



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Modelagem e simulação do processo de troca iônica para
remoção de Zn^{2+} (aq) utilizando a Zeólita NaY**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANDREZZA DE ARAÚJO SILVA GALLINDO

Campina Grande – PB
Dezembro/2021

ANDREZZA DE ARAÚJO SILVA GALLINDO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA PARA
REMOÇÃO DE Zn^{2+} (AQ) UTILIZANDO A ZEÓLITA NaY**

Dissertação apresentada ao Curso ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para cumprimento da exigência para obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Modelagem e Simulação

Orientadores(as): Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos

Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande – PB
Dezembro/2021

G158m Gallindo, Andrezza de Araújo Silva.

Modelagem e simulação do processo de troca iônica para remoção de Zn^{2+} (aq) utilizando a zeólita NaY / Andrezza de Araújo Silva Gallindo. – Campina Grande, 2021.

76 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos, Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

Referências.

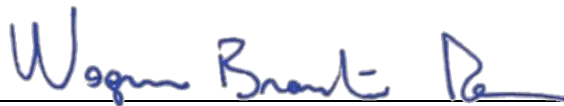
1. Troca Iônica. 2. Zeólita NaY. 3. Curva de Ruptura. 4. Aspen Adsorption. 5. Simulação. 6. Transferência de Massa. 7. Modelagem Cinética. I. Ramos, Wagner Brandão. II. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. III. Título.

CDU 628.16(043)

Andrezza de Araújo Silva Gallindo

Modelagem e simulação do processo de troca iônica para remoção de Zn^{2+} (aq) utilizando a zeólita NaY

Dissertação de mestrado defendida em 06 de dezembro de 2021 e avaliada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos
(UFCG/CCT/UAEQ)
Orientador



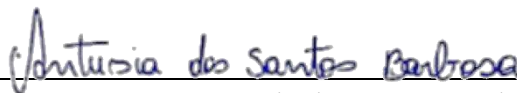
Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(UFCG/CCT/UAEQ/LABNOV)
Orientadora



Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos
(UFCG/CCT/UAEQ)
Examinador Interno



Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima
(UEPB/CCT)
Examinadora Externa



Pesq. Dra. Antusia dos Santos Barbosa
(Pesquisadora PNPd/UFCG)
Examinadora Interna

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, que me presenteia todos os dias com a energia da vida, que me dá forças e coragem para atingir os meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada.

Aos professores orientadores pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação, assim como pela transmissão dos conhecimentos acadêmicos e intelectuais necessários para desempenhar o papel assegurado na educação profissional de qualidade.

À minha família, em especial meus pais e avós, por sua capacidade de acreditar em mim e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinha nessa caminhada.

Ao meu marido, pessoa com quem amo partilhar a vida, obrigado pelo carinho, a paciência e por sua capacidade de me trazer paz na correria de cada semestre.

Aos meus amigos e colegas de pesquisa ao longo desta jornada, pelas alegrias, tristezas e dores compartilhadas.

Com todos vocês, as pausas entre um parágrafo e outro de produção melhorou tudo o que tenho produzido na vida.

RESUMO

O tratamento de água contaminada por metais tóxicos utilizando troca iônica com zeólitas vêm se tornando atrativo pelos baixos custos de capital e alto potencial de capacidade de remoção. A modelagem matemática desse processo permite o controle operacional e estimativa da capacidade de remoção desses metais. Neste trabalho, a partir de dados da literatura, foi realizada a modelagem cinética em banho finito com os modelos de difusão intrapartícula (DIF) e transferência de massa em filme líquido externo (MFE), e, em coluna de leito fixo com modelos de Thomas (TH), Yoon-Nelson (YN) e de transferência de massa em filme sólido (TMFS), a fim de estimar o tempo de saturação, a capacidade de troca iônica e variáveis de dimensionamento da coluna. No sistema de banho finito a transferência de massa foi melhor representada pelo fenômeno DIF. Nos dados de curva de ruptura referentes à coluna de leito fixo, o modelo do *Aspen Adsorption*[®] (TMFS) apresentou melhor ajuste com $R^2 \geq 0,9923$, seguido pelos outros modelos com $R^2 \geq 0,9683$. A capacidade média de troca iônica calculada para TMFS, TH e YN foram respectivamente de 2,22, 2,12 e 2,07 meq $Zn^{2+} \cdot g^{-1}$ de zeólita. O *software Aspen Adsorption*[®] também foi usado para simular sistemas contínuos variando-se a altura do leito e foi constatado que o aumento da altura eleva o tempo de saturação e a capacidade de troca iônica com o metal, enquanto a redução da altura resulta numa dispersão axial como o fenômeno de transferência de massa predominante que reduziu a difusão de íons metálicos zinco (II).

Palavras-Chave: Troca iônica, zeólita NaY, curva de ruptura, *Aspen Adsorption*, simulação, transferência de massa, modelagem cinética.

ABSTRACT

The treatment of water contaminated by toxic metals using ion exchange with zeolites is becoming attractive due to its low capital costs and high potential for removal capacity. Mathematical modeling of this process allows for operational control and estimation of the ability to remove these metals. In this work, the kinetic modeling was performed based on finite bath experimental data, with Intraparticle Diffusion (IPD) and External Liquid Film Mass Transfer (MTEF) models. The models Thomas (TH), Yoon-Nelson (YN) and Solid Film Mass Transfer (MTSF) were used to estimate the saturation time, ion exchange capacity and sizing variables of a fixed bed column. For the finite bath system, the results showed that the mass transfer was better represented by the IPD phenomenon. The breakthrough curve obtained by the *Aspen Adsorption*[®] (MTSF) model presented the best fit, compared with experimental data, with $R^2 \geq 0.9923$. The average ion exchange capacities calculated for MTSF, TH and YN were respectively 2.22, 2.12 and 2.07 meq Zn^{2+} ·g⁻¹ of zeolite. The model simulated with Aspen Adsorption was also used to analyze the continuous system behavior, by varying the height of the bed. It was observed that increasing the height, the saturation time and ion exchange capacity also increase, while reducing the height makes axial dispersion the predominant mass transfer phenomenon, which reduces the diffusion of Zn^{2+} _(aq) ions.

