Vazios (VSM), os quais vêm sendo utilizados em processos de adsorção, mas que apresentam a possibilidade de serem aplicados em processos de troca iônica. Deste modo, o estudo foi desenvolvido em duas etapas principais, experimental e modelagem:

Experimental:

- Avaliação do efeito da vazão volumétrica para o sistema monocomponente de troca iônica para o cátion  $\text{Fe}^{2+}$ ;
- Obtenção dos dados de equilíbrio de remoção do íon  $\text{Fe}^{2+}$  pela zeólita NaY e do íon  $\text{Na}^+$  pela zeólita ZnY;
- Obtenção dos dados de equilíbrio dos sistemas de troca iônica binários: Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn;
- Obtenção dos dados de equilíbrio do sistema de troca iônica ternário: Fe-Zn-Na;

Modelagem:

- Modelagem dos dados de equilíbrio de remoção do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  por meio de isotermas de adsorção monocomponentes;
- Modelagem dos dados de equilíbrio da troca iônica dos sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn, empregando a lei da ação das massas ideal e não ideal;
- Avaliação da aplicação do modelo da lei da ação das massas para a predição dos dados de equilíbrio do sistema ternário;
- Aplicação das isotermas de adsorção multicomponentes dos modelos de Langmuir com inibição, Jain e Snowyink e Langmuir-Freundlich para os sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn;
- Avaliação da aplicação do modelo de Langmuir com inibição para a predição dos dados de equilíbrio do sistema ternário;

- Avaliação da aplicação do modelo IAST para a predição dos dados binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn;
- Modelagem dos dados de equilíbrio dos sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn empregando o modelo RAST;
- Modelagem dos dados de equilíbrio dos sistemas monocomponentes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  e do sistema binário Fe-Zn empregando o VSM;
- Comparação e análise sobre os modelos matemáticos.

Cabe ressaltar que os dados experimentais para o zinco já foram obtidos em trabalhos anteriores do grupo, sendo apresentados detalhadamente em OSTROSKI (2007).

Neste trabalho, foi considerado sistema monocomponente, quando apenas um íon estava presente na solução inicial de alimentação.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Metais Pesados

Geralmente, o termo metais pesados é definido, reconhecido e usualmente aplicado para elementos como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, que estão associados à poluição e problemas tóxicos e o termo também é usado para substâncias recalcitrantes, não biodegradáveis, que fazem parte de muitos pesticidas e esgotos industriais e se acumulam progressivamente na cadeia trófica (CARVALHO, 1981, citado por PEREIRA, 1998). A literatura define o termo quimicamente utilizando diferentes parâmetros como: massa específica, massa atômica, número atômico e algumas propriedades químicas como reatividade e toxicidade, embora, muitas controvérsias existam sobre o padrão de cada um destes parâmetros (DUFFUS, 2001).

Alguns metais não podem ser considerados, em sua totalidade, como causadores de males aos seres vivos, pois em concentrações baixas (100 ppb ou menos), são essenciais para o metabolismo do homem, animais, plantas e também de microrganismos (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984, citado por HOMEM, 2001). Porém, se absorvidos em concentrações maiores podem ter efeitos deletérios sobre os mesmos, ocorrendo inclusive a bioacumulação dos metais no organismo (PAREY, 1999). Depois de absorvidos, os metais pesados podem ligar-se em componentes vitais do organismo, como células, proteínas estruturais, enzimas e ácidos nucléicos, interferindo em seu funcionamento (SHUKLA *et al.*, 2006).

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Quando estes compostos são encontrados no meio aquático, sua presença é atribuída às diversas atividades industriais (GREENPEACE, 2001, citado por VEIT, 2006).

Quando espécies metálicas encontram-se presentes em vários efluentes, geram diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos. Estas espécies podem se acumular no leito dos sedimentos e no meio aquático, podendo apresentar-se na

forma dissolvida (íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados etc.) ou ainda, como partículas em suspensão (hidróxidos, óxidos, silicatos etc.). Os metais pesados alcançam muitas vezes elevadas concentrações, particularmente, nos locais próximos ao ponto de descarte dos efluentes (AMORIM, 2000).

As indústrias que utilizam metais pesados em seus processos usam quantidades significativas de água na produção e fabricação dos produtos desejados. Assim, os resíduos contidos nos efluentes de tais processos contém altas concentrações de metais que podem causar interferências no tratamento biológico (TAHIR e RAUF, 2004). Na Tabela 2.1 são apresentados os principais setores industriais que geram efluentes contendo metais pesados.

Tabela 2.1. Setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados.

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Indústria de papel		X	X		X		X	X		X
Indústria petroquímica, fábrica de reagentes orgânicos	X	X		X	X		X		X	X
Fábrica de produtos: álcalis, cloretos e reagentes inorgânicos	X	X		X	X		X		X	X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X		X
Refino do Petróleo	X	X	X	X			X	X		X
Fundições que trabalham com aço	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Fundições que trabalham com metais não-ferrosos	X	X	X		X		X			X
Motores de veículos, revestimento de aeronaves	X	X	X		X			X		
Vidro, cimento, produtos de amianto		X								
Fábricas de produtos têxteis		X								
Curtimento e tingimento do couro		X								
Plantas geradoras de energia por turbinas a vapor		X								X

FONTE: DEAN *et al.* (1972)

Segundo VOLESKY (2001), devido à implantação progressiva de leis mais rigorosas com relação às descargas de efluentes contendo metais, essas indústrias necessitam investir no desenvolvimento de técnicas para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias.

Dentre os metais pesados, os elementos ferro e zinco vem despertando interesse de estudo, devido à sua ação tóxica sobre os sistemas biológicos e, principalmente, por

estarem presentes em diversos setores industriais (Tabela 2.1), em diferentes formas e concentrações.

Na maioria dos países industrializados o descarte de efluentes contendo metais pesados é regulamentado de acordo com a sua legislação específica. No Brasil, a Resolução nº 357 do CONAMA é que determina a concentração máxima que um efluente industrial deve ter para que seja descartado em corpos d'água. Os valores máximos admissíveis para despejo dos íons ferro e zinco, objetos de estudo deste trabalho, correspondem a 15,0 e 5,0 mg/L, respectivamente.

### 2.1.1. O Ferro

É o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre correspondendo a aproximadamente 5%. Entre os metais, somente o alumínio supera esta porcentagem. O ferro é um metal maleável, tenaz, de coloração cinza prateada e que apresenta propriedades magnéticas e ferromagnéticas a temperatura ambiente. Na natureza é encontrado fazendo parte da composição de diversos minerais e raramente é encontrado livre. É um metal abundante nas águas subterrâneas, podendo apresentar teores de 40 a 50 mg/L (CARVALHO *et al.*, 2006).

O ferro é um dos metais mais utilizados, sendo responsável por 95% em massa da produção mundial de metal. Tal elemento é importante devido ao seu baixo preço e dureza. Atualmente, o ferro é utilizado extensivamente na produção de aço e ligas metálicas para a produção de ferramentas, máquinas, veículos de transporte, elemento estrutural de pontes e edifícios etc. Os compostos de ferro também possuem diversas aplicações. Cita-se, como exemplo, a utilização de sulfato ferroso em tinturaria e também como fungicida; oxalato ferroso em reveladores fotográficos; hematita como pigmentos, adsorventes e abrasivos; magnetita na fabricação de eletrodos industriais; nitrato e cloreto de ferro como mordentes, hemostáticos, reagentes industriais etc. Carbonilos e nitrosilos encontram, frequentemente, aplicações como catalisadores para muitas reações. Em 2004, os cinco maiores produtores de ferro eram a China, o Brasil, a Austrália, a Índia e a Rússia, com 74% da produção mundial (ASSMANN, 2003).

Segundo MONTES (1992) o consumo de minério de ferro é feito de duas formas: i) minério granulado para adição direta nas aciarias; ii) minério fino para aglomeração pelos processos de sinterização e pelotização e posterior adição nos fornos. No mercado interno 99% do minério é utilizado na siderurgia e 1% para outros fins, como cimento e ligas.

A necessidade de ferro é praticamente universal para todas as células vivas, devido à sua importância para o metabolismo celular. O ferro é um constituinte de enzimas com papel crítico no metabolismo do oxigênio, na transferência de elétrons, na síntese de RNA e na eliminação de intermediários de espécies reativas de oxigênio (ASSMANN, 2003).

Tanto o excesso como a deficiência de ferro podem causar problemas no organismo. Ferro em excesso pode resultar o desenvolvimento do mal de Parkinson e, também, pode se acumular no fígado e produzir danos neste órgão. O ferro em excesso reage com peróxido produzindo radicais livres. Se o ferro se encontra em níveis normais, os mecanismos antioxidantes do organismo poderão controlar o processo de formação de radicais livres. Para uma pessoa adulta, os valores de ferro requeridos diariamente são de 1 a 3 mg/L (BATALHA e PARLATORE, 1977).

A dissolução do ferro é favorecida pelo dióxido de carbono, enquanto que, em presença de oxigênio, o ferro se apresenta na forma férrica, ou seja, insolúvel, mesmo quando a concentração de dióxido de carbono é alta. Em pH neutro, meio miligrama por litro de oxigênio é suficiente para precipitar íons ferrosos. Por isso, a existência de ferro dissolvido pressupõe baixo teor de oxigênio (BARROS, 2001).

A remoção do Fe(II) da solução aquosa é tradicionalmente feita por meio da cristalização ou oxidação do Fe(II) para o Fe(III) e, então, precipitação química. Porém, a remoção do metal no sistema de precipitação/coagulação não satisfaz as exigências requeridas pelas legislações específicas de cada país. TAHIR e RAUF (2004) comentam que o processo de adsorção é um dos métodos mais importantes na remoção de metais como o ferro, pois se tem um maior controle da concentração levando a uma maior eficiência de remoção.

Soluções de sais férricos são frequentemente castanho amareladas, mas a cor se deve à presença de óxidos de ferro coloidal, ou  $FeO(OH)$ . Na Tabela 2.2 são apresentadas as principais propriedades físico-químicas do elemento ferro e na Figura 2.1 é apresentado o diagrama de especiação do  $Fe^{2+}$ , o qual foi obtido pelo grupo utilizando as equações de dissolução de equilíbrio e as constantes de solubilidade do íon ferro (PANKOW, 1991).

Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas do ferro.

Propriedade		Propriedade	
Número atômico	26	Raio covalente (Å)	1,17
Configuração eletrônica da camada externa	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Raio iônico (Å)	0,78 (II) 0,645 (III)
Massa molar (g/gmol)	55,845	Raio hidratado (Å)	4,57* (III)
Densidade do sólido a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	7,87	1ª Energia de ionização (kJ/mol)	762,5
Ponto de fusão (°C)	1535	Estados de oxidação mais comuns	(II) e (III)
Ponto de ebulição (°C)	2750	Energia de hidratação (kcal/g íon)	- 1058, 29* (III)
Eletronegatividade (Pauling)	1,83		

Fonte: LEE (1997), \* NIGHTINGALE JR. (1959)

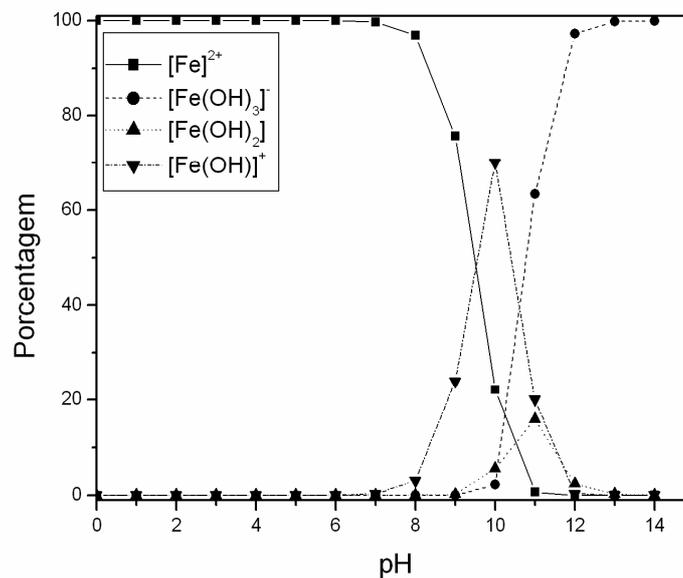


Figura 2.1 - Diagrama de especiação do Fe<sup>2+</sup>.

### 2.1.2. O Zinco

O elemento zinco foi descoberto por Andréas Marggraf na Alemanha em 1746. O nome originou-se do termo alemão *zink*. O zinco é um elemento pouco comum e constitui apenas 0,00438% da crosta terrestre. A produção do zinco começa com a extração do

mineral, que pode ser realizada tanto a céu aberto como em jazidas subterrâneas. Os minerais extraídos são triturados e, posteriormente, submetidos à flotação para a obtenção do mineral concentrado. Em nível mundial o zinco é o terceiro metal não-ferroso mais consumido depois de cobre e alumínio. Seu uso é amplo, devido às suas propriedades, que o colocam em posição de destaque em relação aos outros metais. O grande impulso promovido no consumo decorre de sua alta resistência à corrosão e da excelente qualidade e versatilidade de suas ligas (MONTES, 1992). O zinco é usado em grandes quantidades no revestimento de ferro e para evitar a corrosão. Uma fina película de Zn pode ser aplicada por eletrólise (galvanização). Camadas mais espessas podem ser aplicadas mergulhando o metal em Zn fundido. Grandes quantidades de Zn são utilizadas na fabricação de ligas. A liga mais comum é o bronze (Cu/Zn, com 20 a 50% de Zn). Também é utilizado em pigmentos e pilhas secas e como aditivo de certas borrachas e tintas. Segundo GREBENYUK *et al.* (1996), os resíduos líquidos contendo zinco, provenientes de vários processos das linhas de produção, são responsáveis pela maior parte do  $Zn^{2+}$  encontrado em águas residuais de origem galvânica.

Comparando a descarga natural de zinco no ambiente, de atividades vulcânicas, por exemplo, com a descarga representada pela indústria em geral e pelos centros urbanos, a segunda excede a primeira em 700%, sendo que a indústria de metais não-ferrosos responde por cerca de 45% deste total. Outras duas fontes bastante representativas incluem a queima da madeira e a incineração de resíduos industriais, que contribuem para a emissão do metal para a atmosfera, na forma de compostos voláteis e particulados (HOMEM, 2001).

O zinco está presente em mais de cem enzimas no corpo humano, sendo indispensável na síntese de proteínas. Tal elemento exerce efeitos benéficos sobre vários hormônios, intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, necessário na cicatrização dos ferimentos, nas percepções do sabor e olfato e na síntese do DNA. Os produtos que contêm maior quantidade de zinco são provenientes do mar (água do mar, ostras e conchas) e alimentos como carnes, ovos, nozes e feijão.

A principal via de exposição humana é a ingestão. Ingestão superior a 72g de zinco diminui a função imunológica, produz sintomas de febre, diarreia, vômitos e outras irritações gastrointestinais. O zinco não é considerado carcinogênico (FICARIS, 2004).

A concentração de zinco em cursos de águas naturais, sem a presença de fontes poluidoras, varia entre 0,5 e 15 mg/L. As chuvas também contribuem para a contaminação

de cursos de água, mesmo não havendo fontes poluidoras nas proximidades, fato justificado pela formação de ligações com particulados. Em alguns casos, foram observadas concentrações da ordem de 200 mg/L em precipitações longe de áreas industriais (HOMEM, 2001).

Em relação a organismos aquáticos, incluindo peixes, invertebrados e plantas, existem evidências de que a maior parcela da contaminação por zinco ocorre por outros meios, que não a troca iônica através da membrana celular e que seja um mecanismo bastante lento, dependendo do metabolismo do organismo e, obviamente, do nível do metal do meio. Isto reflete o alto grau de contaminação dos cursos de água em áreas próximas a minas e indústrias, visto que foram encontrados organismos com um nível de zinco da ordem de 2000 e 10000 mg/kg. Geralmente, este nível não ultrapassa 300 mg/kg (HOMEM, 2001).

Embora o zinco não seja um dos metais mais perigosos para o meio aquático, este possui um nível de toxicidade muito variável para diferentes organismos presentes neste meio. Essa inconstância ocorre devido à importância que o zinco tem no metabolismo celular. Este metal participa de alguns processos celulares e, portanto, existem rotas naturais para a excreção do metal, do meio celular. Isto revela, também, a capacidade de alguns organismos se adaptarem a meios que apresentem alto nível de zinco. Em testes realizados em laboratórios, foi verificado que o zinco é o metal que apresenta maior dependência de temperatura e do estágio de desenvolvimento do organismo, em relação à sua toxicidade. Esta dependência é suficientemente significativa para que, em alguns casos, o descarte de efluentes em cursos de água seja controlado, considerando a época do ano, ou seja, a condição do ambiente e o estágio de desenvolvimento dos peixes, por exemplo, que sejam aceitáveis para o descarte (OELME, 1979).

O óxido de zinco e o carbonato de zinco são praticamente insolúveis em água, porém, o cloreto de zinco é bastante hidrossolúvel. Encontra-se, geralmente, na forma bivalente em suas combinações. Na Tabela 2.3 são apresentadas as principais propriedades físico-químicas do elemento zinco. Quando em solução, o íon zinco apresenta-se em diferentes espécies conforme o pH, ou seja, apresenta-se na forma de  $Zn(OH)_2$ , quando o pH está na faixa de 7,0 a 13,0, e  $Zn(OH)_3^-$  e/ou  $Zn(OH)_3^{2-}$ , em pH de 10,0 a 14,0, como ilustra a Figura 2.2.

Os processos empregados para a remoção de zinco envolvem a precipitação química ou a recuperação (troca iônica ou evaporação). A precipitação do zinco pode ser efetuada com soda ou cal, em pH variando entre 7,4 e 8,5. O zinco forma complexos estáveis com

cianeto e amônia, devendo-se, assim, fazer-se uma remoção destes antes da precipitação (BARROS, 2001).

Tabela 2.3. Propriedades físico-químicas do zinco.

Propriedade		Propriedade	
Número atômico	30	Raio covalente (Å)	1,25
Configuração eletrônica da camada externa	$3d^{10}4s^2$	Raio iônico (Å)	0,740 (II)
Massa molar (g/gmol)	65,39	Raio hidratado (Å)	4,30*
Densidade do sólido a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	7,14	1ª Energia de ionização (kJ/mol)	906,4
Ponto de fusão (°C)	420	Estados de oxidação mais comuns	(II)
Ponto de ebulição (°C)	907	Energia de hidratação (kcal/g íon)	-481,9*
Eletronegatividade (Pauling)	1,65		

Fonte: LEE (1997), \* NIGHTINGALE JR. (1959)

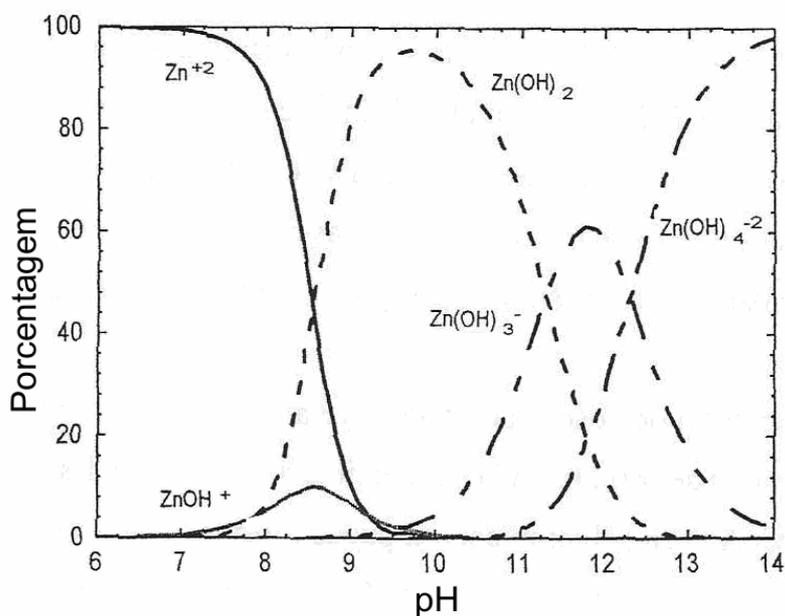


Figura 2.2 - Diagrama de especiação do  $Zn^{2+}$  (RAMOS, 2000).

Como pode-se verificar nas Tabelas 2.2 e 2.3, os dois íons, Fe(II) e Zn(II), têm raios iônicos e covalentes próximos, o que, em princípio, pode dar origem a seletividades semelhantes no processo de troca iônica em zeólita NaY. Observa-se, também, na Tabela 2.1, que a maior parte das aplicações industriais envolve mais do que dois contra-íons, que são os íons presentes originalmente nas soluções. Desta forma, torna-se importante o estudo dos dados de equilíbrio de troca iônica para dois ou mais íons, pois esses íons que estão presentes no efluente podem, por exemplo, ser trocados pelo íon sódio, originalmente presente no trocador iônico.

## 2.2. Zeólitas

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Fredrick Crönsted descobriu a primeira zeólita mineral, “stilbite”. Devido aos cristais exibirem intumescência quando aquecidos, Crönstedt denominou o mineral como “zeólita”, das palavras gregas “zeo” e “lithos”, que significam “ferver” e “pedra” (BRECK, 1974). Zeólitas são definidas como sendo aluminossilicatos cristalinos, com um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $AlO_4^-$  e  $SiO_4$ , unidos entre si por dois átomos de oxigênio comuns (BRECK, 1974).

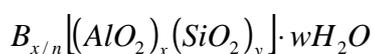
Em meados da década de 40, a divisão de pesquisa da Union Carbide Corporation iniciou um estudo de síntese de zeólitas, inspirada nos trabalhos anteriores de Barrer, em 1945, que tinham como objetivo melhorar os processos de separação e purificação de gases refrigerantes, com a utilização da chabazita (BRECK, 1974). Entre 1949 e 1954 foram sintetizadas três espécies de zeólitas, chamadas A, X e Y. Em 1954, a Union Carbide iniciou a venda das zeólitas sintéticas como uma nova classe de materiais industriais.

Em 1962, a Mobil Oil Corporation iniciou o uso da zeólita sintética X. Entre 1967 e 1969, a mesma companhia divulgou a síntese de duas zeólitas, a beta e a ZSM-5, ambas com alta concentração de sílica. Na década de 70, a zeólita A começou a ser introduzida em detergentes. Até o final da década de 70, mais de 22.000 toneladas de zeólita Y foram usadas na catálise e processos de craqueamento e, em 1977, a Union Carbide colocou no mercado zeólitas para processos de separação por troca iônica (GIANETTO *et al.*, 2000).

Atualmente, são conhecidas aproximadamente quarenta zeólitas naturais e mais de duzentas sintéticas. Entretanto, o tipo de estrutura é independente da composição, da distribuição dos átomos Si ou Al, da célula unitária e da simetria. A maior parte das zeólitas é homocatiônica ou dicatiônica, ou seja, possuem uma ou duas espécies catiônicas.

As zeólitas minerais, por outro lado, exibem uma considerável variação de composição devido a sua geração e subsequente alteração pela troca catiônica e/ou recristalização. Apesar das zeólitas naturais serem mais baratas do que as sintéticas e poderem ser usadas diretamente em colunas sem uma “peletização” prévia, suas capacidades de troca são consideravelmente dependentes do local onde foram extraídas e, conseqüentemente, da quantidade de impurezas presentes (BIŠKUP e SUBOTIĆ, 2000). Desta forma, as zeólitas naturais devem ser empregadas quando não há necessidade de elevado grau de reprodutibilidade ou necessidade de pureza de material adsorvente/trocador (MIER *et al.*, 2001).

A fórmula química por cela unitária da zeólita pode ser escrita como:



em que  $B$  é o cátion que pode ser trocado, geralmente, um íon dos grupos IA ou IIA. Porém, outros cátions metálicos, não metálicos ou orgânicos também podem ser usados para balancear a carga da estrutura;  $n$  é a valência do cátion;  $(x + y)$  é o número total de tetraedros por célula unitária; e  $w$  representa o número de moléculas de água.

Os tetraedros se ligam de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades, acessíveis por aberturas ou poros que variam de uma zeólita para outra. Estas aberturas, canais e cavidades são de dimensão molecular (3 - 13 Å). Dentro destes canais e cavidades se encontram os cátions de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorvatos. Estes cátions de compensação ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $Mg^{++}$  etc.) possuem grande liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e a desidratação.

Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura microporosa, que fazem com que estes materiais apresentem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada com sua superfície externa. A microporosidade destes sólidos permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que a rodeia. O fato das dimensões dos poros desses materiais impedirem que moléculas maiores penetrem no seu interior distingue as zeólitas de outros materiais porosos, como carvões e alumina ativadas, que, em geral, apresentam poros com distribuição dispersa de tamanho.

A estrutura da zeólita possui carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos Si e Al. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas por um simples processo de troca iônica. A troca iônica pode ser completa ou parcial. As zeólitas

trocam preferencialmente determinados cátions, de acordo com o tamanho de poro e caráter hidrofílico específico (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

A capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions por outros íons é uma das propriedades mais importantes das zeólitas. Devido à sua estrutura tridimensional, elas não sofrem nenhuma alteração apreciável devido à troca. Porém, tal fenômeno acarreta importantes modificações em estabilidade, capacidade de adsorção, e outras propriedades físico-químicas importantes (BRECK, 1974).

Segundo a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), em geral, as zeólitas podem ser classificadas como microporosas por possuírem tamanho de poros menor do que 20Å.

Além das diferenças de tamanho de poros, os canais zeolíticos apresentam diferentes configurações de sistema. As configurações podem ser: unidimensional, em que, neste caso, os canais não se interceptam; bidimensional, dois tipos de canais se interceptam, podendo ter, ou não, as mesmas dimensões; tridimensional, canais em três direções que se interceptam. No caso tridimensional, todos os canais podem ter as mesmas dimensões, independentemente da direção, ou os canais, em pelo menos uma das direções, tem dimensões diferentes dos demais (BRECK, 1974).

Em aplicações ambientais, as zeólitas são empregadas devido à sua capacidade de adsorção e troca catiônica. Em geral, as zeólitas são usadas em projetos nas quais considerações econômicas ou com fluxo térmico e/ou de radiação exclui o uso de resinas (TOWNSEND, 1986). Consequentemente, as zeólitas acham aplicações como amolecedores de água usados na preparação de fórmulas de detergentes (LLENADO, 1984), em que o baixo custo da zeólita A faz dela uma opção atrativa (TOWNSEND, 1986), assim como na remoção e armazenamento de isótopos radiativos (SHERMAN, 1984), em que a considerável resistência de algumas zeólitas à radiação e temperatura fazem destas uma opção evidente. Outros exemplos incluem a remoção de amônia de águas residuais e imobilização de descartes líquidos  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{135,137}\text{Cs}$ , gerados no reprocessamento de combustíveis nucleares (MIMURA e KANNO, 1980, citado por FERNÁNDEZ, 2004).

As zeólitas saturadas com os metais podem ser recuperadas de diferentes formas, como por exemplo, por regeneração ou troca reversa (CUSTÓDIO *et al.*, 1998; TAGAMI *et al.*, 2001). Além disso, podem ser dispostas seguramente em aterros, visto que os metais pesados presentes na zeólita se situam em sítios específicos de troca da estrutura cristalina e desta forma dificilmente são liberados para o ambiente (RUPP, 1996). As zeólitas

saturadas, cuja regeneração não é mais viável, podem ser empregadas como parte da matéria prima na construção civil. Estudos mostraram que a presença de zeólitas em elementos pré-moldados de construção não alteram ou ainda melhoram a estabilidade do sistema, podendo estes materiais substituir o uso do cimento (CIOFFI *et al.*, 1998).

### 2.2.1. A Zeólita Y

As zeólitas tipo Y são caracterizadas pela presença de microporos dentro de seus cristais (BRECK, 1974). A sua estrutura é uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados dispostos de forma tetraédrica, como ilustrado na Figura 2.3 (GIANETTO *et al.*, 2000). A célula unitária cristalográfica, menor estrutura capaz de representar a zeólita em questão, consiste em um arranjo de oito cavidades contendo um total de cento e noventa e duas unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_4^-$  e  $\text{SiO}_4$  (BRECK, 1974).

A composição química das zeólitas está relacionada ao método de síntese, distinguindo-se pela composição, estrutura, propriedades químicas e físicas. O número de íons alumínio na célula unitária da zeólita Y é de 76 a 48, resultando uma relação Si/Al de 1,5 a 3 (BRECK, 1974).

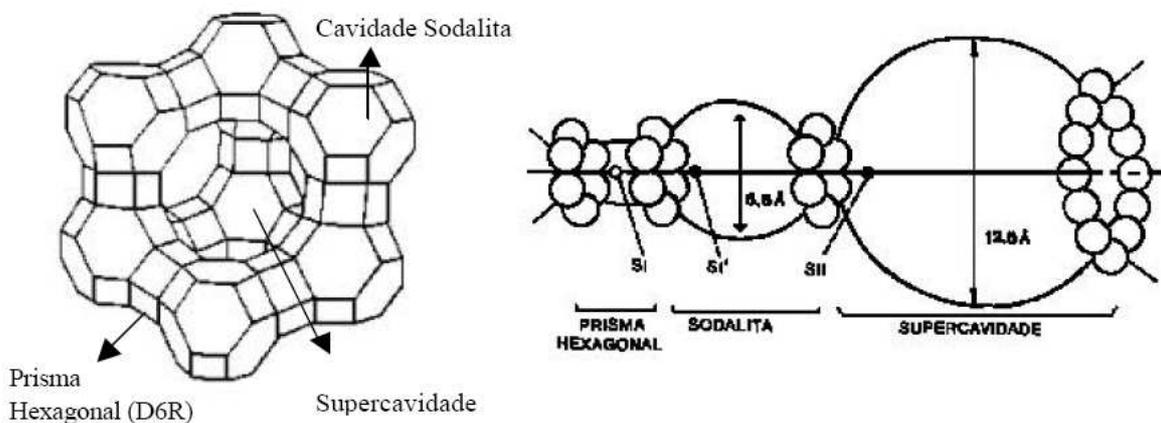


Figura 2.3 - Estrutura cristalina da zeólita Y, representação tridimensional e corte da estrutura com localização dos sítios (GIANETTO *et al.*, 2000).

A estrutura cristalina da zeólita Y pode ser descrita por meio da união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal (D6R), formado pela união de dois anéis com seis tetraedros; e um octaedro truncado, denominado cavidade  $\beta$  ou cavidade sodalita. As cavidades  $\beta$  são unidas por quatro das suas faces hexagonais, pelos anéis duplos de seis

membros (D6R), originando uma estrutura que encerra uma supercavidade, ou cavidade  $\alpha$ , com aproximadamente 12,5Å. O acesso à supercavidade é feito por aberturas ou poros delimitados por doze átomos de oxigênio com uma abertura de 7,4Å (GIANETTO *et al.*, 2000).

A estrutura da zeólita Y apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interligados entre si (BRECK, 1974):

- Sistema formado pela união da supercavidade  $\alpha$ , ao qual se ingressa por uma abertura de poros delimitada por 12 átomos de oxigênio com uma abertura livre de aproximadamente 7,4 Å;
- Sistema formado pela conexão alternada das cavidades sodalita e supercavidade  $\alpha$ , ao qual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de diâmetro igual a 2,2 Å. Este segundo sistema é inacessível a moléculas orgânicas e inorgânicas, devido ao seu pequeno tamanho de poro.

### 2.2.2. A troca iônica nas zeólitas

Como já visto, a estrutura zeolítica apresenta-se como uma rede de átomos de Si e Al ligados entre si por átomos de oxigênio. Esta estrutura origina uma carga negativa no alumínio, já que este tem número de oxidação 3+. Torna-se necessário, então, neutralizar a carga com “cátions de compensação”, os co-íons, os quais podem ser trocados. Quanto maior a quantidade de alumínio, ou seja, menor a razão sílica/alumina (*SAR*), maior será a capacidade de troca catiônica (*CTC*) da zeólita. A capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions por outros íons é uma das propriedades mais importantes das zeólitas e depende fortemente da estrutura zeolítica.

Cátions de maior carga e menor raio, em princípio, são preferidos pela zeólita de menor razão Si/Al. No entanto, cátions de grande raio de hidratação, mesmo que de carga alta, podem ser recusados por efeito estérico, já que os canais zeolíticos são de dimensão molecular. Assim, a zeólita pode ser mais seletiva a um cátion do que a outro.

### 2.3. Métodos de Remoção de Metais em Sistemas Aquosos

A atividade industrial tem contribuído para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas. Segundo BARROS (2003), a necessidade crescente de depuração de águas contaminadas com metais pesados fez com que surgissem

processos em escala industrial cada vez mais diversificados. Além das questões ambientais, a reciclagem destes compostos contribui para a diminuição dos custos dos processos.

O tratamento mais empregado para a remoção de metais pesados é a precipitação química. Embora este método seja simples e barato, possui algumas desvantagens, como: o inconveniente de gerar um grande volume de lama, longos tempos de decantação e/ou filtração e um aumento da alcalinidade do efluente (ZAMBON, 2003). Além disso, em muitos casos, a precipitação química não consegue atender aos limites estipulados pelas agências ambientais para concentração de metais pesados nos efluentes líquidos.

Assim, existem outros métodos que são empregados para o tratamento de efluentes contendo metais pesados, os quais envolvem evaporação, extração por solventes, osmose reversa, ultrafiltração, adsorção e troca iônica.

Os fenômenos de adsorção e troca iônica têm sido progressivamente investigados devido à grande potencialidade de emprego de materiais tais como as zeólitas, que vêm merecendo atenção devido a sua simplicidade no processo. Além disso, de acordo com PANSINI (1996), a substituição de íons é estequiométrica e, desta forma, é possível fazer uma estimativa de retenção, quando a concentração de metal pesado no efluente não é constante.

A alta capacidade de regeneração dos trocadores iônicos constitui uma das mais importantes vantagens da utilização do processo de troca iônica. Aliado a essa característica soma-se a alta capacidade de troca iônica dos trocadores e uma excelente estabilidade física, química e térmica, como comentado anteriormente. De acordo com ERNEST *et al.* (1997), a troca iônica em coluna de leito fixo trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva e que consegue a remoção completa de águas residuárias que contenham apenas alguns traços de íons metálicos. Além disso, a tecnologia de troca iônica apresenta como vantagem frente aos outros métodos, a possibilidade de ser utilizado para o tratamento de um grande volume de efluente (EOM *et al.*, 2005).

### 2.3.1. Troca Iônica

Segundo BRECK (1974), o processo de troca iônica binária pode ser representado pela equação:



em que  $d$  e  $s$  referem-se ao trocador e à solução e  $z_A$  e  $z_B$  são as cargas dos íons, respectivamente. O íon encontrado inicialmente no trocador, neste caso identificado por “ $B$ ”, segue da fase sólida para a fase fluida ao mesmo tempo que o íon  $A$ , inicialmente em solução, ocupa sítios catiônicos deixados pelo íon  $B$ , de forma estequiométrica. Este exemplo, em particular, refere-se à troca de cátions. Nestes casos, o cátion  $B$  é denominado de cátion de compensação, uma vez que é responsável pela neutralização da carga negativa do trocador, que pode ser uma zeólita. O íon  $A$  pode ser chamado de contra-íon. A troca iônica é, com poucas exceções, um processo reversível (HELFFERICH, 1962).

O fenômeno de troca iônica assemelha-se à 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, ou seja, todo íon que é removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de uma outra espécie iônica. Por outro lado, na adsorção o soluto, que pode ser um eletrólito ou um não eletrólito, é extraído da solução sem ser substituído por uma outra espécie (HELFFERICH, 1962). A adsorção é frequentemente não estequiométrica (BARROS, 2003).

O mecanismo de troca iônica depende de vários fatores, tais como (BRECK, 1974):

- Efeito da valência do cátion: o trocador prefere o cátion de maior carga;
- Solvatação do cátion: o grau de hidratação de um cátion pode ser medido pela sua energia de hidratação. As energias de hidratação são sempre negativas e dependem da carga e raio iônico. Cátions de maior carga possuem, em geral, energias de hidratação maiores;
- Formação de pares iônicos e associações: a mais importante interação específica está relacionada com os cátions e os grupos iônicos fixos. Trocadores iônicos preferem íons que formam pares iônicos mais fortes;
- Formação de complexo em solução: o equilíbrio de troca iônica é fortemente afetado por interações do contra-íon com outros componentes. Interações com os cátions de compensação são particularmente importantes, pois estes são preferencialmente excluídos da fase sólida e o efeito da interação na solução é compensado por interações similares com o trocador. Os contra-íons podem, portanto, formar complexos com os cátions de compensação. O trocador prefere contra-íons que se associam pouco ao cátion de compensação;

- Temperatura: com o aumento de temperatura, a seletividade pode ser alterada devido às mudanças nos processos de associação ou agregação, tais como formação de complexos no trocador ou em solução, formação de pares iônicos, solvatação etc.

- Efeito do pH: para íons cuja especiação é dependente do pH, alterações na acidez ou alcalinidade do meio podem acarretar mecanismos de troca diferentes. Uma forma de inibir este processo é adicionar uma solução tampão a fim de manter o pH constante. Neste caso, alterações na especiação ficam inibidas, porém, a adição de outros íons também influencia no mecanismo de retenção, uma vez que estes podem competir pelos sítios de troca antes disponíveis apenas para um contra-íon. Desta forma, os processos de troca iônica sempre são dependentes dos efeitos provocados pelo pH, seja este mantido constante ou não.

A aplicação de materiais no processo de troca iônica surgiu com o uso de produtos naturais como argilas, zeólitas e ácidos húmicos no tratamento de água. No entanto, o primeiro trocador iônico utilizado comercialmente foi o gel aluminossilicato amorfo, muito embora o mesmo apresente instabilidade química diante de soluções ácidas (NUNES e AIROLDI, 2001).

Atualmente, verifica-se que o processo de troca iônica é amplamente utilizado para diversos fins, como por exemplo, no preparo de catalisadores (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Em termos de aplicações ambientais, a troca iônica é utilizada principalmente na remoção de compostos orgânicos (MASUDA *et al.*, 1996), amônia (WEN *et al.*, 2006) e metais pesados (ERDEM *et al.*, 2004; TRGO *et al.*, 2006).

Vários são os tipos de trocadores iônicos que são encontrados comercialmente ou ainda em fase de estudo. Destacam-se, neste contexto, as resinas e também as zeólitas, tanto de origem natural como sintéticas (LASANTA *et al.*, 2005; HUBICKI e WÓJCIK, 2006; ÖREN e KAYA, 2006).

### **2.3.1.1. Troca Iônica Dinâmica**

Em geral, a operação de troca iônica é realizada em regime contínuo. O trocador, sintético ou natural, é empacotado em uma coluna. A solução é passada através deste empacotamento e a composição da fase fluida é alterada pelo processo de troca de íons entre as fases sólida e fluida. A mudança da composição do efluente depende tanto das propriedades do trocador iônico quanto das condições operacionais tais como vazão volumétrica, concentração, temperatura, pH etc., (HELFFERICH, 1962). A compreensão dos efeitos de transferência de massa na dinâmica destes processos é de fundamental

importância, principalmente, em aplicações em grande escala, quando é necessário manter níveis muito baixos de íons metálicos em efluentes industriais (BARROS, 2003).

Em um leito fixo, o comportamento de troca iônica baseia-se nas zonas de transferência de massa (*ZTM*). Este conceito corresponde a uma “macro” aproximação, estruturada no movimento da zona de transferência de massa durante a operação de troca, sendo a *ZTM* considerada como a proporção do leito na qual o componente iônico presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema (GEANKOPLIS, 1993).

O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa é realizado por meio de monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A chamada curva de ruptura é representada graficamente por  $C_{out}/C_0 \times t$ , em que  $C_{out}/C_0$  se refere à razão entre a concentração de saída da coluna ( $C_{out}$ ) e a concentração inicial de alimentação do sistema ( $C_0$ ) e  $t$  corresponde à duração de fluxo pela coluna. A Figura 2.4 exemplifica um caso em que a solução de alimentação percorre o leito em fluxo descendente. Observa-se que a camada de trocador, inicialmente livre de soluto, situada na parte superior do leito, passa a remover a substância de interesse rápida e efetivamente, reduzindo a concentração do soluto na saída da coluna a um valor mínimo. Quando a *ZTM* estiver alcançando a parte inferior do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, o sistema inicia a ruptura. Assim, o ponto de ruptura (*PR*) de uma coluna é especificado quando a concentração de saída do soluto alcança um nível indesejado, e é identificado pela coordenada  $(t_b, C_b)$ , em que  $t_b$  é o tempo de ruptura e  $C_b$  é a concentração do soluto no tempo de ruptura. Geralmente, o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto ( $C_b=0,05C_0$ ) (McCABE *et al.*, 2001). O ponto de exaustão (*PE*) ocorre quando a *ZTM* atinge o fundo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente (em torno de 0,5) e, então, mais lentamente, até igualar-se substancialmente ao valor da concentração na solução inicial ( $C_{out}/C_0=1$ ) (McCABE *et al.*, 2001).

Ao projetar uma coluna é necessário dispor de dados de equilíbrio e também de informações referentes à transferência de massa na coluna. Daí a importância da construção das isotermas, as quais podem relatar o mecanismo de troca iônica envolvido no processo de remoção de metais pesados. Além disso, mostra uma estimativa da capacidade máxima de troca do adsorvente, que pode fornecer informações para a seleção de condições de operação do leito e da afinidade do adsorvente a ser utilizado.

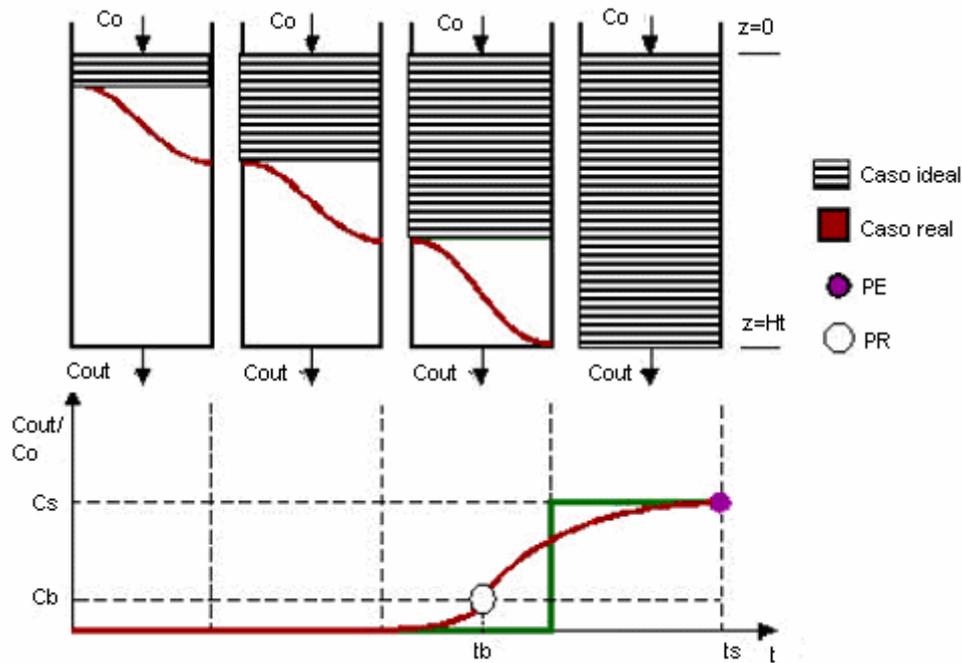


Figura 2.4 - Curvas de ruptura para leito fixo ( $C_{out}/C_o \times t$ ), sendo  $H_t$  altura total do leito,  $PE$  o ponto de exaustão e  $PR$  o ponto de ruptura (BARROS, 2003).

A  $ZTM$  se move de maneira e velocidade constantes quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da  $ZTM$ , mais próximo da idealidade (comportamento tipo degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de troca. A  $ZTM$  depende da isoterma de equilíbrio, pois sofre influência da temperatura e da concentração dos componentes, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intrapartícula (McCABE *et al.*, 2001). Isotermas extremamente favoráveis originam pequenos comprimentos de  $ZTM$ , quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais. Neste caso, espera-se um comportamento de remoção quase como se fosse um degrau. Em uma primeira aproximação pode-se afirmar que a  $ZTM$  independe da altura do leito (McCABE *et al.*, 2001). No entanto, estudos mais rigorosos demonstraram que a  $ZTM$  é determinada pela altura do leito, pois à medida que a troca ocorre, o pH da solução é afetado e, conseqüentemente, as espécies do íon também se modificam. Desta forma, as etapas que compõem o processo de adsorção e troca iônica são:

1. Difusão dos íons da fase líquida para a superfície do sólido;
2. Difusão dos íons da superfície para o interior do sólido, até o sítio de troca;
3. Troca ou adsorção dos íons no sítio ativo;

4. Difusão dos íons substituídos (por troca iônica) do interior do sólido para sua superfície;
5. Difusão dos íons substituídos da superfície do sólido para o interior da fase líquida.

Macroscopicamente, o aumento da vazão volumétrica resulta uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito e, conseqüentemente, em uma baixa utilização da capacidade de sorção. Microscopicamente, é esperado que o aumento da vazão volumétrica diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão do íon no interior da partícula. De acordo com KO *et al.* (2001), elevadas vazões volumétricas resultam pequenas resistências no filme líquido e elevados valores do coeficiente de transferência de massa externo.

O coeficiente de transferência de massa aumenta com a velocidade do fluido, desta forma, a cinética de transferência de massa aumenta com a vazão volumétrica, resultando pontos de ruptura mais precoces e pontos de saturação mais curtos (SORIANO *et al.*, 2003). O aumento na concentração de alimentação ( $C_0$ ) faz com que a saturação ocorra mais cedo e afete o processo de difusão na coluna (KO *et al.*, 2001).

As curvas de ruptura para colunas alimentadas com solução multicomponentes podem apresentar um comportamento um pouco diferentes daquelas observadas em ensaios monocomponentes. Além da influência de interação dos cátions, podem ser observados alguns valores de  $C_{out}/C_0$  que extrapolam o limite da unidade, o que indicaria a saturação do leito. Curvas deste tipo refletem o fenômeno da troca sequencial, na qual um cátion mais seletivo consegue remover do sítio um outro cátion anteriormente trocado, que é liberado ao meio líquido (BARROS *et al.*, 2003 e 2006).

#### 2.4. Tratamento dos dados de equilíbrio

O projeto de uma coluna de troca iônica de leito fixo requer a exata representação do equilíbrio de troca iônica para um sistema mono ou multicomponente (MELIS *et al.*, 1996). De acordo com ERNEST *et al.* (1997), a simulação computacional utilizando modelos matemáticos é útil para o estudo e o entendimento dos sistemas dinâmicos complexos. Simulações podem fornecer respostas para questões que normalmente consumiriam tempo e seriam difíceis de obter experimentalmente. O sucesso e a exatidão da modelagem da dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo dependem da escolha apropriada da isoterma de equilíbrio ou da equação cinética que caracterize o sistema de

troca iônica. Discrepâncias entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo modelo matemático proposto para representar a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo podem ocorrer se for empregada uma isoterma de equilíbrio inadequada.

Os modelos propostos na literatura para representar o equilíbrio de troca iônica podem ser divididos em dois grupos principais. O primeiro grupo trata o processo de troca iônica em termos da lei da ação das massas, enquanto que os modelos do segundo grupo descrevem a troca iônica como um equilíbrio de fases. Os modelos do primeiro grupo podem descrever o comportamento não ideal da fase líquida e da fase sólida. Nos modelos que fazem parte do segundo grupo, as isotermas de adsorção, a troca iônica é tratada como um processo de adsorção (MOREIRA e FERREIRA, 2005). Os modelos da termodinâmica clássica, menos conhecidos dentro do estudo de troca iônica, como IAST (“Ideal Adsorbed Solution Theory”), RAST (“Real Adsorbed Solution Theory”), VSM (Modelo de Solução de Vazios), também podem ser utilizados para representar o processo e, assim, como para as isotermas de adsorção, trata a troca iônica como um processo de adsorção. Tais modelos serão trabalhados nesta seção.

#### **2.4.1. Lei da Ação das Massas**

Uma forma de relacionar os dados de equilíbrio de troca iônica é o emprego da lei da ação das massas, que se baseia na definição da constante de equilíbrio de reações químicas (SILVA, 2001). A lei da ação das massas normalmente é usada para descrever o equilíbrio na troca iônica entre um sólido e os contra-íons originalmente presentes na solução (ERNEST *et al.*, 1997). Nesta abordagem, a troca iônica é tratada como uma reação reversível em que as valências dos contra-íons são os coeficientes estequiométricos (HELFFERICH, 1962), assim como mostrado na seção 2.3.1. Além disso, como em qualquer reação química, a constante de equilíbrio pode ser escrita baseada na estequiometria de reação. Esta constante fornece a seletividade relativa de um trocador iônico a duas espécies (ERNEST *et al.*, 1997).

A lei da ação das massas era aplicada comumente para pequenos sistemas iônicos, incluindo casos como sistemas homovalentes. Recentemente, esta abordagem teve uso considerável para grandes biomoléculas, como proteínas. A principal razão para o uso da lei da ação das massas nos sistemas de troca iônica é devido às limitações das isotermas de adsorção, tais como isoterma de Langmuir, que não levam em consideração o efeito do

contra-íon liberado pelo trocador iônico e os efeitos da força iônica na solução (ERNEST *et al.*, 1997).

DE LUCAS *et al.* (1993) testaram e compararam três abordagens diferentes para caracterizar o equilíbrio da troca iônica em sistemas binários, entre estas a lei da ação das massas e a isoterma de adsorção de Langmuir. Os autores observaram que a lei da ação das massas leva em conta os efeitos da temperatura e os coeficientes de atividade das duas fases, além da constante de equilíbrio. Os autores constataram que a lei da ação das massas foi a que melhor representou o equilíbrio do sistema binário. As predições para descrever o equilíbrio na troca iônica multicomponente, utilizando a lei da ação das massas, são mais precisas, quando comparadas com outras abordagens (ZARCA, 1989, citado por VALVERDE *et al.*, 1999).

Como já foi visto, a reação de troca iônica é um processo estequiométrico, em que um equivalente de um íon na fase sólida é substituído por equivalente de um íon de solução (equação 2.1). A constante termodinâmica de equilíbrio ( $K_B^A$ ) para uma reação de troca iônica binária, é definida pela seguinte expressão:

$$K_B^A = \left( \frac{a_{d_A}}{a_{s_A}} \right)^{z_B} \left( \frac{a_{s_B}}{a_{d_B}} \right)^{z_A} \quad (2.2)$$

em que  $a_{d_i}$  e  $a_{s_i}$  são as atividades das espécies iônicas na zeólita e na solução, respectivamente.

Para o cálculo da constante termodinâmica utilizando a equação (2.2) é necessário conhecer as relações entre os coeficientes de atividade e a composição em cada uma das fases. Na fase líquida, estão disponíveis na literatura vários métodos de cálculo do coeficiente de atividade em soluções para concentrações de sais até a ordem de 6 mol/L. ZEMAITIS *et al.* (1986) apresentaram uma revisão dos métodos de cálculo do coeficiente de atividade em sistemas iônicos. Na fase sólida, em princípio, não se dispõem de métodos preditivos para o cálculo do coeficiente de atividade.

A partir da equação (2.2) podem-se propor algumas hipóteses simplificadoras para facilitar o cálculo da constante de equilíbrio. KLEIN e TONDEUR (1967) empregaram a hipótese de comportamento ideal em ambas as fases, portanto, o coeficiente de atividade é igual a unidade. Neste caso, a constante termodinâmica de equilíbrio fica relacionada

diretamente com as concentrações das fases sólida e líquida na forma de potências, como apresentado na equação (2.3):

$$K_B^A = \left( \frac{q_A}{C_A} \right)^{z_B} \left( \frac{C_B}{q_B} \right)^{z_A} \quad (2.3)$$

em que  $q_i$  é a concentração do íon  $i$  na fase sólida e  $C_i$  é a concentração do íon  $i$  na solução.

Nas fases líquida e sólida, respectivamente, têm-se as seguintes equações da eletroneutralidade:

$$C_0 = C_A + C_B \quad (2.4)$$

$$q_T = q_A + q_B \quad (2.5)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial da solução e  $q_T$  representa a capacidade total de troca iônica da zeólita.

A constante de equilíbrio pode ser escrita em termos das variáveis normalizadas  $x_i$  e  $y_i$ , que são definidas, respectivamente, pelas equações:

$$x_i = \frac{C_i}{C_0} \quad (2.6)$$

$$y_i = \frac{q_i}{q_T} \quad (2.7)$$

Aplicando as equações (2.6) e (2.7) na equação (2.3) obtém-se:

$$K_B^A = \left( \frac{y_A}{x_A} \right)^{z_B} \left( \frac{x_B}{y_B} \right)^{z_A} \left( \frac{C_0}{q_T} \right)^{z_A - z_B} \quad (2.8)$$

Neste caso  $x_A$  e  $x_B$  correspondem às frações molares das espécies químicas  $A$  e  $B$  na solução e  $y_A$  e  $y_B$  são às frações molares das espécies químicas  $A$  e  $B$  presentes na zeólita.

Desta forma, com a equação (2.8) o valor da constante termodinâmica de equilíbrio pode ser determinado facilmente medindo as concentrações de equilíbrio em ambas as fases.

A equação (2.8) é denominada de lei da ação das massas ideal. De acordo com esta equação, KLEIN (1984) propôs um método empírico para o cálculo do coeficiente de seletividade, nome atribuído ao parâmetro  $K_B^A$  quando se utiliza a lei da ação das massas ideal.

A principal restrição ao emprego da equação (2.8) está na consideração de tratar a fase líquida como solução ideal. Nas soluções eletrolíticas as distâncias de separação dos íons são pequenas devido às forças coulômbicas. Além disso, estas forças promovem a formação de aglomerados iônicos. As forças coulômbicas são reduzidas a distâncias maiores. Estas forças são muito maiores do que as interações envolvidas nas moléculas neutras, portanto, as soluções iônicas interagem mesmo em concentrações muito baixas. Conseqüentemente, soluções eletrolíticas apresentam um comportamento não ideal acentuado e o emprego da lei de Henry não é adequado para o cálculo das fugacidade na fase líquida, mesmo que para concentrações extremamente baixas (SANDLER, 1999).

A partir da equação (2.8) pode-se observar que o valor da concentração inicial da solução  $C_0$  influencia o formato da curva de equilíbrio para íons heterovalentes. As curvas se tornam, respectivamente, favoráveis e desfavoráveis em baixas e altas concentrações de soluto (ERNEST *et al.*, 1997). Este comportamento para as curvas de equilíbrio não é observado quando se considera o sistema de troca iônica como um equilíbrio de fases.

No cálculo da constante de equilíbrio é necessário especificar os estados padrões para o cálculo do coeficiente de atividade. Em soluções eletrolíticas é conveniente adotar o seguinte estado de referência: solução ideal hipotética do componente  $i$  no solvente, na temperatura e pressão do sistema e na concentração de 1 molal (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Assim, para a fase líquida tem-se:

$$a_{si} = \gamma_{si} C_i \quad (2.9)$$

em que  $\gamma_{si} \rightarrow 1$ , quando  $C_i \rightarrow 0$ .

Para a fase sólida, o estado padrão do componente sólido puro é selecionado, e tem-se a seguinte relação:

$$a_{di} = \gamma_{di} y_i \quad (2.10)$$

em que  $\gamma_{di} \rightarrow 1$ , quando  $y_i \rightarrow 1$ .

Neste caso  $y_i$  corresponde a fração molar do componente  $i$  na fase sólida, e os termos  $\gamma_{si}$  e  $\gamma_{di}$  representam, respectivamente, os coeficientes de atividade do componente  $i$  na fase líquida e na fase sólida.

Aplicando as equações (2.9) e (2.10) na equação (2.2), tem-se:

$$K_B^A = \left( \frac{y_A \gamma_{dA}}{C_A \gamma_{sA}} \right)^{z_B} \left( \frac{C_B \gamma_{sB}}{y_B \gamma_{dB}} \right)^{z_A} \quad (2.11)$$

Desta forma, a constante termodinâmica de equilíbrio pode ser obtida utilizando a equação (2.11), em que ambas as fases são consideradas como soluções não ideais.

A partir do modelo da lei da ação das massas, o equilíbrio de troca de um sistema ternário pode ser realizado de forma preditiva, utilizando apenas informações dos pares binários presentes no sistema ternário. As reações de troca que ocorrem em um sistema ternário A-B-C, podem ser representadas pelas equações (2.1) (2.12) e (2.13).



Em que as constantes termodinâmicas de equilíbrio para a troca de um sistema ternário são representadas pelas equações (2.11) (2.14) e (2.15).

$$K_B^C = \left( \frac{y_C \gamma_{dC}}{C_C \gamma_{sC}} \right)^{z_B} \left( \frac{C_B \gamma_{sB}}{y_B \gamma_{dB}} \right)^{z_C} \quad (2.14)$$

$$K_C^A = \left( \frac{y_A \gamma_{dA}}{C_A \gamma_{sA}} \right)^{z_C} \left( \frac{C_C \gamma_{sC}}{y_C \gamma_{dC}} \right)^{z_A} \quad (2.15)$$

Além das equações que definem a constante de equilíbrio termodinâmica, se faz necessário considerar a restrição envolvendo a fração iônica na fase sólida, dada pela seguinte equação (BORBA, 2009):

$$y_A + y_B + y_C = 1 \quad (2.16)$$

A predição dos dados de equilíbrio de um sistema ternário só pode ser realizada se as constantes de equilíbrio forem conhecidas e se os coeficientes de atividade das espécies em ambas as fases possam ser calculados. Desta forma, 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 (2.11), (2.14) e (2.16), pelas equações (2.14), (2.15) e (2.16) ou pelas equações (2.11), (2.15) e (2.16) (BORBA, 2009).

Os modelos baseados na lei da ação das massas vêm sendo usados com sucesso por vários autores para descrever dados de equilíbrio de troca iônica. VILAR *et al.* (2007) estudaram o processo de biossorção dos íons Pb/Cu e Pb/Cd em leito fixo utilizando uma equação binária de Langmuir para descrever o equilíbrio do processo de saturação e a lei da ação das massas para o processo de dessorção. Os modelos puderam descrever satisfatoriamente os dados experimentais para a biossorção e dessorção no sistema binário, em que o processo de dessorção atingiu 100% de eficiência utilizando uma solução eluente a 0,1 mol/L de HNO<sub>3</sub>.

LIN e JUANG (2005) estudaram o equilíbrio da troca iônica em batelada dos íons Cu(II) e Zn(II) utilizando resina como trocador. Os dados de equilíbrio foram tratados e comparados pelos modelos de Langmuir e a lei da ação das massas não ideal. Embora a equação de Langmuir tenha dado uma boa representação para os dados de equilíbrio ( $R=0,99$ ), os parâmetros do modelo,  $b$  e  $q_{\max}$ , mudaram com o pH e a força iônica da solução, sendo inconveniente a utilização do modelo para predizer os dados de equilíbrio. Assim, os autores recomendaram a aplicação do modelo baseado na lei da ação das massas para descrever o equilíbrio da troca iônica.

RODRIGUEZ *et al.* (2008) estudaram a aplicação do processo de troca iônica na purificação de caldos de fermentação e obtiveram um bom ajuste dos dados experimentais utilizando o modelo ideal da lei da ação das massas.

PETRUS e WARCHOL (2005) estudaram o fenômeno da troca iônica em sistemas multicomponentes utilizando a zeólita natural. O valor da constante de equilíbrio da troca

iônica foi estimado usando os modelos de sorção termodinâmicos. Para cada isoterma, os cálculos foram realizados levando em conta a concentração dos íons em ambas as fases. Os resultados mostraram que o modelo baseado na lei da ação das massas, com comportamento não-ideal no equilíbrio de troca iônica em ambas as fases, permitiu a melhor aproximação dos dados reais de equilíbrio no sistema multicomponente.

O modelo matemático utilizado para descrever o equilíbrio da troca iônica, para se mostrar eficiente, deve ser capaz de prever a composição do trocador com precisão, desde que seja conhecida a composição dos íons em solução.

É grande o número de referências na literatura relacionadas com troca iônica em sistemas simples (bicomponentes), mas há poucos estudos relacionados com trocas multicomponentes. Os processos de troca multicomponentes são caracterizados pela sua complexidade, pois ocorre simultaneamente transferência de massa de diferentes espécies entre as fases, causando comportamento não ideal do sistema, como também uma junção dos parâmetros do modelo (PETRUS e WARCHOL, 2005). Neste tipo de sistema ocorre interação entre íons trocáveis em fase líquida, interação entre íons trocáveis e íons trocados, heterogeneidade da superfície de troca iônica, diferenças no tamanho molecular dos íons trocáveis, perda de simetria, agrupamento ou dissociação de íons trocáveis, limite de solubilidade do contra íon e por último, mas não menos importante, o efeito de sinergismo nos íons competitivos (VELAYUDHAN e HORVATH, 1994, citado por PETRUS e WARCHOL, 2005). Adicionalmente os sítios podem estar ocupados por diferentes tipos de cátions na estrutura da zeólita, afetando ambos, extensão e cinética de troca do cátion.

MELIS *et al.* (1996) sugerem que, por causa da complexidade do sistema, uma simplificação deveria ser introduzida para tornar o problema tratável. Os autores propõem que o equilíbrio de troca iônica multicomponente deve ser desenvolvido com um modelo baseado em dados de equilíbrio binário, os quais podem prever satisfatoriamente o equilíbrio multicomponente.

Como foi visto, alguns pesquisadores têm observado comportamentos não-ideais no equilíbrio de troca iônica. Desta forma, sugere-se que o tratamento dos dados de equilíbrio envolvendo íons deve avaliar o comportamento não-ideal, tanto da fase líquida como da fase sólida, por meio do cálculo do coeficiente de atividade.

### 2.4.1.1. Coeficiente de Atividade na Fase Líquida

A teoria das soluções iônicas foi um dos mais importantes problemas da física estatística durante todo o século passado. Desde a formulação da teoria de Debye-Hückel, junto à descoberta do potencial interiônico médio, o número de contribuições teóricas e experimentais neste campo tem crescido constantemente. Muitos consideram a teoria de Debye-Hückel como uma revolução na compreensão fenomenológica das soluções iônicas (FERNÁNDEZ, 2004).

Na literatura são encontrados vários métodos para calcular o coeficiente de atividade na fase líquida. A maior parte dos modelos é baseada diretamente na teoria de Debye-Hückel, como os modelos de Bromley, Pitzer e LIQUAC. Estes modelos expressam o coeficiente de atividade em termos de unidade de concentração molar (PETRUS e WARCHOL, 2003). Nesta revisão serão apresentados dois modelos relativos ao cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida, os modelos de Bromley e Pitzer, por apresentarem maior simplicidade no seu desenvolvimento e aplicabilidades em um grande alcance de composição de soluções, concentrações e temperaturas (PETRUS e WARCHOL, 2003).

De acordo com FERNÁNDEZ (2004), o modelo de Bromley é muito útil devido ao número significativo de valores de parâmetros de interação disponível para vários sistemas iônicos. O modelo fornece uma formulação estendida para os casos de forças interiônicas de maior magnitude. Já o método de Pitzer é um método popular baseado em dados experimentais e acerca do qual existe um grande volume de publicações, as quais possuem elevada qualidade nos ajustes experimentais.

O modelo de Bromley usa contribuições eletrostáticas que representam as forças de Coulomb entre os íons, como uma correção para a relação de Debye-Hückel (PETRUS e WARCHOL, 2003).

A força iônica para soluções aquosas pode ser calculada utilizando a seguinte equação (BROMLEY, 1973):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 m_i \quad (2.17)$$

em que  $z$  é a valência do íon  $i$ ,  $m_i$  é a molalidade da espécie  $i$  na solução e  $n$  é o número de espécies presentes na solução.

De acordo com PETRUS e WARCHOL (2003), o modelo de Bromley para o cálculo do coeficiente de uma espécie  $i$  em solução é representado por:

$$\ln \gamma_{si} = -\frac{Dz_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (2.18)$$

sendo que  $D$  é a constante de Debye-Hückel (0,511 a temperatura de 25°C).

O termo  $F_i$  é a soma dos parâmetros de interação. Para um cátion  $i$  em uma solução multicomponente esse termo é obtido como:

$$F_i = \sum_j \dot{B}_{ij} Z_{ij}^2 m_j \quad (2.19)$$

em que:

$$Z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2} \quad (2.20)$$

$$\dot{B}_{ij} = \frac{(0,06 + 0,6B_{ij}) |z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_i z_j|} I\right)^2} + B_{ij} \quad (2.21)$$

em que os subscritos  $i$  e  $j$  denotam cátions e ânions em solução, respectivamente;  $m$  é a molalidade da espécie  $j$  na solução;  $B_{ij}$  é um parâmetro do modelo de Bromley, aproximado como a soma dos valores individuais de cada par iônico. Este parâmetro depende da temperatura e é não linear em sistemas com altas concentrações ou em situações nas quais a associação do íon ocorre (BROMLEY, 1973).

Alguns pesquisadores (BORGE *et al.*, 1999; IOANNIDIS *et al.*, 2000; PETRUS e WARCHOL, 2003) obtiveram bons resultados utilizando o modelo de Bromley para obter o coeficiente de atividade na fase líquida no processo de troca iônica.

O modelo de Pitzer é um método alternativo que leva em conta a existência de partículas não ionizadas em solução e efeitos íon-dipolo. Para efeitos práticos, quando  $I < 1$  mol/kg, o modelo de Pitzer se reduz a seguinte equação (PETRUS e WARCHOL, 2003):

$$\ln \gamma_{si} = z_i^2 F + \sum_{j=1}^{N_j} C_j (2B_{ij} + ZC_{ij}) + |z_i| \sum_i^{N_i} \sum_j^{N_j} C_j C_i C_{ij} \quad (2.22)$$

em que:

$$F = -A^\phi \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1+1,2\sqrt{I}) \right] + \sum_i^{n_i} \sum_j^{n_j} C_j C_i B'_{ij} \quad (2.23)$$

em que  $A^\phi$  é o coeficiente que caracteriza o solvente; para a água, à temperatura de 25 °C, o coeficiente é de 0,392;  $n_j$  e  $n_i$  representam as quantidades de ânions e cátions, respectivamente. Os demais termos são apresentados a seguir:

$$C_{ij} = C_{ij}^\phi \frac{1}{2|z_i z_j|^{0,5}} \quad (2.24)$$

$$B_{ij} = \beta_{ij}^0 + \beta_{ij}^1 g(x) + \beta_{ij}^2 g'(x) \quad (2.25)$$

em que:

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2} \quad (2.26)$$

$$B'_{ij} = \frac{\beta_{ij}^1 g'(x) + \beta_{ij}^2 g''(x)}{I} \quad (2.27)$$

$$g''(x) = \frac{-2[1 - (1+x+0,5x^2)\exp(-x)]}{x^2} \quad (2.28)$$

e

$$x = \alpha_1 \sqrt{I} \quad \text{ou} \quad x = \alpha_2 \sqrt{I} \quad (2.29)$$

em que  $\alpha_1$  é uma constante para um determinado tipo de eletrólito,  $\alpha_2 = 12$ ;  $C_{ij}^\phi$  é o parâmetro de Pitzer, relacionado à interação de íons de mesmo sinal. Para este parâmetro, existem valores tabelados para diversas espécies iônicas;  $\beta_{ij}^0$ ,  $\beta_{ij}^1$ ,  $\beta_{ij}^2$  são os parâmetros

característicos de Pitzer, que levam em conta a interação binária entre íons, que dependem da força iônica, concentração e tipo de íons em solução. Seus valores são apresentados por PITZER (1991), para uma grande diversidade de espécies iônicas.

São vários os pesquisadores (SHALLCROSS *et al.*, 1988; MELIS *et al.*, 1996; MEHABLIA *et al.*, 1994; PABALAN e BERTETTI, 1999; MAEDA *et al.*, 2002; VILLASEÑOR *et al.*, 2002; LIN e JUANG, 2005; PETRUS e WARCHOL, 2005) que utilizaram o modelo de Pitzer para o cálculo do coeficiente de atividade de espécies iônicas presentes em uma fase líquida, resultando, geralmente, uma boa aproximação para os dados experimentais.

#### 2.4.1.2. Coeficiente de Atividade de Íons na Fase Sólida

De acordo FERNÁNDEZ (2004), para uma mistura binária, a equação de Wilson, originalmente aplicada em misturas líquidas não eletrolíticas, pode ser aplicada para calcular os coeficientes de atividades de componentes iônicos em misturas sólidas.

Para o cálculo do coeficiente de atividade na matriz sólida, serão descritos os modelos de Wilson e NRTL (Non Random Two Liquid). O modelo de Wilson foi selecionado devido ao sucesso obtido para descrever o comportamento não ideal dos íons da fase sólida em diversos estudos anteriores (SHALLCROSS *et al.*, 1988; VALVERDE *et al.*, 1999 e 2002; IOANNIDIS *et al.*, 2000; PETRUS e WARCHOL, 2003 e 2005). O modelo NRTL foi selecionado neste trabalho em função de necessitar apenas dos parâmetros de interação binária no cálculo do coeficiente de atividade em soluções multicomponentes, cujos valores destes parâmetros podem ser obtidos por meio de medidas experimentais para cada par de íons participante da troca. Esta característica também é apresentada pelo modelo de Wilson.

O modelo de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade de uma espécie iônica  $m$  na fase sólida é representado pela seguinte equação:

$$\ln \gamma_{dm} = 1 - \ln \left( 1 - \sum_{i=1}^n y_i \Lambda_{mi} \right) - \sum_{k=1}^n \left[ \frac{y_k \Lambda_{km}}{\sum_{i=1}^n y_i \Lambda_{ki}} \right] \quad (2.30)$$

em que:  $y_i$  é a fração molar da espécie  $i$  na fase sólida;  $\Lambda_{mi}$  e  $\Lambda_{km}$  são os parâmetros de interação do modelo de Wilson, da espécie  $m$  com a espécie  $i$ , e da espécie  $k$  com a espécie  $m$ ; e  $n$  o número de íons presentes na fase sólida que participam da reação de troca iônica.

Os parâmetros de interação do modelo de Wilson são definidos da seguinte forma: quando  $m = i$ , tem-se que  $\Lambda_{mi} = 1$  e para  $m \neq i$  tem-se  $\Lambda_{mi} > 0$ . Além disso, para uma fase sólida que apresenta comportamento ideal tem-se que  $\Lambda_{mi} = 1 = \Lambda_{im}$ , para qualquer  $m$  e  $i$ . O desvio destes parâmetros da unidade indica a não idealidade da fase sólida (MEHABLIA *et al.*, 1994).

O modelo NRTL, para o cálculo do coeficiente de atividade em solução multicomponente, é representado por:

$$\ln \gamma_{dm} = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_{im} G_{im} y_i}{\sum_{i=1}^n G_{im} y_i} + \sum_{i=1}^n \frac{y_i G_{mi}}{\sum_{k=1}^n y_k G_{ki}} \left( \tau_{mi} - \frac{\sum_{k=1}^n y_k \tau_{ki} G_{ki}}{\sum_{k=1}^n y_k G_{ki}} \right) \quad (2.31)$$

em que:

$$\ln G_{mi} = -\alpha_{mi} \tau_{mi}, \quad \alpha_{mi} = \alpha_{im}, \quad \tau_{mm} = 0 \quad (2.32)$$

Esta equação tem três parâmetros:  $\tau_{mi}$ ,  $\tau_{im}$  e  $\alpha_{mi}$  para cada par de componentes em uma mistura binária.

#### 2.4.2. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

As isotermas expressam uma relação termodinâmica de equilíbrio entre as concentrações nas fases fluida e sólida do sistema, a uma determinada temperatura e pH. O processo de adsorção pode ser avaliado a partir das isotermas e de fatores como pH, temperatura, pressão e, principalmente, o tipo de adsorvente. Em geral, a fase líquida pode ser considerada independente da pressão, pois pode ser considerada incompressível para fins práticos. Logo, a forma de representação das isotermas de equilíbrio varia de acordo com o estado da fase fluida (líquida ou gasosa).

Neste contexto, merecem relevância os modelos de isotermas de adsorção da fase líquida, em que geralmente a concentração é expressa em unidades de massa. As isotermas de adsorção da fase líquida representam a quantidade adsorvida de uma espécie por unidade de massa de adsorvente em função da concentração da espécie na fase líquida, em equilíbrio com a fase adsorvida, a uma dada temperatura.

De acordo com BRANDÃO (2006), informações como a quantidade máxima adsorvida de uma dada espécie em função de uma dada temperatura são obtidas pelo equilíbrio de fases e são de grande importância no desenvolvimento e otimização de processos de adsorção. O autor cita, ainda, a influência da utilização de um modelo matemático adequado para a correlação e predição de dados de adsorção.

Dentre os modelos de isotermas mais utilizadas no estudo de adsorção em fase líquida monocomponente destacam-se as isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (BRANDÃO, 2006). Segundo OSTROSKI *et al.* (2009), o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich, apesar de desenvolvidos para serem aplicados em processo de adsorção, são também utilizados em processos de troca iônica e, geralmente, representam apropriadamente os dados de equilíbrio.

Quando são utilizadas isotermas de adsorção para representar o equilíbrio entre as fases sólida e líquida num processo de troca iônica, considera-se que o componente liberado pelo trocador iônico não influencia a remoção dos íons metálicos originalmente na solução. Portanto, a construção do modelo matemático fica reduzida, pois não é necessário conhecer a concentração do íon liberado pelo trocador para a resolução do modelo (SILVA, 2001).

A maior vantagem dos modelos de Langmuir e Freundlich é a simplicidade dos mesmos. Entretanto, ambos falham em prever diversos fatores importantes, tais como pH e força iônica. Quando os parâmetros dos modelos são obtidos baseados em dados experimentais, para condições fixas, não se pode alcançar uma predição exata em outras condições (CHEN e YIACOUMI, 1997).

Para o equilíbrio multicomponente, as informações necessárias, na grande maioria dos casos, são obtidas a partir de isotermas monocomponentes, devido à dificuldade e complexidade de se obter dados experimentais para os sistemas multicomponentes. Os métodos mais empregados para este fim são (BUARQUE, 1999, citado por VIEIRA, 2008): IAST (“Ideal Adsorbed Solution Theory”), RAST (“Real Adsorbed Solution Theory”), VSM (Modelo de Solução de Vazios), o modelo de Enchimento de Poros, o modelo Estatístico Simplificado e as extensões de modelos monocomponentes como

modelo de Langmuir Multicomponente e de Freundlich Multicomponente, o modelo Langmuir-Freundlich Multicomponente, o modelo Bi-Langmuir Multicomponente etc.

Parte destes modelos multicomponentes são derivados da termodinâmica clássica e da mecânica estatística, sendo necessárias operações complexas e com um grande número de parâmetros a encontrar (VIEIRA, 2008). A seguir são apresentados alguns dos modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção.

#### 2.4.2.1. Isotermas de Adsorção em Sistemas Monocomponentes

##### 2.4.2.1.1. Isoterma de Langmuir

No desenvolvimento do modelo de isoterma de Langmuir foram realizadas as seguintes hipóteses: o sistema é ideal, as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada e em superfície homogênea. Cada sítio pode acomodar apenas uma única espécie, a energia de adsorção é a mesma em todos os sítios da superfície e não é afetada pelos sítios vizinhos, mesmo se eles estiverem ocupados, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção e o mais utilizado. É representado pela seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} bC}{1 + bC} \quad (2.33)$$

em que  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ( $meq/g$ ),  $C$  a concentração no fluido ( $meq/L$ );  $b$  e  $q_{\max}$  são constantes.

A constante de equilíbrio  $b$  está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto ( $L/meq$ ), e  $q_{\max}$  é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a adsorção máxima possível ( $meq/g$ ).

Os valores de  $q_{\max}$  e  $b$  são determinados a partir de dados experimentais. Quando  $bC \gg 1$ , a isoterma é muito favorável e se  $bC \ll 1$ , esta é quase linear.

#### 2.4.2.1.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma das mais usadas para representar a adsorção. É muito utilizada para baixas concentrações de soluto (soluções diluídas) e admite que existe uma distribuição exponencial de calores de adsorção. O modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo ao eixo da concentração. Este modelo pode ser representado por:

$$q_{eq} = a \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (2.34)$$

em que:  $a$  e  $1/n$  são constantes e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981).

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (RUPP, 1996).

O modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente como a isoterma de Langmuir, ou seja, quando  $C$  tende ao infinito,  $q_{eq}$  vai a infinito.

Quando  $1/n < 1$ , a isoterma é favorável à remoção do composto ou íon inicialmente em solução e é, muitas vezes, mais adequada para adsorção de líquidos (McCABE *et al.*, 2001).

#### 2.4.2.1.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich para líquidos

A isoterma de Langmuir-Freundlich considera a heterogeneidade do sólido, uma vez que utiliza uma distribuição exponencial de energia para os sítios, adotando que a isoterma local, de cada sítio, é do tipo Langmuir (BRANDÃO, 2006). A forma geral, aplicada à adsorção líquida, é dada por:

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} (bC)^f}{1 + (bC)^f} \quad (2.35)$$

sendo os parâmetros  $q_{\max}$  e  $b$  os mesmos apresentados pelo modelo de Langmuir e o parâmetro  $c$  equivalente ao parâmetro  $1/n$  do modelo de Freundlich.

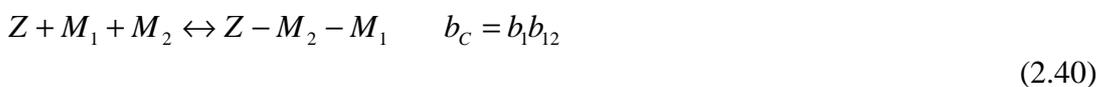
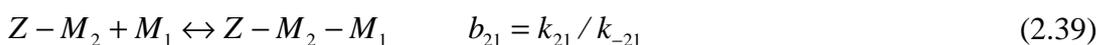
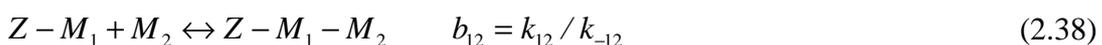
Neste caso, o parâmetro  $c$  representa a heterogeneidade do sólido e, no caso de  $c = 1$ , o modelo recai sobre a isoterma de Langmuir em sólidos homogêneos.

#### 2.4.2.2. Isotermas de adsorção em Sistemas Multicomponentes

A maior parte dos modelos utilizados para representar os dados de equilíbrio de adsorção em sistemas multicomponentes foram obtidos a partir de modificações do modelo de isoterma de Langmuir. As hipóteses para proposição da isoterma binária de Langmuir são as mesmas do que para um componente. Em se tratando do processo de troca iônica, os modelos assumem que o efeito do contra-íon liberado pelo trocador iônico é insignificante e não afeta a quantidade adsorvida dos metais (MISAK, 2000; SPRYNSKY *et al.*, 2006).

##### 2.4.2.2.1. Isoterma de Langmuir com Inibição

CHONG e VOLESKY (1995) e SÁNCHEZ *et al.* (1999) empregaram um modelo desenvolvido originalmente por BAILEY e OLLIS (1986) para representar os dados binários de equilíbrio de biossorção. O modelo original foi desenvolvido para descrever a inibição não competitiva em estudos cinéticos enzimáticos. Este modelo considera a ocorrência das seguintes equações cinéticas:



$$b_c = b_2 b_{21}$$

em que:  $M_1$  é a espécie catiônica 1,  $M_2$  é a espécie catiônica 2,  $Z$  representa os sítios livres da zeólita, e  $[Z - M_i - M_j]$  representa os sítios ocupados por ambas as espécies.

Neste caso, fazendo-se um balanço dos sítios livres e ocupados, tem-se:

$$[Z_0] = [Z - M_1] + [Z - M_2] + 2[Z - M_1 - M_2] + [Z] \quad (2.41)$$

Aplicando a condição de equilíbrio nas equações cinéticas (2.36) a (2.40), e combinando-se com a equação (2.41), pode-se obter a seguinte expressão para a espécie  $[M_1]$ :

$$q_{eq1} = \frac{q_{max} C_1 b_1 [1 + (b_c / b_1) C_2]}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + 2b_c C_1 C_2} \quad (2.42)$$

em que  $q_{max}$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_c$  são os quatro parâmetros independentes do modelo de Langmuir com inibição.

O parâmetro  $b_c$  pode ser representado como:

$$b_c = b_1 b_{12} \text{ ou } b_c = b_2 b_{21} \quad (2.43)$$

Os parâmetros  $q_{max}$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  tem os mesmos significados da isoterma de Langmuir, enquanto que os altos valores do parâmetro  $b_c$  indicam favorecimento da formação do complexo  $[Z - M_1 - M_2]$ .

CHONG e VOLESKY (1995) correlacionaram os dados de equilíbrio de sorção dos sistemas metálicos binários (Cu + Zn), (Cu + Cd) e (Zn + Cd) pela biomassa FCAN2, preparada a partir do processamento da alga marinha *Ascophyllum nodosum*, empregando os modelos de Langmuir, Langmuir com inibição e Langmuir modificado. Os resultados obtidos pelo emprego destes modelos para a representação dos dados de equilíbrio foram muito semelhantes e o critério de escolha do melhor modelo foi baseado no menor número de parâmetros. SÁNCHEZ *et al.* (1999) empregaram os mesmos modelos utilizados por CHONG e VOLESKY (1995) para representar os dados de equilíbrio de sorção do sistema metálico binário (Cu + Zn) pela alga marinha *Cymodocea nodosa*. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos por CHONG e VOLESKY (1995).

#### 2.4.2.2.2. Isoterma de Jain e Snowyink

No modelo original da isoterma de Langmuir, as espécies químicas  $M_1$  e  $M_2$  competem pela ocupação do mesmo sítio. JAIN e SNOWYINK (1973) propuseram um modelo de adsorção para misturas binárias baseado na hipótese de que parte da adsorção ocorre sem competição, quando  $q_{\max_1} \neq q_{\max_2}$ . Quando  $q_{\max_1} > q_{\max_2}$ , o número de sítios no qual ocorre a adsorção da espécie 1 sem competição é dado pela diferença  $(q_{\max_1} - q_{\max_2})$ . A representação matemática do modelo proposto por pelos autores é dada por:

$$q_{eq1} = \frac{(q_{\max_1} - q_{\max_2})b_1 C_1}{1 + b_1 C_1} + \frac{q_{\max_2} b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (2.44)$$

$$q_{eq2} = \frac{q_{\max_2} C_2 b_2}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (2.45)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (2.44) é a expressão da isoterma de Langmuir para o número de moléculas da espécie química  $M_1$  que adsorve sem competição e é proporcional a  $(q_{\max_1} - q_{\max_2})$ . O segundo termo desta equação representa o número de moléculas da espécie química 1 que adsorve na quantidade de sítios  $q_{\max_2}$ , em que existe competição com a espécie  $M_2$ , baseado no modelo de adsorção competitiva de Langmuir. O número de moléculas da espécie  $M_2$  que adsorve com a competição da espécie  $M_1$  pode ser calculado pela equação (2.45).

O modelo desenvolvido originalmente por JAIN e SNOWYINK (1973) foi utilizado para prever o comportamento de equilíbrio da sorção em carvão ativado em sistemas binários.

#### 2.4.2.2.3. Isoterma de Langmuir- Freundlich

De acordo com RUTHVEN (1984), adicionando-se as constantes  $(k_1, k_2)$  na forma de potência ao numerador e ao denominador da isoterma de Langmuir, obtém-se a isoterma de Langmuir-Freundlich, representada por:

$$q_{eq1} = \frac{q_{max} b_1 (C_1)^{k_1}}{1 + b_1 (C_1)^{k_1} + b_2 (C_2)^{k_2}} \quad (2.46)$$

em que  $q_{max}$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $k_1$  e  $k_2$  são os cinco parâmetros do modelo.