Keywords: Ion exchange, NaY zeolite, Breakthrough curve, Aspen Adsorption, Simulation, Mass transfer, Kinetic modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Várias classificações de materiais de troca iônica.	23
Figura 2.2 - Representação bi e tridimensional da estrutura da zeólita.	24
Figura 2.3: Zeólitos naturais.	25
Figura 2.4 - Tipos de isothermas	27
Figura 2.5 - Representação das etapas do processo de adsorção da camada limite a região porosa do adsorvente.	32
Figura 2.6 – Curva de ruptura para coluna de leito fixo em função do tempo.	35
Figura 2.7 - Esquematização de uma coluna de fluxo pistão.	37
Figura 2.8 - Representação da troca iônica assumida para a camada.	43
Figura 2.9 - Interpretação geométrica do método de Euler explícito.	47
Figura 2.10 - Interpretação gráfica do método de Euler implícito.	48
Figura 3.1 – Fluxograma descritivo do processo utilizado para simular a remoção de zinco (II) pela zeólita NaY em coluna de leito fixo, utilizando o <i>Aspen Adsorption</i> ®.	56
Figura 4.1 - Modelos de isothermas de adsorção de Freundlich (a) e Lambert (b) ajustados aos dados de Ostroski <i>et al.</i> (2008) para obter K_d (c) e resíduos padronizados (d), dos ajustes.	59
Figura 4.2 - Modelo empírico de isothermas de adsorção ajustado aos dados de Ostroski (2008) para obtenção de K_d .	60
Figure 4.3 - Difusão intrapartícula a uma concentração de $2,96 \text{ meq.L}^{-1}$	62
Figura 4.4 - Ajustes do modelo MFE à curva cinética experimental obtida por Ostroski (2008), variando-se C_0 de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.	63
Figura 4.5 - Modelos TH, YH e MTSF ajustados às curvas de ruptura experimentais de Ostroski <i>et al.</i> (2008) variando o fluxo de alimentação em $0,844 \text{ meq.L}^{-1}$: (a) 4 mL.min^{-1} , (b) 8 mL.min^{-1} e (c) 12 mL.min^{-1} , e variando a concentração de alimentação em 8 mL.min^{-1} : (d) $C_0 = 0,966 \text{ meq.L}^{-1}$ e (e) $C_0 = 1,381 \text{ meq.L}^{-1}$.	66
Figura 4.6 - Fluxograma do processo de troca iônica em coluna de leito fixo do <i>Aspen Adsorption</i> ®.	68
Figura 4.7 - Comparação das curvas de ruptura da taxa de fluxo constante, concentração inicial constante e altura variável do leito.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Atividades industriais geradoras de metais pesados	18
Tabela 2.2 - Fontes, Limites de ingestão e impacto na saúde humana dos metais pesados Cd, Cu, Pb, Hg e Ni	
Tabela 3.1 - Dados experimentais da remoção de Zn^{2+} pela zeólita NaY	49
Tabela 3.2 - Parâmetros experimentais de caracterização de zeólita NaY.	50
Tabela 4.1 - Estimativas dos parâmetros para os modelos empíricos linearizados ajustados.	58
Tabela 4.2 - Estimativas dos parâmetros para o modelo empírico sigmoidal ajustado.	60
Tabela 4.3 - Parâmetros do ajuste cinético da troca iônica de Zn^{2+} e zeólita NaY, utilizando-se a curva cinética de Ostroski (2008) e o modelo de Difusão Intrapartícula (DIF).	63
Tabela 4.4 - Parâmetros do ajuste cinético da troca iônica de Zn^{2+} e zeólita NaY.	64
Tabela 4.6 - Parâmetros estimados pelos diferentes modelos ajustados às curvas de ruptura experimentais de Ostroski <i>et al.</i> (2008).	65
Tabela 4.7 - Comparação da influência da variação da altura e massa de recheio da coluna, sob q e t.	69

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	13
1.1 Motivação à pesquisa.....	13
1.2 Objetivos.....	14
1.2.1 Geral.....	14
1.2.2 Específicos.....	14
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 Metais pesados.....	16
2.1.1 Contaminação por compostos metálicos.....	16
2.1.2 Zinco.....	19
2.2 Métodos utilizados na remoção de metais pesados.....	20
2.2.1 Troca iônica	21
2.3 Zeólitas	23
2.3.1 Zeólita NaY e seu potencial de uso para remoção de metais pesados.....	24
2.4 Processo de troca iônica.....	25
2.4.1 Isoterma de equilíbrio.....	25
2.4.1.1 Lei de ação das massas.....	26
2.4.1.2 Isoterma de Langmuir.....	27
2.4.1.3 Isoterma Linear.....	28
2.4.1.4 Isoterma de Lambert.....	28
2.4.1.5 Isoterma de Freundlich.....	29
2.4.1.6 Modelo de Weibull.....	29
2.4.2 Cinética do Processo e Modelo Cinético.....	30
2.4.2.1 Equação cinética de difusão intrapartícula.....	31
2.4.2.2 Modelo cinético de transferência de massa em filme externo.....	31
2.5 Troca iônica em sistema dinâmico de leito fixo.....	34
2.5.1 Cinética de Reação em Coluna de Leito Fixo.....	34
2.5.2 Modelo diferencial para colunas de leito fixo com fluxo pistão.....	35
2.6 Projeto de uma coluna de leito fixo de troca iônica em Aspen Adsorption® versão 9.0.....	36
2.6.1 Conjunto de equações que regem o processo de troca iônica.....	37
2.6.1.1 Método de discretização.....	37

2.6.1.2	<i>Balço de Material/Momentum</i>	38
2.6.1.2.1	<i>Convecção com dispersão estimada</i>	39
2.6.1.3	<i>Modelo cinético</i>	40
2.6.1.4	<i>Isoterma de equilíbrio para processos de troca iônica</i>	41
2.6.2	Balço de massa geral do processo de troca iônica.....	43
2.6.3	Métodos de integração da simulação.....	45
2.6.3.1	<i>Modelo de Euler</i>	45
2.6.3.1.1	<i>Euler Explícito</i>	45
2.6.3.1.2	<i>Euler Implícito</i>	47
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA		50
3.1	Fontes dos dados experimentais.....	51
3.2	Modelagem cinética do banho finito.....	51
3.2.1	Equação cinética de difusão intrapartícula (DIF).....	51
3.2.2	Modelo cinético de transferência de massa em filme externo (MFE).....	52
3.3	Modelagem das curvas de ruptura.....	52
3.3.1	Modelo de Thomas (TH).....	53
3.3.2	Modelo de Yoon-Nelson (YN).....	53
3.3.3	Modelo de transferência de massa em troca iônica no filme sólido do Aspen Adsorption (TMFS).....	53
3.4	Processo de simulação de curvas de ruptura.....	54
3.4.1	Simulação de curvas de ruptura com variação de altura do leito.....	54
3.5	Capacidade de troca iônica da coluna e tempo de saturação.....	56
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES		57
4.1	Determinação dos coeficientes de distribuição (K_d) e de seletividade (K_A^B).....	57
4.2	Ajustes dos modelos cinéticos em sistema de banho finito.....	60
4.3	Curvas de ruptura e parâmetros calculados dos modelos TMFS, TH e YN.....	63
4.4	Simulação das curvas de ruptura.....	66
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES		69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		70
ANEXO A		76

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO À PESQUISA

Os metais pesados, também conhecidos como metais tóxicos, ainda vêm sendo causas de problemas ambientais no século XXI. A poluição de rios, que acabam por ser mananciais de abastecimentos públicos, ainda hoje em dia podem ser comprovadas pelo excesso de metais pesados que são encontrados em seus sedimentos, resultado de processos desestruturados de urbanização e industriais (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Quando os metais entram no ecossistema, provocam modificações características por meio de interações químicas, de modo que o tratamento depende de sua remoção (REYES *et al.*, 2016). Sobre o zinco mais especificamente, em Lazzaretti *et al.* (2018), constataram que nanopartículas óxido de zinco (ZnO) presentes em diferentes setores industriais de produção de baterias, biomédica, alimentos, construção civil, higiene e cosméticos, estão relacionadas com a oxidação de biomoléculas, danos ao ácido desoxirribonucleico (DNA), aumento da peroxidação lipídica e diminuição dos níveis de antioxidantes celulares. Martins *et al.* (2020) e Cupertino *et al.* (2020) esclareceram que o zinco tem importância nutricional no organismo humano, entretanto em dosagens altas apresenta toxicidade e riscos à saúde humana.

Segundo o Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico de 2019, a produção brasileira de zinco foi de 251.10^3 t representando o 2º lugar em produção dentre os metais não ferrosos. Esse intenso processo de produção acaba por resultar em consequente elevado descarte de resíduos. De acordo com a Portaria de consolidação nº 5, anexo XX – MS – Brasil de 2017, o limite permissível de zinco em água para consumo humano é de 5 mg.L^{-1} . O Conselho Nacional de Meio Ambiente por meio da Resolução CONAMA nº 430 de maio de 2011, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte de zinco no corpo receptor seja de 5 mg.L^{-1} .

A maioria dos processos de purificação de efluentes contendo metais tóxicos, que empregam a tecnologia de troca iônica, usam colunas de fluxo contínuo. Para modelar este processo dinâmico é interessante o conhecimento do equilíbrio químico, cinética e balanços de massa do sistema (NAKAJIMA, 2013). Outro parâmetro importante sobre o desempenho de um leito fixo são as curvas de ruptura, que quando modeladas ou simuladas estimam

parâmetros úteis para projetos em grande escala de unidades de tratamento de água e efluentes. Para modelagem de leito fixo, os modelos de Thomas e Yoon–Nelson são considerados úteis por alguns autores (ZHENG *et al.*, 2008; TRGO *et al.*, 2011), entretanto, como explorado por Abdi e Abedini (2020), modelos do *software Aspen Adsorption*[®] também vêm sendo eficientes.

O *software Aspen Adsorption*[®] (*Adsim*) é uma ferramenta de simulação de processos dinâmicos de adsorção e troca iônica, que dispõe de equações necessárias à geração de curvas de ruptura e estimativa de parâmetros de desempenho de um leito fixo contínuo. Os modelos do *Adsim* foram empregados em recentes pesquisas: simulação da troca iônica de Cu^{2+} em solução aquosa com biomassa *Cucumis melo VAR. cantalupensis* (variedade de melão) (NIEVA *et al.*, 2018), de Cu (II) e Cr (III) em carvão vegetal (ZHANG *et al.*, 2019) e de Cd (II) e Cu (II) em sistemas metálicos simples e binários com biomassa *Eichhornia crassipes* (aguapé) (ADORNADO, 2016).

Neste trabalho, a partir de dados experimentais extraídos da literatura, foi realizada uma investigação a respeito de possíveis modelagens cinéticas em dados de testes de banho finito (modelo de difusão intrapartícula e de transferência de massa em filme externo) e de coluna de leito fixo (modelos TMFS, TH e YN), que representassem a remoção de Zn^{2+} em meio aquoso pela troca iônica com zeólita NaY. Assim como, um processo de simulação com o modelo TMFS do *Aspen Adsorption*[®] foi criado, para avaliar a interferência da variação da altura do leito, sob a capacidade de remoção do íon zinco (II) pela zeólita NaY, numa coluna de leito fixo contínua.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Modelar e Simular o processo de troca iônica para remoção de Zinco (II) utilizando a Zeólita NaY, a fim de compreender e controlar os fenômenos que interferem na efetiva remoção do metal.