KLEN (2006) estudou o equilíbrio da biossorção multicomponente dos íons cobre, zinco e cádmio pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula* e testou os três modelos: Langmuir com inibição, Jain e Snowyink e Langmuir-Freundlich para representar os pares binários do sistema: Cu-Zn, Cu-Cd e Cd-Zn. O autor obteve melhor representação dos dados de equilíbrio utilizando o modelo de Langmuir-Freundlich para todos os pares de íons metálicos. Em relação ao íon zinco, o autor observou que a presença de cobre no sistema Cu-Zn afeta consideravelmente a capacidade de biossorção do íon zinco, indicando maior afinidade da biomassa pelo cobre. Para o sistema Cd-Zn o autor observou que a biomassa teve maior afinidade pelo íon zinco.

#### 2.4.2.3. Modelos Baseados na Teoria da Termodinâmica Clássica

Os modelos baseados na teoria da termodinâmica clássica, geralmente, são utilizados para a predição dos dados multicomponentes em processos de adsorção, mas, também, em menor número, são empregados em processos de troca iônica. Nestes modelos, as duas fases são consideradas: a fase adsorvida e a fase fluida.

Alguns modelos baseados na termodinâmica clássica possuem como grande vantagem a possibilidade de prever o equilíbrio multicomponente por meio apenas de parâmetros de isothermas monocomponentes. A seguir são apresentados três dos modelos baseados na termodinâmica clássica: IAST, RAST e VSM. Estes modelos foram escolhidos pela sua grande consistência termodinâmica.

##### 2.4.2.3.1. Modelo IAST (“Ideal Adsorbed Solution Theory”)

O modelo da teoria da solução adsorvida ideal (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 em materiais microporosos, como as zeólitas, por exemplo, por meio somente de parâmetros de isothermas dos componentes puros. Porém, de acordo com SENGUPTA e PAUL (1985)

apesar do modelo permitir sua aplicação em misturas complexas de muitos solutos, o IAST limita sua utilização para grandes valores de concentrações.

O IAST baseia-se na suposição de que a fase adsorvida pode ser tratada como uma solução ideal e que nenhuma interação entre adsorvente e adsorvato é considerada. Desta forma, a temperatura e a pressão de espalhamento ( $\pi$ ) são constantes, quando as espécies de soluto são adsorvidas simultaneamente da solução. A pressão de espalhamento representa a tensão interfacial devido à adsorção, ou seja, é definida como a diferença entre as tensões interfaciais sólido-solvente puro e sólido-solução (solvente + adsorvato) na mesma temperatura. Conceitualmente pode ser considerada como a força no plano da superfície que deve ser exercida perpendicularmente a cada unidade de seu contorno para manter a superfície em equilíbrio mecânico (SMITH *et al.*, 1996):

$$\pi \equiv \sigma_{\text{sólido-solvente puro}} - \sigma_{\text{sólido-solução}} \quad (2.47)$$

Assumindo-se, então, que a solução na fase adsorvida é ideal e aplicando-se o critério de equilíbrio entre a fase líquida e a fase adsorvida pode-se calcular o equilíbrio multicomponente, como:

$$C_i = C_i^o(\pi) \cdot y_i \quad (T \text{ constante}) \quad (2.48)$$

em que  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase adsorvida;  $C_i$  corresponde a concentrações do soluto  $i$  da fase líquida; e  $C_i^o(\pi)$  representa a concentração que um único soluto  $i$  exerce quando é adsorvido individualmente de uma solução diluída na mesma temperatura e pressão de espalhamento da mistura; o sobrescrito  $o$  denota a adsorção de um único soluto.

De acordo com VIEIRA (2008), para calcular a pressão de espalhamento de cada componente  $i$  em seu estado puro, deve-se derivar uma equação a partir da combinação da isoterma de adsorção de Gibbs e o potencial químico, procedimento este que resulta:

$$\frac{\pi_i \hat{A}}{RT} = \pi = \int_0^{C_i^o} \frac{q_{eq,i}^o}{C_i^o} dC_i^o \quad (2.49)$$

em que  $\hat{A}$  representa a área superficial do trocador;  $R$  a constante dos gases ideais;  $T$  a temperatura do sistema; e  $q_{eq,i}^o$  representa a quantidade adsorvida do soluto  $i$  por massa de adsorvente, que resultaria a mesma pressão de espalhamento  $\pi_i$  caso os demais solutos não estivessem presentes.

Os modelos de isotermas de melhor ajuste para o sistema monocomponente podem ser usados para calcular a pressão de espalhamento da equação (2.49), como por exemplo, o modelo de Langmuir. Desta forma, quando os dados experimentais são representados pela isoterma de Langmuir tem-se:

$$q_{eq,i}^o = \frac{q_{max,i} b_i C_i^o}{1 + b_i C_i^o} \quad (2.50)$$

$$\frac{\pi_i \hat{A}}{RT} = \pi = \int_0^{C_i^o} \frac{q_{max,i} \cdot b_i}{1 + b_i \cdot C_i^o} dC_i^o = q_{max,i} \ln(1 + b_i C_i^o) \quad (2.51)$$

Isolando  $C_i^o$  da equação (2.51), obtêm-se:

$$C_i^o = \frac{\exp(\pi / q_{max,i}) - 1}{b_i} \quad (2.52)$$

Substituindo este resultado na isoterma de Langmuir, equação (2.50), tem-se:

$$q_{eq,i}^o(\pi) = q_{max,i} \frac{\left[ \exp^{\frac{\pi}{q_{max,i}}} - 1 \right]}{\frac{\pi}{\exp^{\frac{\pi}{q_{max,i}}}}} \quad (2.53)$$

Uma das considerações do modelo IAST é que a pressão de espalhamento deve ser constante para cada componente em solução. Desta forma:

$$\pi_1 = \pi_2 = \pi_3 \cdots = \pi_n \quad (2.54)$$

Sabendo-se que, do balanço de massa global, a soma da fração molar em cada fase deve ser precisamente igual à unidade, para a fase sólida tem-se:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1,0 \quad (2.55)$$

Logo:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_i^o(\pi)} = 1 \quad (2.56)$$

Uma consequência da hipótese de solução ideal para a fase adsorvida é que não há mudança na área de adsorção por mol de adsorvato, o que significa que cada molécula de adsorvato ocupa a mesma área do sólido, independente da presença de outras substâncias no mesmo sólido. Desta forma, a quantidade total adsorvida é (VIEIRA, 2008):

$$\frac{1}{q_{eqT}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{q_{eq,i}^o(\pi)} \quad (2.57)$$

Substituindo a equação (2.53) na equação (2.57) obtém-se:

$$\frac{1}{q_{eqT}} = \sum_{i=1}^n \frac{\exp^{\frac{\pi}{q_{max,i}} \cdot y_i}}{q_{max,i} \left[ \exp^{\frac{\pi}{q_{max,i}}} - 1 \right]} \quad (2.58)$$

A quantidade adsorvida do componente  $i$ ,  $q_{eq,i}$ , é dada por:

$$q_{eq,i} = q_{eq,T} \cdot y_i \quad (2.59)$$

Desta forma, o modelo IAST requer apenas os dados de isotermas de adsorção de componentes puros, o que o classifica como preditivo (VIEIRA, 2008).

São vários os pesquisadores que utilizam o modelo IAST para prever os dados de equilíbrio. A aplicação do modelo visa em maior número à predição de dados em fase gasosa, sendo em menor número os trabalhos que se referem à fase líquida e, entre esses, poucos são os que se referem à remoção de metais.

LILLO-RÓDENAS *et al.* (2006) estudaram o efeito da adsorção competitiva entre benzeno e tolueno em carvão ativado, em que a competição foi validada pelo modelo IAST e mostrou bons resultados.

JEONG *et al.* (2007) estudaram o equilíbrio da adsorção ternária entre  $H_2/CH_4/C_2H_4$  também em carvão ativado. Baseados nas informações de isotermas de componentes puros, os autores aplicaram quatro modelos para a predição do equilíbrio, Langmuir estendido, Langmuir – Freundlich estendido, IAST e a teoria dos vazios. Os autores obtiveram uma boa e exata precisão na predição dos dados com todos os modelos utilizados. Podem ser citados, ainda, vários outros trabalhos que empregaram o modelo IAST na predição de dados multicomponentes para a fase gasosa e líquida, utilizando diferentes materiais, como carvão ativado (USTINOV, 2000; WANG *et al.*, 2000; QIAO e HU, 2003; LU e SORIAL, 2004; QI e SCHIDEMAN, 2008), resinas (HUNG e LIN, 2006) e zeólitas (BAUR e KRISHNA, 2005; HUNG e LIN, 2006; WANG *et al.*, 2007).

Em relação à remoção de metais pesados, KO *et al.* (2004) estudaram a adsorção de cobre, zinco e cádmio. O equilíbrio binário entre os três sistemas (Cu-Zn, Cu-Cd e Cd-Zn) foi predito pelo modelo IAST, incorporando as equações de Sips e Langmuir. Os resultados demonstraram que as sorções dos íons metálicos para o sistema multicomponente puderam ser preditas razoavelmente bem com o modelo utilizado. Em se tratando do fenômeno da troca iônica, VIEIRA (2008) estudou a competição dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada e utilizou o modelo IAST para prever esta competição, utilizando apenas dados monocomponentes de equilíbrio. Observou-se que o modelo IAST foi capaz de prever razoavelmente o comportamento de adsorção das espécies em mistura.

#### **2.4.2.3.2. Modelo RAST (“Real Adsorbed Solution Theory”)**

Como já visto, o emprego do modelo IAST é restrito ao caso de soluções diluídas. Uma aproximação termodinâmica, mas não preditiva, pode estender esta aplicabilidade para sistemas de altas concentrações, incluindo o coeficiente de atividade correspondente, na Teoria da Solução Adsorvida Real (RAST). Este modelo se aplica quando a fase

adsorvida exhibe divergências significativas do comportamento ideal (GAMBA *et al.*, 1990).

Desta forma, o equilíbrio de adsorção para soluções concentradas requer a consideração das possíveis interações entre soluto-soluto e formação real da fase adsorvida. Este aspecto pode ser tratado introduzindo a equação (2.48) para a fase adsorvida, com o coeficiente de atividade, que conduzem ao modelo RAST:

$$C_i = \gamma_{di} C_i^o(\pi_i) y_i \quad i = 1, n \quad (2.60)$$

O coeficiente de atividade,  $\gamma_{di}$ , é dependente da concentração e deve satisfazer a condição fixada pela equação de Gibbs-Duhem, representada por:

$$\sum_{i=1}^n y_i d \ln \gamma_{di} = 0 \quad (T \text{ e } \pi \text{ constantes}) \quad (2.61)$$

Para um sistema binário a equação (2.61) pode ser formulada como:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{d1}}{\partial y_1} \cdot y_1 = - \frac{\partial \ln \gamma_{d2}}{\partial y_1} \cdot y_2 \quad (T \text{ e } \pi \text{ constantes}) \quad (2.62)$$

A equação (2.62) expressa a relação entre os coeficientes de atividade da fase adsorvida das espécies 1 e 2 em uma mistura binária. Para soluções diluídas e baixas pressões de espalhamento, o coeficiente de atividade se aproxima à unidade. Vários modelos foram sugeridos para o desenvolvimento da equação (2.62). Um destes modelos foi proposto por GAMBA *et al.* (1990), citado por LISEC *et al.* (2001), o qual se baseia na teoria de solução regular (HILDEBRAND *et al.*, 1970, citado por LISEC *et al.*, 2001):

$$\ln \gamma_{di} = \sum_m^n \sum_k^n \left( A_{mi}^I - \frac{1}{2} A_{mk}^I \right) \Phi_m \Phi_k \quad (2.63)$$

em que:

$$\Phi_i = \frac{y_i / q_{eq,i}^o(C_i^o)}{\sum_m^n y_m / q_m^o(C_m^o)}, \quad i = 1, n \quad (2.64)$$

$$A_{mk}^I = \frac{1 - \exp^{c_{mk}\pi}}{q_{eq,i}^o(C_i^o)} - A_{mk}, \quad A_{mk} = A_{km} \text{ e } A_{mm} = 0 \quad (2.65)$$

em que  $A_{mk}$  e  $c_{mk}$  são parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais de equilíbrio binário.

Para a quantidade total adsorvida, de acordo com o modelo RAST, tem-se:

$$\frac{1}{q_{eq,T}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{q_{eq,i}^o} + \sum_{i=1}^n y_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_{di}}{\partial \pi} \right)_{T, \bar{z}} \quad (2.66)$$

Neste caso, o sistema de equações a ser resolvido para o modelo RAST, baseando-se na teoria da solução regular, é formado pelas equações (2.49), (2.54), (2.56), (2.59), (2.60), (2.63-2.66). Estas equações foram utilizadas por LISEC *et al.* (2001) para determinar as isotermas de adsorção competitivas em cromatografia líquida.

O modelo RAST é utilizado com mais frequência para adsorção em fase gasosa. Pesquisadores como YUN *et al.* (1997), SAKUTH *et al.* (1998), e STEFFAN e AKGERMAN (2001) obtiveram bons resultados na modelagem de dados de equilíbrio para o sistema de misturas gasosas.

LISEC *et al.* (2001) estudaram o método de análise frontal (FA) para determinar as isotermas de adsorção competitivas em cromatografia líquida de componentes fenólicos. Os dados de equilíbrio obtidos pelos pesquisadores foram correlacionados pelos modelos de Langmuir Multicomponente, IAST e RAST. Os autores constataram que os dados de equilíbrio foram bem descritos utilizando o modelo simples de Langmuir, entretanto, os modelos IAST e RAST conduziram a resultados melhores. Os autores ressaltam que para aplicar o modelo RAST foi necessário um esforço considerável, principalmente, para o cálculo do coeficiente de atividade. Este esforço não foi compensado pelos resultados obtidos, pelo menos para o sistema em questão.

GARCIA-GALDO *et al.* (2004) utilizaram um modelo modificado para a aplicação do RAST, usando a expressão de Flory-Huggins (RAST-FH). Os pesquisadores obtiveram uma boa aproximação dos dados para sistemas ternários utilizados em cromatografia

líquida. Os autores comentam que a modificação feita resultou em notável melhoria na descrição do comportamento de adsorção do sistema ternário.

Até o presente momento não foi encontrado nenhum trabalho que utilizasse o RAST para descrever os dados de equilíbrio de sistemas de troca iônica em fase líquida.

#### 2.4.2.3.3. Modelo VSM (“Void Solution Model”)

O modelo de solução de vazios (VSM) foi proposto por SUWANAYUEN e DANNER (1980a). O método foi desenvolvido a partir do modelo de solução adsorvida ideal. O propósito era desenvolver um modelo para a fase adsorvida, mas sem se limitar a soluções ideais. O modelo 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 adsorvatos (ROMANIELO, 1999). Quando publicada, a teoria de solução de vazios foi tida como muito útil, por correlacionar isotermas simples de adsorção de gases e o equilíbrio de adsorção de mistura de gases.

Substituindo moléculas de água no espaço vazio, FUKUCHI *et al.* (1982) derivaram uma isoterma de adsorção para soluções aquosas diluídas. A equação de Gibbs para soluções aquosas diluídas foi introduzida e a equação de Wilson também foi adotada para descrever a não idealidade da fase adsorvida. Assim, a isoterma de adsorção utilizando o modelo de Langmuir, para um único soluto e para soluções aquosas diluídas, pode ser obtida por:

$$C_i = \left[ \frac{1}{b} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[ \Lambda_{1v} \frac{1-(1-\Lambda_{v1})\theta}{\Lambda_{1v} + (1-\Lambda_{1v})\theta} \right] \exp \left[ \frac{-\Lambda_{v1}(1-\Lambda_{v1})\theta}{1-(1-\Lambda_{v1})\theta} - \frac{(1-\Lambda_{1v})\theta}{\Lambda_{1v} + (1-\Lambda_{1v})\theta} \right] \quad (2.67)$$

em que o parâmetro  $\theta$  é a fração de superfície coberta por adsorvato em fase fluida, sendo que  $\theta$  pode ser definido como:

$$\theta = \frac{q_{eq}}{q_{max}} \quad (2.68)$$

Da equação (2.67),  $\Lambda_{1v}$  e  $\Lambda_{v1}$  são os parâmetros de Wilson para a interação superficial entre o soluto “1” e o vazio “v”. Nota-se que, quando estes parâmetros forem iguais à

unidade ( $\Lambda_{1v} = \Lambda_{v1} = 1$ ), a equação (2.67) se reduz à isoterma de Langmuir. Assim, o modelo de solução de vazios é uma correlação com quatro parâmetros ( $b$ ,  $q_{max}$ ,  $\Lambda_{1v}$  e  $\Lambda_{v1}$ ) e estes parâmetros podem ser determinados a partir de uma regressão linear dos dados experimentais  $C_i$  versus  $q_{eq}$ . Em alguns casos, na convergência do VSM, existem problemas em se obter os parâmetros de correlação. Isto é discutido por COCHRAN *et al.* (1985).

Os pesquisadores FUKUCHI *et al.* (1982) aplicaram o modelo VSM pela primeira vez em fase líquida e observaram que o modelo descreveu bem os dados binários de compostos orgânicos adsorvidos em carvão ativado. Também, destacaram que o modelo poderia vir a ser uma técnica útil para estimar a adsorção multicomponente em soluções diluídas.

Os parâmetros  $\Lambda_{1v}$  e  $\Lambda_{v1}$  também podem ser estimados utilizando a seguinte equação (PRAUNSNITZ, 1969 citado por PODKOŚCIELNY, 2008):

$$\Lambda_{mi} = \frac{v_i}{v_m} \exp \left[ - \left( \frac{\lambda_{mi} - \lambda_{mm}}{kT} \right) \right] \quad (2.69)$$

em que  $v_m$  e  $v_i$  são os volumes molares dos componentes puros  $m$  e  $i$ , respectivamente;  $\lambda_{mi}$  é a energia de interação entre as duas espécies;  $k$  é a constante de Boltzmann; e  $T$  a temperatura.

De acordo com SUWANAYUEN e DANNER (1980b), para a utilização do modelo em sistemas binários, inicialmente, parte-se da equação (2.67) para obtenção dos parâmetros do sistema monocomponente ( $b_i$ ,  $q_{max,i}$ ,  $\Lambda_{iv}$  e  $\Lambda_{vi}$ ). Sabe-se que, para um sistema bicomponente, a fração molar na fase adsorvida pode ser obtida por  $y_2 = 1 - y_1$ .

A constante de adsorção máxima da mistura para a solução binária pode ser correlacionada pela equação (2.70) e a pressão de espalhamento envolvendo o coeficiente de atividade na fase sólida para a solução de vazios é dada pela equação (2.71).

$$q_{max\_mist} = y_1 q_{max,1} + y_2 q_{max,2} \quad (2.70)$$

$$\pi = \left[ 1 + \frac{q_{\max, \text{mist}} - q_{\max, i}}{q_{\text{mist}}} \right] \ln \gamma_{dv} y_v \quad (2.71)$$

Os coeficientes de atividade na fase sólida são obtidos pelo modelo de Wilson, considerando o sistema binário e o “vazio”, como:

$$\ln \gamma_{di} = 1 - \ln(y_i + y_j \Lambda_{ij} + y_v \Lambda_{iv}) - \left( \frac{\frac{y_i}{y_i + y_j \Lambda_{ij} + y_v \Lambda_{iv}} + \frac{y_j \Lambda_{ji}}{y_i \Lambda_{ji} + y_j + y_v \Lambda_{jv}}}{+ \frac{y_v \Lambda_{vi}}{y_i \Lambda_{vi} + y_j \Lambda_{vj} + y_v}} \right) \quad (2.72)$$

para  $i, j = 1, 2$  ou  $2, 1$

$$\ln \gamma_{dv} = 1 - \ln(y_1 \Lambda_{v1} + y_2 \Lambda_{v2} + y_v) - \left( \frac{\frac{y_1 \Lambda_{1v}}{y_1 + y_2 \Lambda_{12} + y_v \Lambda_{1v}} + \frac{y_2 \Lambda_{2v}}{y_1 \Lambda_{21} + y_2 + y_v \Lambda_{2v}}}{+ \frac{y_v}{y_1 \Lambda_{v1} + y_2 \Lambda_{v2} + y_v}} \right) \quad (2.73)$$

Desta forma, a equação para o equilíbrio de distribuição de um sistema binário do adsorvato  $i$  em relação ao “vazio” pode ser dada por:

$$C_i = \gamma_{di} y_i q_{\text{mist}} \frac{q_{\max, i} \Lambda_{iv}}{q_{\max, \text{mist}} b_i} \exp(\Lambda_{vi} - 1) \exp \pi \quad (2.74)$$

Para estas equações, SUWANAYUEN e DANNER (1980b) consideraram que as interações entre os adsorvatos propriamente ditas eram insignificantes se comparadas com outras interações, como o efeito heterogêneo entre adsorvato-adsorvente e interações entre moléculas adsorvidas e não adsorvidas.

A maior parte dos trabalhos que utilizam o modelo de solução de vazios se destina a fase gasosa (RIAZI e KHAN, 1999; DING *et al.*, 2002; JAKUBOV e MAINWARING, 2002; KOTER e TERZYK, 2005), sendo poucos os que utilizam o modelo para soluções aquosas.

KHAN *et al.* (2000) desenvolveram um modelo para expressar isotermas de adsorção em fase líquida, baseado nos princípios da termodinâmica de soluções para o equilíbrio

sólido – líquido. Foram comparados diferentes modelos, inclusive o VSM, testando diferentes solutos e tipos de adsorventes. O modelo proposto pelos autores obteve um melhor desempenho, quando comparado com os outros, com o menor erro (cerca de 6%), enquanto que para o VSM os autores obtiveram um erro de 11%.

PODKOŚCIELNY (2008) estudou o fenômeno da adsorção de compostos aromáticos simples em carvão ativado. No estudo das interações da fase adsorvida, o autor utilizou modelos de isotermas baseadas no modelo de Solução de Vazios em conjunto com os coeficientes de atividades das equações de Flory-Huggins (FH) e Wilson (W). Observou-se que o VSM, juntamente com o modelo de Wilson, descreveu satisfatoriamente os dados de equilíbrio da adsorção em líquidos.

Assim, como o modelo RAST, até o presente momento também não foi encontrado nenhum trabalho que utilizasse o VSM para descrever os dados de equilíbrio de sistemas de troca iônica em fase líquida. Sendo assim, a aplicação destes modelos surgem como inovação deste trabalho, baseado em suas potencialidades de aplicação a sistemas de troca iônica.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Pré-tratamento e Caracterização da Zeólita

A zeólita utilizada no presente trabalho foi uma zeólita NaY fornecida pelo CENPES/PETROBRAS. A amostra foi obtida na forma de pó, sem ligantes, sendo imediatamente submetida a um pré-tratamento, a fim de eliminar impurezas provenientes da síntese e qualquer cátion de compensação que não fosse o sódio. Conforme recomendado por KEANE (1998), o pré-tratamento consistiu em colocar 100 g de amostra de zeólita em 1L de solução de NaCl 1 mol/L, a 60 °C. Em seguida, as amostras foram filtradas e lavadas com 2L de água deionizada a mesma temperatura e secas a 100 °C. Este procedimento foi repetido por quatro vezes.

As amostras pré-tratadas foram peletizadas, moídas, peneiradas (Peneiras Granustest) e os finos removidos pela passagem de água em fluxo ascendente pela coluna. Em seguida, as amostras foram secas em temperatura de 100 °C. O diâmetro médio das amostras utilizadas foi de 0,180 mm, previamente determinado por BARROS (2003) como o que minimizava as resistências difusionais intrapartícula na unidade de troca iônica utilizada.

A capacidade de troca catiônica da zeólita NaY corresponde a 3,9 meq/g e a composição química é  $\text{Na}_{51}(\text{AlO}_2)_{51}(\text{SiO}_2)_{141}$  (BARROS, 2003). A determinação da composição química (fluorescência de raios X) da zeólita NaY foi realizada por BARROS (2003). Os resultados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Caracterização da zeólita NaY.

% SiO <sub>2</sub>	66,4
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,9
% Na <sub>2</sub> O	12,6
Si/Al	2,83
% massa seca	81,9

Fonte:(BARROS, 2003)

### 3.2. Metodologia Analítica

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir dos seguintes reagentes PA, marca Nuclear:  $ZnCl_2$  (cloreto de zinco),  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (cloreto de ferro tetra hidratado), NaCl (cloreto de sódio) e HCl (ácido clorídrico). A análise de concentração dos cátions na saída da coluna, bem como das concentrações iniciais, foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica, utilizando-se um espectrofotômetro Varian 50 B.

Os padrões de 1000 ppm dos elementos ferro, zinco e sódio foram preparados a partir de ampolas Tritisol ou Carlo Erba, sendo adequadamente acondicionados em recipientes plásticos.

### 3.3. Preparação da Unidade de Troca Iônica Dinâmica em Coluna de Leito Fixo

Nos estudos em operação contínua utilizou-se uma coluna de vidro, encamisada, com 0,9 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica (Cole Parmer 75536-70, 6-600rpm) e a um banho termostático. A unidade de troca iônica também era composta de um reservatório para a solução de alimentação e outro para água deionizada, usada na lavagem do leito, conforme mostrada na Figura 3.1.

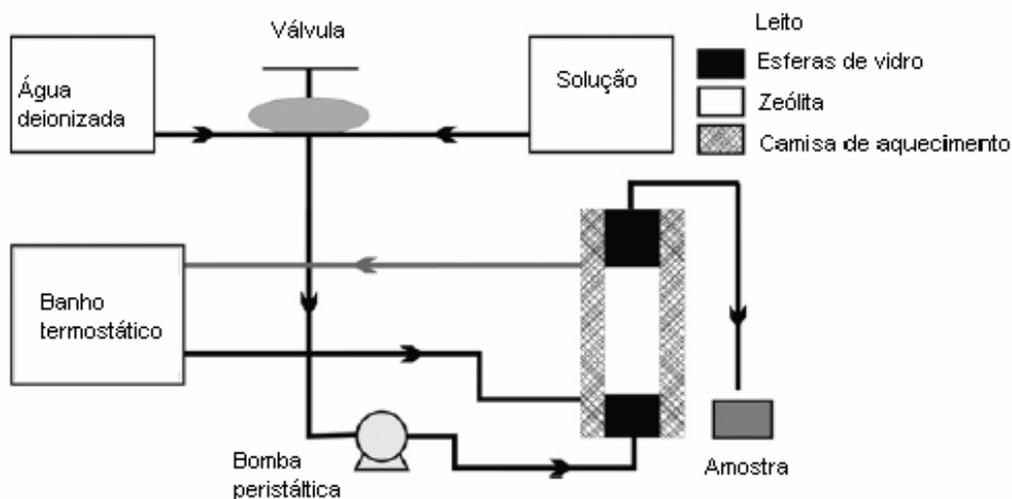


Figura 3.1 – Equipamento representativo da unidade de troca iônica.

As seguintes condições operacionais foram utilizadas: altura do leito de 3,0 cm, temperatura da alimentação de 30°C mantida por um banho termostático e 0,8 g da zeólita NaY pré-tratada com diâmetro médio de 0,180 mm.

A montagem do leito para a realização dos ensaios foi iniciada com o preenchimento de um quarto da coluna com esferas de vidro, a fim de sustentar o leito e criar uma zona de normalização do fluxo na entrada do mesmo. Em seguida, foi colocado um pequeno chumaço de algodão, garantindo que a zeólita não penetrasse entre as esferas. Depois deste procedimento, a coluna foi alimentada com água até próximo ao topo, sendo o fluxo interrompido e a massa de zeólita adicionada. Após a decantação da zeólita, outro chumaço de algodão foi colocado e, a partir daí, uma nova camada de esferas de vidro foi introduzida, completando a montagem da coluna. Depois da vazão e da temperatura serem ajustadas nos valores desejados, o ensaio era iniciado. A alimentação da coluna foi realizada em fluxo ascendente a fim de eliminar a formação de caminhos preferenciais e as amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo até o fim do ensaio, para se obter as respectivas curvas de ruptura ( $C_{out}/C_o \times t$ ), como apresentado na Figura 2.4 (página 22). Antes dos ensaios, o pH da solução foi ajustado em 4,5, com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH).

### 3.4. Estimativa dos Parâmetros da Transferência de Massa

O efeito da vazão é comumente investigado nos processos de adsorção e troca iônica. Para tanto, faz-se necessário calcular os parâmetros de transferência de massa. No cálculo do comprimento da zona de transferência de massa (*ZTM*) é necessário, inicialmente, calcular os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna ( $t_u$ ) e o tempo de saturação ( $t_t$ ).

De acordo com GEANKOPLIS (1993), considerando o ponto de ruptura com a coordenada ( $C_b, t_b$ ), conforme mostrado na Figura 2.4, e realizando um balanço de massa na coluna, a quantidade removida até o ponto de ruptura é proporcional à integral dada por:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left( 1 - \frac{C_{out}}{C_o} \right) dt \quad (3.1)$$

Da mesma forma, o tempo equivalente à quantidade de soluto trocada se todo o leito estivesse em equilíbrio com a alimentação ( $t_t$ ) pode ser calculado por:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left( 1 - \frac{C_{out}}{C_o} \right) dt \quad (3.2)$$

O parâmetro  $\tau = t_u / t_t$  é considerado como a fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura. Assim, a altura útil da coluna é dada por:

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (3.3)$$

em que  $H_t$  é a altura total do leito.

A partir do tempo adimensional  $\tau$  é possível obter quantitativamente o comprimento da ZTM. A ZTM pode ser calculada pela expressão (GEANKOPLIS, 1993):

$$ZTM = (1 - \tau)H_t \quad (3.4)$$

Em processos de troca iônica, é importante também estudar o tempo de residência médio no leito ( $\bar{t}$ ). Neste caso específico, entende-se que  $\bar{t}$  é o tempo médio que o contra-íon leva até ser retido na coluna. Matematicamente, a expressão para a estimativa de  $\bar{t}$  é similar à expressão para o cálculo do tempo de residência médio de reatores reais discutido por HILL (1977). Para o projeto destes reatores,  $\bar{t}$  é obtido para colunas sem recheio e cujo trocador não seja adsorvido nas paredes da coluna. Em processos de troca iônica,  $\bar{t}$  é obtido exatamente quando o leito está empacotado com o trocador (PEREIRA *et al.*, 2006). O tempo médio de residência para processos de troca iônica pode ser descrito como (BARROS, 2003):

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (3.5)$$

em que  $E(t)$  é a distribuição do tempo de residência do fluido e pode ser calculada a partir da curva degrau  $F(t)$ , ou seja, a própria curva de ruptura do processo de troca iônica, como:

$$E(t) = \frac{d}{dt} F(t) \quad (3.6)$$

$$F(t) = \frac{C_{out}}{C_0} \quad (3.7)$$

Analogamente à utilização de  $\bar{t}$  para processos de troca iônica, a variância adimensional, que reflete o grau de dispersão do contra-íon no leito, pode ser estimada de forma matematicamente igual à da distribuição do tempo de residência (*DTR*) para reatores reais, como (BARROS, 2003):

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - (\bar{t})^2}{(\bar{t})^2} \quad (3.8)$$

No entanto, sua interpretação segue a linha de pensamento do processo de troca iônica. Para estes casos, valores acima de um são admitidos (BARROS, 2003) e observados quando há grandes efeitos difusionais, principalmente, resistências intrapartícula (LAMBRECHT, 2007).

Quanto mais estreita for a dispersão, maior será a aproximação a uma curva de ruptura ideal, na qual as resistências difusionais são minimizadas. Assim, juntamente com o comprimento da *ZTM*, este parâmetro pode indicar a existência das etapas limitantes no processo de troca iônica na coluna.

Para que o processo ocorra com mínima resistência difusional possível é importante que o tempo de residência médio seja próximo ao tempo equivalente à capacidade útil do leito. Quando isto ocorre, o tempo que o contra-íon leva até ser retido na coluna não é maior do que o ponto de ruptura do leito. Em outras palavras, o parâmetro razão operacional ( $R_0$ ) apresenta-se como a “distância” entre a condição ótima da coluna e a condição de operação da mesma (BARROS, 2003).

$$R_0 = \left| \frac{\bar{t} - t_u}{t_u} \right| \quad (3.9)$$

Valores de  $R_0$  próximos a zero indicam que a condição operacional ( $\bar{t}$ ) está próxima à condição ideal de trabalho ( $t_u$ ), ou seja, a condição ótima de operação. Portanto, a razão operacional  $R_0$  pode ajudar na análise das condições de mínimas resistências difusionais.

Uma outra avaliação que também merece destaque é a capacidade dinâmica da coluna ( $U_i^{tb}$ ), que é definida como a quantidade de metal retida até o ponto de ruptura ( $C_{out}/C_o = 5\%$ ), que pode ser calculada pela equação (GAZOLA, 2004):

$$U_i^{tb} = \frac{C_0 \cdot \dot{Q}}{1000 \cdot m_s} \cdot t_u \quad (3.10)$$

em que  $m_s$  é a massa seca do trocador (g);  $\dot{Q}$  é a vazão volumétrica da solução (mL/min); e  $t_u$  o tempo em minutos dado pela equação 3.1.

O efeito da vazão nas curvas de ruptura para o íon zinco, nas condições operacionais utilizadas neste trabalho, foi obtido por OSTROSKI *et al.* (2009). Foram estudadas quatro vazões (4, 8, 10 e 12 mL/min), na concentração de 0,84 meq/L, e constatou-se que a vazão ótima de trabalho para o íon zinco foi de 8 mL/min, pois para esta vazão os efeitos difusionais no leito foram minimizados.

Para o ferro foram realizados experimentos com as seguintes vazões: 1, 2, 3, 4, 6 e 8 mL/min, em fluxo ascendente, para concentração fixa de 0,84 meq/L (concentração esta a mesma utilizada por OSTROSKI *et al.*, 2009 para obtenção das curvas de ruptura do íon zinco). O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da vazão nas curvas de ruptura do íon ferro em solução.

### 3.5. Obtenção da Zeólita ZnY

Para os sistemas Na-ZnY e Fe-Zn, se fez necessário a utilização da zeólita ZnY, pois para o primeiro sistema houve a necessidade de fazer uma troca reversa, e para o segundo sistema apenas os íons ferro e zinco deveriam ser considerados no processo de troca. A zeólita ZnY foi obtida utilizando as mesmas condições operacionais para as demais trocas obtidas neste trabalho. Inicialmente a zeólita NaY (peletizada, peneirada e fluidizada) foi submetida a um processo de troca iônica com o íon zinco, em fluxo ascendente, na concentração de alimentação de 3,5 meq/L, por um tempo de 4 horas e vazão de 8 mL/min (vazão ótima do íon zinco encontrada por OSTROSKI *et al.*, 2009). Para estas condições, verificou-se que a máxima quantidade de zinco era retida na zeólita e que a saturação do leito era obtida no tempo total de troca (4 horas). A zeólita era lavada com água deionizada durante 15 minutos, na mesma vazão, e depois dava-se início aos ensaios utilizando a zeólita ZnY.

### 3.6. Obtenção dos Dados de Equilíbrio dos Sistemas Monocomponentes

Para a obtenção dos dados de equilíbrio do íon ferro na NaY, foram realizados 8 ensaios, em que as curvas de ruptura experimentais foram obtidas com concentrações de alimentação de 0,19 – 2,94 meq/L. O pH foi mantido em 4,5 e a vazão ótima encontrada para o cátion em questão foi utilizada nos ensaios.

Para obtenção dos dados de equilíbrio do íon sódio, a zeólita ZnY foi utilizada. Foram realizados 4 ensaios, com concentrações de alimentação de 0,51- 3,06 meq/L. A vazão foi de 8 mL/min e o pH mantido em 4,5.

As curvas de ruptura foram obtidas até a completa saturação do leito para ambos os sistemas Fe-NaY e Na-ZnY, e a quantidade de cada cátion ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ ) removido ao longo da coluna de leito fixo pela zeólita Y foi calculada a partir destas curvas obtidas experimentalmente, utilizando:

$$q_{eq} = \frac{C_0 \dot{Q}}{1000 \cdot m} \int_0^t (1 - C_{out} / C_0) dt \quad (3.11)$$

Vale ressaltar que a isoterma do sistema Zn-NaY, obtida por OSTROSKI *et al.*, (2009) será apresentada na seção 5.2 e os valores dos dados de equilíbrio serão utilizados no decorrer nos trabalho.

### 3.7. Obtenção dos Dados de Equilíbrio dos Sistemas Binários e Ternários

Para obtenção dos dados de equilíbrio dos sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn, foram realizados 45 ensaios e para o sistema ternário Fe-Zn-Na foram realizados quatro ensaios.

Para os sistemas bicomponentes, as curvas de ruptura foram obtidas em diferentes concentrações totais de alimentação de 1, 2 e 3 meq/L nas seguintes frações equivalentes de cada íon: 0,10; 0,30; 0,50; 0,70 e 0,90.

No processo de troca para o sistema ternário, as curvas de ruptura foram obtidas na concentração total de alimentação de 3 meq/L, nas seguintes frações equivalentes: 0,25; 0,33; 0,50 e 0,75.

As trocas Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn-Na foram realizadas utilizando a zeólita NaY, enquanto que para a troca Fe-Zn a zeólita ZnY foi utilizada.

As curvas de ruptura foram obtidas até a saturação completa do leito para todos os íons presentes no sistema. As quantidades de cada cátion removido ao longo da coluna foram calculadas utilizando a equação (3.11), e as quantidades dessorvidas do íon presente inicialmente na zeólita foram calculadas por:

$$q_{des} = \frac{C_0 \dot{Q}}{1000 \cdot m} \int_0^t (C_{out} / C_0 - 1) dt \quad (3.12)$$

em que  $q_{des}$  representa a quantidade dessorvida do íon (meq/g).

### 3.8. Abertura da Zeólita com Ácido Fluorídrico

Para algumas amostras de zeólita (sistemas Fe-NaY e Zn-NaY) foram feitas aberturas da mesma. A zeólita utilizada para a abertura era a trocada com os íons em coluna, a mesma era retirada da coluna e seca a 100° C, por um tempo de 24 horas. Inicialmente eram pesados 0,200 g de zeólita em um frasco de Teflon. Eram adicionados 0,5 mL de água régia (HNO e HCl na proporção 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico. O frasco era colocado em uma chapa de aquecimento até que a amostra ficasse solubilizada. O frasco era retirado da chapa e era resfriado em banho maria. Então, era adicionado 10 mL de água deionizada, 5 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4% e 1 mL de HCl concentrado. O sistema era levado novamente ao aquecimento até que a solução adquirisse um aspecto límpido. Depois desta etapa, o sistema era resfriado e o volume do frasco transferido para um balão volumétrico de 100 mL, em que o volume era completado com água deionizada.

## CAPÍTULO 4

### MODELOS MATEMÁTICOS

Foram utilizados diferentes modelos matemáticos para descrever os dados de equilíbrio obtidos em sistemas monocomponentes, binários e ternários envolvendo os cátions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ . Os modelos avaliados foram os seguintes: lei da ação das massas ideal e não ideal; isotermas de adsorção para sistemas binários, para os modelos de Langmuir com inibição, Jain e Snowyink e Langmuir-Freundlich; e modelos da termodinâmica clássica IAST, RAST e VSM.

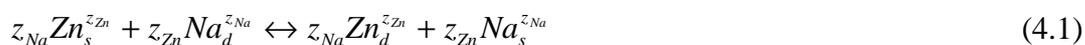
Para descrever os modelos que representam o equilíbrio de troca iônica o sistema monocomponente  $\text{Zn}^{2+}$ , o sistema binário  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  e o sistema ternário  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  foram considerados. Analogamente, as equações podem ser obtidas para os sistemas monocomponentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , e para os pares binários  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  e  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ .

Programas em linguagem Fortran foram implementados para a resolução de todos os modelos apresentados neste trabalho.

#### 4.1. Lei da Ação das Massas

O modelo da lei da ação das massas foi utilizado para descrever os dados de equilíbrio dos sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn. Também, foi utilizado para prever os dados de equilíbrio do sistema ternário Fe-Zn-Na.

De acordo com VALVERDE *et al.* (2002), quando se coloca um trocador iônico em contato com uma solução eletrolítica contendo íons diferentes daqueles encontrados no trocador ocorre o processo de transferência de massa entre as fases, com a mudança de composição iônica nas duas fases, até que seja alcançada a condição de equilíbrio. Desta forma, a reação de troca iônica para um sistema binário pode ser expresso pela seguinte equação estequiométrica:



em que:  $z_{Zn}$  e  $z_{Na}$  são as cargas dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Na^+$  e os índices  $d$  e  $s$  representam, respectivamente, a fase sólida (zeólita) e a fase líquida (solução).

Para os sistemas binários, considerou-se inicialmente que o processo era ideal, em que o coeficiente de atividade das espécies em ambas as fases é igual a unidade. Neste caso, a constante de equilíbrio termodinâmica foi obtida, utilizando-se:

$$K_{Zn}^{Na} = \left( \frac{y_{Zn}}{C_{Zn}} \right)^{z_{Na}} \left( \frac{C_{Na}}{y_{Na}} \right)^{z_{Zn}} \quad (4.2)$$

em que  $C_i$  é a concentração iônica equivalente no equilíbrio da espécie  $i$  na fase líquida (meq/L);  $y_i$  é a fração iônica equivalente no equilíbrio do componente  $i$  na fase sólida.