1.2.2 Específicos

- (1) Realizar pesquisa bibliográfica de dados experimentais significativos sobre a remoção de Zinco (II) pela zeólita NaY, em sistemas de banho finito e coluna de leito fixo.

- (2) Avaliar a modelagem cinética dos dados de banho finito utilizando os modelos de difusão intrapartícula (DIF) e de transferência de massa em filme externo (MFE).
- (3) Definir a modelagem cinética dos dados de coluna de leito fixo utilizando os modelos: transferência de massa em filme sólido do *Aspen Adsorption*[®] (TMFS Adsim), Thomas (TH) e Yoon-Nelson (YN).
- (4) Simular o processo de troca iônica entre Zn^{2+} e zeólita NaY, utilizando o modelo TMFS, variando-se a altura do leito para projetar a interferência desta dimensão sob a capacidade de remoção de Zn^{2+} (q_0 [meq.g⁻¹]) e o tempo de saturação (t[*min*]) da zeólita NaY.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 METAIS PESADOS

2.1.1 Contaminação por Compostos Metálicos

A poluição mundial com diferentes íons metálicos é uma questão importante devido a seus efeitos prejudiciais sobre os organismos vivos, principalmente os humanos. Foi comprovada a presença de metais pesados como cádmio, chumbo, zinco, níquel, cobre, mercúrio e cromo nos seus compostos causadores de efeitos destrutivos no meio ambiente (M. KAVAND *et al.*, 2020).

Metais pesados ocorrem como constituintes naturais da crosta terrestre e, portanto, são encontrados naturalmente em rochas e solos. Embora, não exista uma definição clara de um metal pesado, este termo é geralmente aplicado aos átomos que apresentam densidade atômica superior a 6 g.cm^{-3} (BARBALHO, 2017).

Os metais pesados se tornaram progressivamente perigosos com o desenvolvimento tecnológico e a crescente necessidade deles para diversas indústrias no mundo, responsáveis por aumentar as quantidades desses metais em águas e solos, como por exemplo, indústrias metalúrgicas, curtumes, papel, têxteis, produtos químicos, plásticos, fertilizantes, catalisadores e complexos petroquímicos (ACHEAMPONG, 2010), como podem ser observados na Tabela (2.1).

No Brasil, segundo o Anuário Estatístico da Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (2019), o setor metalúrgico apresenta expressiva importância no cenário econômico brasileiro, com vasta cadeia produtiva dos segmentos ligados à metalurgia, usinagem e produção de manufaturados metálicos, sendo a base de outras atividades relevantes para o país, como a indústria automobilística, construção civil e bens de capital. No grupo de metalurgia dos metais não ferrosos, encontram-se alguns metais pesados inseridos na produção Brasileira de 8 metais não-ferrosos e segundo dados de Paranapanema e INSG *World Nickel Statistics*, o cobre e o níquel, respectivamente, estiveram entre a terceira e sexta colocação de produção em 2018.

Tabela 2.1 - Atividades industriais geradoras de metais pesados.

Indústria	Metais	Contaminação derivada
Mineração de metais ferrosos	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drenagem ácida de minas, rejeitos.
Extração mineral	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Presença em minérios como subprodutos.
Fundição	As, Cd, Pb, Tl	Processamento do mineral para obtenção de metais.
Metalúrgico	Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn	Processamento térmico de metais.
Ligas e aços	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, Zn	Fabricação, disposição e reciclagem de metais, rejeitos e escórias.
Gestão de resíduos	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, Mn	Incineração de resíduos ou lixiviados.
Corrosão Metálica	Fe, Cr, Pb, Ni, Co, Zn	Instabilidade de metais expostos ao meio ambiente.
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn, Cu	Efluentes líquidos de processos de revestimento.
Tintas e pigmentos	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Resíduos aquosos da fabricação e deterioração de tintas.
Baterias	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Contaminação de águas subterrâneas.
Eletrônicos	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn	Resíduos metálicos sólidos e aquosos do processo de fabricação e reciclagem.
Agricultura e Pecuária	Cd, Cr, Mo, Pb, Zn, As, Mn, Cu	Escoamento superficial, contaminação de águas superficiais e subterrâneas, bioacumulação em plantas e animais.

Fonte: Adaptado de Caviedes *et al.* (2015).

Contaminações por resíduos industriais necessitam de destinação adequada, visando a saúde humana, de animais de produção, e ambiental. Quando os metais entram no ecossistema, provocam modificações características por meio de interações químicas, de modo que o tratamento depende de sua remoção. Devido à sua alta toxicidade, por não serem biodegradáveis, o impacto causado em resultados de exposição prolongada ou de bioacumulação de metais pesado é alarmante, acarretando em desde danos a órgãos vitais até desenvolvimentos cancerígenos (REYES *et al.*, 2016). Os limites de absorção dos metais pesados pela ingestão de água potável (VMP- valor máximo permitido), segundo Padrão de Potabilidade (Portaria de consolidação nº 5, anexo XX – MS, Brasil, 2017), assim como o impacto na saúde humana quando os limites destes não são respeitados, são apresentados na Tabela (2.2).

Tabela 2.2 - Fontes, Limites de ingestão e impacto na saúde humana dos metais pesados Cd, Cu, Pb, Hg e Ni.

Metal	Fontes	Padrão de Potabilidade (Portaria de consolidação nº 5, anexo XX - MS, 2017), VMP (mg.L ⁻¹)	Impacto na saúde Humana
Cádmio	Indústria do ferro, plásticos e baterias.	0,005	Danificação do sistema renal e respiratório.
Cobre	Pesticidas, tubagens, indústria química, exploração mineira.	2,0	Insuficiência renal, convulsões, vômitos.
Chumbo	Tubagens, tintas, pesticidas, baterias, exploração mineira.	0,01	Danificação do sistema nervoso e hepático, insuficiência renal, anemia.
Mercúrio	Fabricação de metais, indústria cimenteira, resíduos tecnológicos.	0,001	Disfunção renal, imunitária, hematológica, cardiovascular, respiratória e cerebral.
Níquel	Fabricação de baterias e indústria galvânica.	0,07	Disfunção cardíaca e respiratória.