No modelo da lei da ação das massas ideal, duas equações foram utilizadas para a minimização da função objetivo. A soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ) e a soma dos resíduos relativos ao quadrado (SRRQ), são representadas pelas seguintes equações, respectivamente:

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^n \left[ \left( y_{Zn}^{Mod} - y_{Zn}^{Exp} \right)^2 + \left( y_{Na}^{Mod} - y_{Na}^{Exp} \right)^2 \right] \quad (4.3)$$

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^n \left[ \left[ \frac{\left( y_{Zn}^{Mod} - y_{Zn}^{Exp} \right)}{\left( y_{Zn}^{Exp} \right)} \right]^2 + \left[ \frac{\left( y_{Na}^{Mod} - y_{Na}^{Exp} \right)}{\left( y_{Na}^{Exp} \right)} \right]^2 \right] \quad (4.4)$$

em que  $\left( y_{Zn} \right)^{EXP}$  é a fração molar do zinco na zeólita obtida experimentalmente,  $\left( y_{Zn} \right)^{MOD}$  é a fração molar do zinco na zeólita calculada pelo modelo e  $n$  é o número de pontos experimentais utilizados.

O algoritmo utilizado para representar os dados de equilíbrio dos sistemas binários utilizando a lei da ação das massas ideal é mostrado na Figura 4.1.

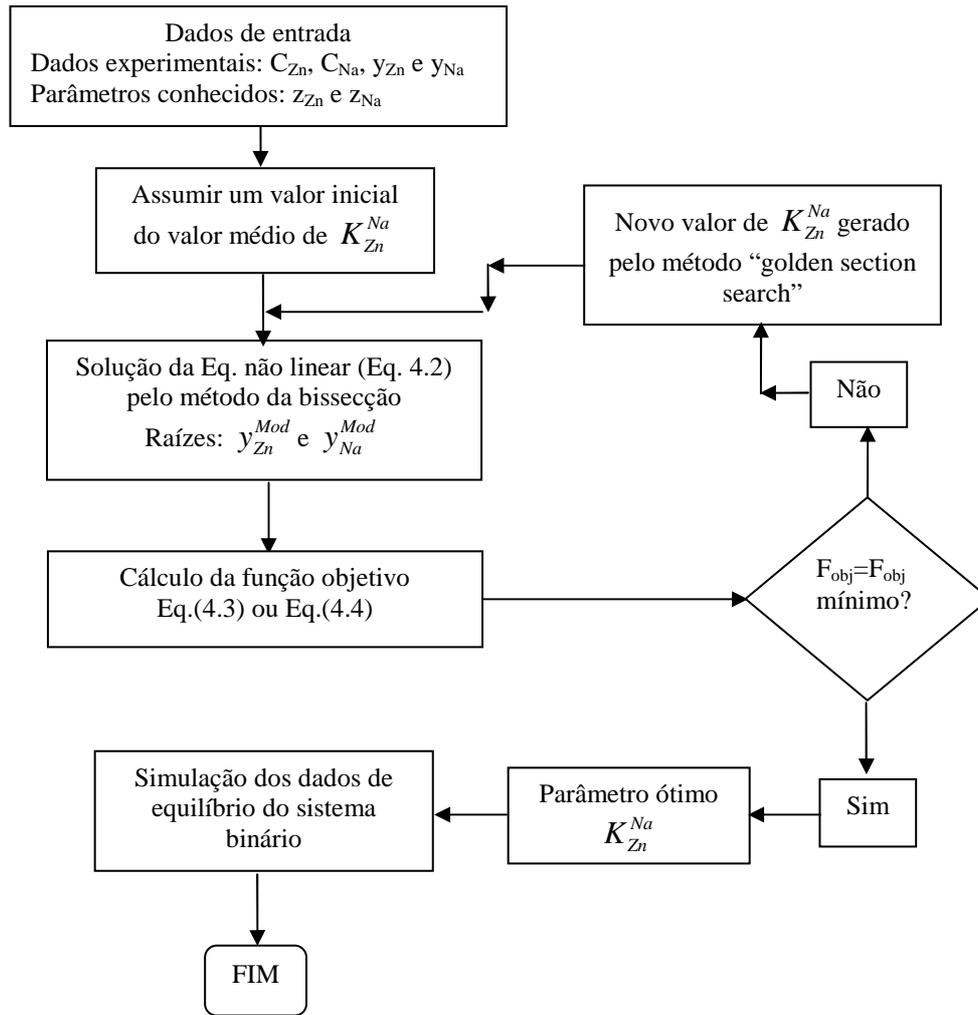


Figura 4.1 - Algoritmo do modelo da lei da ação das massas ideal para sistemas binários.

Para o modelo da lei da ação das massas não ideal, os efeitos da força iônica na fase aquosa ( $I$ ) e o comportamento não ideal das fases sólida e líquida foram considerados. Neste caso, a constante termodinâmica de equilíbrio ( $K_{Zn}^{Na}$ ), pode ser definida da seguinte forma:

$$K_{Zn}^{Na} = \left( \frac{y_{Zn} \gamma_{d_{Zn}}}{C_{Zn} \gamma_{s_{Zn}}} \right)^{z_{Na}} \left( \frac{C_{Na} \gamma_{s_{Na}}}{y_{Na} \gamma_{d_{Na}}} \right)^{z_{Zn}} \quad (4.5)$$

em que  $\gamma_{s_i}$  e  $\gamma_{d_i}$  são os coeficientes de atividade da espécie  $i$  na solução e na fase sólida, respectivamente.

A equação de Wilson foi utilizada para descrever a não idealidade da fase sólida para ambas as espécies ( $Zn^{2+}$  e  $Na^+$ ), como:

$$\gamma_{d_{Zn}} = \exp \left[ 1 - \ln(1 - y_{Zn} + y_{Na} \Lambda_{ZnNa}) - \left( \frac{y_{Zn}}{y_{Zn} + y_{Na} \Lambda_{ZnNa}} \right) - \left( \frac{y_{Na} \Lambda_{NaZn}}{y_{Na} + y_{Zn} \Lambda_{NaZn}} \right) \right] \quad (4.6)$$

$$\gamma_{d_{Na}} = \exp \left[ 1 - \ln(1 - y_{Na} + y_{Zn} \Lambda_{NaZn}) - \left( \frac{y_{Na}}{y_{Na} + y_{Zn} \Lambda_{NaZn}} \right) - \left( \frac{y_{Zn} \Lambda_{ZnNa}}{y_{Zn} + y_{Na} \Lambda_{ZnNa}} \right) \right] \quad (4.7)$$

em que  $\Lambda_{NaZn}$  e  $\Lambda_{ZnNa}$  são os parâmetros de interação binária do modelo de Wilson. Estes parâmetros foram estimados a partir dos dados experimentais de troca iônica.

Para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons em solução foi empregado o método de Bromley, em função de sua simplicidade e disponibilidade na literatura dos parâmetros para vários tipos de íons. Desta forma, para os íons  $Zn^{2+}$  e  $Na^+$  tem-se:

$$\ln \gamma_{s_{Zn}} = \left[ -\frac{Dz_{Zn}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Zn} \right] \quad (4.8)$$

$$\ln \gamma_{s_{Na}} = \left[ -\frac{Dz_{Na}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Na} \right] \quad (4.9)$$

em que a força iônica para a solução aquosa foi obtida utilizando-se:

$$I = \frac{1}{2} (z_{Zn}^2 m_{Zn} + z_{Na}^2 m_{Na} + z_{Cl}^2 m_{Cl}) \quad (4.10)$$

O termo  $F_i$  é a soma dos parâmetros de interação e pode ser obtido por:

$$F_{Zn} = \dot{B}_{ZnCl} (Z_{ZnCl_2})^2 m_{Cl} \quad (4.11)$$

$$F_{Na} = \dot{B}_{NaCl} (Z_{NaCl})^2 m_{Cl} \quad (4.12)$$

em que:

$$Z_{ZnCl} = \frac{|z_{Zn} + z_{Cl}|}{2} \quad (4.13)$$

$$Z_{NaCl} = \frac{|z_{Na} + z_{Cl}|}{2} \quad (4.14)$$

e finalmente:

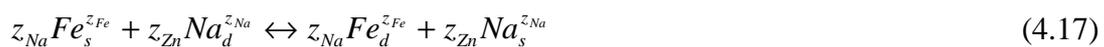
$$\dot{B}_{ZnCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{ZnCl}) |z_{Zn} z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Zn} z_{Cl}|} I\right)^2} + B_{ZnCl} \quad (4.15)$$

$$\dot{B}_{NaCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{NaCl}) |z_{Na} z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Na} z_{Cl}|} I\right)^2} + B_{NaCl} \quad (4.16)$$

O termo  $B_{ij}$  é o parâmetro de Bromley do eletrólito formado a partir do cátion  $i$  e ânion  $j$ . Os valores destes parâmetros são apresentados por BROMLEY (1973), para várias espécies iônicas. Neste caso, correspondem a 0,0364 kg/mol e 0,0574 kg/mol para o ZnCl e NaCl, respectivamente.

No modelo matemático do equilíbrio de troca iônica foi realizada uma regressão não linear, para o sistema binário  $Zn^{2+}$ - $Na^+$ , os parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais foram: a constante termodinâmica de equilíbrio ( $K_{Zn}^{Na}$ ) e os parâmetros de interação binária do modelo de Wilson  $\Lambda_{NaZn}$  e  $\Lambda_{ZnNa}$ . Na Figura 4.2 é apresentado o algoritmo para obtenção destes parâmetros.

No sistema ternário Fe-Zn-Na, as reações de troca podem ser representadas pelas seguintes equações estequiométricas:



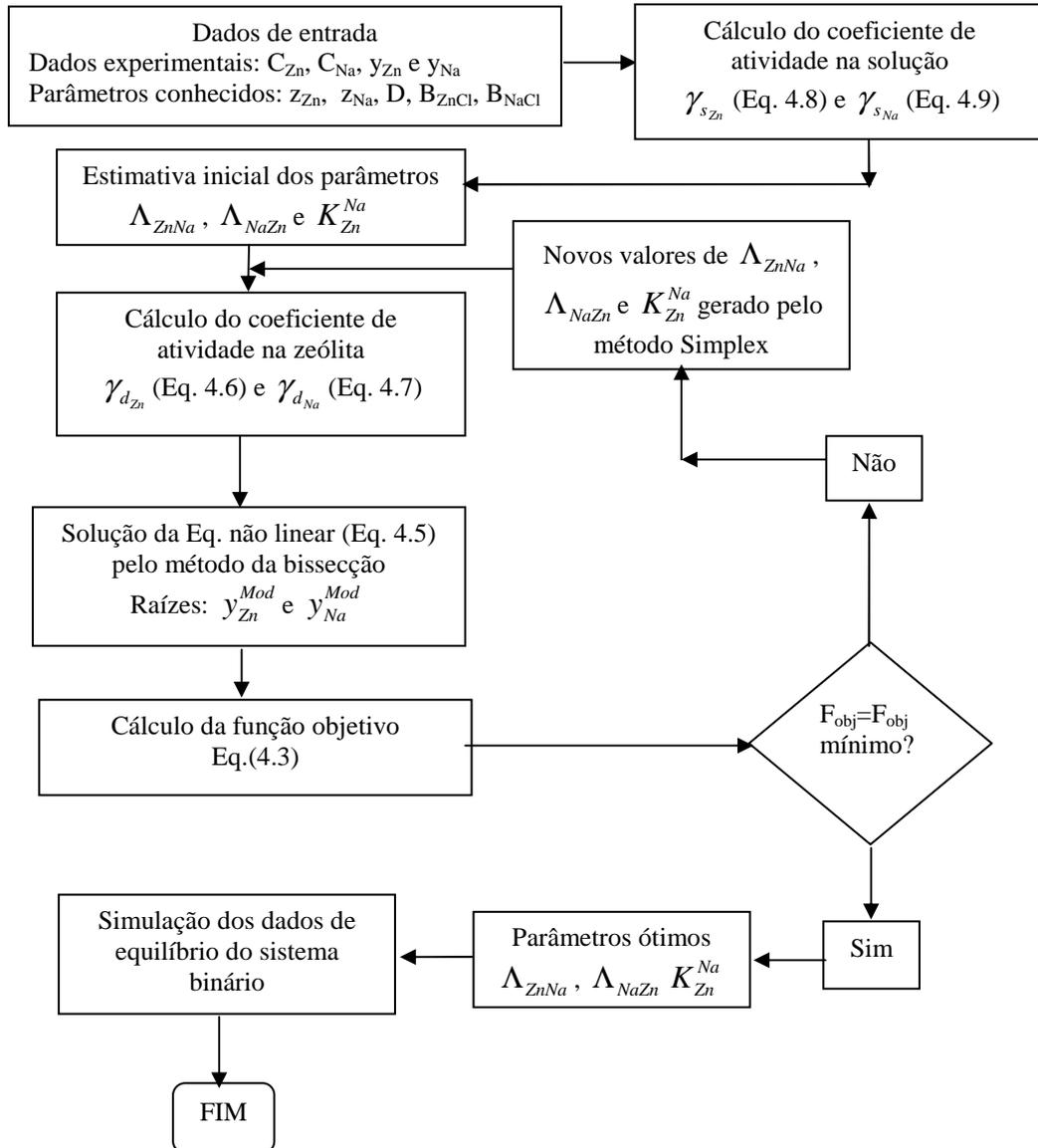


Figura 4.2 - Algoritmo do modelo da lei da ação das massas não ideal para sistemas binários.

Considerando o modelo da lei da ação das massas não ideal, as constantes de equilíbrio para as equações (4.17), (4.18) e (4.19), são definidas por:

$$K_{Fe}^{Na} = \left( \frac{y_{Fe} \gamma_{d_{Fe}}}{C_{Fe} \gamma_{s_{Fe}}} \right)^{z_{Na}} \left( \frac{C_{Na} \gamma_{s_{Na}}}{y_{Na} \gamma_{d_{Na}}} \right)^{z_{Fe}} \quad (4.20)$$

$$K_{Zn}^{Na} = \left( \frac{y_{Zn} \gamma_{d_{Zn}}}{C_{Zn} \gamma_{s_{Zn}}} \right)^{z_{Na}} \left( \frac{C_{Na} \gamma_{s_{Na}}}{y_{Na} \gamma_{d_{Na}}} \right)^{z_{Zn}} \quad (4.21)$$

$$K_{Fe}^{Zn} = \left( \frac{y_{Fe} \gamma_{d_{Fe}}}{C_{Fe} \gamma_{s_{Fe}}} \right)^{z_{Zn}} \left( \frac{C_{Zn} \gamma_{s_{Zn}}}{y_{Zn} \gamma_{d_{Zn}}} \right)^{z_{Fe}} \quad (4.22)$$

Para este sistema ternário, o cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida a partir do modelo de Wilson fornece as seguintes expressões:

$$\ln \gamma_{d_{Fe}} = 1 - \ln \left[ 1 - (y_{Zn} \Lambda_{FeZn} + y_{Na} \Lambda_{FeNa} + y_{Fe}) \right] - \left( \frac{y_{Zn} \Lambda_{ZnFe}}{y_{Zn} + y_{Na} \Lambda_{ZnNa} + y_{Fe} \Lambda_{ZnFe}} \right) - \quad (4.23)$$

$$\left( \frac{y_{Na} \Lambda_{NaFe}}{y_{Zn} \Lambda_{NaZn} + y_{Na} + y_{Fe} \Lambda_{NaFe}} \right) - \left( \frac{y_{Fe}}{y_{Zn} \Lambda_{FeZn} + y_{Na} \Lambda_{FeNa} + y_{Fe}} \right)$$

$$\ln \gamma_{d_{Zn}} = 1 - \ln \left[ 1 - (y_{Zn} + y_{Na} \Lambda_{ZnNa} + y_{Fe} \Lambda_{ZnFe}) \right] - \left( \frac{y_{Zn}}{y_{Zn} + y_{Na} \Lambda_{ZnNa} + y_{Fe} \Lambda_{ZnFe}} \right) - \quad (4.24)$$

$$\left( \frac{y_{Na} \Lambda_{NaZn}}{y_{Zn} \Lambda_{NaZn} + y_{Na} + y_{Fe} \Lambda_{NaFe}} \right) - \left( \frac{y_{Fe} \Lambda_{FeZn}}{y_{Zn} \Lambda_{FeZn} + y_{Na} \Lambda_{FeNa} + y_{Fe}} \right)$$

$$\ln \gamma_{d_{Na}} = 1 - \ln \left[ 1 - (y_{Zn} \Lambda_{NaZn} + y_{Na} + y_{Fe} \Lambda_{NaFe}) \right] - \left( \frac{y_{Zn} \Lambda_{ZnNa}}{y_{Zn} + y_{Na} \Lambda_{ZnNa} + y_{Fe} \Lambda_{ZnFe}} \right) - \quad (4.25)$$

$$\left( \frac{y_{Na}}{y_{Zn} \Lambda_{NaZn} + y_{Na} + y_{Fe} \Lambda_{NaFe}} \right) - \left( \frac{y_{Fe} \Lambda_{FeNa}}{y_{Zn} \Lambda_{FeZn} + y_{Na} \Lambda_{FeNa} + y_{Fe}} \right)$$

Para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons em solução foi empregado o método de Bromley, como para o sistema binário, de acordo com as equações abaixo:

$$\ln \gamma_{s_{Fe}} = \left[ -\frac{D_{z_{Fe}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Fe} \right] \quad (4.26)$$

$$\ln \gamma_{s_{Zn}} = \left[ -\frac{D_{z_{Zn}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Zn} \right] \quad (4.27)$$

$$\ln \gamma_{s_{Na}} = \left[ -\frac{D_{z_{Na}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Na} \right] \quad (4.28)$$

A força iônica foi calculada por:

$$I = \frac{1}{2} \left( z_{Fe}^2 m_{Cu} + z_{Zn}^2 m_{Zn} + z_{Na}^2 m_{Na} + z_{Cl}^2 m_{Cl} \right) \quad (4.29)$$

Sendo que, os termos  $F_{Fe}$ ,  $F_{Zn}$  e  $F_{Na}$  foram calculados por:

$$F_{Fe} = \dot{B}_{FeCl} \left( Z_{FeCl} \right)^2 m_{Cl} \quad (4.30)$$

$$F_{Zn} = \dot{B}_{ZnCl} \left( Z_{ZnCl} \right)^2 m_{Cl} \quad (4.31)$$

$$F_{Na} = \dot{B}_{NaCl} \left( Z_{NaCl} \right)^2 m_{Cl} \quad (4.32)$$

em que:

$$Z_{FeCl} = \frac{|z_{Fe} + z_{Cl}|}{2} \quad (4.33)$$

$$Z_{ZnCl} = \frac{|z_{Zn} + z_{Cl}|}{2} \quad (4.34)$$

$$Z_{NaCl} = \frac{|z_{Na} + z_{Cl}|}{2} \quad (4.35)$$

$$\dot{B}_{FeCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{FeCl}) |z_{Fe} z_{Cl}|}{\left( 1 + \frac{1,5}{|z_{Fe} z_{Cl}|} I \right)^2} + B_{FeCl} \quad (4.36)$$

$$\dot{B}_{ZnCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{ZnCl}) |z_{Zn} z_{Cl}|}{\left( 1 + \frac{1,5}{|z_{Zn} z_{Cl}|} I \right)^2} + B_{ZnCl} \quad (4.37)$$

$$\dot{B}_{NaCl} = \frac{(0,06 + 0,6B_{NaCl}) |z_{Na} z_{Cl}|}{\left( 1 + \frac{1,5}{|z_{Na} z_{Cl}|} I \right)^2} + B_{NaCl} \quad (4.38)$$

Uma forma aproximada de representar, por meio de modelagem matemática, a troca iônica multicomponente é combinar os parâmetros do modelo ajustado a partir dos dados

de equilíbrio binário para prever o comportamento do equilíbrio na troca iônica multicomponente. Quando três ou mais íons estão sendo trocados uns com os outros entre duas fases, o sistema pode ser considerado composto de um número de equilíbrios binários competindo entre si. Desse modo, se o sistema envolve a troca de três íons (Fe, Zn e Na), o sistema pode ser representado por três equilíbrios binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn (MEHABLIA *et al.*, 1994).

Portanto, considerando esta hipótese para representar por meio de modelagem matemática o equilíbrio de troca iônica multicomponente foram utilizadas informações obtidas dos processos de equilíbrio de troca iônica binários. Tais informações são os parâmetros de interação do modelo de Wilson:  $\Lambda_{FeNa}$ ,  $\Lambda_{NaFe}$ ,  $\Lambda_{ZnNa}$ ,  $\Lambda_{NaZn}$ ,  $\Lambda_{FeZn}$  e  $\Lambda_{ZnFe}$ , bem como duas das constantes termodinâmicas de equilíbrio:  $K_{Fe}^{Na}$  e  $K_{Zn}^{Na}$ .

Além das equações que definem as constantes de equilíbrio, também, foi considerada a seguinte restrição, envolvendo a fração iônica na zeólita:

$$y_{Fe} + y_{Zn} + y_{Na} = 1 \quad (4.39)$$

Desta forma, o problema consiste em encontrar a raiz de um sistema de três equações. As equações (4.20, 4.21 e 4.39) foram utilizadas neste caso. No entanto, estas foram igualadas a zero, como representadas:

$$f_1 = K_{Fe}^{Na} - \left( \frac{y_{Fe} \gamma_{d_{Fe}}}{C_{Fe} \gamma_{s_{Fe}}} \right)^{z_{Na}} \left( \frac{C_{Na} \gamma_{s_{Na}}}{y_{Na} \gamma_{d_{Na}}} \right)^{z_{Fe}} = 0 \quad (4.40)$$

$$f_2 = K_{Zn}^{Na} - \left( \frac{y_{Zn} \gamma_{d_{Zn}}}{C_{Zn} \gamma_{s_{Zn}}} \right)^{z_{Na}} \left( \frac{C_{Na} \gamma_{s_{Na}}}{y_{Na} \gamma_{d_{Na}}} \right)^{z_{Zn}} = 0 \quad (4.41)$$

$$f_3 = y_{Fe} + y_{Zn} + y_{Na} - 1 = 0 \quad (4.42)$$

Na Figura 4.3 é mostrado o algoritmo utilizado para representar o equilíbrio do sistema ternário Fe-Zn-Na, utilizando a lei da ação das massas não ideal como modelo preditivo.

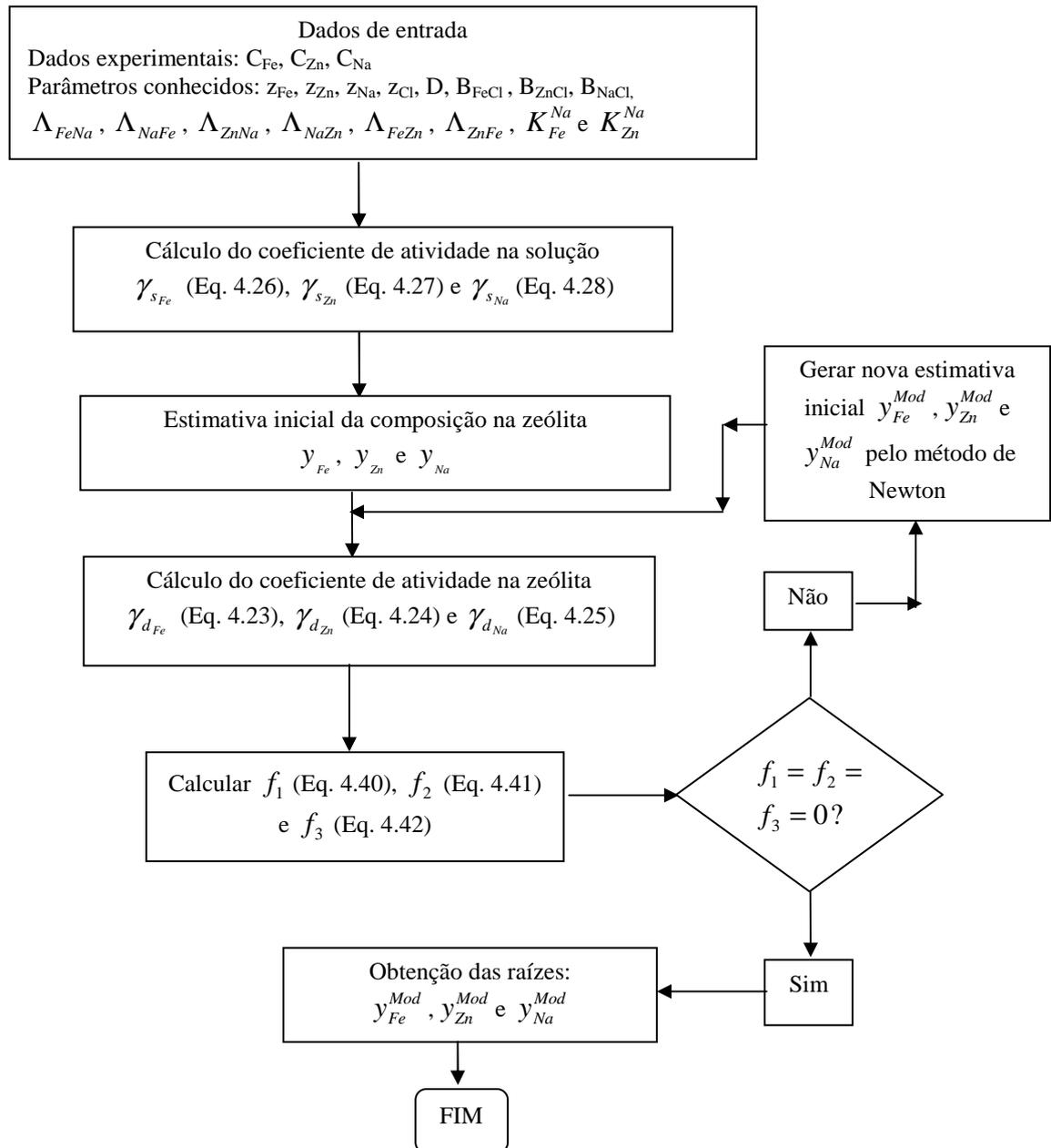


Figura 4.3 - Algoritmo do modelo da lei da ação das massas não ideal preditivo para o sistema ternário.

## 4.2. Isotermas de Adsorção

Para representar o equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn foram utilizados três modelos de isotermas de adsorção multicomponentes: Langmuir com inibição, Jain e Snowyink e Langmuir-Freundlich.

Para representar a predição dos dados do sistema ternário Fe-Zn-Na foi utilizado o modelo de Langmuir com inibição.

Foram utilizadas as seguintes equações do modelo de Langmuir com inibição para representar o equilíbrio dos sistemas binários:

$$q_{eqZn} = \frac{q_{\max} C_{Zn} b_{Zn} [1 + (b_C / b_{Zn}) C_{Na}]}{1 + b_{Zn} C_{Zn} + b_{Na} C_{Na} + 2b_C C_{Zn} C_{Na}} \quad (4.43)$$

$$q_{eqNa} = \frac{q_{\max} C_{Na} b_{Na} [1 + (b_C / b_{Na}) C_{Zn}]}{1 + b_{Na} C_{Na} + b_{Zn} C_{Zn} + 2b_C C_{Na} C_{Zn}} \quad (4.44)$$

Os parâmetros ajustados pelo modelo de Langmuir com inibição foram:  $b_{Zn}$ ,  $b_{Na}$  e  $b_C$ . O valor de  $q_{\max}$  foi fixado para todos os modelos de isotermas de adsorção binários. As concentrações de equilíbrio das espécies  $Zn^{2+}$  e  $Na^+$  na zeólita foram calculadas por meio das equações (4.43 e 4.44).

Na utilização do modelo de Jain e Snowyink, o equilíbrio dos sistemas binários foi representado pelas seguintes equações:

$$q_{eqZn} = \frac{q_{\max Zn} b_{Zn} C_{Zn}}{1 + b_{Zn} C_{Zn} + b_{Na} C_{Na}} \quad (4.45)$$

$$q_{eqNa} = \frac{(q_{\max Na} - q_{\max Zn}) b_{Na} C_{Na}}{1 + b_{Na} C_{Na}} + \frac{q_{\max Zn} b_{Na} C_{Na}}{1 + b_{Na} C_{Na} + b_{Zn} C_{Zn}} \quad (4.46)$$

Os parâmetros ajustados pelo modelo foram  $q_{\max Zn}$ ,  $b_{Zn}$  e  $b_{Na}$ . O valor de  $q_{\max Na}$  foi fixado.

No modelo de Langmuir-Freundlich, as equações (4.47 e 4.48) foram utilizadas para descrever o equilíbrio dos sistemas estudados:

$$q_{Zn} = \frac{q_{\max} b_{Zn} (C_{Zn})^{k_{Zn}}}{1 + b_{Zn} (C_{Zn})^{k_{Zn}} + b_{Na} (C_{Na})^{k_{Na}}} \quad (4.47)$$

$$q_{Na} = \frac{q_{\max} b_{Na} (C_{Na})^{k_{Na}}}{1 + b_{Na} (C_{Na})^{k_{Na}} + b_{Zn} (C_{Zn})^{k_{Zn}}} \quad (4.48)$$

Os parâmetros ajustados pelo modelo neste caso foram  $b_{Zn}$ ,  $b_{Na}$ ,  $k_{Zn}$  e  $k_{Na}$ .

Os parâmetros dos modelos das isotermas binárias foram estimados a partir das concentrações e capacidades de troca de equilíbrio obtidas experimentalmente para cada íon do sistema e da minimização da seguinte função objetivo:

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^n \left[ (q_{eqZn}^{Mod} - q_{eqZn}^{Exp})^2 + (q_{eqNa}^{Mod} - q_{eqNa}^{Exp})^2 \right] \quad (4.49)$$

Para encontrar o ponto mínimo da função objetivo foi empregado o método de otimização SIMPLEX, desenvolvido originalmente por NELDER e MEAD (1965).

Na predição dos dados do sistema ternário, o modelo de Langmuir com inibição foi utilizado. Neste caso, para representar o equilíbrio, as seguintes equações foram utilizadas:

$$q_{eqFe} = \frac{q_{max} C_{Fe} b_{Fe} [1 + (b_{CFe-Na} / b_{Fe}) C_{Na} + (b_{CFe-Zn} / b_{Fe}) C_{Zn}]}{1 + b_{Fe} C_{Fe} + b_{Zn} C_{Zn} + b_{Na} C_{Na} + 2b_{CFe-Na} C_{Fe} C_{Na} + 2b_{CFe-Zn} C_{Fe} C_{Zn}} \quad (4.50)$$

$$q_{eqZn} = \frac{q_{max} C_{Zn} b_{Zn} [1 + (b_{CZn-Na} / b_{Zn}) C_{Na} + (b_{CFe-Zn} / b_{Zn}) C_{Fe}]}{1 + b_{Fe} C_{Fe} + b_{Zn} C_{Zn} + b_{Na} C_{Na} + 2b_{CZn-Na} C_{Zn} C_{Na} + 2b_{CFe-Zn} C_{Fe} C_{Zn}} \quad (4.51)$$

$$q_{eqNa} = \frac{q_{max} C_{Na} b_{Na} [1 + (b_{CFe-Na} / b_{Na}) C_{Fe} + (b_{CZn-Na} / b_{Na}) C_{Zn}]}{1 + b_{Fe} C_{Fe} + b_{Zn} C_{Zn} + b_{Na} C_{Na} + 2b_{CFe-Na} C_{Fe} C_{Na} + 2b_{CZn-Na} C_{Na} C_{Zn}} \quad (4.52)$$

Os parâmetros  $b_{CFe-Na}$ ,  $b_{CZn-Na}$  e  $b_{CFe-Zn}$  foram obtidos no ajuste do modelo para os sistemas binários.

### 4.3. Modelos da Termodinâmica Clássica

#### 4.3.1. Modelo IAST

O modelo IAST foi utilizado para prever os dados dos sistemas bicomponentes a partir dos dados da isoterma de Langmuir obtidos em sistemas monocomponentes. Desta forma, para o sistema binário  $Zn^{2+}$ - $Na^{+}$ , tem-se:

$$C_{Zn}^o(\pi) = \frac{\exp(\pi / q_{max,Zn}) - 1}{b_{Zn}} \quad (4.53)$$

$$C_{Na}^o(\pi) = \frac{\exp(\pi/q_{\max, Na}) - 1}{b_{Na}} \quad (4.54)$$

em que  $C_{Zn}^o(\pi)$  e  $C_{Na}^o(\pi)$  representam as concentrações que exercem quando os íons zinco e sódio são adsorvidos individualmente de uma solução diluída na mesma temperatura e pressão de espalhamento da mistura, o sobrescrito  $o$  denota a adsorção de um único soluto.

As frações equivalentes de ambos os íons na fase adsorvida foram calculadas por:

$$y_{Zn} = \frac{C_{Zn}}{C_{Zn}^o(\pi)} \quad (4.55)$$

$$y_{Na} = \frac{C_{Na}}{C_{Na}^o(\pi)} \quad (4.56)$$

Para uma mistura binária, tem-se:

$$y_{Zn} + y_{Na} = 1 \quad (4.57)$$

Na teoria de solução ideal a única incógnita é a pressão de espalhamento, que pode ser determinada a partir da seguinte equação:

$$F(\pi) = 1 - y_{Zn}(\pi) - y_{Na}(\pi) \quad (4.58)$$

Um algoritmo para a predição do sistema binário pelo modelo IAST é mostrado na Figura 4.4, em que os valores calculados são as capacidades de equilíbrio de troca para cada componente presente no sistema.

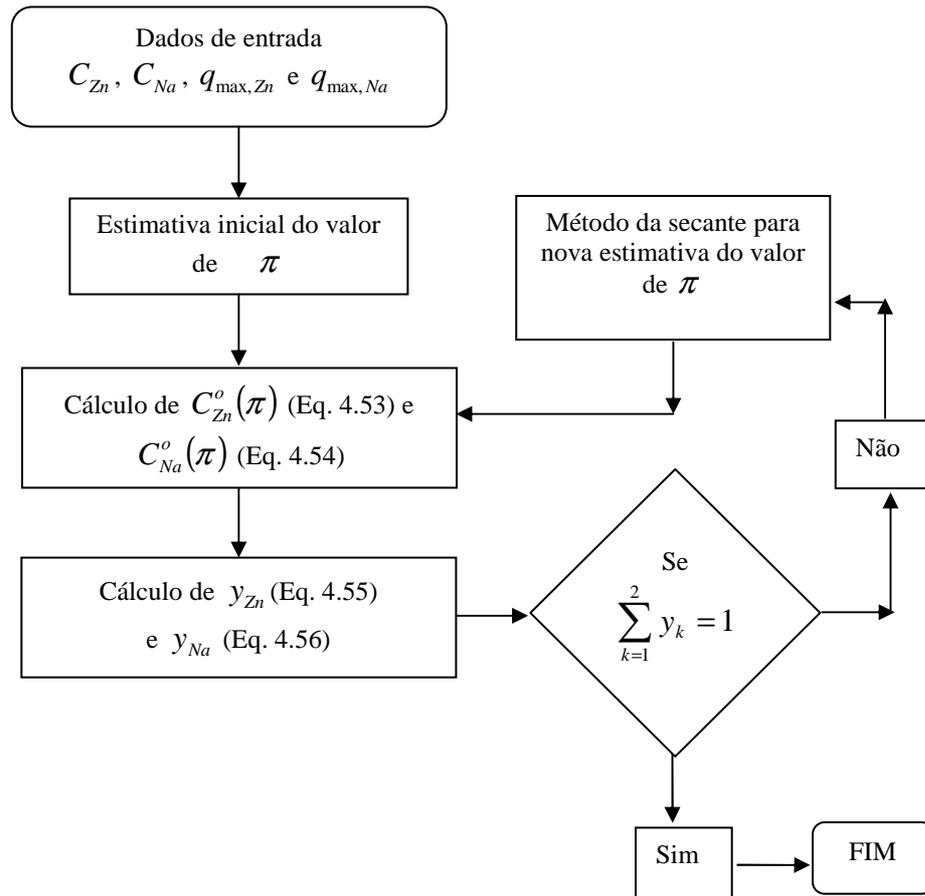


Figura 4.4 - Algoritmo do IAST para sistemas binários.

#### 4.3.2. Modelo RAST

O modelo RAST foi utilizado para descrever os dados de equilíbrio dos sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn. Para o cálculo dos coeficientes de atividade, o modelo de Wilson e NRTL foram utilizados. As equações referentes ao modelo de Wilson são representadas pelas equações (4.6 e 4.7) e serão utilizadas como demonstração da utilização do RAST. As frações equivalentes de cada íon na fase sólida foram calculadas por:

$$y_{Zn} = \frac{C_{Zn}}{C_{Zn}^o(\pi)\gamma_{dZn}} \quad (4.59)$$

$$y_{Na} = \frac{C_{Na}}{C_{Na}^o(\pi)\gamma_{dNa}} \quad (4.60)$$

O modelo RAST não é preditivo para o sistema binário, pois os parâmetros dos coeficientes de atividade são estimados a partir dos dados experimentais de equilíbrio. Na Figura 4.5, apresenta-se um algoritmo para o cálculo das frações equivalentes dos componentes na fase sólida, utilizando o método RAST. Os coeficientes de atividade da fase sólida foram considerados independentes da pressão de espalhamento e os dados experimentais monocomponentes foram representados pela isoterma de Langmuir.

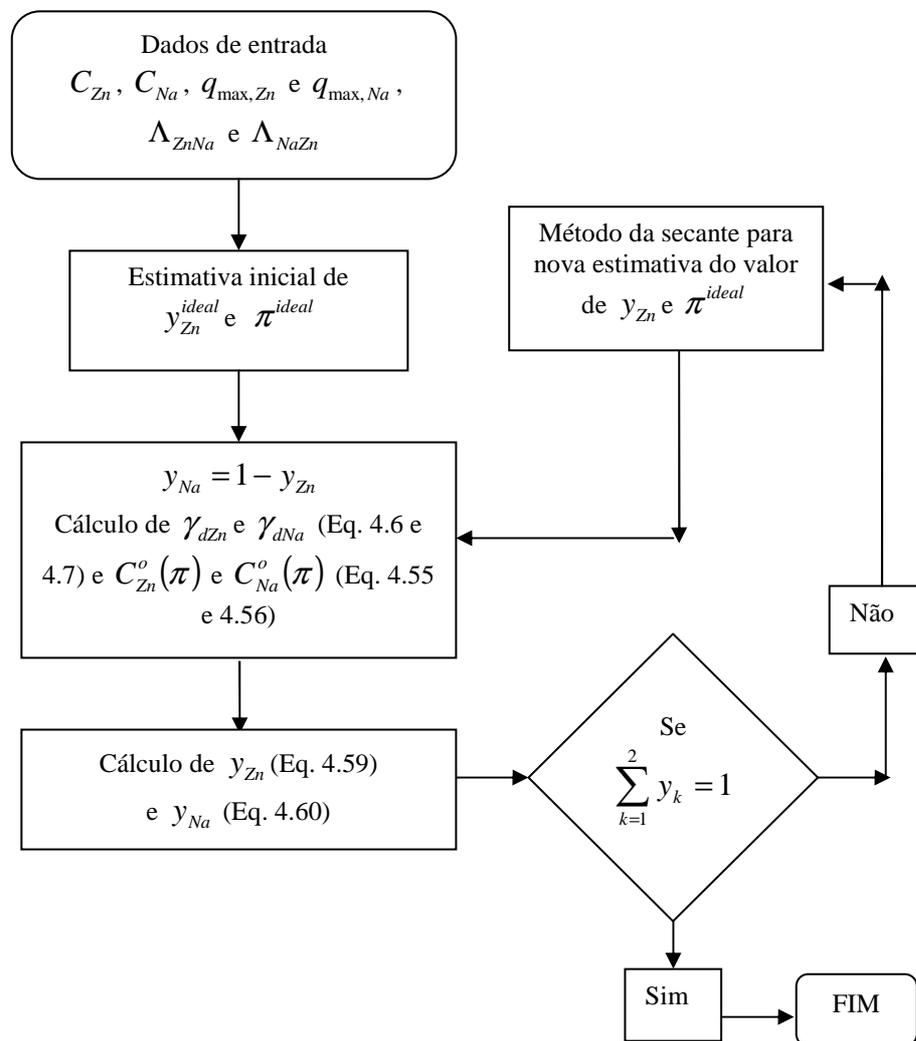


Figura 4.5 - Algoritmo do RAST para sistemas binários.

Para estimar os coeficientes de Wilson, o método SIMPLEX desenvolvido originalmente por NELDER e MEAD (1965) foi utilizado, em que a função objetivo dada pela equação (4.49) foi minimizada.

### 4.3.3. Modelo VSM

O VSM foi utilizado inicialmente para descrever os dados monocomponentes dos seguintes sistemas: Fe-NaY, Zn-NaY e Na-ZnY. Os dados de entrada utilizados foram as concentrações e capacidades de troca de equilíbrio obtidas experimentalmente. O modelo de Wilson foi adotado para descrever a não idealidade da fase sólida. A teoria de solução de vazios requer que sejam determinados quatro parâmetros ( $b$ ,  $q_{max}$ ,  $\Lambda_{1v}$  e  $\Lambda_{v1}$ ), contudo, a aplicação dos dados experimentais de equilíbrio na estimativa destes parâmetros resultou valores do parâmetro  $q_{max}$  muito elevados, sem nenhum significado físico. Desta forma, optou-se por fixar o valor de  $q_{max}$  para a utilização do modelo de solução de vazios, tanto para sistemas monocomponentes como para bicomponentes. A equação que relaciona as concentrações no equilíbrio pela teoria de solução de vazios é dada por:

$$C_{Zn} = \left[ \frac{1}{b_{Zn}} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[ \Lambda_{Znv} \frac{1-(1-\Lambda_{vZn})\theta}{\Lambda_{Znv} + (1-\Lambda_{Znv})\theta} \right] \exp \left[ \frac{-\Lambda_{vZn}(1-\Lambda_{vZn})\theta}{1-(1-\Lambda_{vZn})\theta} - \frac{(1-\Lambda_{Znv})\theta}{\Lambda_{Znv} + (1-\Lambda_{Znv})\theta} \right] \quad (4.61)$$

em que  $\Lambda_{Znv}$  e  $\Lambda_{vZn}$  são os parâmetros de Wilson para a interação superficial entre o íon zinco e o vazio “v”. Neste caso, por se tratar de um processo de troca iônica, pode-se interpretar que o “vazio” é o íon sódio, nos sistemas Fe-NaY e Zn-NaY e o íon zinco no sistema Na-ZnY. O parâmetro  $\theta$  é a fração de superfície coberta pelo íon em solução líquida e é dada por:

$$\theta = \frac{q_{eq}}{q_{max}} \quad (4.62)$$

O VSM também pode ser utilizado para o sistema binário Fe-Zn, em que são dispostas as seguintes relações:

$$q_{\max\_mist} = y_{Zn}q_{\max,Zn} + y_{Fe}q_{\max,Fe} \quad (4.63)$$

$$q_{mist} = \theta \cdot q_{\max\_mist} \quad (4.64)$$

em que  $q_{\max,mis}$  é a constante máxima de adsorção da mistura para a solução binária.

A fração equivalente do “vazio” na fase adsorvida pode ser dada por:

$$y_v = 1 - \theta \quad (4.65)$$

A equação de Wilson foi utilizada para descrever a não idealidade da fase sólida, dadas pelas equações (4.23, 4.24 e 4.25), em que, ao invés da espécie metálica  $Zn^{2+}$  presente nas equações, o vazio "v" foi considerado.

A pressão de espalhamento foi calculada por (4.66 e 4.67):

$$\pi_{Zn} = \left[ 1 + \frac{q_{\max\_mist} - q_{\max,Zn}}{q_{mist}} \right] \ln \gamma_{dv} y_v \quad (4.66)$$

$$\pi_{Fe} = \left[ 1 + \frac{q_{\max\_mist} - q_{\max,Fe}}{q_{mist}} \right] \ln \gamma_{dv} y_v \quad (4.67)$$

Por fim a equação para o equilíbrio de  $\theta$  para o sistema binário Zn-Na, em relação ao “vazio”, foi calculada por:

$$f_1 = C_{Zn} = \gamma_{dZn} y_{Zn} q_{mist} \frac{q_{\max,Zn} \Lambda_{Znv}}{q_{\max,mist} b_{Zn}} \exp(\Lambda_{vZn} - 1) \exp \pi = 0 \quad (4.68)$$

$$f_2 = C_{Fe} = \gamma_{dFe} y_{Na} q_{mist} \frac{q_{\max,Na} \Lambda_{Nav}}{q_{\max,mist} b_{Na}} \exp(\Lambda_{vFe} - 1) \exp \pi = 0 \quad (4.69)$$

Na Figura 4.6 apresenta-se um algoritmo para o cálculo da capacidade de troca de equilíbrio em um sistema bicomponente.

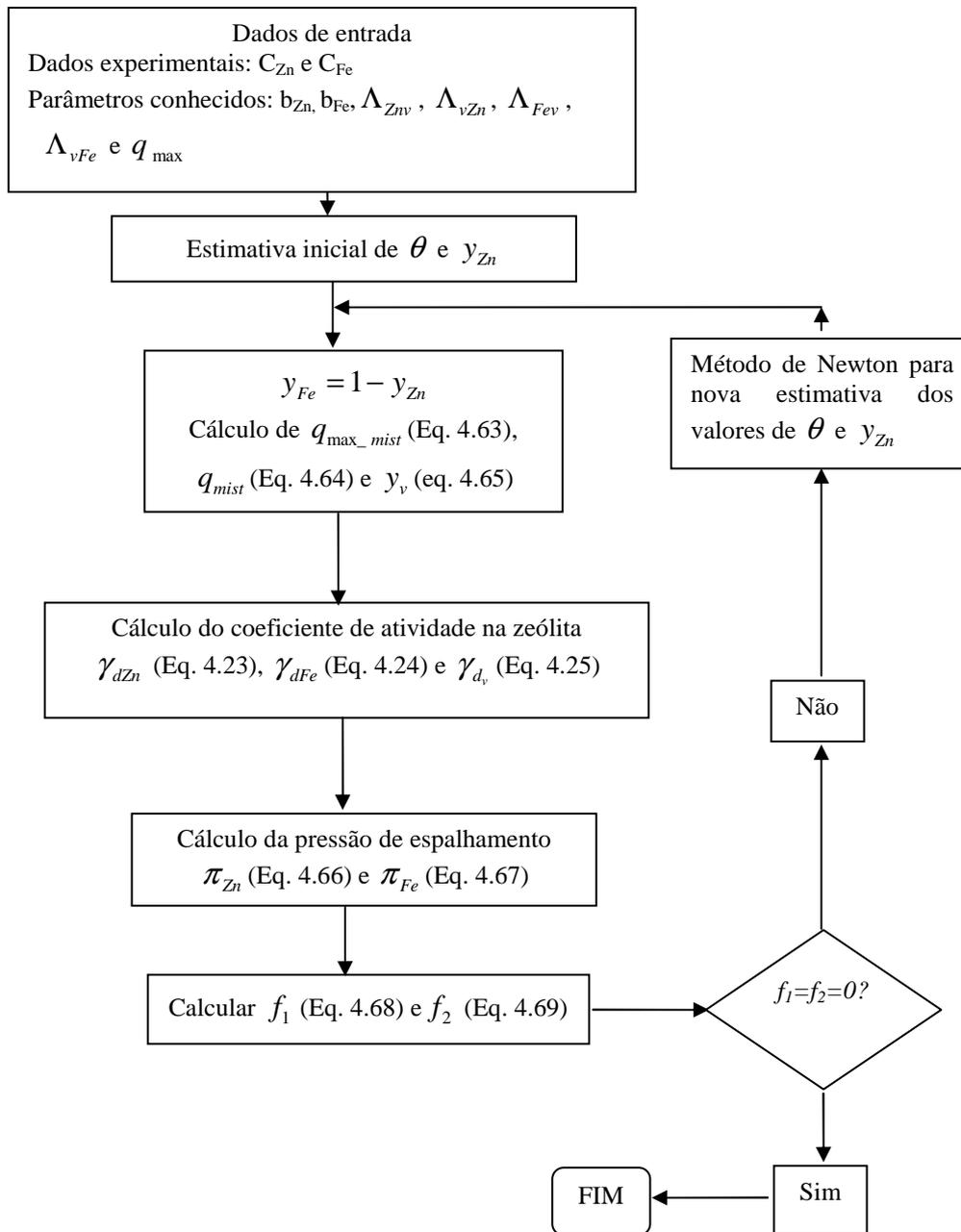


Figura 4.6 - Algoritmo do VSM para sistemas binários.

## CAPÍTULO 5

**RESULTADOS E DISCUSSÃO****5.1. Estudo do Efeito da Vazão Volumétrica para o Sistema de Troca Iônica de Fe(II) em Sistema Monocomponente**

Para investigar o efeito da vazão na troca iônica monocomponente do íon ferro pela zeólita NaY, as condições descritas na seção 3.4 foram utilizadas. As curvas de ruptura obtidas nas vazões de operação estudadas, realizadas em fluxo ascendente, são apresentadas na Figura 5.1.

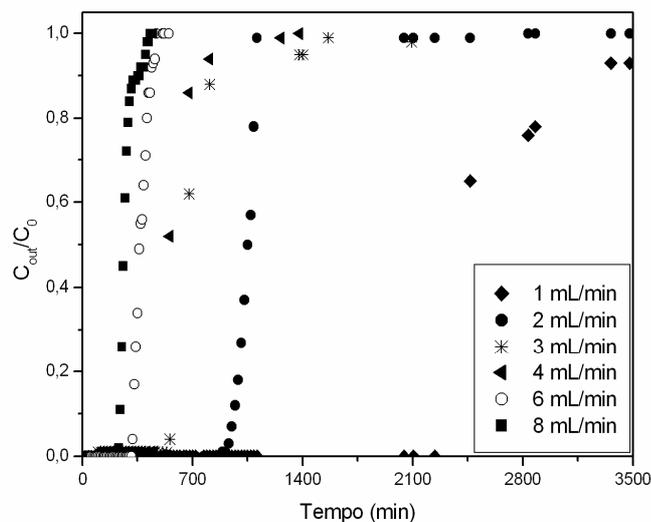


Figura 5.1 - Curvas de ruptura nas diferentes vazões para o íon ferro em leito fixo de zeólita NaY.

De acordo com STUART e CAMP (1966), em um processo de troca iônica, geralmente, tanto a resistência à transferência de massa no filme líquido externo quanto à difusão interna afetam a taxa de troca em colunas de leito fixo. Os efeitos difusionais dependem do diâmetro das espécies iônicas. Neste caso o íon  $Fe^{2+}$  possui um raio iônico pequeno (0,78 Å) (Tabela 2.2), portanto em se tratando de difusão intrapartícula, apresenta

efeitos difusionais reduzidos. Como pode ser verificado para as curvas de 1 a 4 mL/min, esta redução da taxa de troca iônica, para elevados valores de  $C_{out}/C_0$ , se deve à saturação e diminuição da acessibilidade aos sítios. Além disso, o aumento da vazão promove o alcance do ponto de ruptura, bem como a saturação do leito, de maneira cada vez mais rápida. Segundo WATSON (1999), o aumento da vazão promove alteração nas resistências tanto do filme quanto intrapartícula e o aumento da vazão pode diminuir significativamente o tempo de contato do contra íon com o trocador. De acordo com VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2005), o aumento da vazão resulta em redução da resistência à transferência de massa. A partir de um determinado ponto este efeito não é significativo e, portanto, existe uma vazão ótima de trabalho que pode ser determinada. Assim, o aumento da vazão propicia a diminuição do comprimento de  $ZTM$  até a vazão ótima e a partir daí, o comprimento da  $ZTM$  volta a aumentar. Acredita-se que, nestas condições, as resistências difusionais não são inversamente proporcionais ao aumento da vazão.

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores calculados do comprimento da  $ZTM$ , das quantidades de ferro retidas até o ponto de ruptura, considerado como o tempo equivalente à saída de 5% (McCABE *et al.*, 2001) da concentração da solução de alimentação, a capacidade de troca do leito,  $U_{Fe}^{lb}$ , da razão operacional  $R_0$  e da variância adimensional  $\sigma^2$ , conforme apresentados na seção 3.4.

Tabela 5.1. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a troca iônica de ferro pela zeólita NaY.

Íon	Vazão (mL/min)	$ZTM$ (cm)	$U_{Fe}^{lb}$ (meq/g)	$R_0$	$\sigma^2$
Fe(II)	1	0,96	0,86	0,01	0,54
	2	1,73	0,56	0,07	1,82
	3	0,56	1,08	0,71	3,10
	4	0,72	0,95	0,23	1,12
	6	0,62	1,07	0,13	0,56
	8	0,44	1,08	0,05	0,26

Observa-se na Tabela 5.1 que a  $ZTM$  não ocupa a totalidade do leito de zeólita em nenhuma das vazões estudadas. A maior razão  $ZTM/H_T$  foi obtida na vazão de 2 mL/min, em média 58% do leito. Na vazão de 8 mL/min observa-se o menor comprimento de  $ZTM$ ,

indicando uma razão de 15%. De acordo com OSTROSKI *et al.* (2009), para o mesmo sistema (mesmo aparato experimental), para o íon Fe(III), nesta mesma vazão, a razão  $ZTM/H_T$  obtida foi de 93%. Os experimentos realizados para o Fe(II) foram em pH de 4,5, valor no qual tem-se 100% dos íons como  $Fe^{2+}$ . Por outro lado, os experimentos realizados por OSTROSKI *et al.* (2009) para o Fe(III) foram em pH de 3,5. Neste pH apenas 20% dos íons são  $Fe^{3+}$ , 40% são  $FeOH^{2+}$  e 40% são  $FeOH_2^+$  (KATSOYIANNIS e ZOUBOULIS, 2002). Desta forma, a especiação e diferentes cargas podem ser uma explicação para as diferentes  $ZTMs$  encontradas em uma mesma vazão. Isto demonstra, a influência da natureza do cátion em relação à vazão ótima de trabalho.

Segundo KUMAR *et al.* (2005), a capacidade de retenção até o ponto de ruptura pode diminuir com o aumento da vazão. No caso do íon ferro (II) este comportamento é observado inicialmente, para as vazões de 1 e 2 mL/min. No entanto, para as demais vazões estudadas, as quantidades retidas até o ponto de saturação possuem valores muito próximos, não sendo possível a escolha de uma vazão que leve à retenção de mais cátions do que outra.

Com relação às razões operacionais, observa-se que  $R_0$  assume valor próximo de zero na vazão de 8 mL/min, sendo, portanto, mais um indicativo de que esta seja a vazão ótima de trabalho, isto é, a que minimiza os efeitos difusionais no leito. Observa-se, também, que a variância adimensional  $\sigma^2$  é mínima nesta vazão, indicando menor grau de dispersão. Portanto, para os experimentos seguintes, foi utilizada a vazão de 8 mL/min.

## 5.2. Isoterma de Troca Iônica dos íons $Fe^{2+}$ e $Na^+$

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos nos ensaios em coluna para a troca iônica do ferro e sódio pela zeólita NaY e ZnY, respectivamente, foram utilizados para calcular a quantidade do íon removida até a saturação da coluna, empregando a equação (3.11). Como o foco principal de estudo desta tese é a obtenção e modelagem dos dados de equilíbrio, as curvas de ruptura não serão apresentadas. As curvas ajustadas pelas equações do modelo de Freundlich e Langmuir são apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3, para o íon ferro e sódio, respectivamente. Para efeito de comparação e discussão dos resultados, a isoterma de zinco obtida por OSTROSKI *et al.* (2009) é também apresentada na Figura 5.3.

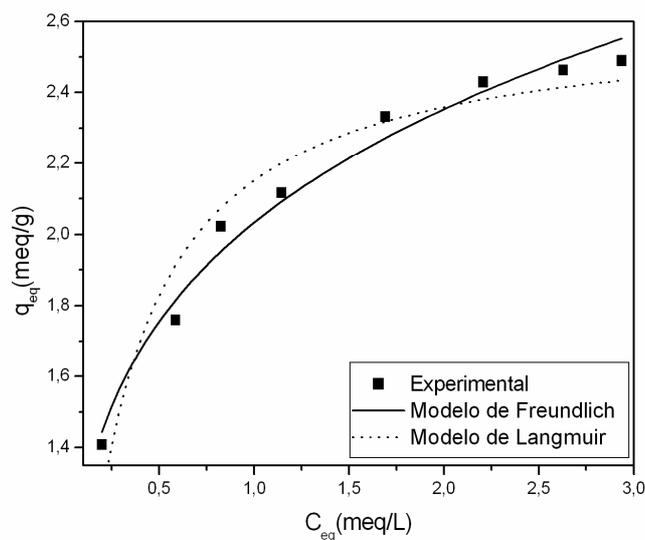


Figura 5.2 – Isoterma de troca iônica do íon ferro (II) pela zeólita NaY.

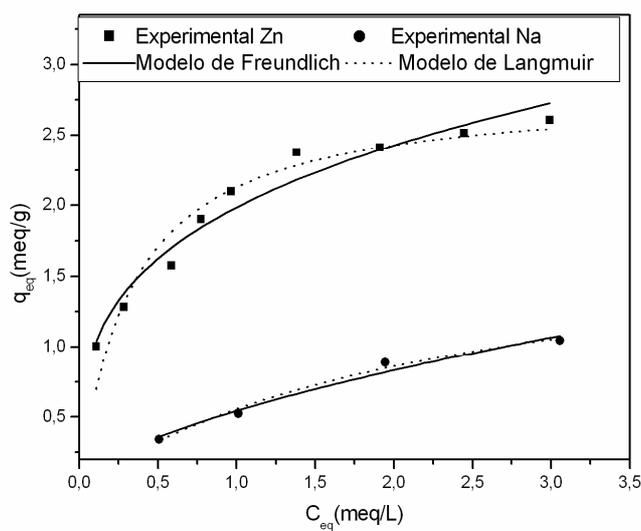


Figura 5.3 – Isoterma para a troca direta do íon zinco (Zn-NaY) (OSTROSKI *et al.*, 2009) e troca reversa do íon sódio (Na-ZnY).

Nas Figuras 5.2 e 5.3, pode-se verificar que tanto o modelo de isoterma de Freundlich como o modelo de Langmuir, para os sistemas Fe-NaY e Na-ZnY, representaram adequadamente os dados de troca iônica de equilíbrio. A curva de equilíbrio para os sistema Fe-NaY (Figura 5.2) e Zn-NaY (Figura 5.3) mostrou um comportamento de isoterma do tipo favorável, em que grandes quantidades de espécies metálicas podem ser trocadas em baixas concentrações de soluto. Analisando os dados experimentais da troca

iônica para o sistema Na-ZnY, observa-se, na Figura 5.3, que o platô não foi atingindo. Verifica-se, também, que a isoterma não apresenta um comportamento favorável, pois altas concentrações do íon sódio são necessárias para se obter baixas concentrações de adsorvato na zeólita. Isto se deve à preferência do íon zinco ao sódio pela zeólita Y, pois quanto maior a carga, mais os sítios da zeólita atraem o cátion. Assim sendo, por ter uma atração eletrostática maior, o íon Zn(II) consegue ser mais trocado do que o íon sódio, dificultando, desta forma, que o íon sódio substitua os íons zinco nas cavidades da zeólita já ocupadas por ele.

Os dados de equilíbrio experimentais foram utilizados para estimar os valores das constantes das isotermas de Freundlich ( $a$  e  $n$ ) e de Langmuir ( $q_{max}$  e  $b$ ). Os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Íons	Modelo de Freundlich		
	$a$ (meq/g)	$n$	$R^2$
Fe(II)	$2,03 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,01$	0,981
Zn(II)*	$1,99 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,02$	0,962
Na	$0,54 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,08$	0,978
Íons	Modelo de Langmuir		
	$q_{max}$ (meq/g)	$b$ (L/meq)	$R^2$
Fe(II)	$2,61 \pm 0,08$	$4,68 \pm 0,78$	0,938
Zn(II)*	$2,83 \pm 0,14$	$3,06 \pm 0,61$	0,936
Na	$1,90 \pm 0,24$	$0,41 \pm 0,10$	0,989

\*OSTROSKI *et al.* (2009)

Observa-se, para o íon ferro, que o modelo de Freundlich possui um maior coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,981$ ), quando comparado ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,938$ ). O mesmo ocorre para o íon zinco, como apresentado por OSTROSKI *et al.* (2009). Para o íon sódio, observa-se que o modelo de Langmuir apresenta maior coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,989$ ) se comparado com o modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,978$ ). Desta forma, conclui-se pelos dados da Tabela 5.2, que o modelo de Freundlich representa melhor os dados de equilíbrio do sistema Fe-NaY e Zn-NaY,

enquanto que a isoterma de Langmuir ajusta melhor os dados de Na-ZnY. No entanto, as diferenças nos valores de  $R^2$  são pequenas, cabendo, desta forma, a consideração dos parâmetros do modelo de Langmuir.

A capacidade máxima de remoção ( $q_{\max}$ ), de acordo com o modelo de Langmuir, foi de  $2,61 \pm 0,08$  meq/g para o ferro,  $2,83 \pm 0,14$  meq/g para o zinco e  $1,90 \pm 0,24$  meq/g para o sódio. Estes resultados indicam, portanto, que o íon zinco é preferencialmente aceito pela zeólita. Em relação ao parâmetro  $b$ , que está relacionado com a energia livre de adsorção, observa-se um baixo valor apresentado pelo sódio,  $0,41 \pm 0,10$ , indicando, desta forma, uma menor afinidade do íon pela zeólita ZnY.

De acordo com RUTHVEN (1984), os íons Fe(II) possuem uma estrutura octaédrica em meio aquoso, enquanto que o íon Zn(II) possui estrutura tetraédrica, indicando, assim, um tamanho maior de íon para o ferro. Segundo CERANIC e LUKIC (1989), quanto maior o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Desta forma, o tamanho propriamente dito e o volume ocupado pelo íon ferro na forma octaédrica pode ser uma das explicações, para o íon zinco ser preferencialmente retido na zeólita NaY.

Verifica-se nas Figuras 5.2 e 5.3 que a isoterma obtida para o íon ferro alcança um patamar menor do que a isoterma do íon zinco. OSTROSKI *et al.* (2009) observaram que, de acordo com o parâmetro de Langmuir ( $q_{\max}$ ), o íon zinco ocupa aproximadamente 73% das cavidades zeolíticas, enquanto que o ferro ocupa 67%. Sabe-se que a retenção dos íons nas grandes cavidades da zeólita está relacionada a 68% do valor da CTC (3,9 meq/g). Desta forma, observa-se que não somente as grandes cavidades da zeólita foram utilizadas para a retenção do zinco, mas também alguns sítios nos prismas hexagonais. Este mesmo fenômeno não foi observado para o íon ferro.

O efeito da especiação pode ser desprezado na comparação de seletividade para os íons ferro e zinco, pois em pH 4,5, 100% dos íons são  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , para os respectivos diagramas de especiação (Figuras 2.1 e 2.2).

### 5.3. Dados de Equilíbrio dos Sistemas Binários e Ternários

Na modelagem dos dados de equilíbrio do processo de troca iônica é fundamental conhecer a capacidade de cada íon. Quando o valor da CTC é empregado como representativo da capacidade de troca, assume-se que todos os sítios estão disponíveis para

a troca. No entanto, o comportamento dos dados experimentais mostra que, em geral, esta hipótese não é verdadeira.

Na teoria da lei da ação das massas, como já visto, tem-se que a fração molar de uma espécie  $i$  na fase adsorvida é igual a concentração desta espécie na fase sólida dividida pela capacidade total de troca iônica, ou seja, a CTC ( $y_i = q_i / q_T$ , equação 2.7). Desta forma, se for aplicado um limite, em que a fração molar do íon Zn, por exemplo, na fase líquida tende a 1, tem-se a seguinte equação:

$$\lim_{x_{Zn} \rightarrow 1} y_{Zn}(x_{Zn}, x_{Na}, C_{Zn}, T) = 1 \quad (5.1)$$

Logo,

$$q_{eq,Zn} = CTC \quad (5.2)$$

Assim, a teoria da lei da ação das massas mostra que independente da concentração inicial da fase líquida ( $C_0$ ), a quantidade adsorvida por massa de adsorvente deve ser igual a CTC. Na Figura 5.3, por exemplo, observa-se que inicialmente a quantidade trocada de zinco por massa de zeólita aumenta com o aumento da concentração inicial, formando um platô para as três últimas concentrações. Constata-se, assim, que a teoria da lei da ação das massas é falha neste aspecto, pois o valor de  $q_{eq,Zn}$  com  $x_{Zn} = 1$  é diferente da CTC da zeólita Y, que é de 3,9 meq/g. Na zeólita há sítios escondidos (cavidades  $\beta$  e prismas hexagonais) enquanto, por exemplo, resinas são macroporosas e praticamente a totalidade dos sítios é acessível aos cátions para a troca.

Desta forma, foram feitas tentativas de melhorar os resultados obtidos com os modelos e na descrição dos dados de equilíbrio foram utilizados diferentes valores de CTC, de acordo com cada modelo.

Em princípio, calculou-se a quantidade de sódio retido na zeólita utilizando o valor teórico de capacidade de troca da NaY pela seguinte relação:  $q_{eq,Na} = CTC - q_{eq,Fe/Zn}$ , mas com estes valores não foi possível descrever alguns modelos de forma satisfatória, logo, ao invés da CTC, utilizou-se o parâmetro ajustado pelo modelo de Langmuir para ambos os íons,  $q_{max,Fe} = 2,6$  meq/g e  $q_{max,Zn} = 2,9$  (OSTROSKI *et al.*, 2009), obtidos em sistemas de troca iônica monocomponente (Tabela 5.2). Para o sistema Fe-Zn, o valor fixado para a

capacidade de troca do íon zinco foi  $q_{eq,Zn} = 2,6 - q_{eq,Fe}$ . Desta forma, ao invés de capacidades de troca teóricas (CTC), utilizaram-se capacidades específicas (RUPP, 1996) para cada íon presente no sistema.

Ensaio com altas concentrações foram realizados para os íons ferro e zinco, com o objetivo de confirmar os valores obtidos dos parâmetros de Langmuir,  $q_{max Fe}$  e  $q_{max Zn}$  (Tabela 5.2). O cálculo da capacidade de troca experimental foi realizado de forma teórica (curvas de ruptura) e experimental (abertura da zeólita). Em ambos os casos, os valores concordaram com o obtido pelo modelo, permitindo maior confiabilidade na utilização dos mesmos.

Em todos os experimentos de troca iônica estudados, considerou-se o processo estequiométrico, ou seja, a quantidade trocada de uma espécie deve ser igual a quantidade removida de outra. Para as trocas binárias do sistema Fe-Zn, as amostras coletadas nos experimentos foram analisadas para ambos os íons, comprovando a estequiometria em todos os ensaios realizados. No entanto, para o íon sódio, as leituras no equipamento de absorção atômica são comprometidas e os erros associados a esta leitura são muito grandes. Porém, como a estequiometria foi mantida para o sistema Fe-Zn e se tratando de um processo de troca iônica, a estequiometria foi assumida para todos os sistemas.

As concentrações da solução de alimentação, a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ( $q_{eq}$ ) e as frações molares dos íons nas fases líquida ( $x_i$ ) e sólida ( $y_i$ ), para cada sistema iônico, são apresentadas nas Tabelas 5.3 a 5.6.

Tabela 5.3. Composição de equilíbrio da solução e da zeólita para o sistema binário Fe-Na na zeólita NaY.

$C_T$ (meq/L)	$C_{Fe}$ (meq/L)	$C_{Na}$ (meq/L)	$Q_{eqFe}$ (meq/g)	$Q_{eqNa}$ (meq/g)	$x_{Fe}$	$x_{Na}$	$y_{Fe}$	$y_{Na}$
1	0,149	0,851	1,669	0,931	0,149	0,851	0,642	0,358
	0,361	0,639	1,735	0,865	0,361	0,639	0,667	0,333
	0,505	0,495	2,015	0,585	0,505	0,495	0,775	0,225
	0,754	0,246	2,046	0,554	0,754	0,246	0,787	0,213
	0,895	0,105	2,099	0,501	0,895	0,105	0,807	0,193
2	0,216	1,784	1,367	1,233	0,108	0,892	0,526	0,474
	0,610	1,390	1,583	1,017	0,305	0,695	0,609	0,391
	0,998	1,002	1,775	0,825	0,499	0,501	0,683	0,317
	1,496	0,504	2,021	0,579	0,748	0,252	0,777	0,223
	1,846	0,154	2,092	0,508	0,923	0,077	0,805	0,195
3	0,223	2,777	1,299	1,301	0,074	0,926	0,500	0,500
	0,552	2,448	1,580	1,020	0,184	0,816	0,608	0,392
	1,069	1,931	1,720	0,880	0,356	0,644	0,662	0,338
	1,870	1,130	1,933	0,667	0,623	0,377	0,744	0,256
	2,466	0,534	2,028	0,572	0,822	0,178	0,780	0,220
	2,823	0,177	2,199	0,401	0,941	0,059	0,846	0,154

Tabela 5.4. Composição de equilíbrio da solução e da zeólita para o sistema binário Zn-Na na zeólita NaY.

$C_T$ (meq/L)	$C_{Zn}$ (meq/L)	$C_{Na}$ (meq/L)	$q_{eqZn}$ (meq/g)	$q_{eqNa}$ (meq/g)	$x_{Zn}$	$x_{Na}$	$y_{Zn}$	$y_{Na}$
1	0,321	0,679	2,079	0,821	0,321	0,679	0,717	0,283
	0,531	0,469	2,391	0,509	0,531	0,469	0,824	0,176
	0,774	0,226	2,432	0,468	0,774	0,226	0,838	0,162
	0,927	0,073	2,695	0,205	0,927	0,073	0,929	0,071
2	0,190	1,810	1,478	1,422	0,095	0,905	0,510	0,490
	0,661	1,339	2,390	0,510	0,330	0,670	0,824	0,176
	1,049	0,951	2,586	0,314	0,524	0,476	0,892	0,108
	1,455	0,545	2,654	0,246	0,727	0,273	0,915	0,085
	1,891	0,109	2,706	0,194	0,946	0,054	0,933	0,067
3	0,384	2,616	2,227	0,673	0,128	0,872	0,768	0,232
	1,015	1,985	2,425	0,475	0,338	0,662	0,836	0,164
	1,554	1,446	2,646	0,254	0,518	0,482	0,913	0,087
	2,287	0,713	2,771	0,129	0,762	0,238	0,955	0,045
	2,775	0,225	2,859	0,041	0,925	0,075	0,986	0,014

Tabela 5.5. Composição de equilíbrio da solução e da zeólita para o sistema binário Fe-Zn na zeólita ZnY.

$C_T$ (meq/L)	$C_{Fe}$ (meq/L)	$C_{Zn}$ (meq/L)	$q_{eqFe}$ (meq/g)	$q_{eqZn}$ (meq/g)	$x_{Fe}$	$x_{Zn}$	$y_{Fe}$	$y_{Zn}$
1	0,112	1,125	0,140	2,460	0,091	0,909	0,054	0,946
	0,283	1,084	0,335	2,265	0,207	0,793	0,129	0,871
	0,480	0,606	0,764	1,836	0,442	0,558	0,294	0,706
	0,633	0,405	1,017	1,583	0,610	0,390	0,391	0,609
	0,838	0,196	1,536	1,064	0,810	0,190	0,591	0,409
2	0,259	1,913	0,315	2,285	0,119	0,881	0,121	0,879
	0,734	1,487	0,694	1,906	0,330	0,670	0,267	0,733
	0,988	1,203	1,086	1,514	0,451	0,549	0,418	0,582
	1,266	0,718	1,284	1,316	0,638	0,362	0,494	0,506
	1,626	0,193	1,666	0,934	0,894	0,106	0,641	0,359
3	0,376	2,697	0,179	2,421	0,122	0,878	0,069	0,931
	1,067	1,809	0,505	2,095	0,371	0,629	0,194	0,806
	1,616	0,995	1,054	1,546	0,619	0,381	0,405	0,595
	1,963	0,985	1,583	1,017	0,666	0,334	0,609	0,391
	2,456	0,345	1,776	0,824	0,877	0,123	0,683	0,317

Tabela 5.6. Composição de equilíbrio da solução e da zeólita para o sistema ternário Fe-Zn-Na na zeólita NaY.

$C_T$ (meq/L)	$q_{eqFe}$ (meq/g)	$q_{eqZn}$ (meq/g)	$q_{eqNa}$ (meq/g)	$x_{Fe}$	$x_{Zn}$	$x_{Na}$	$y_{Fe}$	$y_{Zn}$	$y_{Na}$
3	1,003	1,154	0,743	0,370	0,350	0,280	0,346	0,398	0,256
	0,619	1,439	0,842	0,264	0,503	0,233	0,213	0,496	0,290
	1,048	0,680	1,172	0,537	0,251	0,212	0,361	0,234	0,404
	0,851	0,799	1,249	0,293	0,283	0,424	0,294	0,276	0,431

Analisando as tabelas de composições de equilíbrio para cada sistema, observa-se que, para o sistema Fe-Na (Tabela 5.3), a quantidade máxima retida de  $Fe^{2+}$  na zeólita NaY foi de 56,38% da capacidade total de troca, 10,62% menos do que o obtido no sistema monocomponente, comprovando a interferência do íon sódio na solução. A interferência

do sódio neste sistema possivelmente se dá pelo aumento da resistência à transferência de massa intrapartícula, já que o íon ferro tem que se difundir pelos canais em meio à presença do sódio. Além disso, o  $\text{Na}^+$  tem que se difundir dos canais e cavidades da zeólita para um meio contendo uma concentração significativa deste, ou seja, contra um gradiente de concentração. Dados ainda não publicados pelo grupo a respeito da troca com o zinco demonstraram que o processo tem maior coeficiente de transferência de massa em condições monocomponentes e menores em condições multicomponentes (Zn-Na). Assim, acredita-se que o mesmo fenômeno esteja ocorrendo com o ferro, isto é, a presença de sódio na solução de troca interfere negativamente no processo de retenção dos íons ferro divalentes.

A presença de sódio, por outro lado, pode ser benéfica. Como exemplo, cita-se a interação dos íons Cr(III) com  $\text{Na}^+$  que favorece a retenção do cátion trivalente em zeólita NaY (BARROS, 2003). Contudo, apesar da interferência do sódio no processo de troca, observa-se a preferência da zeólita pelo íon ferro no sistema, já que o mesmo apresenta valores maiores de  $q_{eq}$ , independente da concentração do sódio. Em relação ao sistema Zn-Na, observa-se na Tabela 5.4 que a quantidade máxima retida de  $\text{Zn}^{2+}$  foi de 73,31% da capacidade total de troca, valor este igual ao obtido no sistema monocomponente. Desta forma, observa-se que o íon sódio presente na solução teve menos interferência no sistema Zn-Na do que no Fe-Na.

No sistema Fe-Zn (Tabela 5.5), as quantidades máximas para o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram de 45,53% e 63,07% da capacidade total de troca, respectivamente. Isto demonstra a preferência do íon zinco em relação ao ferro pela zeólita ZnY.

Por fim, no sistema ternário, verifica-se na Tabela 5.6 que as quantidades máximas retidas dos íons ferro e zinco, representaram 26,87% e 36,90% da CTC, respectivamente. Tal resultado demonstra a interferência também negativa do íon sódio presente na solução tricomponente, ou seja, a zeólita NaY se mostra menos seletiva ao ferro na presença simultânea de zinco e sódio.

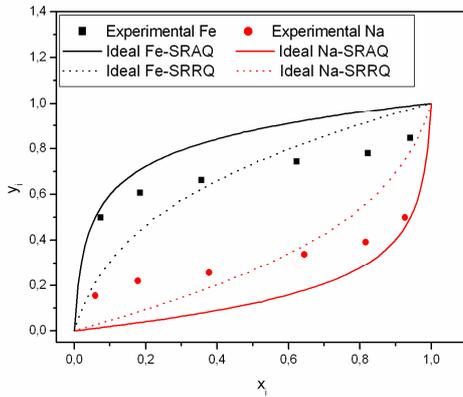
Para representar os dados de equilíbrio obtidos pela zeólita Y foram utilizados, além das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich (seção 5.2), a lei da ação das massas, as isotermas binárias dos modelos Langmuir com Inibição, Jain e Snowyink e Langmuir-Freundlich, e os modelos da termodinâmica clássica, IAST, RAST e VSM.

## 5.4. Lei da Ação das Massas

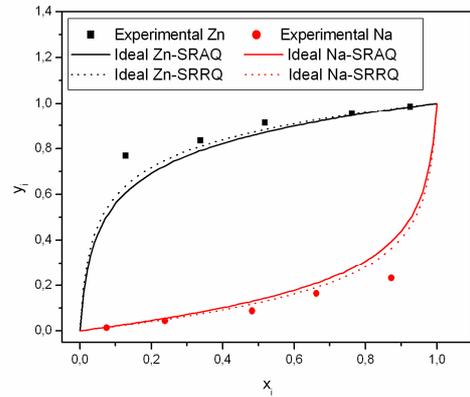
### 5.4.1. Sistema Binário

O equilíbrio de troca iônica dos sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn foi simulado utilizando a lei da ação das massas (LAM) ideal. Neste caso a constante termodinâmica de equilíbrio  $K$  foi determinada para cada par binário. O cálculo da função erro foi realizado pela soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ) e pela soma dos resíduos relativos ao quadrado (SRRQ), conforme equações 4.3 e 4.4. Os diagramas de fases de cada sistema, para concentração total de 3 meq/L, são apresentados na Figura 5.4, em que a função erro está representada pelas duas equações.

a)



b)



c)

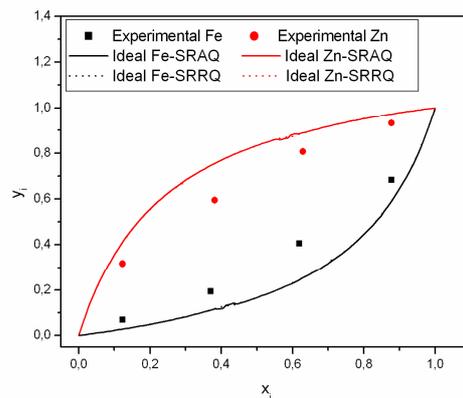


Figura 5.4 – Diagrama de fases utilizando a lei da ação das massas ideal, com o cálculo da função erro pela SRAQ e SRRQ, na  $C_T=3$  meq/L para os sistemas: (a) Fe-Na; (b) Zn-Na; (c) Fe-Zn.

Observa-se na Figura 5.4 que o comportamento de troca segue mecanismos distintos para cada sistema. Nos diagramas (a) e (b) verifica-se que para as concentrações diluídas há um rápido aumento da capacidade retida, ou seja, à medida que mais íons são trocados, há uma diminuição na probabilidade de encontrar sítios cujos íons sódio sejam passíveis de troca.

Particularmente a troca Fe-Na (Figura 5.4a) se apresenta com um platô que está relacionado com uma capacidade de troca máxima em torno de 0,7, seguida de uma inflexão e mudança de concavidade. A forma desta isoterma é muito similar à classificação L3 adotada por GILES *et al.* (1960). Neste caso, a presença do platô indica que não há uma competição acentuada entre a fase líquida e a fase sólida pelos íons ferro. Para concentrações mais elevadas ( $x_i \approx 0,8$ ) há uma alteração de concavidade, provavelmente, devido à formação progressiva de multicamadas, num processo de adsorção. Acredita-se que, como o Fe(II) é octaédrico, possivelmente o mesmo seja acomodado na horizontal, numa forma mais estável, até o platô. As camadas de adsorção se formariam a partir do momento que, devido à atração eletrostática da rede zeolítica com os íons ferro, haja uma reacomodação, e os íons já trocados se posicionam na vertical, conforme mecanismo descrito em GILES *et al.* (1960). Assim, os íons Fe(II) “sentem” mais a atração eletrostática, formando, assim, as camadas de adsorção.

O diagrama de fases do sistema Zn-Na (apresentado na Figura 5.4b) se caracteriza por uma inclinação bastante elevada para concentrações de zinco na fase líquida mais diluída. De acordo com a classificação de GILES *et al.* (1960), pode-se considerar tal isoterma como do tipo H3, isto é, a parte inicial da isoterma pode ser considerada vertical, indicando uma elevada seletividade para este cátion divalente. Como o Zn(II) já possui configuração tetraédrica, os íons tratados não alteraram a sua presença nos sítios e, portanto, não se observa uma inflexão, nem tão pouco uma acentuada camada de adsorção. Possivelmente os íons Zn(II) estão mais fortemente ligados à rede zeolítica, em uma monocamada e, por serem menores, conseguem ocupar alguns sítios dos prismas hexagonais, já que há valores de frações equivalentes na fase sólida maiores de 69%.

As isotermas de sódio presentes nas Figuras 5.4a e 5.4b foram obtidas por balanço de massa, conforme justificado anteriormente. Assim, o comportamento das isotermas seguem o comportamento das respectivas isotermas do íon divalente e, portanto, não necessitam maiores esclarecimentos, pois não há como discutir o mecanismo de troca.

A Figura 5.4c apresenta uma isoterma do tipo L2 para o zinco, conforme a classificação de GILES *et al.* (1960). A preferência para o Zn(II) é clara ao longo de toda a isoterma e a troca por Fe(II) não é favorável. A forma tetraédrica do Zn(II) deve favorecer esta estabilidade nos sítios de troca, como discutido anteriormente. Observa-se, ainda, que mesmo o Zn(II) sendo preferido, não há uma seletividade tão acentuada para este íon, principalmente, em condições mais diluídas.

Observa-se ainda pela Figura 5.4, que a simulação utilizando as diferentes equações para a função objetivo, gerou uma diferença significativa apenas para o sistema Fe-Na. Para os outros pares binários, as simulações não mostraram grandes desvios, independente da equação para o cálculo do erro.

Na Tabela 5.7 são representadas a constante termodinâmica de cada par iônico, juntamente com o erro calculado pela soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ) e pela soma dos resíduos relativos ao quadrado (SRRQ).

Tabela 5.7. Valores da constante termodinâmica e do erro calculado pela SRAQ e SRRQ.

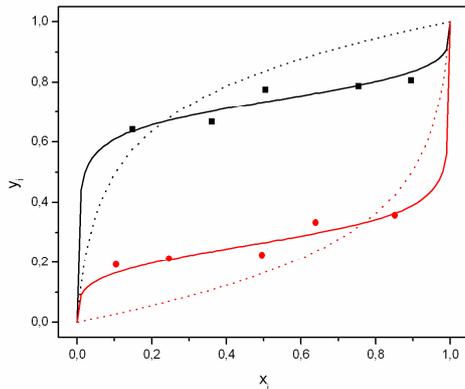
Sistema	$K_1^2$	Erro pela SRAQ	$K_1^2$	Erro pela SRRQ
Fe-Na	0,090	0,937	0,015	4,820
Zn-Na	0,069	0,186	0,086	3,917
Fe-Zn	0,200	0,571	0,201	4,477

Na Tabela 5.7 verifica-se que os valores da constante termodinâmica possuem a mesma ordem de magnitude para cada sistema, utilizando ambas as equações para o cálculo do erro. No entanto, o valor do erro obtido pela soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ) é bem menor se comparada com a obtida pela soma dos resíduos relativos ao quadrado (SRRQ). Mesmo os valores numéricos sendo maiores para a função erro pela SRRQ, verifica-se a concordância para os pares binários, em que o maior valor da função objetivo foi obtida para o sistema Fe-Na. Em ordem decrescente, segue-se o par Fe-Zn e, por último, Zn-Na. Isto demonstra que as simulações dos dados experimentais para os sistemas de troca iônica obtidas por diferentes modelos matemáticos são melhor comparadas se a função objetivo provém da mesma equação. Além disso, a análise e comparação de modelos também devem ser feitas por meio de gráficos ou tabelas, nas quais a comparação visual entre as curvas e pontos experimentais não comprometa o seu significado real. Desta forma, optou-se em usar como função objetivo a soma dos resíduos

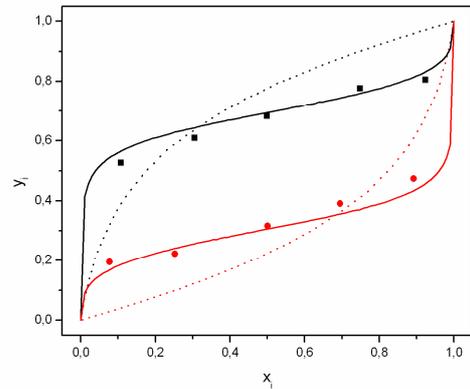
absolutos ao quadrado (SRAQ), para todos os modelos aqui investigados, para que comparações entre os modelos utilizando estes valores possam ser feitas com maior credibilidade.