Fonte: Adaptado de Ihsanullah *et al.* (2016); Mulligan *et al.* (2001) e Xu *et al.* (2014).

Efluentes contaminados provenientes de diferentes processos industriais ou pequenas atividades urbanas também podem ser responsáveis pela contaminação da água de uso dos animais. Lima *et al.* (2016) realizaram um levantamento nas regiões do Brasil, com ênfase no Sul e Sudeste, e constataram como principais causas de adoecimento ou óbito de bovinos a suplementação mineral contaminada e os resíduos dispostos no ambiente de forma inadequada, provocando manifestações como o emagrecimento progressivo, déficit em coordenação motora e dificuldade respiratória (GUAGNINI *et al.*, 2005; BARBOSA *et al.*, 2014).

Oliveira *et al.* (2018) avaliaram os sedimentos do lago Água Preta na área fisiográfica do Utinga, que complementado com águas do lago Bolonha e do rio Guamá, constituem os principais mananciais de abastecimento público de toda a região metropolitana de Belém - PA, a fim de determinar como esses corpos d'água vêm sofrendo as pressões do processo desestruturado de urbanização e industrialização do entorno, resultando no incremento de diversos poluentes no meio aquático e constataram que os sedimentos do lago estavam impactados pelo excesso de metais pesados.

Leis ambientais que regulam o lançamento de efluentes com baixas concentrações de metais, contribuem para diminuição do impacto ambiental desses rejeitos. Os limites máximos permitidos para Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes, segundo a Resolução CONAMA nº 430/2011 para os metais Chumbo (Pb), Níquel (Ni), Cádmio (Cd),

Zinco (Zn) e Cobre (Cu) são respectivamente, 0,5 mg.L⁻¹; 2 mg.L⁻¹; 0,2 mg.L⁻¹; 5 mg.L⁻¹ e 1,0 mg.L⁻¹.

2.1.2 Zinco

O zinco em sua forma elementar tem a aparência fosca, de cor azul pálido, é um elemento pouco comum e constitui apenas 0,00438% da crosta terrestre, algumas de suas características físico-químicas são: número atômico 30; Raio iônico (Å) 0,740 (II); Raio hidratado (Å) 4,3; Estados de oxidação mais comuns igual a (II) e massa molar 65,38 g.gmol⁻¹ (LEE, 1997; NIGHTINGALE JR.,1959).

No ano de 2017, 80% do valor total da produção mineral comercializada pelo Brasil foram resultados da venda de minerais metálicos. Desta classe, 11 substâncias - alumínio, cobre, cromo, estanho, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio, zinco e ferro, com destaque para o minério de ferro - representaram 99,6% do valor da produção comercializada deste segmento, totalizando R\$ 88,5 bilhões de reais, sendo a maior parte da produção concentrada nos estados de Minas Gerais e do Pará (BRASIL-AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2019). Segundo o Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico de 2019, a produção brasileira de zinco foi de 251.10³ t representando o 2º lugar em produção dentre os metais não ferrosos. Esse intenso processo de produção acaba por resultar em elevado descarte de resíduos e efluentes contaminados pelo metal pesado zinco.

Quando os metais entram no ecossistema provocam modificações características por meio de interações químicas, de modo que o tratamento depende de sua remoção (REYES *et al.*, 2016). Sobre o zinco mais especificamente, Lazzaretti *et al.* (2018) constataram que nanopartículas óxido de zinco (ZnO) presentes em diferentes setores industriais de produção de baterias, biomédica, alimentos, construção civil, higiene e cosméticos, estão relacionadas com a oxidação de biomoléculas, danos ao DNA, aumento da peroxidação lipídica e diminuição dos níveis de antioxidantes celulares. Martins *et al.* (2020) e Cupertino *et al.* (2020), esclareceram que o zinco tem importância nutricional no organismo humano, entretanto em dosagens altas apresenta toxicidade e riscos à saúde humana.

Os processos empregados para a remoção de zinco de efluentes, envolvem a precipitação química ou a recuperação (troca iônica ou evaporação). A remoção de Zinco (II) por troca iônica com Zeólitas foi considerada satisfatória por diversos autores (OSTROSKI, 2008).

De acordo com o Padrão de Potabilidade, da Portaria de consolidação nº 5, anexo XX – MS –Brasil de 2017, o limite de concentração de zinco em água para consumo humano é de 5 mg.L^{-1} , pois acima deste valor máximo permitido apresentam riscos à saúde. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução 430 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal (por efluentes de qualquer fonte poluidora) no corpo receptor, seja de 5 mg.L^{-1} de Zn.

2.2 MÉTODOS UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

A atividade industrial tem contribuído para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas. Vários processos de tratamento, tais como precipitação química, filtração por membranas, troca de íons, ultrafiltração e adsorção, são usados na remoção de compostos tóxicos de efluentes. Muitas técnicas possuem rendimentos semelhantes, e entre as três classes (física, química e biológica) as técnicas físicas são as mais comumente utilizadas. (PALLU, 2006). A remoção de tais poluentes de diferentes efluentes industriais pode ser alcançada fisicamente, quimicamente ou biologicamente. Os processos físicos incluem adsorção, troca de íons, filtração em membrana e coagulação. Métodos químicos incluem soluções ácidas ou básicas ou oxidação, enquanto métodos biológicos podem ser aeróbios, anaeróbios ou enzimáticos (GADD, 2009).

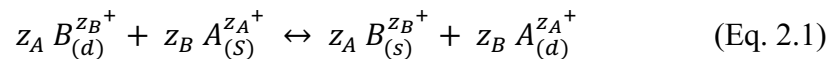
Esses processos conhecidos como métodos de tratamento convencionais têm várias desvantagens principalmente, alto consumo de energia, custo de produção e baixa eficiência. Recentemente, várias abordagens têm sido propostas por muitos pesquisadores ao redor do mundo para o desenvolvimento de métodos não convencionais e utilização de adsorventes de baixo custo. Entre estes métodos não convencionais se destaca a biossorção, que se tornou uma atraente técnica comum por muitas razões, como sendo de um bom custo-benefício, altamente eficiente e facilidade em sua implementação, sendo considerada uma boa alternativa para os métodos convencionais (EL-SAYED e EL-SAYED, 2014).