A lei da ação das massas (LAM) não ideal também foi utilizada para representar os dados de equilíbrio binários, em que os parâmetros ajustados aos dados experimentais foram a constante termodinâmica de equilíbrio e os parâmetros de interação do modelo de Wilson. A função objetivo foi calculada pela soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ). Para uma melhor visualização dos modelos, as simulações realizadas utilizando a lei da ação das massas ideal e não ideal foram geradas nos mesmos diagramas de fases, para as três concentrações totais de cada sistema binário. Os diagramas são apresentados nas Figuras 5.5 a 5.7.

a)



b)



c)

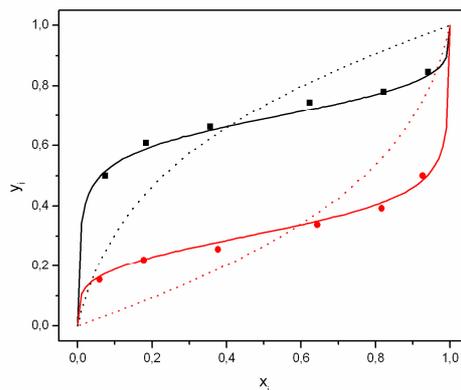
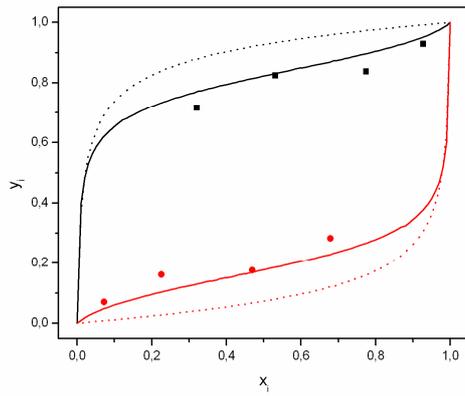
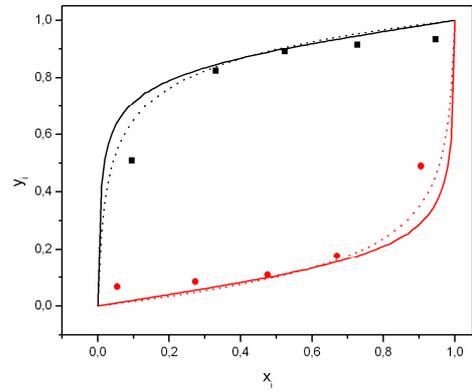


Figura 5.5 – Diagrama de fases utilizando a lei da ação das massas ideal e não ideal para o sistema Fe-Na, nas concentrações de alimentação totais de: (a) 1 meq/L; (b) 2 meq/L; (c) 3 meq/L. Pontos experimentais: ■ Fe, ● Na; Modelo: ... Lam ideal, — Lam não ideal.

a)



b)



c)

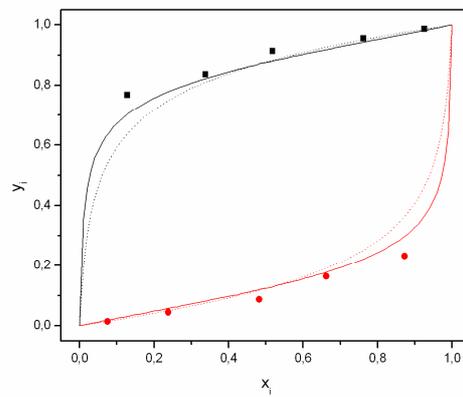
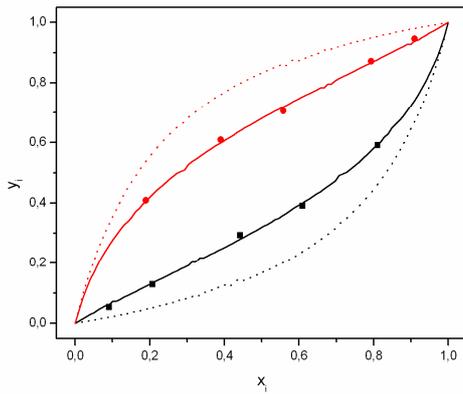
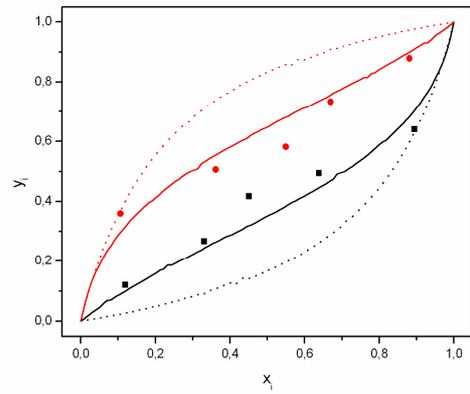


Figura 5.6 – Diagrama de fases utilizando a lei da ação das massas ideal e não ideal para o sistema Zn-Na, nas concentrações de alimentação totais de: (a) 1 meq/L; (b) 2 meq/L; (c) 3 meq/L. Pontos experimentais: ■ Zn, ● Na; Modelo: ••• Lam ideal, — Lam não ideal.

a)



b)



c)

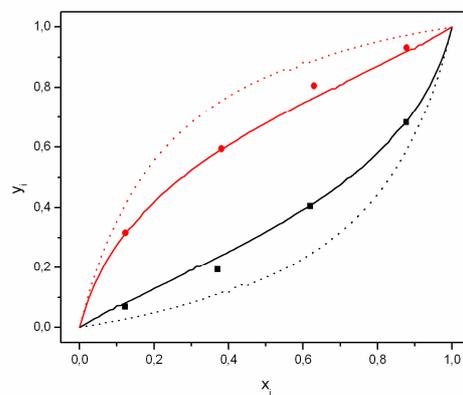


Figura 5.7 – Diagrama de fases utilizando a lei da ação das massas ideal e não ideal para o sistema Fe-Zn, nas concentrações de alimentação totais de: (a) 1 meq/L; (b) 2 meq/L; (c) 3 meq/L. Pontos experimentais: ● Zn ■ Fe; Modelo: ... Lam ideal, — Lam não ideal.

Verifica-se nas Figuras 5.5 a 5.7 que o modelo da lei da ação das massas não ideal ajustou apropriadamente os dados experimentais para os três sistemas binários, nas três concentrações totais. Observa-se na Figura 5.6, para as concentrações de alimentação de 2 e 3 meq/L, que o ajuste pelo modelo da lei da ação das massas ideal se aproximou significativamente do sistema não ideal, sendo necessária a verificação do valor da função objetivo obtida em cada modelo, para avaliar em qual dos dois obteve-se melhor ajuste dos dados do sistema Zn-Na. Verifica-se ainda, nas Figuras 5.5 a 5.7 que o formato das curvas apresentadas nos diagramas de fases indica as afinidades de cada íon nos sistemas binários estudados. Neste caso, os íons ferro possuem maior afinidade com a zeólita NaY no sistema Fe-Na, e o íon zinco possui maior afinidade na zeólita NaY e na ZnY, nos sistemas Zn-Na e Fe-Zn, respectivamente.

Na Tabela 5.8 são apresentados os parâmetros ajustados dos modelos da lei da ação das massas (LAM) ideal e não ideal, juntamente com a função objetivo calculada pela soma dos resíduos absolutos ao quadrado, para ambos os modelos.

Tabela 5.8. Valores dos parâmetros ajustados pelos modelos LAM ideal e LAM não ideal.

Sistema	LAM ideal		LAM não ideal			
	$K_1^2$	Função objetivo	$K_1^2$	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	Função objetivo
Fe-Na	0,090	0,937	0,177	7,405	3,659	0,022
Zn-Na	0,069	0,186	0,262	3,722	0,611	0,164
Fe-Zn	0,200	0,571	0,402	1,681	1,367	0,055

Observa-se na Tabela 5.8 que os valores da constante termodinâmica obtidos são maiores na LAM não ideal do que na LAM ideal. Pelo valor desta constante pode-se avaliar a seletividade da zeólita em relação aos íons investigados. O valor do parâmetro foi avaliado considerando o modelo da lei da ação das massas não ideal. Verifica-se que para o sistema Fe-Na o valor de  $K_1^2$  obtido é menor do que para o sistema Zn-Na, indicando que o íon zinco é mais seletivo do que o íon ferro, o que pode ser comprovado, pela Figura 5.7, em que o zinco é preferencialmente trocado pela zeólita. Estes resultados, também, estão de acordo com o comportamento das isotermas discutido anteriormente. Logo, a sequência de seletividade da zeólita Y para os íons aqui investigados, considerando a constante de equilíbrio, foi:  $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Na^+$ . A seletividade da zeólita Y por um cátion depende de vários fatores que influenciam diretamente o mecanismo de troca. Estes fatores já foram discutidos anteriormente (seção 5.2).

Observa-se ainda, na Tabela 5.8, que os valores da função objetivo foram menores utilizando o modelo da lei da ação das massas não ideal, confirmando que o modelo se ajustou melhor aos dados experimentais de equilíbrio, para todos os sistemas binários, nas três concentrações totais de alimentação estudadas.

#### 5.4.2. Sistema Ternário

O modelo da lei da ação das massas não ideal foi utilizado para prever o sistema ternário Fe-Zn-Na. Neste caso, foram utilizadas as constantes de equilíbrio termodinâmicas

$(K_{Fe}^{Na}, K_{Zn}^{Na})$  e os parâmetros de interação do modelo de Wilson ( $A_{FeNa}$ ,  $A_{NaFe}$ ,  $A_{ZnNa}$ ,  $A_{NaZn}$ ,  $A_{FeZn}$ ,  $A_{ZnFe}$ ) dos sistemas binários apresentados na Tabela 5.8.

Para verificar a consistência termodinâmica das constantes termodinâmicas de equilíbrio, geralmente, se utiliza a chamada “regra do triângulo”, representada por:

$$(K_{Fe}^{Na})^{z_{Zn}} (1 / K_{Zn}^{Na})^{z_{Fe}} (K_{Fe}^{Zn})^{z_{Na}} = 1 \quad (5.3)$$

Para o sistema em questão, utilizando as constantes da Tabela 5.8, tem-se o valor de 0,186 como resultado da equação 5.3. Verifica-se que o produto das constantes de equilíbrio não satisfaz a “regra do triângulo”, já que o mesmo apresentou um valor muito longe da unidade. No entanto, na literatura foram encontrados outros trabalhos (BAJPAI *et al.*, 1973; SHALLCROSS *et al.*, 1988; PEPE *et al.*, 2003; VO e SHALLCROSS, 2005) em que a regra do triângulo não foi satisfeita e mesmo assim, a predição do equilíbrio de troca iônica foi eficaz.

Na Tabela 5.9 são apresentadas as frações equivalentes dos íons ferro, zinco e sódio, obtidas experimentalmente e calculadas pela lei da ação das massas não ideal.

Tabela 5.9. Valores experimentais e calculados das composições das espécies iônicas na zeólita para o sistema Fe-Zn-Na.

Fração equivalente na zeólita no equilíbrio – experimental			Fração equivalente na zeólita no equilíbrio – LAM não ideal		
$y_{Fe}$	$y_{Zn}$	$y_{Na}$	$y_{Fe}$	$y_{Zn}$	$y_{Na}$
0,346	0,398	0,256	0,290	0,456	0,254
0,213	0,496	0,290	0,201	0,594	0,205
0,361	0,234	0,404	0,352	0,158	0,490
0,294	0,276	0,431	0,396	0,207	0,397

Observa-se na Tabela 5.9 que o modelo da lei da ação das massas não ideal foi capaz de prever razoavelmente o comportamento do equilíbrio no sistema ternário Fe-Zn-Na. Apesar de certa discrepância entre os valores numéricos para cada cátion, os mesmos obedeceram a relação entre a ordem crescente das frações equivalentes na zeólita, de acordo com o resultado obtido experimentalmente. Uma justificativa de não se ter obtido

um bom ajuste dos dados, utilizando a lei da ação das massas não ideal como modelo preditivo, pode ser devido a utilização de diferentes matrizes zeolíticas na obtenção dos dados binários, zeólita NaY para os sistemas Fe-Na e Zn-Na e zeólita ZnY para o sistema Fe-Zn. Dessa forma, a estimativa dos parâmetros do sistema ternário com parâmetros binários obtidos em diferentes materiais trocadores é inviabilizada quantitativamente.

O modelo da lei da ação das massas realizado de forma preditiva foi utilizado com sucesso por vários pesquisadores (SHALCROSS *et al.*, 1988; ALLEN e ADDISON, 1990; MEHABLIA *et al.*, 1994; MELIS *et al.*, 1996; ERNEST *et al.*, 1997). No entanto, o método foi utilizado pelos autores para a troca iônica em resinas e não em zeólitas. Talvez, a diferença entre materiais trocadores resulte em diferentes mecanismos de troca, permitindo, assim, que o modelo possa prever os dados de equilíbrio de forma satisfatória.

De acordo com ALLEN e ADDISON (1990), experimentos ternários são desnecessários para se determinar o equilíbrio de troca nos mesmos, pois se tornam caros e consomem muito tempo. Os autores comentam que a predição dos dados ternários pode causar incertezas em relação aos dados originais e que, de forma mais simples, o equilíbrio binário entre dois cátions é suficiente para se obter o mais seletivo. Neste trabalho, verificou-se a mesma seletividade dos íons na zeólita, tanto no sistema binário como no ternário. E a predição dos dados do sistema ternário, utilizando a lei da ação das massas não ideal, foi realizada para obter a ordem de seletividade do sistema em questão.

## 5.5. Isotermas de Adsorção

### 5.5.1. Sistemas Binários

Para representar os dados experimentais obtidos em coluna de leito fixo, também foram utilizados três modelos de isotermas: Langmuir com inibição, Jain e Snowyink e Langmuir-Freundlich. A Tabela 5.10 identifica e classifica os modelos empregados para representar os dados binários de equilíbrio. Os parâmetros  $b_1$  e  $b_2$  referem-se ao primeiro e segundo íon do sistema binário, respectivamente.

Tabela 5.10. Modelos empregados para representar os dados de equilíbrio binários da troca iônica.

Modelos	Equação	Parâmetros
1- Langmuir com Inibição	(2.42)	$b_1, b_2, b_c$
2- Jain e Snowyink	(2.44 e 2.45)	$q_{m_1}, b_1, b_2$
3- Langmuir-Freundlich	(2.46)	$b_1, b_2, k_1, k_2$

Na utilização dos três modelos de isotermas em questão, foi possível o ajuste dos dados, tanto utilizando a CTC da zeólita como os valores do parâmetro de Langmuir,  $q_{\max}$ , para cada sistema binário estudado. Logo, com o objetivo de avaliar e comparar os resultados obtidos com as capacidades teóricas e experimentais, ambos foram utilizados neste trabalho. Cabe ressaltar que o parâmetro  $q_{\max}$  foi fixado, pois quando o mesmo é tratado como ajustável, valores muito altos são obtidos, os quais não possuem significado físico. Na Tabela 5.11 estão descritos os dois tipos de ajustes que foram realizados para o estudo das isotermas bicomponentes.

Tabela 5.11. Ajustes utilizados para os cálculos de capacidades de troca do íon inicialmente presente no trocador e fixação do parâmetro  $q_{\max}$  de Langmuir.

Ajuste	Sistema	Descrição
1	Fe-Na e Zn-Na	$q_{eq,Na} = CTC - q_{eq,Fe/Zn}$ , $q_{\max} = CTC$
	Fe-Zn	$q_{eq,Zn} = q_{\max Zn} - q_{eq,Fe}$ , $q_{\max} = q_{\max Zn}$
2	Fe-Na	$q_{eq,Na} = q_{\max Fe} - q_{eq,Fe}$ , $q_{\max} = q_{\max Fe}$
	Zn-Na	$q_{eq,Na} = q_{\max Zn} - q_{eq,Zn}$ , $q_{\max} = q_{\max Zn}$
	Fe-Zn	$q_{eq,Zn} = q_{\max Fe} - q_{eq,Fe}$ , $q_{\max} = q_{\max Fe}$

### 5.5.1.1. Representação dos Dados de Equilíbrio dos Sistemas Binários Utilizando o Ajuste 1

A Tabela 5.12 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas binárias, determinados a partir da soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ).

Tabela 5.12. Parâmetros binários das isotermas de adsorção utilizando o ajuste 1.

Modelos	Sistema	Parâmetros do modelo	Função objetivo
Langmuir com Inibição	Fe-Na	$q_{\max} = 3,90$ (meq/g), $b_1 = 26,44$ (L/meq), $b_2 = 76,01$ (L/meq), $b_c = 486,84$ (L/meq) <sup>2</sup>	0,358
	Zn-Na	$q_{\max} = 3,90$ (meq/g), $b_1 = 12,65$ (L/meq) $b_2 = 1,95$ (L/meq), $b_c = 39,59$ (L/meq) <sup>2</sup>	2,708
	Fe-Zn	$q_{\max} = 2,90$ (meq/g), $b_1 = 40,68$ (L/meq) $b_2 = 125,42$ (L/meq), $b_c = 16,81$ (L/meq) <sup>2</sup>	1,784
Jain e Snowyink	Fe-Na	$q_{\max_1} = 2,03$ (meq/g), $q_{\max_2} = 3,90$ (meq/g) $b_1 = 1,11 \times 10^5$ (L/meq), $b_2 = 6,21 \times 10^3$ (L/meq)	0,211
	Zn-Na	$q_{\max_1} = 2,72$ (meq/g), $q_{\max_2} = 3,90$ (meq/g) $b_1 = 5,44 \times 10^5$ (L/meq), $b_2 = 3,72 \times 10^4$ (L/meq)	0,477
	Fe-Zn	$q_{\max_1} = 2,05$ (meq/g), $q_{\max_2} = 2,90$ (meq/g) $b_1 = 3,35 \times 10^3$ (L/meq), $b_2 = 4,24 \times 10^3$ (L/meq)	1,072
Langmuir- Freundlich	Fe-Na	$q_{\max} = 3,90$ (meq/g), $b_1 = 433,50$ (L/meq), $b_2 = 506,11$ (L/meq), $k_1 = 0,16$ , $k_2 = 0,17$	0,141
	Zn-Na	$q_{\max} = 3,90$ (meq/g), $b_1 = 657,97$ (L/meq), $b_2 = 409,22$ (L/meq), $k_1 = 0,21$ , $k_2 = 0,27$	0,715
	Fe-Zn	$q_{\max} = 2,90$ (meq/g), $b_1 = 19,11$ (L/meq), $b_2 = 47,98$ (L/meq), $k_1 = 0,79$ , $k_2 = 0,85$	1,475

\* Binária Fe-Na: índices 1 e 2 referem-se ao ferro e sódio, respectivamente

\* Binária Zn-Na: índices 1 e 2 referem-se ao zinco e sódio, respectivamente

\* Binária Fe-Zn: índices 1 e 2 referem-se ao ferro e zinco, respectivamente

Na Tabela 5.13 são apresentados os erros médios para cada íon do sistema, obtidos dos dados experimentais com os dados simulados pelo modelo.

Tabela 5.13. Erro médio obtido para a simulação utilizando os modelos de isotermas de adsorção bicomponentes para o ajuste 1.

Modelo	Erro médio (%)					
	Fe - Na		Zn - Na		Fe - Zn	
Langmuir com Inibição	6,69	5,39	12,67	24,32	17,23	9,18
Jain e Snowyink	5,15	4,36	5,34	7,81	13,15	6,18
Langmuir-Freundlich	1,05	0,89	8,97	10,19	15,27	8,52

Em relação aos valores do parâmetro  $q_{\max}$  obtidos no sistema binário, cabe discussão apenas aos valores  $q_{\max_1}$  obtidos pelo modelo de Jain e Snowyink, já que os mesmos foram estimados e não fixados. Observa-se na Tabela 5.12 que os valores de  $q_{\max_1}$  para o ferro nos sistemas Fe-Na e Fe-Zn são aproximados (2,03 e 2,05 meq/g), independente do valor de  $q_{\max_2}$  fixado (3,90 e 2,90 meq/g). Isto demonstra que independente da competição do íon ferro com o íon sódio ou com zinco, a sua capacidade de remoção na zeólita NaY não foi modificada. Outra observação é que este valor de  $q_{\max}$  estimado é menor do que o obtido na isoterma monocomponente (2,61 meq/g). Esta mesma observação é feita ao parâmetro  $q_{\max_1}$  do zinco, no sistema Zn-Na, em que o valor obtido foi de 2,72 meq/g. No sistema monocomponente o valor é maior, 2,90 meq/g.

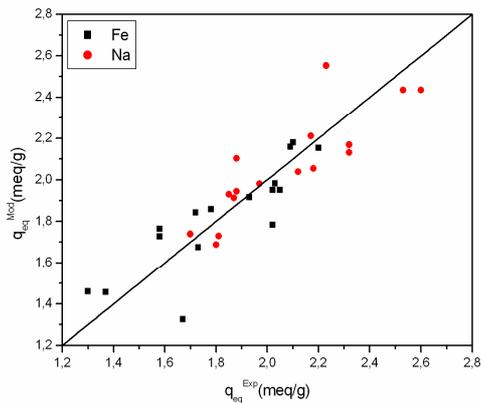
No caso de adsorção/troca iônica em sistemas binários, o efeito da competição dos íons resulta três tipos de respostas: (i) o efeito da mistura é maior do que os efeitos dos constituintes da mistura (sinergismo); (ii) o efeito da mistura é menor que os efeitos dos constituintes da mistura (antagonismo); (iii) o efeito da mistura é igual aos efeitos dos constituintes da mistura (TING, *et al.*, 1991). Neste caso, para o íon ferro, o antagonismo é observado, em que independente da mistura, a quantidade retida do íon permanece constante.

A constante  $b_j$  dos modelos apresentados na Tabela 5.10 provém da isoterma de Langmuir, que representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção. Segundo SILVA (2001), grandes valores desta constante indicam uma maior afinidade do metal pelos sítios do material adsorvente. Para o sistema binário Fe-Zn, observa-se na Tabela 5.12 que os valores de  $b_{Fe}$  são menores do que  $b_{Zn}$  em todos os modelos, confirmando a maior afinidade do íon zinco nos sítios da zeólita em relação ao íon ferro (II).

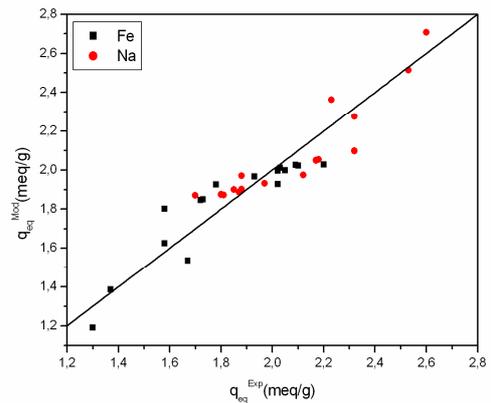
Para o modelo Langmuir com inibição, o parâmetro  $b_c$  está relacionado com a razão entre as taxas de formação e consumo do complexo  $Z-M_1-M_2$ . Observa-se na Tabela 5.12, para os resultados apresentados nos sistemas Fe-Na e Zn-Na, que os valores da constante  $b_c$  são superiores aos valores das constantes  $b_1$  e  $b_2$ , indicando que a formação do complexo  $Z-M_1-M_2$  é mais favorável do que a formação dos complexos  $Z-M_1$  e  $Z-M_2$ . No entanto, para o sistema Fe-Zn o valor do parâmetro  $b_c$  é inferior as constantes  $b_1$  e  $b_2$ , indicando que a formação do complexo  $Z-M_1-M_2$  é menos favorável do que a formação dos complexos  $Z-M_1$  e  $Z-M_2$ . De fato, observa-se experimentalmente que a forma da isoterma apresentada na Figura 5.4c é diferente da obtida em a e b (Figura 5.4), como já discutido. Este comportamento confirma que a presença de  $Z-M_1-M_2$  é pouco significativa para o sistema estudado.

Nas Figuras 5.8 a 5.10 estão representados os valores experimentais e calculados da concentração de equilíbrio na zeólita NaY para os três sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn, respectivamente, utilizando os modelos descritos na Tabela 5.10 e o ajuste 1 da Tabela 5.11.

a)



b)



c)

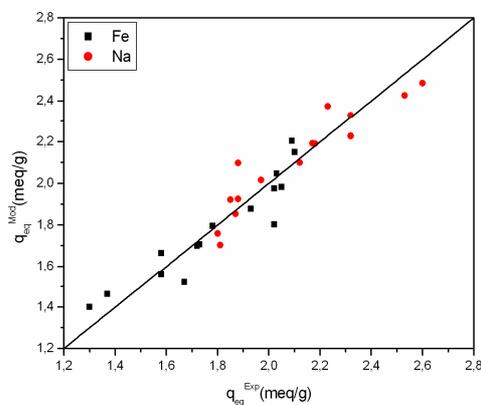


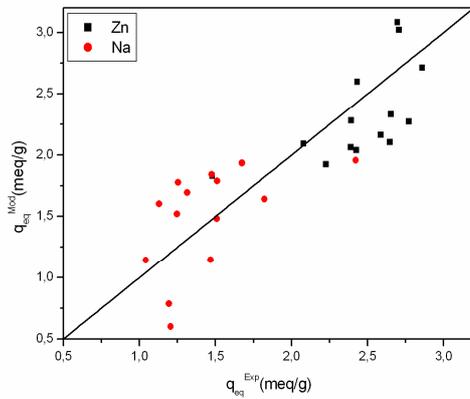
Figura 5.8 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Fe-Na, utilizando o ajuste 1, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich.

Na Figura 5.8, observa-se que os dados experimentais do sistema binário Fe-Na foram melhor representados pelo modelo Langmuir-Freundlich, pois apresentam uma menor dispersão, em concordância com o menor valor da função objetivo de 0,141 (Tabela 5.12). Deve-se destacar que os valores elevados das quantidades de sódio presente na zeólita, provém da consideração da CTC de 3,9 meq/g, sendo que, neste caso, parte dos sítios não são acessíveis aos íons ferro.

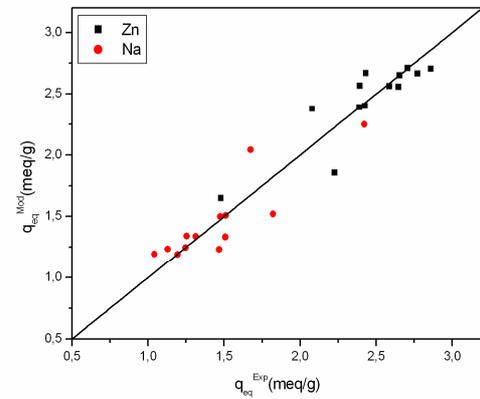
Este resultado vem ao encontro do mecanismo de remoção deste íon, já discutido na seção 5.4.1 (Figura 5.4a). Além da troca iônica, há uma parcela de íons ferro que são retidos por adsorção multicamada. Assim, o modelo de Langmuir-Freundlich, que agrega o conceito de monocamada (Langmuir) com a de multicamada (Freundlich) parece ser realmente o mais indicado para este sistema. Além disso, como já discutido, o Fe(II) por

ter configuração octaédrica, dificilmente consegue entrar nos prismas hexagonais, o que justifica a presença elevada de sódio ainda na zeólita.

a)



b)



c)

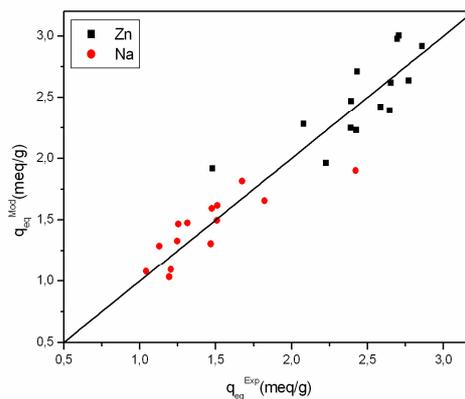
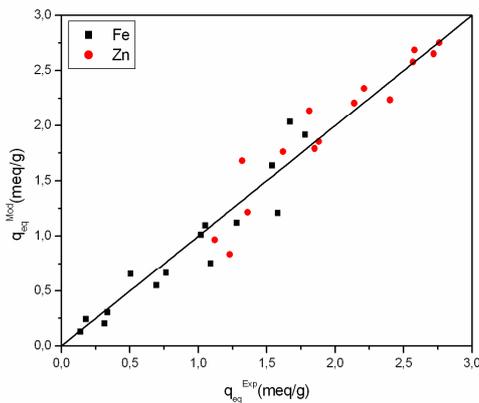


Figura 5.9 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Zn-Na, utilizando o ajuste 1, empregando os modelos de (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich.

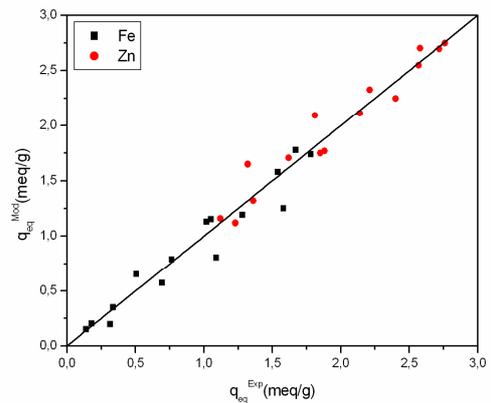
Na Figura 5.9, observa-se que houve discrepâncias entre os dados experimentais e os simulados. No entanto, com o auxílio da Tabela 5.12, verifica-se que com o modelo de Jain e Snowyink obteve-se um menor valor da função objetivo no sistema em questão ( $F_{\text{objetivo}} = 0,477$ ). Apesar do valor de  $q_{\text{max}}$ , também, ser fixado em 3,9 meq/g, observa-se que a zeólita mostrou maior preferência para os íons Zn do que para o ferro (Figura 5.8), alcançando valores de  $q_{\text{eq}}$  de até 2,86 meq/g em altas concentrações (Figura 5.9).

O modelo de Jain e Snowyink prevê que parte dos íons são retidos com competição e outros sem. Acredita-se que devido a carga 2+, o íon zinco não encontra problemas em ser retido nas supercavidades e cavidades sodalita. Porém, nos prismas hexagonais há um severo efeito estérico e, possivelmente, a competição com os íons sódio ocorra. Apesar de ser preferido pela zeólita, o zinco é maior do que o sódio e assim, muitos íons  $\text{Na}^+$  continuam nos sítios escondidos (sodalita e prisma hexagonal) sem serem trocados.

a)



b)



c)

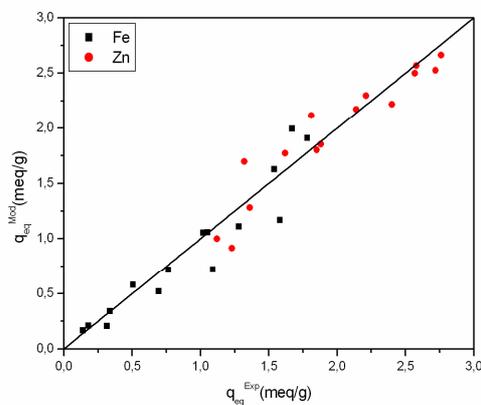


Figura 5.10 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Fe-Zn, utilizando o ajuste 1, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich.

Na Figura 5.10 observa-se que a menor discrepância dos dados para o sistema Fe-Zn ocorreu no modelo de Jain e Snowyink, em concordância com o menor valor da função objetivo, 1,072 (Tabela 5.12). Observa-se que a quantidade de zinco retida na zeólita é

maior do que para o ferro, concordando com os valores experimentais, em que a quantidade do íon ferro retida no leito não ultrapassou 1,70 meq/g, em altas concentrações. Este resultado concorda com os já obtidos, mostrando que a zeólita Y prefere o íon zinco ao íon ferro. Além disso, sabe-se que os íons ferro possuem pouca competição com o zinco nas grandes cavidades. Assim, o zinco consegue ficar retido na maior parte dos sítios zeolíticos facilmente acessíveis. O modelo de Jain e Snowyink parece, portanto, ser o mais apropriado para descrever os dados experimentais obtidos.

Em relação a Tabela 5.13, as discussões serão feitas posteriormente, quando os modelos matemáticos forem comparados. No entanto cabe ressaltar que o sistema Fe-Na apresentou os menores valores de erro médio, em concordância com os menores valores de função objetivo calculadas a partir dos modelos utilizados (Tabela 5.12).

#### **5.5.1.2. Representação dos Dados de Equilíbrio dos Sistemas Binários Utilizando o Ajuste 2**

A Tabela 5.14 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas binárias, determinados a partir da soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ). Na Tabela 5.15 são apresentados os erros médios para cada íon do sistema.

Tabela 5.14. Parâmetros binários das isotermas de adsorção utilizando o ajuste 2.

Modelos	Sistema	Parâmetros do modelo	Função objetivo
Langmuir com Inibição	Fe-Na	$q_{\max} = 2,61$ (meq/g), $b_1 = 126,52$ (L/meq), $b_2 = 5,43$ (L/meq), $b_c = 135,44$ (L/meq) <sup>2</sup>	1,718
	Zn-Na	$q_{\max} = 2,90$ (meq/g), $b_1 = 37,32$ (L/meq) $b_2 = 3,12$ (L/meq), $b_c = 1,53$ (L/meq) <sup>2</sup>	6,811
	Fe-Zn	$q_{\max} = 2,61$ (meq/g), $b_1 = 1,29 \times 10^3$ (L/meq) $b_2 = 3,29 \times 10^3$ (L/meq), $b_c = 428,87$ (L/meq) <sup>2</sup>	1,389
Jain e Snowyink	Fe-Na	$q_{\max_1} = 1,98$ (meq/g), $q_{\max} = 2,61$ (meq/g) $b_1 = 365,54$ (L/meq), $b_2 = 192,56$ (L/meq)	0,548
	Zn-Na	$q_{\max_1} = 2,86$ (meq/g), $q_{\max_2} = 2,90$ (meq/g) $b_1 = 1,43 \times 10^3$ (L/meq), $b_2 = 130,90$ (L/meq)	6,161
	Fe-Zn	$q_{\max_1} = 2,01$ (meq/g), $q_{\max} = 2,61$ (meq/g) $b_1 = 959,15$ (L/meq), $b_2 = 1,19 \times 10^3$ (L/meq)	0,901
Langmuir- Freundlich	Fe-Na	$q_{\max} = 2,61$ (meq/g), $b_1 = 401,21$ (L/meq), $b_2 = 169,05$ (L/meq), $k_1 = 0,29$ , $k_2 = 0,27$	0,406
	Zn-Na	$q_{\max} = 2,90$ (meq/g), $b_1 = 996,34$ (L/meq), $b_2 = 131,08$ (L/meq), $k_1 = 0,75$ , $k_2 = 1,25$	4,974
	Fe-Zn	$q_{\max} = 2,61$ (meq/g), $b_1 = 648,96$ (L/meq), $b_2 = 1,41 \times 10^3$ (L/meq), $k_1 = 0,82$ , $k_2 = 0,86$	1,140

\* Binária Fe-Na: índices 1 e 2 referem-se ao ferro e sódio, respectivamente

\* Binária Zn-Na: índices 1 e 2 referem-se ao zinco e sódio, respectivamente

\* Binária Fe-Zn: índices 1 e 2 referem-se ao ferro e zinco, respectivamente

Tabela 5.15. Erro médio obtido para a simulação utilizando os modelos de isotermas de adsorção bicomponentes para o ajuste 2.

Modelo	Erro médio (%)					
	Fe - Na		Zn - Na		Fe - Zn	
Langmuir com Inibição	6,27	17,49	5,47	38,86	15,18	7,70
Jain e Snowyink	5,61	9,38	5,93	36,35	12,14	5,51
Langmuir-Freundlich	3,61	7,47	8,02	32,34	13,81	6,57

Comparando as Tabelas 5.12 e 5.14, observam-se algumas diferenças entre os valores da função objetivo obtidos. Em relação ao sistema Fe-Na, verifica-se que as funções objetivos foram todas menores para o ajuste 1, mas que a mesma ordem crescente em relação aos modelos foi mantida em ambos os ajustes, prevalecendo, portanto, o modelo de Langmuir-Freundlich como o mais representativo deste mecanismo de troca.

Em relação ao par Zn-Na, observam-se valores de função objetivo bem mais altos no ajuste 2, em todos os casos. De acordo com os valores, no ajuste 1, o modelo que melhor descreveu os dados do sistema foi Jain e Snowyink, já para o ajuste 2 o melhor modelo foi Langmuir-Freundlich. Porém, como o ajuste 2 apresenta maiores erros, o modelo de Jain e Snowyink deve ser considerado como aquele que representa apropriadamente os dados de equilíbrio do sistema Zn-Na.

Para o sistema Fe-Zn, o ajuste 2 apresentou menores valores da função objetivo para todos os modelos e, assim como para o sistema Fe-Na, a mesma relação em ordem crescente foi mantida, sendo o menor valor obtido para o modelo de Jain e Snowyink, concordando, portanto, com os resultados obtidos para o ajuste 1.

Na modelagem matemática, para o parâmetro  $q_{\max 1}$ , obtido no modelo de Jain e Snowyink, verifica-se que os valores para o íon ferro nos sistemas Fe-Na e Fe-Zn são muito próximos aos obtidos no ajuste 1 (Tabela 5.12). Além disso, para ambos os sistemas e ambos os ajustes, o valor é muito próximo, correspondendo, em média, a 2,02 meq/g. Isto demonstra, novamente, que independente do valor de  $q_{\max}$  fixado e do sistema competitivo, a quantidade máxima do íon ferro retida na zeólita tem aproximadamente o mesmo valor. De acordo com o modelo, este primeiro parâmetro está relacionado com a parte em que há troca nos sítios sem competição. Já para o íon zinco, este parâmetro teve maior valor utilizando o ajuste 2 ( $q_{\max Zn} = 2,86 \text{ meq/g}$ ), ficando muito próximo ao obtido para o sistema monocomponente.

Outro parâmetro que merece destaque é o  $b_j$ , o qual apresentou, para o sistema binário Fe-Zn, valores de  $b_{Fe}$  menores do que  $b_{Zn}$  em todos os modelos (Tabela 5.14), confirmando a maior afinidade dos sítios da zeólita pelo íon zinco, em relação ao íon ferro (II), como observado no ajuste 1.

Nas Figuras 5.11 a 5.13 estão representados os valores experimentais e calculados da concentração de equilíbrio na zeólita NaY para os três sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn, respectivamente, utilizando os modelos descritos na Tabela 5.10 e o ajuste 2 da Tabela 5.11.

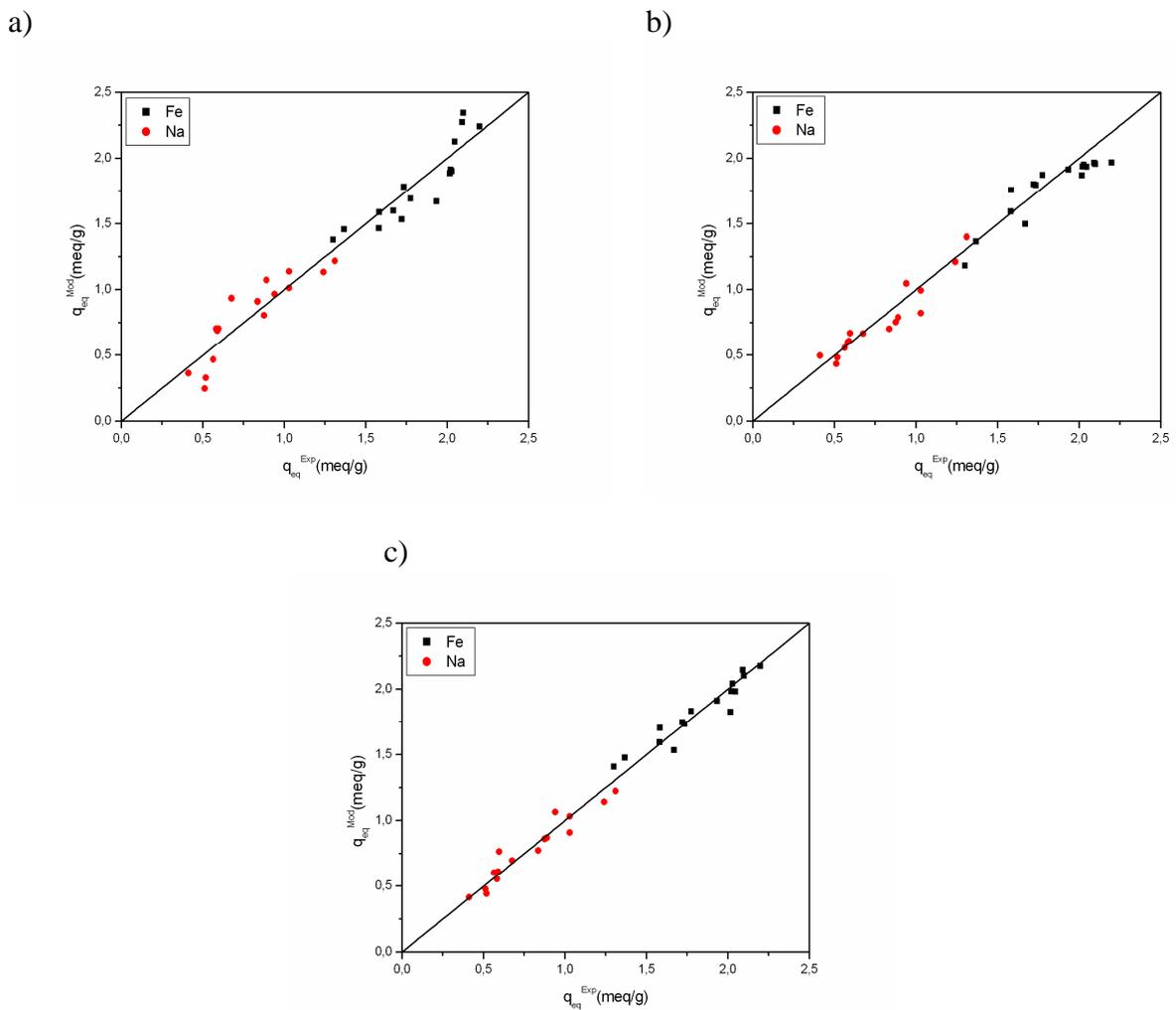
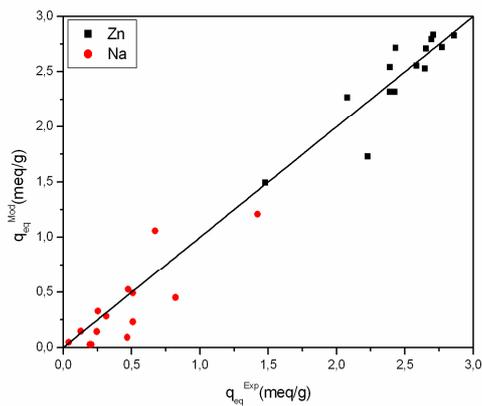


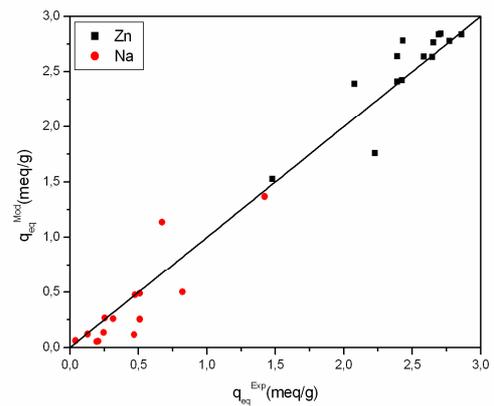
Figura 5.11 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Fe-Na, utilizando o ajuste 2, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich.

Verifica-se na Figura 5.11 um bom ajuste dos dados para os três modelos utilizados, sendo que a melhor descrição dos dados foi apresentada pelo modelo de Langmuir-Freundlich, em concordância com o resultado obtido para o ajuste 1. Ao contrário da Figura 5.8, todos os valores das capacidades de equilíbrio do sódio foram menores do que os do ferro, pois o valor de  $q_{\max}$ , neste caso, foi fixado em 2,6 meq/g.

a)



b)



c)

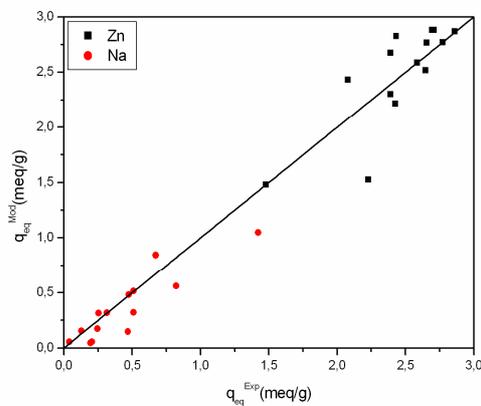
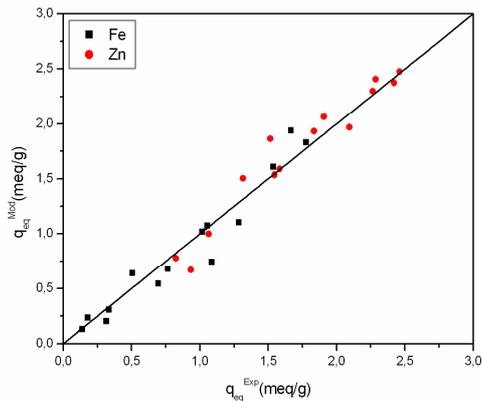


Figura 5.12 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Zn-Na, utilizando o ajuste 2, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich.

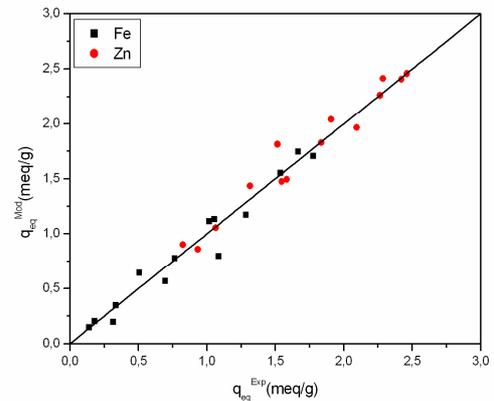
Observa-se na Figura 5.12 que nenhum dos modelos ajustou os dados satisfatoriamente bem para o sistema Zn-Na, como já observado com os altos valores obtidos da função objetivo mostrados na Tabela 5.14. Na Figura 5.9, para o mesmo sistema, pode-se notar que o modelo de Jain e Snowyink representou melhor os dados de equilíbrio, utilizando o ajuste 1 (Tabela 5.11). Observando a Tabela 5.15, nota-se que, para

este sistema, o íon sódio apresenta maior valor de erro médio, indicando que o valor da CTC caberia melhor no cálculo da capacidade de troca experimental e no valor fixado de  $q_{\max}$ .

a)



b)



c)

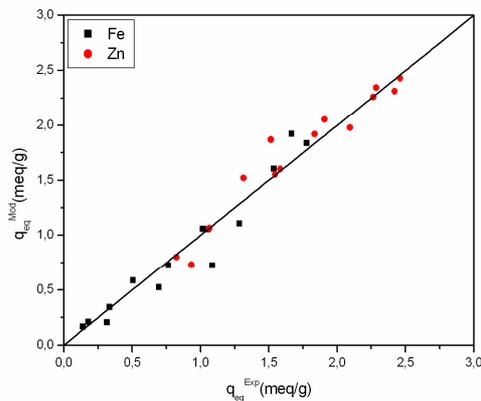


Figura 5.13 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada para o sistema Fe-Zn, utilizando o ajuste 2, empregando os modelos de: (a) Langmuir com Inibição; (b) Jain e Snowyink; (c) Langmuir-Freundlich.

Na Figura 5.13 observa-se uma boa representação dos dados por todos os modelos utilizados, sendo para o de Jain e Snowyink o melhor ajuste. Na Figura 5.10, utilizando o ajuste 1 para o mesmo sistema, verificou-se a mesma tendência de o zinco ter valores de quantidades retidas na zeólita calculadas maiores do que o ferro, concordando com os valores experimentais.

Em relação às Tabelas 5.13 e 5.15, observa-se que os erros médios variaram significativamente apenas para o íon sódio, sendo maiores para o ajuste 2. Isto demonstra, para as isotermas de adsorção, que o cálculo da capacidade de troca para o sódio é melhor representada utilizando o valor da CTC ao invés do parâmetro de Langmuir  $q_{\max}$  do contra-íon presente no sistema. De fato, a capacidade teórica da zeólita NaY é de 3,90 meq/g. No entanto, utilizando o ajuste 2 para o sistema Fe-Zn, observam-se valores de erro médio menores para ambos os íons, bem como valores menores da função objetivo, demonstrando que a utilização do parâmetro de Langmuir  $q_{\max Fe}$  no cálculo da quantidade do íon zinco retido na zeólita, bem como no valor fixado de  $q_{\max}$  para a estimativa dos outros parâmetros, foi satisfeita. Desta forma, verifica-se que, para os pares iônicos que possuem o elemento sódio no sistema, o ajuste 1 deve ser levado em consideração, já para os sistemas ausentes deste íon, o ajuste 2 deve ser utilizado.

### 5.5.2. Sistema Ternário

As isotermas de adsorção também podem ser utilizadas para a predição do sistema ternário. Neste caso, apenas modelos que não possuem parâmetros na forma de potência podem ser utilizados, como Langmuir com inibição e Jain e Snowyink. Apesar do modelo de Jain e Snowyink ter ajustado os dados bicomponentes de forma satisfatória, o modelo de Langmuir com inibição foi utilizado na predição do sistema ternário Fe-Zn-Na, por sua maior simplicidade.

Para a predição, foram utilizadas as concentrações e frações equivalentes da fase fluida do sistema ternário e os parâmetros do modelo obtidos para cada sistema binário, conforme apresentado na Tabela 5.14.

Na Tabela 5.16 são apresentadas as capacidades de troca de equilíbrio experimental e predita pelo modelo de Langmuir com inibição para o sistema ternário Fe-Zn-Na.

Tabela 5.16. Capacidades de troca de equilíbrio experimentais e preditas pelo modelo de Langmuir com inibição para o sistema ternário Fe-Zn-Na.

$C_T$ (meq/L)	Capacidade de troca – experimental (meq/g)			Capacidade de troca – modelo (meq/g)		
	$Q_{eqFe}$	$Q_{eqZn}$	$Q_{eqNa}$	$Q_{eqFe}$	$Q_{eqZn}$	$Q_{eqNa}$
3	1,003	1,154	0,743	0,942	1,872	0,123
	0,619	1,439	0,842	0,749	2,082	0,065
	1,048	0,680	1,172	1,129	1,651	0,125
	0,851	0,799	1,249	0,980	1,844	0,230

Observa-se pela Tabela 5.16 que o modelo não foi capaz de prever satisfatoriamente os dados de equilíbrio do sistema ternário, já que apenas para o íon ferro observa-se uma aproximação dos dados experimentais com os obtidos pelo modelo. Para o íon zinco e sódio observa-se uma grande discrepância entre as capacidades de troca calculadas e simuladas. Estes resultados podem ser decorrentes do tipo de modelo escolhido, pois o mesmo apresentou altos valores de função objetivo. Os parâmetros do sistema binário  $b_i$  (Tabela 5.14) apresentaram valores muito diferentes uns dos outros considerando cada sistema. Estes valores não tem muito significado físico e, talvez, tenham contribuído na predição errônea dos dados de equilíbrio do sistema ternário.

## 5.6. Modelos Baseados na Teoria da Termodinâmica Clássica

### 5.6.1. Modelo IAST

O modelo IAST permite prever o comportamento dos dados binários de equilíbrio a partir dos dados do sistema monocomponente. Desta forma, os parâmetros das isotermas monocomponentes obtidos pelo modelo de isoterma de Langmuir (Tabela 5.2) foram utilizados na predição da troca bicomponente para os sistemas Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn. Os dados obtidos pela predição foram comparados com os dados obtidos experimentalmente para cada sistema binário e são apresentados na Figura 5.14. Na Tabela 5.17 são apresentados os erros médios para cada sistema, obtidos dos dados experimentais em relação aos dados preditos pelo modelo.

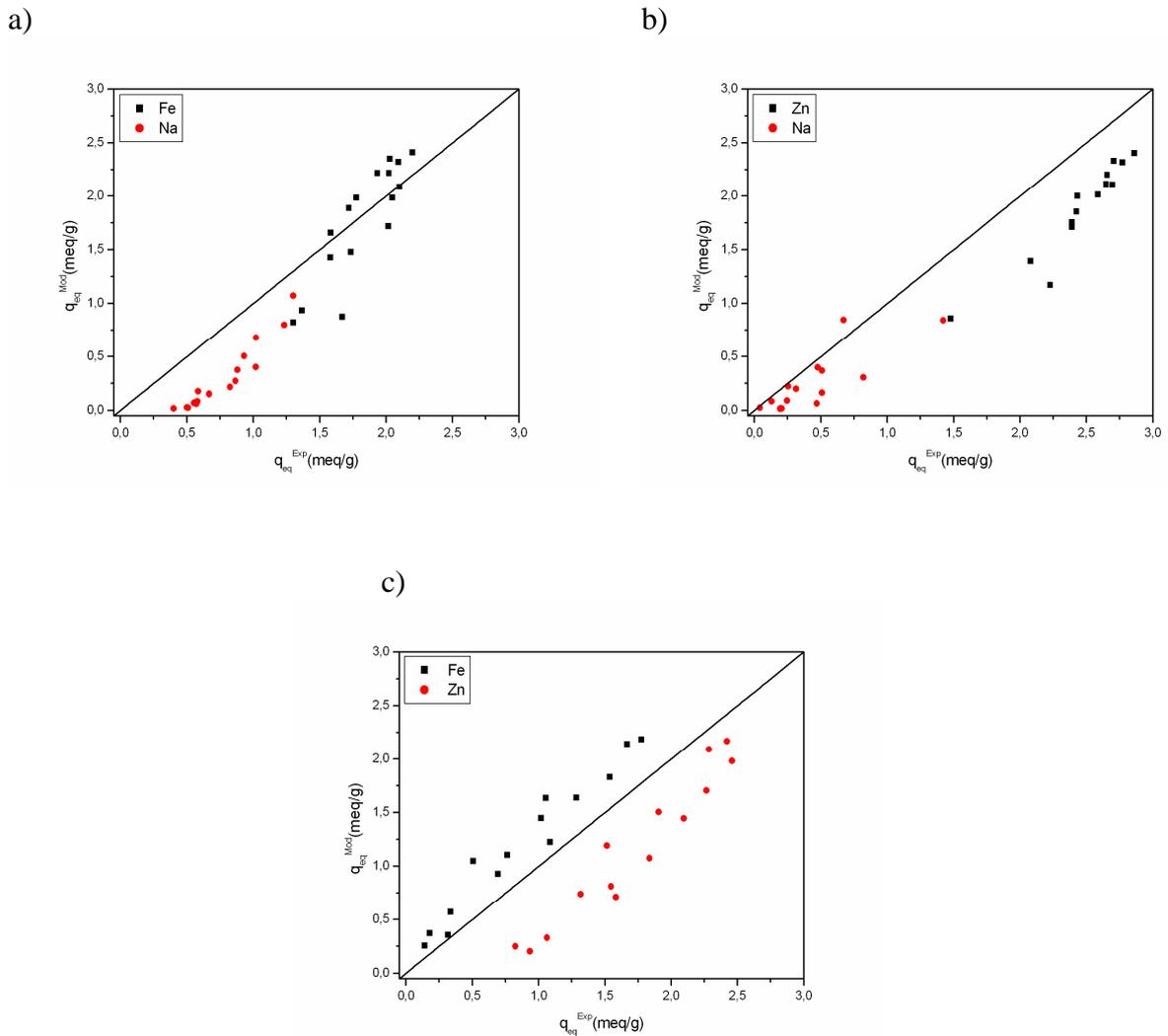


Figura 5.14 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e predita empregando o modelo IAST, para os sistemas: (a) Fe-Na; (b) Zn-Na; (c) Fe-Zn.

Tabela 5.17. Erro médio obtido para a predição dos dados binários utilizando o modelo IAST.

Sistema Predito	Erro médio (%)	
	Íon 1	Íon 2
Fe-Na	15,34	67,93
Zn-Na	24,66	50,15
Fe-Zn	48,01	38,61

Para o sistema Fe-Na (Figura 5.14 a) observa-se que o modelo IAST foi satisfatório apenas para o íon ferro, pois as capacidades de troca simuladas não tiveram desvio significativo em relação as obtidas experimentalmente. Tal fato está em concordância com

o desvio médio apresentado para o íon Fe na Tabela 5.17 (15,34%). No entanto, em relação ao íon sódio, as capacidades de troca foram menores quando comparados com os dados experimentais, apresentando um alto valor de erro médio, 67,93% (Tabela 5.17). O mesmo ocorreu com o sistema Zn-Na, em que ambos os íons apresentaram valores simulados menores em relação aos experimentais, com menor erro médio para o zinco e maior para o sódio (Tabela 5.17). Uma possível justificativa para os valores altos de erro médio do íon sódio se deve aos parâmetros de Langmuir utilizados na predição do sistema,  $q_{\max}$  e  $b$ . Para o sódio, tais valores se apresentaram bem menores do que para o ferro e zinco, em que a isoterma monocomponente foi não favorável, resultando em uma predição insatisfatória no IAST.

Na Figura 5.14 verifica-se que os resultados obtidos pelo modelo IAST também não foram satisfatórios para a predição dos dados Fe-Zn. Observa-se que os dados do modelo indicam uma maior capacidade de retenção do íon ferro pelos sítios da zeólita, o que não condiz com os dados experimentais do sistema binário, em que o zinco é preferencialmente trocado. Altos valores de erro médio também foram obtidos para o sistema em questão.

Comparando os modelos IAST e as isotermas de adsorção observam-se maiores valores de erros médios para todos os sistemas preditos pelo IAST (Tabela 5.17) em relação aos modelos de isotermas de adsorção (Tabela 5.15). Neste caso, apesar da vantagem que o IAST possui sobre as isotermas de adsorção, devido à sua consistência termodinâmica, o mesmo não fornece melhores resultados.

O modelo IAST supõe que a fase adsorvida pode ser tratada como uma solução ideal e que nenhuma interação entre adsorvente e adsorvato é considerada. No entanto, as soluções utilizadas são eletrolíticas e apresentam comportamento não ideal acentuado. Além disso, não é possível desconsiderar o efeito de interação entre o adsorvente e adsorvato, pois, como se sabe, a zeólita Y é constituída por cavidades que possuem sítios bastante distintos (Figura 2.3). Vale ressaltar ainda que, conforme discutido na seção 5.4.1, os íons ferro não conseguem atingir os sítios dos prismas hexagonais, enquanto apenas poucos íons zinco o fazem. Portanto, existe uma forte interação adsorvente-adsorvato na retenção dos íons na zeólita Y. Estes podem ser os prováveis motivos para que o modelo IAST não se mostrasse eficaz na predição do comportamento de troca iônica binária.

Também, de acordo com SUWANAYUEN e DANNER (1980a), devido à escolha do referencial ser a igualdade das pressões de espalhamento entre a mistura e as soluções monocomponentes, na etapa do cálculo das concentrações do sistema monocomponente,

extrapolações muito além da concentração obtida experimentalmente podem ocorrer para que a pressão de espalhamento do componente menos trocado se iguale àquele da mistura, ocasionando uma predição dos dados insatisfatória.

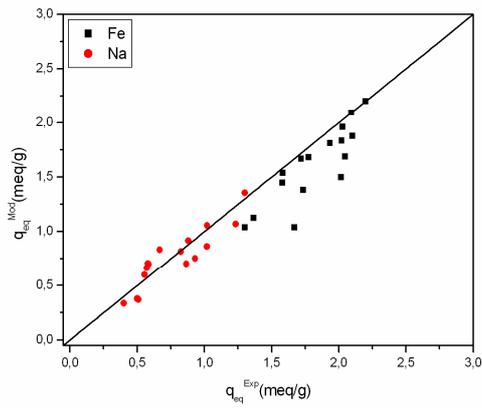
Os autores PAPAGEORGIU *et al.* (2009) estudaram a adsorção binária dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  em reator batelada utilizando alginato de cálcio. Dados de equilíbrio foram representados, dentre outros modelos, pelo IAST. Em relação ao IAST, os autores observaram que a predição dos dados não foi satisfatória, especialmente nas misturas fortemente competitivas. Os pesquisadores constataram que a diferença entre os modelos empíricos, estendidos e modificados, e o modelo IAST, são significativas. A possível explicação é que os modelos empíricos que levam em conta a competição entre os íons metálicos são bastante simples e produzem um ajuste satisfatório do processo de adsorção em misturas binárias. Por outro lado, o modelo IAST assume que o soluto em misturas binárias ou multicomponentes se comporta independentemente em um ou outro e, assim, sem a competição o modelo só pode ser usado como uma estimativa aproximada das isotermas de adsorção binárias. Tal afirmação vem ao encontro das discussões aqui realizadas sobre o mecanismo de retenção dos íons Fe e Zn em NaY.

### 5.6.2. Modelo RAST

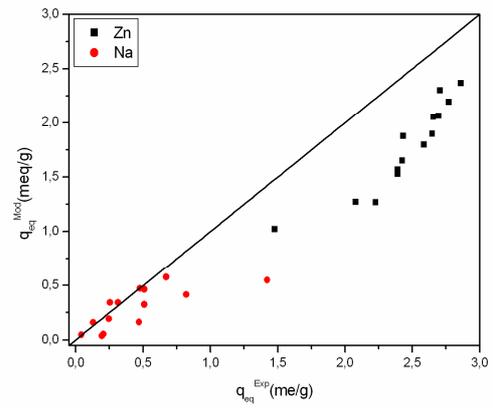
A teoria da solução adsorvida real (RAST) se difere do modelo IAST pelo fato de que é necessário calcular os valores dos coeficientes de atividade da fase sólida na etapa em que se calcula a quantidade adsorvida no sistema monocomponente. São poucos os trabalhos que aplicam o modelo RAST para descrever o equilíbrio de processos de adsorção/troca iônica. O modelo é não preditivo para sistemas binários e considera-se que os coeficientes de atividade da fase sólida são independentes da pressão de espalhamento.

O modelo RAST foi utilizado para descrever os sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn. Foram testados dois modelos para representar a não idealidade da fase sólida, Wilson e NRTL. Nas Figuras 5.15 e 5.16 são apresentados os valores experimentais e calculados da concentração de equilíbrio na zeólita NaY para os três sistemas binários utilizando modelo RAST-Wilson e RAST-NRTL, respectivamente.

a)



b)



c)

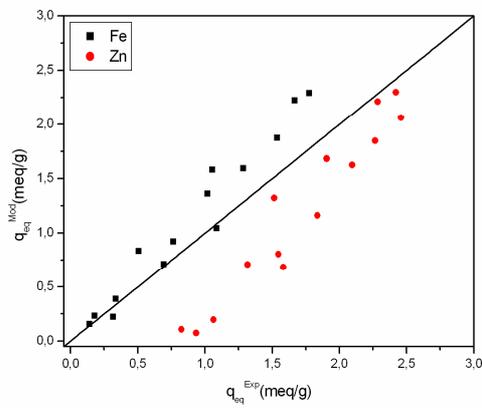


Figura 5.15 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada empregando o modelo RAST e o modelo de Wilson, para o cálculo da atividade na fase sólida, para os sistemas: (a) Fe-Na; (b) Zn-Na; (c) Fe-Zn.

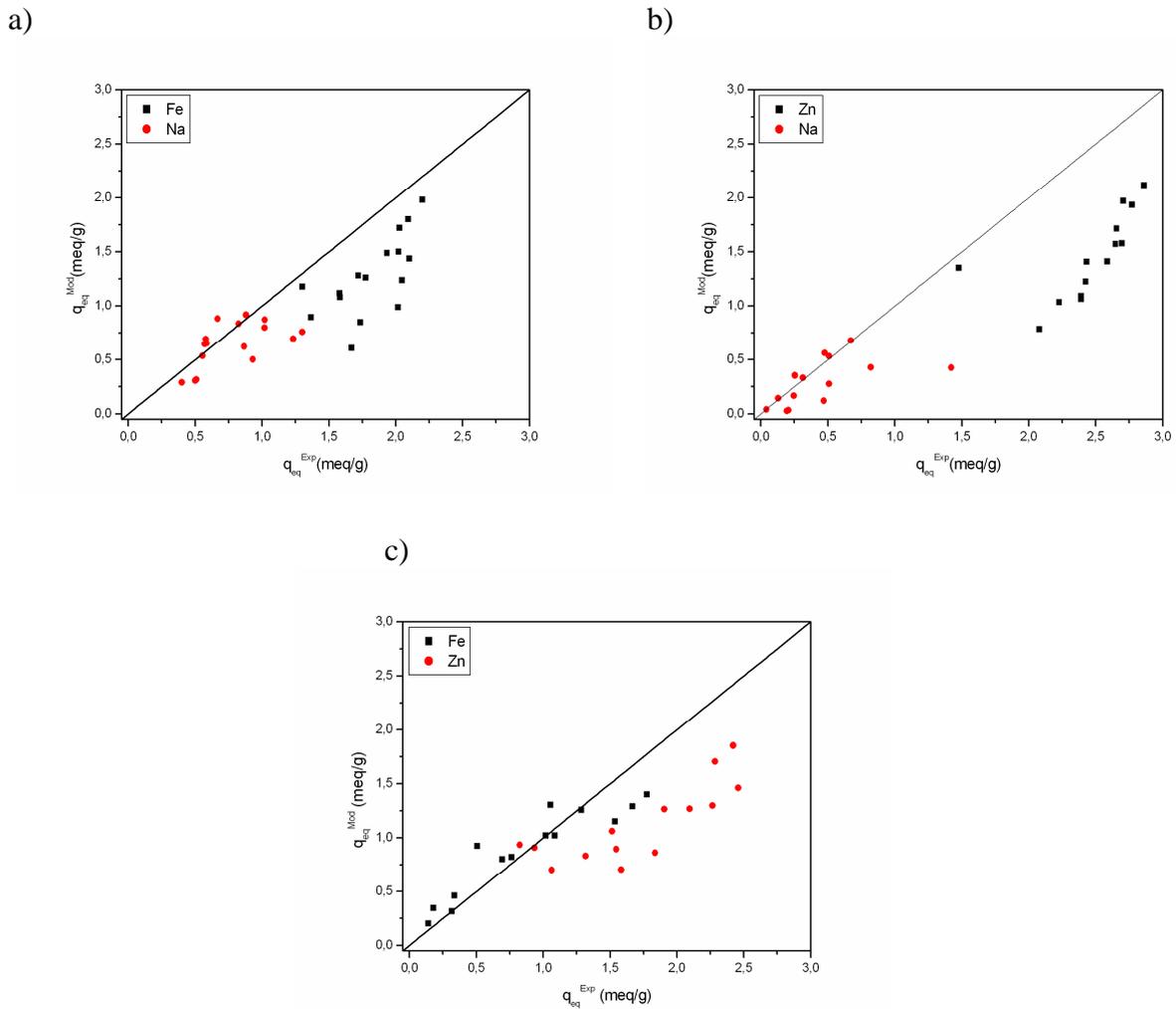


Figura 5.16 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada empregando o modelo RAST e o modelo NRTL, para o cálculo da atividade na fase sólida, para os sistemas: (a) Fe-Na; (b) Zn-Na; (c) Fe-Zn.

Na Tabela 5.18 e 5.19 são apresentados os valores dos parâmetros de Wilson e do modelo NRTL para os sistemas binários estudados.

Tabela 5.18. Parâmetros da equação de Wilson ajustados pelo RAST.

Sistema	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	Erro médio (%)		Função objetivo
			Íon 1	Íon 2	
Fe-Na	5,19	0,19	11,75	14,84	0,846
Zn-Na	4,62	0,22	28,21	35,20	3,860
Fe-Zn	1,53	$9,40 \times 10^{-9}$	26,84	38,40	4,681

Tabela 5.19. Parâmetros do modelo NRTL ajustados pelo RAST.

Sistema	$\alpha_{12}$	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	Erro médio (%)		Função objetivo
				Íon 1	Íon 2	
Fe-Na	2,26	1,19	0,62	30,18	24,04	3,071
Zn-Na	42,31	0,09	0,04	40,83	37,31	5,813
Fe-Zn	$1,19 \times 10^{-8}$	0,91	1,66	27,71	33,71	4,074

Verifica-se que para o sistema Fe-Na o RAST descreveu os dados de equilíbrio razoavelmente bem utilizando o modelo de Wilson (Figura 5.15). Neste caso, as quantidades retidas de ambos os íons não variaram significativamente em relação as obtidas experimentalmente e apresentaram valores de erro médio aceitáveis, bem como um baixo valor da função objetivo (Tabela 5.18). No entanto, para o mesmo sistema, mas utilizando o NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida, verificou-se que os dados não foram ajustados adequadamente pelo modelo (Figura 5.16), apresentando valores maiores para o erro médio e função objetivo (Tabela 5.19). Comparando o RAST-Wilson com o IAST, para o sistema Fe-Na, observa-se que para o IAST o erro médio foi maior para ambos os íons, principalmente para o sódio, que obteve 67,93% para o primeiro modelo e 14,84% para o segundo.

Para o sistema Zn-Na, verificam-se discrepâncias entre os valores experimentais e calculados em ambos os casos, RAST-Wilson e RAST-NRTL, apresentando altos valores de erro médio e função objetivo. O RAST-Wilson, ainda, apresentou valores menores de erro médio em comparação com o IAST.

Para o sistema Fe-Zn verifica-se que os dados binários não foram bem representados pelo modelo RAST-Wilson (Figura 5.15). Observa-se um alto valor da função objetivo (Tabela 5.18) e, também, valores grandes dos erros médios para cada íon do sistema. Verifica-se, ainda, que as relações entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada de ambos os íons foram muito próximas às obtidas pelo modelo IAST (Figura 5.14). No entanto, o erro médio para o íon ferro foi menor para método RAST-Wilson, apresentando um valor de 26,84% (Tabela 5.18), enquanto que na utilização do IAST, o erro médio foi de 48,01% (Tabela 5.17). O erro médio para o íon zinco em ambos os modelos foi aproximadamente 38%. Verifica-se que o modelo IAST para o sistema Fe-Zn poderia ser utilizado como uma aproximação do RAST-Wilson, já que o mesmo apresentou resultados semelhantes e possui menor esforço computacional, pois não se faz necessário o cálculo dos coeficientes de atividade em fase sólida. Para o mesmo sistema, o

modelo RAST-NRTL também não descreveu os dados bicomponentes de forma satisfatória. Este resultado pode ser confirmado observando-se o valor alto da função objetivo obtido, bem como os erros médios dos íons (Tabela 5.19). Entretanto, observa-se um menor erro médio para o íon zinco (33,71%) se comparado com os modelos IAST e RAST-Wilson. Neste caso, a capacidade de troca calculada do íon zinco é maior do que a do íon ferro, resultado este que confirma os dados obtidos experimentalmente para o sistema binário em questão. Porém, os valores da capacidade de troca de equilíbrio calculada pelo modelo RAST-NRTL, tanto para o ferro como para o zinco, são menores do que os obtidos pelos outros modelos de adsorção utilizados e, também, obtidos experimentalmente (Figura 5.16).

Portanto, verifica-se que para os três sistemas estudados, o modelo RAST-Wilson foi o que melhor descreveu os dados experimentais se comparado com o RAST-NRTL. Além disso, a maior influência do tipo de modelo utilizado no cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida pode ser observada para o sistema Fe-Na, o qual teve a maior variação dos valores de erro médio e função objetivo. Além disso, verificou-se que o modelo RAST apresentou erros médios, em geral, menores do que os obtidos pelo IAST. Isto comprova, mais uma vez, que modelos que consideram a não idealidade promovem melhor ajuste dos dados experimentais.

Por fim, podem ser realizadas comparações entre os valores dos parâmetros de Wilson obtidos no RAST e na lei da ação das massas não ideal. Observam-se nas Tabelas 5.8 e 5.18 que existem divergências entre os valores numéricos. No entanto, os mesmos obedecem a mesma ordem crescente para cada sistema ( $\Lambda_{FeNa} > \Lambda_{NaFe}$ ,  $\Lambda_{ZnNa} > \Lambda_{NaZn}$ ,  $\Lambda_{FeZn} > \Lambda_{ZnFe}$ ).

O melhor ajuste do RAST em relação ao IAST já era esperado, pois, a introdução da não-idealidade na estrutura prevê, de certa forma, as diferenças energéticas dos diferentes sítios de troca da zeólita NaY.

### 5.6.3. Modelo VSM

#### 5.6.3.1. VSM para sistema monocomponente

O VSM foi utilizado, inicialmente, para descrever os dados monocomponentes dos sistemas Fe-NaY, Zn-NaY e Na-ZnY. Os dados de entrada utilizados foram as

concentrações e capacidades de troca de equilíbrio obtidas experimentalmente (Figuras 5.2 e 5.3) e o modelo de Wilson foi adotado para descrever a não idealidade da fase sólida. A fase líquida foi considerada como ideal. Embora o modelo VSM seja uma correlação com quatro parâmetros ( $b$ ,  $q_{max}$ ,  $\Lambda_{lv}$  e  $\Lambda_{vl}$ ) o ajuste levou à obtenção de valores elevados de  $q_{max}$ , os quais não tem significado físico, desta forma optou-se por fixar tal valor para a utilização do modelo de solução de vazios, tanto para sistemas monocomponentes como para bicomponentes. O valor de  $q_{max}$  foi fixado de acordo com o valor do parâmetro de Langmuir obtido para cada sistema monocomponente (Tabela 5.2).

Na Figura 5.17 são apresentados os valores experimentais e calculados da concentração de equilíbrio na zeólita para os três sistemas monocomponentes utilizando o VSM. Na Tabela 5.20 são apresentados os parâmetros ajustados pelo modelo.

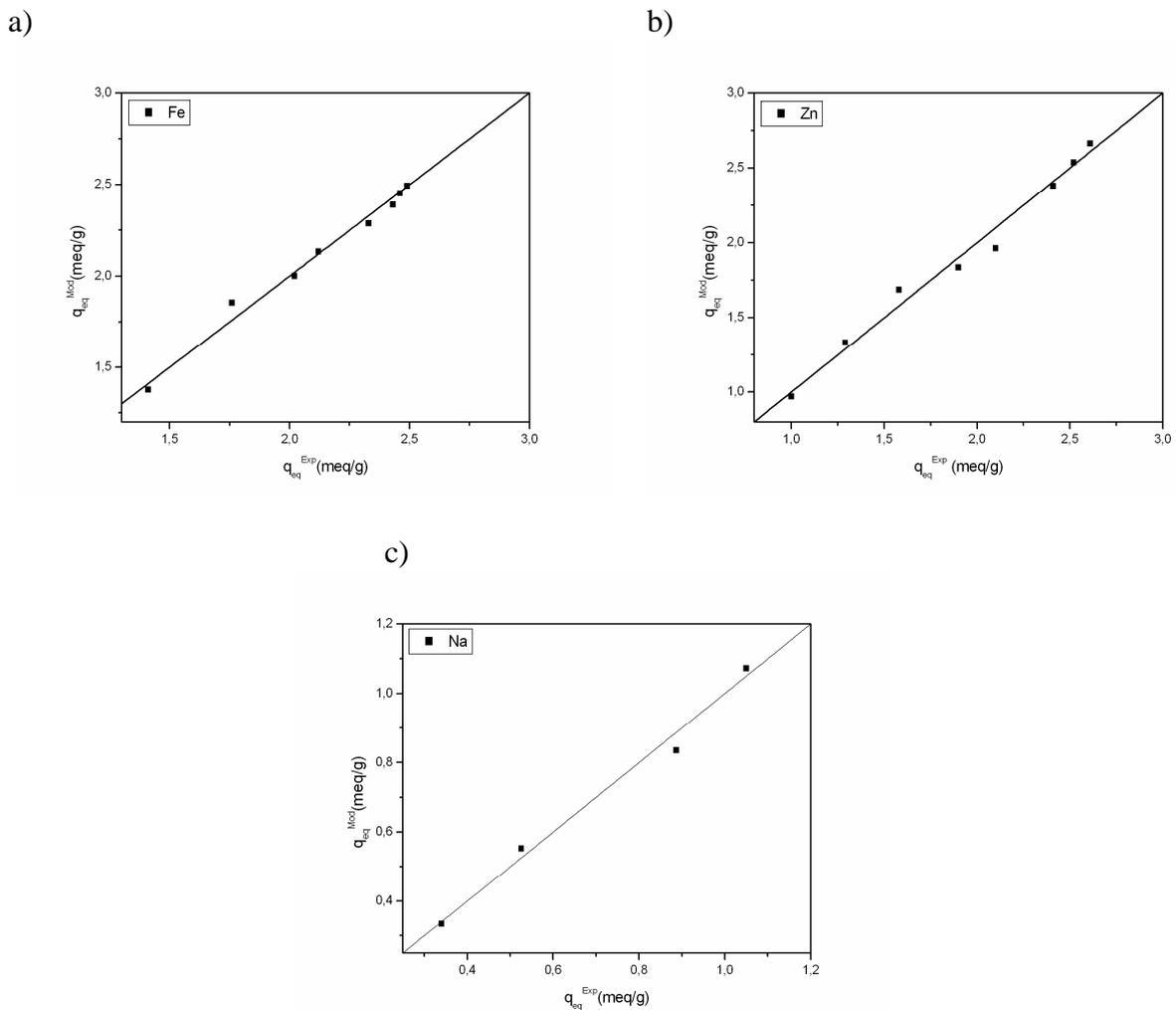


Figura 5.17 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada empregando o modelo VSM, para os sistemas monocomponentes: (a) Fe; (b) Zn; (c) Na.

Tabela 5.20. Parâmetros do VSM obtidos para os sistemas monocomponentes.

Íon	$b_1$ (L/meq)	$\Lambda_{1v}$	$\Lambda_{v1}$	Função Objetivo
Fe	11,80	5,81	1,86	0,004
Zn	153,10	0,43	6,30	0,012
Na	0,22	1,57	1,58	0,007

Observa-se pela Figura 5.17 que o modelo da solução de vazios representou apropriadamente os dados de equilíbrio dos sistemas monocomponentes. Esta verificação pode ser realizada a partir dos valores apresentados na pela Tabela 5.20, pois para todos os sistemas obtiveram-se baixos valores da função objetivo.

Para os três sistemas monocomponentes, o cátion de compensação foi considerado como o “vazio”, que corresponde ao solvente imaginário ocupando espaços na zeólita, e estes mesmos espaços seriam ocupados depois pelos íons Fe, Zn e Na.

Comparando os valores do parâmetro de Langmuir  $b$ , obtidos pelo VSM e pelo próprio modelo de Langmuir, observam-se valores próximos apenas para o íon sódio, sendo  $b = 0,41 \pm 0,10$  meq/L (Tabela 5.2) e 0,22 meq/L (Tabela 5.20) respectivamente. Em relação aos valores obtidos para os íons ferro e zinco não se tem comparação numérica, devido aos desvios apresentados. Assim, o que pode ser observado é um valor de  $b$  maior para o íon zinco no VSM em relação ao íon ferro, comprovando a afinidade da zeólita pelo primeiro. O mesmo não ocorre no modelo de Langmuir.

### 5.6.3.2. VSM para sistema binário

O VSM foi utilizado para descrever o sistema binário Fe-Zn. Como dados de entrada, foram utilizados os parâmetros do sistema monocomponente dos íons ferro e zinco (Tabela 5.20) e as concentrações e capacidades de troca de equilíbrio obtidas experimentalmente para o par de íons. Na Figura 5.18 são apresentados os valores experimentais e calculados da concentração de equilíbrio na zeólita para o sistema binário. Na Tabela 5.21 são apresentados os parâmetros de Wilson, que foram ajustados pelo modelo.

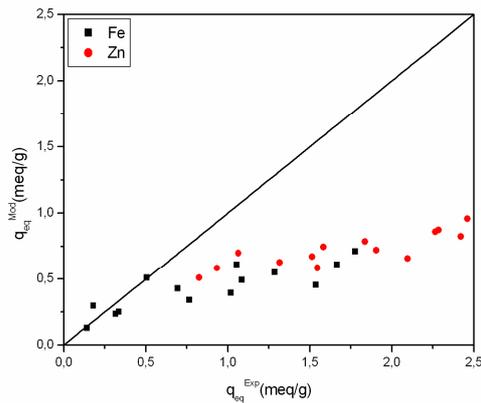


Figura 5.18 - Relação entre as capacidades de troca de equilíbrio experimental e calculada empregando o modelo VSM, para o sistema bicomponente Fe-Zn.

Tabela 5.21. Parâmetros de Wilson obtidos para o sistema bicomponente utilizando o VSM.

Sistema	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	Erro médio %	
			Íon 1	Íon 2
Fe-Zn	12,20	0,13	44,74	55,10

Para o sistema Fe-Zn observa-se, na Figura 5.18, que os dados binários não foram bem representados pelo modelo de solução de vazios. Verifica-se que os valores calculados pelo modelo das quantidades retidas de ambos os íons são muito baixos, não atingindo sequer 1 meq/g. Na Tabela 5.21 tem-se, também, valores altos de erros médios tanto para o ferro como para o zinco, sendo que para o íon zinco o erro médio ultrapassou o valor de 50%. Tais erros podem ser atribuídos a utilização de dados monocomponentes e bicomponentes obtidos em diferentes matrizes zeolíticas, NaY e ZnY, levando a resultados com grandes desvios.

De acordo com KHAN *et al.* (2000), o modelo de solução de vazios falha no ajuste a baixas concentrações de soluto, em que  $\theta \rightarrow 0$ . Além disso, observou-se que o processo de otimização para este modelo é difícil e demorado.

Vale ressaltar, também, que nenhum modelo da termodinâmica clássica utilizado neste estudo (IAST, RAST e VSM) considera a não idealidade da solução. Esta condição pode ter contribuído para as representações menos adequadas obtidas pelos modelos baseados na termodinâmica clássica.

### 5.7. Comparação e Conclusão sobre os Modelos Matemáticos

Por fim, cabe ressaltar que, de acordo com SIRCAR (1991), um modelo para ser utilizado na descrição do equilíbrio deve satisfazer aos seguintes requisitos: descrever equilíbrios mono e multicomponentes em uma ampla faixa de condições (temperatura, pressão e composição) com razoável precisão; fornecer expressões relativamente simples (poucos parâmetros) relacionando as quantidades de equilíbrio do(s) componente(s) em cada fase; e permitir cálculos de equilíbrios multicomponentes usando somente informações de equilíbrio monocomponente.

Portanto, uma das metas deste estudo foi encontrar um modelo que satisfizesse os requisitos propostos por SIRCAR (1991) para descrever os dados de troca iônica dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ . Para tanto, diferentes modelos matemáticos foram utilizados na descrição dos dados experimentais de equilíbrio. Para que as comparações entre os modelos pudessem ser feitas, a soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ) foi utilizada como função objetivo, os valores experimentais e os fixados como  $q_{\max}$  foram os mesmos em todos os modelos aplicados para cada sistema.