Diante do exposto pode-se afirmar que os métodos não convencionais são progressivamente investigados para aprimorar os tratamentos usuais, sendo o fenômeno de troca iônica um destes, devido sua potencialidade de emprego de materiais tais como as zeólitas, a simplicidade no processo, pela possibilidade de estimativa de retenção de metal pesado no efluente, quanto pela alta capacidade de regeneração do material trocador (PANSINI, 1996).

2.2.1 Troca Iônica

A troca iônica é uma tecnologia que tem recebido atenção crescente em várias indústrias por várias décadas. Esta tecnologia é comumente usada para purificar soluções, removendo os íons dissolvidos por sorção eletrostática em troca iônica materiais de várias formas físicas. Os íons removidos são substituídos por equivalentes quantidades de outros íons da mesma carga nas soluções. O uso de troca iônica a reação permite que todos os íons sejam removidos de uma solução ou íons específicos sejam separados seletivamente. Portanto, tanto a remoção seletiva da contaminação iônica quanto a desionização completa podem ser distinguidas. A seleção entre ambos depende principalmente na composição da solução e na extensão da descontaminação obrigatório (NASEF e UJANG, 2012).

Segundo BRECK (1974) o processo de troca iônica binária pode ser representado pela reação química descrita na Equação (2.1).



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 (HELFFERICH, 1962).

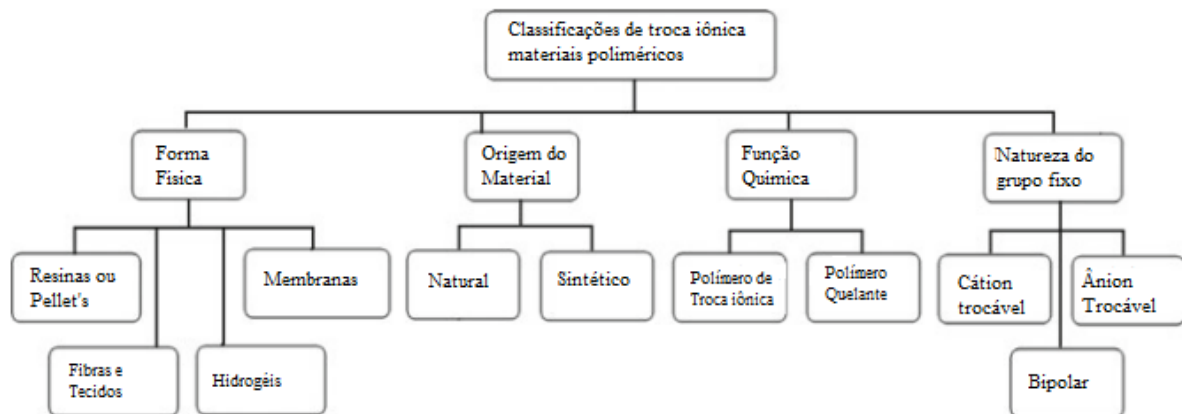
Os trocadores de íons são uma classe de materiais funcionais que exibem a troca iônica propriedades devido à existência de sítios iônicos fixos ligados à sua estrutura, que é mantida unida por ligações químicas ou energia de rede e pode ser chamada poliions. Íons de carga oposta se movem por toda a estrutura e podem ser substituído por íons de carga semelhante. Os materiais de troca iônica estão disponíveis em diferentes formas e estruturas variando em suas classificações dependendo da origem, física forma (morfologia), grupo funcional imobilizado e suas funções, conforme mostrado em Fig. 2.1 (NASEF and UJANG, 2012). O mecanismo de troca iônica é ditado por vários parâmetros relacionados aos materiais

de troca iônica, como a natureza e o tipo de grupos funcionais fixos, as formas físicas e a origem do material de troca iônica (NASEF, 2008).

A troca iônica é um fenômeno de difusão. Distinguem-se cinco estágios quando ocorre a troca de um íon fixado na resina por outro da solução externa:

1. Difusão do meio da solução até a superfície da resina;
2. Difusão através da resina até os pontos de troca (grupos funcionais);
3. Reação de troca (processo químico);
4. Difusão do íon trocado da resina até a superfície;
5. Difusão da superfície da resina para o interior da solução.

Figura 2.1: Várias classificações de materiais de troca iônica.



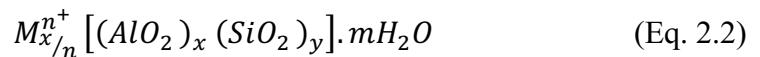
Fonte: NASEF and UJANG (2012).

A etapa número 3 é considerada instantânea. A velocidade de reação de troca é governada pelas leis de difusão. A velocidade de troca global dependerá dos seguintes fatores: concentração da solução eletrolítica externa, tamanho dos grãos da resina, coeficientes de atividades individuais dos íons na fase solução e na fase resina (ABRÃO, 2014).

2.3 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e hidratados, estruturalmente formados pela combinação tridimensional de tetraedros de silício e alumínio principalmente (SiO_4 e AlO_4^- , respectivamente), do tipo TO_4 ($T = \text{Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti}$) unidos nos vértices por meio de átomos de oxigênio resultando em uma estrutura inorgânica microporosa. Como se sabe, os átomos de silício apresentam valência +4 e os de alumínio +3. Essa diferença de

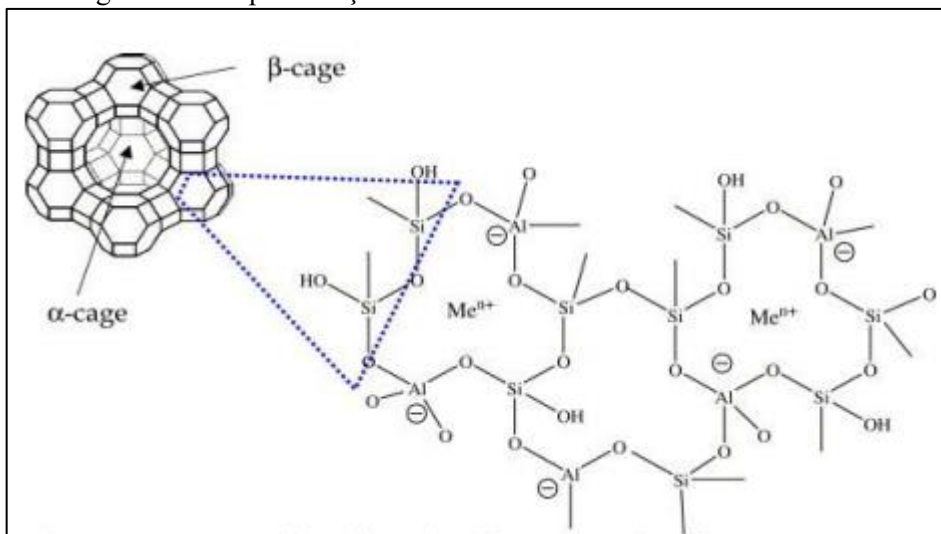
cargas acarreta em um desbalanceamento químico na estrutura, tornando necessária a utilização de cátions de compensação, C^{n+} , metais alcalinos ou alcalino terrosos (principalmente Na, K, Ca e Mg), NH_4^+ , H^+ (LAFORGE, 2005; GIANNETTO, 1990). As estruturas em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros de sílica e alumina, podem ser representadas pela fórmula química na Equação (2.2) por célula unitária (GIANNETTO, 1990; LUZ, 2008).



Em que, M é o cátion intercambiável ou de compensação de valência n; $x + y$ é o número de tetraedros por célula unitária e m é o número de moléculas de água.

Quanto aos cátions de compensação, estes estando fora da rede cristalina, podem ser trocados por outros cátions em solução, o que confere à zeólita a propriedade de elevada troca iônica (LUZ, 2008). A estrutura tetraédrica das zeólitas pode ser observada na Figura (2.2).

Figura 2.2 - Representação bi e tridimensional da estrutura da zeólita.



Fonte: Valdés; Perez-Cordoves; Diaz-Garcia (2006).

A razão Si/Al afeta a densidade de carga negativa na rede, assim como a estabilidade térmica (resistência a temperatura), capacidade de troca iônica, densidade e força dos sítios ácidos de Brønsted (SCHERER, 2009).

As principais vantagens das zeólitas são o seu baixo custo de extração, a sua disponibilidade em grandes volumes e a sua excelente estabilidade em processos químicos e térmicos. Elas também podem ser submetidas a diversos tratamentos, de modo a dar-lhes

propriedades físicas e químicas desejadas (VALDÉS; PEREZ-CORDOVES; DIAZ-GARCIA, 2006).

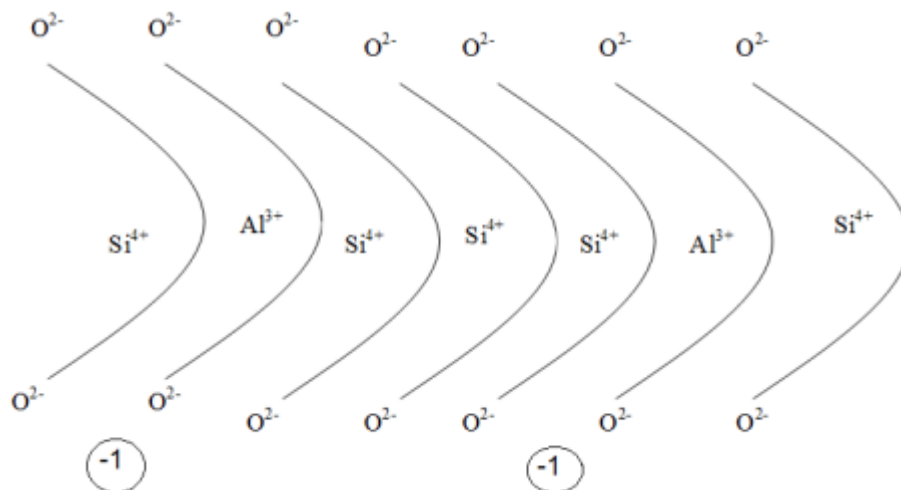
Algumas propriedades apresentadas por esse mineral são fundamentais para a sua utilização, entre elas a alta capacidade de troca de cátions (CTC), alta capacidade de retenção de água livre nos canais, elevada superfície específica e capacidade de adsorção (VAUGHAN, 1978).

2.3.1 Zeólita Y e Seu Potencial de Uso para Remoção de Metais Pesados

A estrutura da zeólita Y apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interligados entre si (BRECK, 1974; GIANETTO *et al.*, 2000): Sistema formado pela união da supercavidade α , 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 α , 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. A zeólita NaY pode ser preparada pelo método hidrotérmico, utilizando os reagentes sílica coloidal como fonte de silício, aluminato de sódio como fonte de alumínio, hidróxido de sódio como fonte de sódio e água de osmose como solvente (VIANA, 2017).

Os zeólitos naturais apresentam cargas negativas originais pela substituição, na sua rede cristalina, de um íon positivo por outro de carga menor, conforme Figura 2.3.

Figura 2.3: Zeólitos naturais.



Fonte: KARMEN (2013).

Admitindo-se a substituição de alguns átomos de silício por átomos de alumínio. Com isso resulta um excesso de carga negativa. Para compensar a eletroneutralidade, esta matriz inorgânica retém íons de carga oposta (positivos), portanto, os zeólitos são trocadores catiônicos, sendo possível reter em sua rede cristalina íons catiônicos de metais pesados (ABRÃO, 2014).