Para os sistemas monocomponentes Fe-NaY, Zn-NaY e Na-ZnY os dados de equilíbrio foram bem ajustados pelo modelo VSM, pois o mesmo representou adequadamente os dados obtidos experimentalmente.

Para os sistemas binários, verificou-se que a lei da ação das massas não ideal apresentou os menores valores da função objetivo. Pode-se afirmar que, dentre os modelos utilizados, este foi o que melhor descreveu os dados binários de troca iônica. Verificam-se, ainda, que o modelo ajustou os dados de forma satisfatória (seção 5.4.1), para as três concentrações totais (1, 2 e 3 meq/g) e para os três sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn.

A utilização das isotermas de adsorção também gerou bons resultados na descrição dos dados experimentais. No entanto, apresentou valores um pouco mais elevados de função objetivo se comparados com a lei da ação das massas não ideal.

Os modelos da termodinâmica clássica, utilizados na predição (IAST) ou no ajuste dos dados binários (RAST, VSM), de uma maneira geral, não apresentaram resultados satisfatórios na representação dos dados de troca iônica. Se comparados com a lei da ação das massas não ideal e as isotermas de adsorção, observa-se que os valores de erro médio e/ou função objetivo para cada sistema binário são bem mais elevados.

Na predição dos dados ternários, os modelos da lei da ação das massas não ideal e Langmuir com inibição foram utilizados. O modelo da lei da ação das massas não ideal se mostrou razoável na predição dos dados do sistema Fe-Zn-Na, em que, apesar de apresentar alguma divergência entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo, a relação da ordem crescente das frações equivalentes de cada íon foi mantida. Este é o interesse maior na predição dos dados ternários (obter a seletividade aos íons presentes na solução eletrolítica pelo trocador. No modelo de Langmuir com inibição, a predição foi satisfeita apenas para o íon ferro, apresentando pequenos desvios entre os valores calculados e os preditos pelo modelo. Para os íons sódio e zinco a predição se mostrou insatisfatória, apresentando desvios significativos entre os valores de capacidades de troca.

Foi verificado também, que em quase todos os modelos, o comportamento para o íon ferro foi melhor descrito, sendo que para os íons zinco e sódio os erros médios e/ou funções objetivos foram sempre maiores. Um dos fatores que podem ter contribuído para isto é o fato de ter fixado o valor da capacidade de troca para cada sistema, sendo o íon sódio o mais afetado neste caso, já que seu valor teórico é o mais alto em relação aos que foram fixados.

Desta forma, neste estudo verificou-se que a lei da ação das massas foi o melhor modelo entre os utilizados para descrever os dados dos sistemas binários e para prever o equilíbrio do sistema ternário.

Para estas considerações finais, um esquema dos resultados obtidos com diferentes modelos matemáticos para os sistemas estudados é mostrado na Figura 5.19.

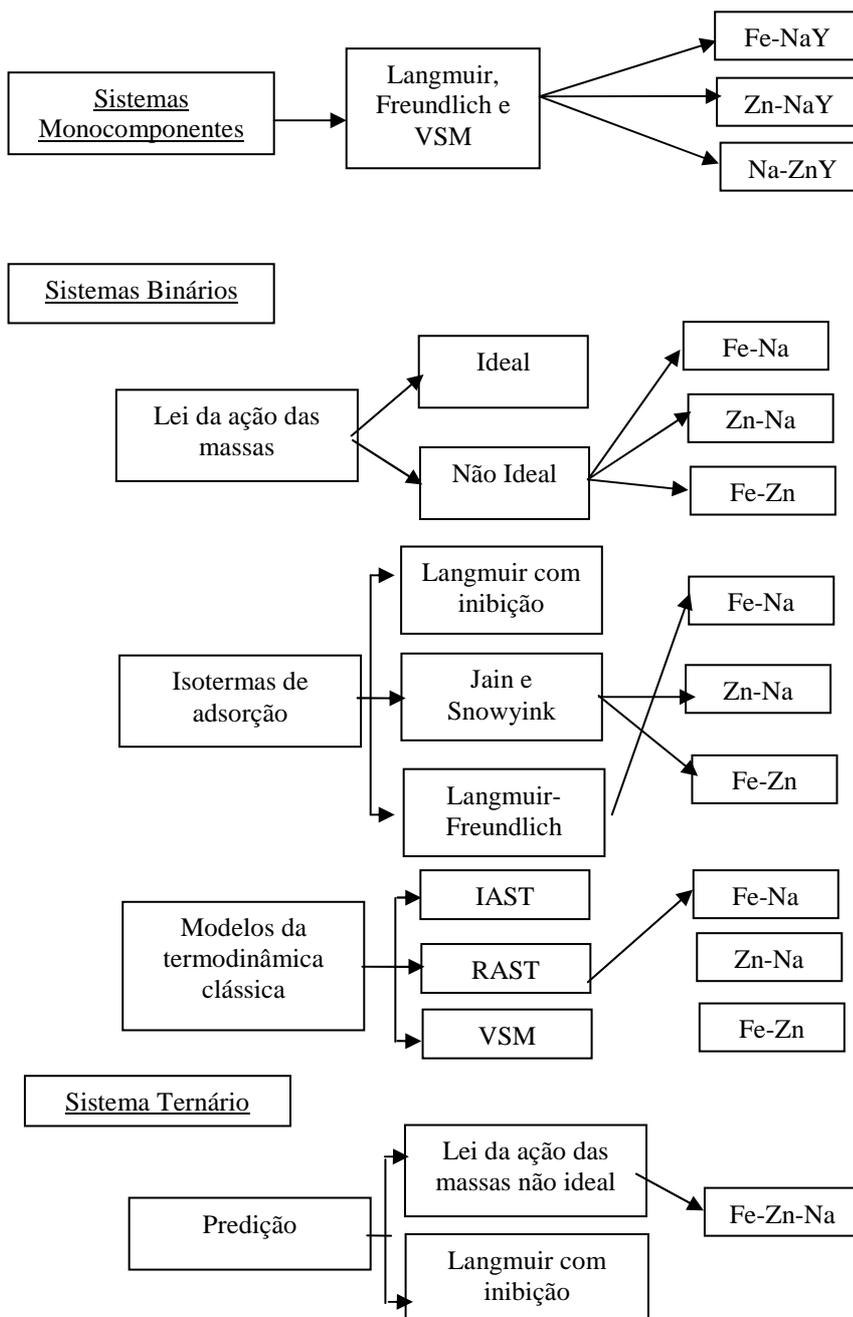


Figura 5.19 – Esquema representativo dos resultados obtidos.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O trabalho desenvolvido buscou contribuir para a compreensão das interações entre os íons de uma solução eletrolítica com a zeólita Y, aplicando diferentes modelos matemáticos para descrever o equilíbrio de troca iônica. Neste estudo foi investigada a remoção individual dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , bem como da mistura binária (Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn) e ternária (Fe-Zn-Na) dos sistemas. Desta forma, as principais conclusões deste trabalho são:

- As curvas de ruptura para o íon ferro nas diferentes vazões estudadas permitiram a escolha de uma vazão ótima de operação, de 8 mL/min, sendo esta a que minimiza as resistências difusionais no leito;
- Os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich representaram apropriadamente os dados de equilíbrio de troca iônica dos íons ferro e sódio pela zeólita NaY e ZnY, respectivamente, obtidos em colunas de leito fixo a temperatura de 30°C. Verificou-se que os modelos de Langmuir, para o sódio, e de Freundlich, para o ferro, representaram melhor os dados de troca iônica de equilíbrio;
- Os dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários Fe-Na e Zn-Na mostraram que o íon zinco tem maior afinidade do que o ferro com a zeólita NaY. Para o sistema Zn-Fe, o zinco novamente mostrou maior afinidade na zeólita ZnY. No sistema ternário Fe-Zn-Na, verificou-se a preferência do zinco, seguida do ferro e depois sódio na zeólita NaY. Sendo assim, obteve-se a seguinte seletividade da zeólita Y para os sistemas estudados:  $\text{Fe} > \text{Na}$ ,  $\text{Zn} > \text{Na}$  e  $\text{Zn} > \text{Fe}$ ,  $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Na}$ . Esta seletividade obtida se deve principalmente a estrutura dos íons, em que a estrutura tetraédrica do zinco permite que o mesmo seja preferencialmente retido na zeólita NaY se comparado com a estrutura octaédrica do ferro;
- No ajuste dos dados binários pelo modelo da lei da ação das massas ideal verificou-se que com o cálculo da função objetivo realizado pela soma dos resíduos absolutos ao quadrado (SRAQ), o ajuste dos dados do sistema binário Fe-Na foi melhor, quando comparado com os resultados obtidos usando a soma dos resíduos relativos ao quadrado (SRRQ). No entanto, para os outros sistemas binários, as simulações não mostraram grandes desvios.

Observou-se que mesmo não visualizando grandes desvios nos gráficos, os valores numéricos das funções objetivo quando utilizado a SRRQ foram bem maiores do que quando usado a SRAQ;

- A lei da ação das massas ideal representou satisfatoriamente bem os dados de equilíbrio binários. No entanto, melhores ajustes foram obtidos aplicando a lei da ação das massas não ideal, em todos os sistemas investigados (Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn) e em todas as concentrações totais. O valor da constante termodinâmica obtida aplicando o modelo da lei da ação das massas não ideal mostrou a seguinte sequência de seletividade:  $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Na^+$ . Estes resultados concordam com os experimentais de equilíbrio;

- A lei da ação das massas não ideal foi capaz de prever razoavelmente o comportamento do equilíbrio no sistema ternário, a partir de parâmetros obtidos para o sistema binário. Apesar de certa discrepância entre os valores numéricos para cada cátion, os mesmos obedeceram a relação entre a ordem crescente das frações equivalentes na zeólita, de acordo com o resultado obtido experimentalmente;

- Os modelos que melhor representaram os dados de equilíbrio binários foram: Langmuir-Freundlich para o sistema Fe-Na (ajuste 1), Jain e Snowyink para os sistemas Zn-Na (ajuste 1) e Fe-Zn (ajuste 2). Os modelos utilizados mostraram a mesma seletividade aos íons pela zeólita que a lei da ação das massas não ideal. No entanto, as isotermas de adsorção apresentaram valores de função objetivo maiores;

- O modelo de Langmuir com inibição foi utilizado na predição dos dados do sistema ternário Fe-Zn-Na, mas não foi capaz de prever satisfatoriamente os dados de equilíbrio, em que um melhor ajuste só foi obtido para o íon ferro, apresentando grandes discrepâncias entre os valores para os íons zinco e sódio;

- O modelo IAST foi utilizado na predição dos sistemas binários, sendo que os resultados apresentados pelo modelo não foram satisfatórios, pois grandes valores de erros médios foram obtidos para os sistemas;

- O modelo RAST foi utilizado para descrever os sistemas binários, em que os modelos de Wilson e NRTL foram testados para representar a não idealidade da fase sólida. Os resultados mostraram que para os três sistemas binários o RAST-Wilson foi o que melhor descreveu os dados experimentais quando comparado com o RAST-NRTL. Verificou-se que o RAST-Wilson descreveu os dados de equilíbrio razoavelmente bem apenas para o sistema Fe-Na, enquanto que para os sistemas Zn-Na e Fe-Zn foi verificado grandes discrepâncias entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo;

- O VSM representou satisfatoriamente os dados monocomponentes dos sistemas Fe-NaY, Zn-NaY e Na-ZnY, apresentando baixos valores de função objetivo. Já para o sistema binário Fe-Zn, observou-se que os dados não foram bem representados pelo modelo, em que para o íon zinco, o erro médio ultrapassou o valor de 50%;

Como conclusão geral deste trabalho, verificou-se que o modelo que melhor descreveu os dados de equilíbrio do processo de troca iônica foi a lei da ação das massas não ideal. Tanto para os sistemas binários, como na predição dos dados ternários, o modelo obteve a mesma relação de seletividade dos íons da obtida experimentalmente.

Para a continuidade do presente estudo, algumas sugestões são apresentadas para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Descrever por meio de modelagem matemática a dinâmica de troca iônica em colunas de leito fixo para os sistemas binários Fe-Na, Zn-Na e Fe-Zn e para o sistema ternário Fe-Zn-Na;
- Determinar os coeficientes de atividade individuais dos íons por métodos experimentais e ajustar os parâmetros dos modelos de Bromley e Pitzer a partir destes dados experimentais;
- Propor novos modelos para descrever o comportamento de sistemas eletrolíticos multicomponentes;
- Estudar o comportamento de retenção dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  em processos competitivos de efluentes reais.

## CAPÍTULO 7

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ALLEN, R. M., ADDISON, A., “Ion Exchange for Ternary Systems from Binary Exchange Data”, *The Chemical Engineering Journal*, 44, 113-118, 1990.
- AMORIM, W. B., “Estudo do Processo de Dessorção de Cromo Hexavalente Presente em Algas Marinhas Provenientes do Processo de Biossorção”, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo, 2000.
- ASSMANN, E. M., “Estudo da Expressão de Genes Regulada por Ferro em Fungos Ligninolíticos”, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP, 2003.
- BAILEY, J E., OLLIS D. F. “Biochemical Engineering Fundamentals”. New York: Ed. McGraw-Hill, 1986.
- 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*, 77, 70, 1288 – 1293, 1973.
- BARROS, A. R. B., “Remoção de Íons Metálicos em Águas Utilizando Diversos Adsorventes”, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis - SC, 2001.
- BARROS, M. A. S. D., ZOLA, A. A., ARROYO, P. A., *et al.*, “Chromium Uptake from Tricomponent Solution in Zeolite Fixed Bed”, *Adsorption*, 12, 239-248, 2006.
- BARROS, M. A. S. D., ZOLA, A. S., ARROYO, P. A., *et al.*, “Binary Ion Exchange of Metal Ions in Y and X Zeolites”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Campinas, 20, 04, 413-421, 2003.
- BARROS, M. A. S. D. “Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos”. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá - PR, 2003.
- BATALHA, V. H. L., PARLATORE, A. C., “Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano”, São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1977.

- BAUR, R., KRISHNA, R., “The Effectiveness Factor for Zeolite Catalysed Reactions”, *Catalysis Today*, 105, 173-179, 2005.
- BIŠKUP, B., SUBOTIĆ, B., “Removal of Heavy Metal Ions from Solutions by Means of Zeolites II. Thermodynamics of the Exchange Processes between Zinc and Lead Ions from Solutions and Sodium Ions from Zeolite A”, *Separation Science and Technology*, 35, 14, 2311-2326, 2000.
- BORBA, C. E., “Estudo do Processo de Troca Iônica do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio Utilizado a Resina Amberlite Ir 120”, Exame de Qualificação de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, 2009.
- BORGE, G., ARANA, G., FERNÁNDEZ, L. A., MADARIAGA, J. M., “Determination of Ion Exchange Equilibrium Constants of Strongly Acidic Resins with Alkaline-Earth Metals by Means of the Potentiometric Titrations Technique”, *Talanta*, 48, 91-102, 1999.
- BRANDÃO, P. C., “Avaliação do Uso do Bagaço de Cana como Adsorvente para a Remoção de Contaminantes, Derivados do Petróleo, de Efluentes”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia – MG, 2006.
- BRECK, D. W., “Zeolite Molecular Sieves”, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar-FL-USA, 1974.
- BROMLEY, L. A., “Thermodynamic Properties of strong Electrolytes in Aqueous Solutions”, *AIChE Journal*, 19, 2, 313-320, 1973.
- BUARQUE, H. L. B., “Adsorção Multicomponente de Xilenos em Zeólita Y no equilíbrio”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1999, citado por VIEIRA, R. S., “Adsorção Competitiva dos Íons Cobre e Mercúrio em Membranas de Quitosana Natural e Reticulada”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP, 2008.
- CARVALHO, B. A., “Glossário de Sedimentos e Ecologia, 1981, citado por PEREIRA, E.S., “Emprego de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia na Determinação de Cromo (III) e Cromo (VI) em águas Naturais”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo, 1998.
- CARVALHO, M. N., ABREU, C. A. M., SANTANA, D. C. A., *et al.*, “Avaliação do Processo de Remoção de Ferro em Água de Origem Subterrânea por Adsorção com Materiais Naturais”, XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ, Santos – SP, 2006.

- CERANIC, T. S., LUKIC, T. M., “Maximal Exchange Levels of Some Transition Metal Ions in Sodium Clinoptilolite, *J. Serb. Chem. Soc.*, 54, 9-10, 547-554, 1989.
- CHEN, J.P., YIACOUMI, S., “Biosorption of Metal Ions from Aqueous Solutions”, *Separation Science and Technology*, 32, 51 - 69, 1997.
- CHONG, K. H, VOLESKY, B., “Description of Two-Metal Biosorption Equilibria by Langmuir Type Models”, *Biotechnology Bioengineering*, 47, 451-460, 1995.
- CIOFFI, R., MAFFUCCI, L., MARTONE, G., SANTORO, L., “Feasibility of Manufacturing Building Materials by Recycling a Waste from Ion Exchange Process”, *Environmental Science Technology*, 19, 1145-1150, 1998.
- CIOLA, R., “Fundamentos da Catálise”, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.
- COCHRAN, T.W., KABEL, R. A., DANNER, R. P., “The Vacancy Solution Model of Adsorption Improvements and Recommendations”, *AIChE Journal*, 31, 2075-2081, 1985.
- CUSTÓDIO, D.C., QUERINO, M.V., SILVA, C.A., ARROYO, P.A., BARROS, M.A.S.D., “Análise do Comportamento de Troca Catiônica de Íons  $\text{Cr}^{+3}$  em Zeólitas NaY”, *Anais*, 294-301, II ELAIQ, Antofagasta-Chile, 1998.
- DEAN, J.G., BOSQUI, F.L., LANOUILLE, V.H., “Removing Heavy Metals from Wastewater”, *Environmental Science Technology*, 6, 518-552, 1972.
- DE LUCAS, A., CAÑIZARES, P., ZARCA, J., “Binary Ion-Exchange Equilibrium for  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{H}^+$  Ions on Amberlite IR-120”, *Chemical Engineering Technology*, 16, 35, 1993.
- DING, L. P., BHATIA, S. K., LIU, F., “Kinetics of Adsorption on Activated Carbon: Application of Heterogeneous Vacancy Solution Theory”, *Chemical Engineering Science*, 57, 3909-3928, 2002.
- DUFFUS, J. H., “Heavy Metals – A Meaningless Term”, *Chemistry International*, 23, 6, 163-167, 2001.
- EOM T. H., LEE C. H., KIM J. H., LEE C. H., “Development of an Ion Exchange System for Plating Wastewater Treatment”, *Desalination*, 180, 163-172, 2005.
- ERDEM, E., KARAPINAR, N., DONAT, R., “The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites”, *Journal of Colloid Interface Science* 280, 309-314, 2004.
- 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”, *Industrial Engineering Chemical Research*, 36, 212-226, 1997.

- FERNÁNDEZ, J. C. T., “Seletividade da Clinoptilolita Natural por Metais Tóxicos em Sistemas Aquosos”, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR, São Carlos-SP, 2004.
- FICARIS, M., “Análise de Metais Pesados em Águas Subterrâneas Empregando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR – TXRF)”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, 2004.
- FUKUCHI, K., KOBUCHI, S., ARAI, Y., “Application of Vacancy Solution Theory to Adsorption from Dilute Aqueous Solutions”, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 15, 316-318, 1982.
- GAMBA, G., ROTA, R., CARRA, S., MORBIDELLI, M., “Adsorption Equilibria of Nonideal Multicomponent Systems at Saturation”, *AIChE Journal*, 36, 1736, 1990.
- GARCIA-GALDO, J. E., COBAS-RODRIGUEZ, J., JÁUREGUI-HAZA, U. J., GUIOCHON, G., “Improved Model of Multicomponent Adsorption in Reversed-Phase Liquid Chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 1024, 9-14, 2004.
- GAZOLA, F. C. “Construção de Isotermas a partir da Troca Iônica Dinâmica de Cromo em Colunas de Leito Fixo de Zeólitas NaX e NaY”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá - PR, 2004.
- GEANKOPLIS, C.J., “Transport processes and Unit Operations, 3<sup>a</sup> edição, 1993.
- GIANNETTO, G.P., MONTES, A., RODRÍGUEZ G., “Zeólitas Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales”, Ed. Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería – UCV, Caracas – Venezuela, 2000.
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., SMITH, D., “A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids”, *Journal Chemical Soc.*, 3973-3993, 1960.
- GREBENYUK V. D., SOROKIN, G. V., VERBICH, S. V., *et al.*, “Combined Sorption Technology of Heavy Metal Regeneration from Electroplating Rinse Waters”, *Water Research*, 22, 381–384, 1996.
- HELFFERICH, F., “Ion Exchange”, McGraw-Hill, New York , 1962.
- HILDEBRAND, J. H., PRAUSNITZ, J. M., SCOTT, R. L., “Regular and Related Solutions”, Van Nostrand Reinhold, Ney York, 1970, citado por LISEC, O., HUGO,

- P., SEIDEL-MORGENSTERN, A., "Frontal Analysis Method to Determine Competitive Adsorption Isotherms", *Journal of Chromatography A*, 908, 19-34, 2001.
- HILL, C.G., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", John Wiley & Sons, EUA, 1977.
- HOMEM, E. M., "Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas-SP, 2001.
- HUBICKI, Z., WÓJCIK, G., "Studies of Removal of Platinum(IV) Ion Microquantities from the Model Solutions of Aluminium, Copper, Iron, Nickel and Zinc Chloride Macroquantities on the Anion Exchanger Duolite S 37", *Journal of Hazardous Materials* 136, 770-775, 2006.
- HUNG, H. W., LIN, T. F., "Adsorption of MTBE from Contaminated Water by Carbonaceous Resins and Modernite Zeolite", *Journal of Hazardous Materials*, B135, 210-217, 2006.
- IOANNIDIS, S., ANDERKO, A., SANDERS, S.J., "Internally Consistent Representation of Binary Ion Exchange Equilibria", *Chemical Engineering Science*, 2687-2698, 2000.
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, disponível em outubro de 2009 no site [http://old.iupac.org/dhtml\\_home.html](http://old.iupac.org/dhtml_home.html).
- JAIN, J. S., SNOWYINK, V. L., "Adsorption from Biosolute Systems on Active Carbon", *Journal of Water Pollution Control Federation*, 45, 2463-2479, 1973.
- JAKUBOV, T. S., MAINWARING, D. E., "Adsorption-Induced Dimensional Changes of Solids", *Physics Chemistry*, 4, 5678-5682, 2002.
- JEONG, B. M., AHN, E.S., YUN, J. H., LEE, C. H., CHOI, D. K., "Ternary Adsorption Equilibrium of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> onto Activated Carbon", *Separation and Purification Technology*, 55, 335-342, 2007.
- KATSOYIANNIS, I. A., ZOUBOULIS, A. I., "Removal of Arsenic from Contaminated Water Sources by Sorption onto Iron-Oxide-Coated Polymeric Materials", *Water Research*, 36, 5141-5155, 2002.
- KEANE, M. A., "The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138, 11-20, 1998
- KHAN, A. R., RIAZI, M. R., AL-ROOMI, Y. A., "A Thermodynamic Model for Liquid Adsorption Isotherms", *Separation and Purification Technology*, 18, 237-250, 2000.

- KLEN, M. R. F., Estudo do Equilíbrio da Biossorção Monocomponente e Multicomponente dos Íons Cobre, Zinco e Cádmio pela Biomassa Pré-Tratada de Alga Marinha *Sargassum Filipendula*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, 2006.
- KLEIN, G., “Calculation of Ideal or Empirically Modified Mass-Action Equilibria in Heterovalent, Multicomponent Ion Exchange”, *Computers and Chemical Engineering*, 8, 171-178, 1984.
- KLEIN, G., TONDEUR, D., “Multicomponent Ion Exchange in Fixed Beds: Constant-Separation-Factor Equilibrium”, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 6, 3, 351 - 361, 1967.
- KO, D. C. K., CHEUNG, C. W., CHOY, K. K. H., PORTER, J. F., MCKAY, G., “Sorption Equilibria of Metal Ions on Bone Char”, *Chemosphere*, 54, 273-281, 2004.
- KO, D. C. K., PORTER, J. F., MCKAY, G., “Film Pore Diffusion Model for Fixed-Bed Sorption of Copper and Cadmium Ions onto Bone Char”, *Water Research*, 35, 16, 387-3886, 2001.
- KOTER, S., TERZYK, A. P., “Two-Dimensional Gas and Vacancy Solution Approaches in the Thermodynamic Description of Adsorption Equilibrium”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 335-339, 2005.
- KUMAR, B. G. P., MIRANDA, L. R., VELAN, M., “Adsorption of Bismark Brown dye on Activated Carbons Prepared from Rubberwood Sawdust (*Hevea Brasiliensis*) Using Different Activation Methods”, *Journal of Hazardous Materials* 126, 63-70, 2005.
- LAMBRECHT, R., “Adsorção do Corante Reativo Azul 5 G em Carvão Ativado e em Xisto Retortado”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá - PR, 2007.
- LASANTA, C., CARO, I., PÉREZ, L., “Theoretical Model for Ion Exchange of Iron (III) in Chelating Resins: Application to Metal Ion Removal from Wine”, *Chemical Engineering Science*, 60, 34677-3486, 2005.
- LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. 4ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1997.
- LILLO-RÓDENAS, M. A., FLETCHER, A. J., THOMAS, K. M., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A., “Competitive Adsorption of a Benzene-Toluene Mixture on Activated Carbons at Low Concentration”, *Carbon*, 44, 1455-1463, 2006.

- 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 Journal*, 112, 211-218, 2005.
- LISEC, O., HUGO, P., SEIDEL-MORGENSTERN, A., “Frontal Analysis Method to Determine Competitive Adsorption Isotherms”, *Journal of Chromatography A*, 908, 19-34, 2001.
- LLENADO, R. A., *Int Zeolites Conf.*, 6th, Butterworths, UK, 940-956, 1984.
- LU, Q., SORIAL, G. A., “The Role of Adsorbent Pore Size Distribution in Multicomponent Adsorption on Activated Carbon”, *Carbon*, 42, 3133-3142, 2004.
- LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U., “Modificação de Zeólitas para uso em Catálise”, *Química Nova*, 24, 6, 885-892, 2001.
- MAEDA, K., KURAMOCHI, H., SHINKAWA, T., FUKUI, K., “Solubility of Two Salts Containing Sulfate and Chloride Ions in water for Ternary Systems at 313 K”, *Journal Chemical Engineering*, 47, 1472-1475, 2002.
- MASUDA, T., FUKADA, K., FUJIKATA, Y., IKEDA, H., HASHIMOTO, K., “Measurement and Prediction of the Diffusivity of Y-Type Zeolite”, *Chemical Engineering Science*, 51, 10, 1879-1888, 1996.
- MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P., “Unit Operations of Chemical Engineering”, McGraw-Hill International Ed., 6<sup>th</sup> ed., 2001.
- MEHABLIA, M.A., SHALLCROSS, D.C., STEVENS, G.W., “Prediction of Multicomponent Ion Exchange Equilibria”, *Chemical Engineering Science*, 49, 14, 2277-2286, 1994.
- MELIS, S., MARKOS, J., CAO, G., MORBIDELLI, M., “Multicomponent Equilibria on Ion-Exchange Resins, Fluid Phase Equilibria, 117, 281-288, 1996.
- MIER, M. V. CALLEJAS, R. L. GEHR, R. *et al.* “Heavy Metal Removal with Mexican Clinoptilolite: Multi-component Ionic Exchange”. *Water Research* 35, 2, 373-378. 2001.
- MIMURA, H., KANNO, T., “Thermal Transformations of Na, Cs and Sr forms of Zeolite”, *Processing of Reactive Waste Solutions with Zeolites (I)*, *Sci. Rep.*, Ritu, A., Sendai, Japan, 23, 1, 1980, citado por FERNÁNDEZ, J. C. T., “Seletividade da Clinoptilolita Natural por Metais Tóxicos em Sistemas Aquosos”, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR, São Carlos-SP, 2004.
- MISAK, N.Z., “Some Aspects of the Application of Adsorption Isotherms to Ion Exchange Reactions”, *Reactive & Functional Polymers*, 43, 153-164, 2000.

- MONTES, J. A. H., “A Indústria do Zinco no Peru: Evolução e Perspectivas”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas-SP, 1992.
- MOORE, JAMES W., RAMAMOORTHY, S., “Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment”, 1984, citado por HOMEM, E. M., “Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo, 2001.
- MOREIRA, M.J.A., FERREIRA, L.M.G.A., “Equilibrium Studies of Phenylalanine and Tyrosine on Ion-exchange Resins”, *Chemical Engineering Science*, 60, 5022 – 5034, 2005.
- MYERS, A. L., PRAUSNITZ, J. M., “Thermodynamics of Mixed-Gases Adsorption”, *AIChE Journal*, 11, 121-128, 1965.
- NELDER J. A., MEAD R., “A Simplex Method for Function Minimization”, *The Computer Journal*, 7, 308-315, 1965.
- NIGHTINGALE JR., E.R., “Phenomenological Theory of Ion Solvation Effective Radii of Hydrated Ions”, *Journal Physical Chemistry*, 63, 1381-1387, 1959.
- NUNES, L.M., AIROLDI, C., “Hidrogenofosfato de Titânio Lamelar: Síntese, Troca iônica e Intercalação”. *Revista Química Nova*, 24, 6, 799-807, 2001.
- OELME, F. W., “Toxicity of Heavy Metals in the Environment”, New York, M. Dekker, 1979.
- ÖREN, A. H., KAYA, A., “Factors Affecting Characteristics of  $Zn^{2+}$  on two Natural Zeolites”, *Journal of Hazardous Materials* 131, 59-65, 2006.
- 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”, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1404-1412, 2009.
- OSTROSKI, I. C., “Mecanismo de Retenção de Ferro (III) e Zinco (II) em Zeólita NaY”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá - PR, 2007.
- PABALAN, R., BERTETTI, F., “Experimental and Modeling Study of Ion-Exchange Between Aqueous Solutions and the Zeolite Mineral Clinoptilolite”, *Journal Solutions Chemical*, 28, 4, 367–393, 1999.
- PANKOW, J. F., “Aquatic Chemistry Concepts”, Lewis Publishers, 1991.
- PANSINI, M. “Natural Zeolites as Cation Exchanges for Environmental Protection”, *Mineralium Deposita*, 31, 563-575, 1996.

- PAPAGEORGIOU, S. K., KATSAROS, F. K., KOUVELOU, E. P., KANELLOPOULOS, N.K., “Prediction of Binary Adsorption Isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on Calcium Alginate Beads from Single Adsorption Data”, *Journal of Hazardous Materials*, 162,1347-1354, 2009.
- PAREY, V. P., “Relevância de Parâmetros de Qualidade das Águas Aplicados à Águas Correntes”, Fundação Nacional do Meio Ambiente - FATMA, Florianópolis, 13-62 1999.
- PEPE, F., CAPUTO, D., COLELLA, C., “The Double Selectivity Model for the Description of Ion-Exchange Equilibria in Zeolites”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1093-1097, 2003.
- PEREIRA, M. R., ARROYO, P. A., BARROS, M. A. S. D., “Chromium Adsorption in Olive Stones Activated Carbon”, *Adsorption (Boston)*, 12, 155-162, 2006.
- PETRUS, R., WARCHOL, J., “Heavy Metal Removal by Clinoptilolite. An Equilibrium Study in Multi-components Systems”. *Water Research*, 39, 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*, 61, 137–146, 2003.
- PITZER, K.S., “Activity Coefficients in Electrolyte Solutions”, 2<sup>nd</sup> ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.
- PODKOŚCIELNY, P., “The Cooperative Effect of the Surface Heterogeneity and of the Lateral Interactions between Adsorbed Molecules on Adsorption of Simple Aromatic Compounds from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbons”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 318, 227-237, 2008.
- PRAUSNTIZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G.; “Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria”, 3 Ed., Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.
- PRAUSNTIZ, J. M., “Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969, p.230, citado por PODKOŚCIELNY, P., “The Cooperative Effect of the Surface Heterogeneity and of the Lateral Interactions between Adsorbed Molecules on Adsorption of Simple Aromatic Compounds from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbons”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 318, 227-237, 2008.
- QI, S., SCHIDEMAN, L. C., “An Overall Isotherm for Activated Adsorption of Dissolved Natural Organic Matter in Water”, *Water Research* 42, 3353-3360, 2008.

- QIAO, S., HU, X., “Using Local IAST with Micropore Size Distribution to Predict Desorption and Displacement Kinetics of Mixed Gases in Activated Carbon”, *Separation and Purification Technology*, 31, 19-30, 2003.
- RAMOS, R. L., “Adsorción, Rción y Difusión de iones metáloicos Presentes en Solución acuosa sobre Carbón Activado y Zeolitas Naturales”, In. *Catalizadores y Adsorbentes Iberoamericanos para la Remoción de Metales Pesados de Efluentes Industriales*, CYTED programa V.6, Eds. Fuentes, G. R., Garcia, P. A., Madri, 2000.
- Resolução número 357, 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2005.
- RIAZI, M. R., KHAN, A. R., “A Thermodynamic Model for Gas Adsorption Isotherms”, *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 309-319, 1999.
- RODRIGUEZ, J. F., DE LUCAS, A., CARMONA, M., CAÑAS, F., “Application of Ion Exchange to Purify Acarbose from Fermentation Broths”, *Biochemical Engineering Journal*, 40, 130-137, 2008.
- ROMANIELO, L.L., “Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção de Gases Multicomponente”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas – SP, 1999.
- RUPP, M.T.C., “Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
- RUTHVEN, D.M, “Principles of Adsorption and Adsorption Process”, Ed. John Wiley&Sons, New York, 1984.
- SAKUTH, M., MEYER, J., GMEHLING, J., “Measurement and Prediction of Binary Adsorption Equilibria of Vapors on Dealuminated Y-Zeolites (DAY)”, *Chemical Engineering and Processing*, 37, 267-277, 1998.
- SÁNCHEZ, A., BALLESTER, A., BLÁSQUEZ, M. L., *et al.*, “Biosorption of Copper and Zinc by *Cymodocea Nodosa*”, *FEMS Microbiology Reviews*, 23, 527-536, 1999.
- SANDLER, S. I.; *Chem. Eng. Thermodynamics*, 3 Ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
- SENGUPTA, M., PAUL, T. B., “Reactive Polymers”, 3, 217-229, 1985.
- SHALLCROSS, D.C., HERRMANN, C.C., McCOY, B.J., “An Improved Model for the Prediction of Multicomponent Ion Exchange Equilibria”, *Chemical Engineering Science*, 43, 2, 279-288, 1988.
- SHERMAN, J. D., “Zeolites: Science and Technology”, *Martinus Nijhoff*, 583-623, 1984.

- SHUKLA, S. R., PAI, R. S., SHENDARKAR, A. D., “Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on Modified Coir Fibres”, *Separation and Purification Technology*, 47, 141-147, 2006.
- SILVA, E. A. “Estudo da Remoção dos Íons Cromo (III) e Cobre (II) em Coluna de Leito Fixo pela Alga Marinha *Sargassum sp.*”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas – SP, 2001.
- SIRCAR, S., “Role of Adsorbent Heterogeneity on Mixed Gas Adsorption”, *Industrial Engineering Chemical Research*, 30, 1032-1039, 1991.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”, 5<sup>th</sup> Edition, New York, Mcgraw-Hill, 1996.
- SORIANO, R., BAUTISTA, L.F., MARTINEZ, M., ARACIL, J., “Use of a Diffusion Model for Mono and Bicomponent Anion-Exchange of Two Isoenzymes of Glucoamylase Form *Aspergillus niger* in a Fixed Bed”, *Biotechnology Progress*, 19, 1283-1291, 2003.
- SPRYNSKY, M., BUSZEWSKI, B., TERZYK, A.P., NAMIESNIK, K., “Study of the Selection Mechanism of Heavy Metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) Adsorption on Clinoptilolite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28, 2006.
- STEFFAN, D. G., AKGERMAN, A., “Thermodynamic Modeling of Binary and Ternary Adsorption on Silica Gel”, *AIChE Journal*, 47, 5, 1234-1246, 2001.
- STUART, F. X., CAMP, D. T., “Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Packed Bed Adsorption”, *I&EC Fundamentals*, 16, 1, 156-158, 1966.
- SUWANAYUEN, S., DANNER, R. P., “A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory” *AIChE, Journal*, 26, 68-76, 1980a.
- SUWANAYUEN, S., DANNER, R. P., “Vacancy Solution Theory of Adsorption from Gas Mixtures” *AIChE, Journal*, 26, 76-82, 1980b.
- TAGAMI, L., SANTOS, O. A. A., SOUSA-AGUIAR, E. F., ARROYO, P. A., BARROS, M. A. S. D., “NaY and CrY zeolites ion exchange. Thermodynamics”, *Acta Scientiarum*, 23, 6, 1351-1357, 2001.
- TAHIR, S. S., RAUF, N., “Removal of Fe(II) from the Wastewater of a Galvanized Pipe Manufacturing Industry by Adsorption onto Bentonite Clay”, *Journal of Environmental Management*, 73, 285-292, 2004.
- TING Y. P., LAWSON F. AND PRINCE I. G., “Uptake of Cadmium and Zinc by Alga *Chlorella vulgaris*: Multi-Ion Situation”, *Biotechnology Bioengineering*, 37, 445-455, 1991.

- TOWNSEND, R. P., “Ion Exchange in Zeolites: Some Recent Developments in Theory and Practice”, *Pure and Application Chemistry*, 58, 10, 1359 - 1366, 1986.
- TRGO, M., PERIĆ, J., VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ, N., “A Comparative Study of Ion Exchange Kinetics in Zinc/Lead - Modified Zeolite-Clinoptilolite Systems”, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 938-945, 2006.
- USTINOV, E. A., “Multicomponent Equilibrium Adsorption on Heterogeneous Adsorbents”, *Adsorption*, 6, 195-204, 2000.
- VALVERDE, J.L., DE LUCAS, A., GONZÁLEZ, M., RODRÍGUEZ, J. F., “Equilibrium Data for the Exchange of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  Ions for  $\text{H}^+$  on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120”, *Journal Chemical Engineering Data*, 47, 613-617, 2002.
- VALVERDE, J. L., DE LUCAS, A., RODRÍGUEZ, J. F., “Comparison between Heterogeneous and Homogeneous MASS Action Models in the Prediction of Ternary Ion Exchange Equilibria”, *Industry Engineering Chemical Research*, 38, 251-259, 1999.
- VEIT, M. T., “Estimação de Parâmetros de Transferência de Massa para Biossorção de Cromo (III) e Níquel (II) num Sistema Contínuo em Coluna de Leito Fixo pela Biomassa de Alga Marinha *Sargassum filipendula*”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, 2006.
- VELAYUDHAN, A., HORVATH, C., “Adsorption and Ion Exchange Isotherms in Preparative Chromatography”, *Journal Chromatogr.*, A663, 1-10, 1994, citado por PETRUS, R., WARCHOL, J., “Heavy Metal Removal by Clinoptilolite. An Equilibrium Study in Multi-components Systems”. *Water Research*, 39, 819-830, 2005.
- VIEIRA, R. S., “Adsorção Competitiva dos Íons Cobre e Mercúrio em Membranas de Quitosana Natural e Reticulada”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP, 2008.
- VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELEU, K., VELAN, M., “Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Green Alga *Ulva reticulata* in a Packed Column”, *Chemosphere*, 60, 419-426, 2005.
- VILAR, V. J. P., LOUREIRO, J. M., BOTELHO, C. M. S., BOAVENTURA, R. A. R., “Continuous Biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in Fixed-bed Column Using Algae *Gelidium* and Granulated Agar Extraction Algal Waste”. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 1173-1182, 2007.

- VILLASEÑOR, F. P., SILVA, G. A. I., HALL, K. R., “Osmotic and Activity Coefficients Using a Modified Pitzer equation for Strong Electrolytes 1:1 and 1:2 at 298.15 K”, *Industry Engineering Chemical Research*, 41, 1031-1037, 2002.
- 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*, 50, 1995-2002, 2005.
- VOLESKY, B., “Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the next Century”, *Hydrometallurgy*, 59, 203-216, 2001.
- VOLESKI, B., “Biosorption of Heavy Metals”, Boston, USA, CRC Press Inc, 1990.
- WANG, F., WANG, W., HUANG, S., TENG, J., XIE, Z., “Experiment and Modeling of Pure and Binary Adsorption of n-Butane and Butene-1 on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios”, *Chin Engineering Chemical*, 15, 3,376-386, 2007.
- WANG, K., QIAO, S., HU, X., “On the Performance of HIAST and IAST in the Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria”, *Separation and Purification Technology*, 20, 243-249, 2000.
- WATSON, J.S., “Separation Methods for waste and Environmental Applications”, Marcel Dekker Inc., EUA, 1999.
- WEN, D., HO, Y-S., TANG, X., “Comparative Sorption Kinetic Studies of Ammonium onto Zeolite”, *Journal of Hazardous Materials* 133, 252-256, 2006.
- YUN, J.H., CHOI, D. K., KIM, S. H., MOON, H., “Effects of Non-Ideal Adsorption Equilibria of Gas Mixtures on Column Dynamics”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 14, 5, 369-376, 1997.
- ZAMBON, G. A., “Remoção do Chumbo ( $Pb^{+2}$ ) Utilizando a Zeólita Natural Clinoptilolita”, *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas – SP*, 2003.
- ZARCA, J., “Intercambio Iónico en sistemas multicomponentes (Ion Exchange: Equilibrium in Multicomponent Systems). Ph.D. Dissertation, Complutense University of Madrid. Madrid, Spain, 1989, citado por VALVERDE, J. L., DE LUCAS, A., RODRÍGUEZ, J. F., “Comparison between Heterogeneous and Homogeneous MASS Action Models in the Prediction of Ternary Ion Exchange Equilibria”, *Industry Engineering Chemical Research*, 38, 251-259, 1999.
- ZEMAITIS, J. F. Jr; CLAR, D. M.; RAFAL, M.; SCRIVNER, N. C.; “Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics”, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1986.