2.4 PROCESSO DE TROCA IÔNICA

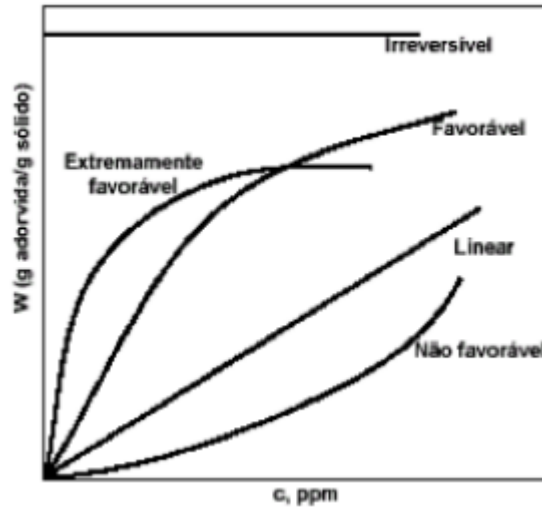
A representação exata do equilíbrio de troca iônica é fundamental para modelagem dinâmica de colunas de leito fixo, para tal é necessário escolher apropriadamente a isoterma de equilíbrio e caracterize o sistema e através de modelos matemáticos, fornecer informações para simulação computacional que permitem obter respostas sobre o sistema que normalmente exigiriam maior tempo experimentalmente (MELIS *et al.*, 1996; Ernest *et al.*, 1997).

2.4.1 *Isotermas de Equilíbrio*

As isotermas de equilíbrio possuem a principal função de apresentar a distribuição de equilíbrio de um soluto entre as duas fases envolvidas no processo. Essas curvas são obtidas por meio da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução de equilíbrio. Além disso, as isotermas contribuem para a determinação de outras informações referentes ao processo, como o volume e distribuição de poros do adsorvente (FALONE; VIEIRA, 2004).

Essas isotermas de equilíbrio podem possuir diferentes formas de acordo com o sistema e com o adsorbato, na Figura (2.4) estão ilustrados os principais comportamentos possíveis. Pode-se observar que a isoterma denominada de favorável indica uma capacidade de remoção relativamente alta mesmo quando a concentração de adsorbato é baixa. Esse comportamento é oposto para as isotermas não favoráveis, pois é necessária uma alta concentração de adsorbato para que a remoção seja suficiente. A isoterma linear indica que, neste caso, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração de equilíbrio e esta capacidade é crescente ao longo do tempo. Existe também o caso de isotermas irreversíveis, quando a adsorção não depende da concentração do soluto. Este é um caso limite das isotermas favoráveis (McCABE *et al.*, 2000).

Figura 2.4 - Tipos de isotermas.



Fonte: McCABE *et al.* (2000).

2.4.1.1 Lei de ação das massas

Há outras relações de equilíbrio que podem ser aplicadas qualitativamente e mesmo semiquantitativamente aos equilíbrios de troca iônica. Uma aproximação bastante simples é a aplicação da lei de ação das massas, que prediz comportamentos de soluções em equilíbrio dinâmico. Considerando-se o equilíbrio de troca iônica: $RA + B^+ \leftrightarrow RB + A^+$, para o qual pode-se escrever (ABRÃO, 2014):

$$K = \frac{\bar{a}_B \cdot a_A}{\bar{a}_A \cdot a_B} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde a_A e a_B são as atividades dos íons na solução e \bar{a}_A e \bar{a}_B são as atividades dos íons na fase sólida. Para a fase sólida é preferível usar frações molares $\bar{X}_A = \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_A + \bar{c}_B}$ e $\bar{X}_B = \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A + \bar{c}_B}$ em lugar das concentrações (ABRÃO, 2014):

$$K = \frac{\bar{X}_B \cdot \bar{Y}_B \cdot \bar{a}_A}{\bar{X}_A \cdot \bar{Y}_A \cdot \bar{a}_B} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Para o equilíbrio $RA + B^+ \leftrightarrow RB + A^+$, admitindo-se que o ânion presente da solução não toma parte na reação de troca e considerando-se que o radical R- da resina é insolúvel, este equilíbrio obedece a Lei de Ação das Massas e para ele pode ser derivada uma constante de equilíbrio termodinâmico para troca. Duas quantidades práticas que representam a

extensão da troca são o coeficiente de distribuição K_d que é uma medida direta da extensão da troca pelo qual o íon é removido da solução pelo trocador; E, o coeficiente de seletividade, K_a^b , que representa a relação estequiométrica de equilíbrio, já que o equilíbrio é dado por (ABRÃO, 2014):

$$K_A^B = \frac{\bar{B}^+A^+}{B^+\bar{A}^+} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$$K_d = \frac{[\bar{B}^+] \text{ na resina}}{[B^+] \text{ na solução}} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

K_d e K_a^b podem se relacionar se conhecermos a capacidade de saturação do trocador q_0 (número total de meq do cátions no trocador por grama de resina) e a concentração inicial da solução C_0 (meq total dos íons por mL de solução) (ABRÃO, 2014):

$$C_0 = [A^+] + [B^+] \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$q_0 = [\bar{A}^+] + [\bar{B}^+] \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Usando uma resina só na forma $R-A^+$, de capacidade q_0 (meq por grama) e colocando-a na solução contendo só B^+ , com concentração C_0 (meq por mL), sejam as concentrações no equilíbrio: $[A^+]$ e $[B^+]$, para a resina, tem-se a seguinte relação (ABRÃO, 2014):

$$K_A^B = \frac{\bar{B}^+A^+}{B^+\bar{A}^+} = \frac{\bar{B}^+C_0 - B^+}{B^+q_0 - \bar{B}^+} = K_d^B = \frac{C_0 - B^+}{q_0 - \bar{B}^+} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Uma das vantagens da técnica de troca iônica, é poder trabalhar em concentrações “traços” e macroconcentrações. Seja admitindo B^+ na solução da concentração de traços de tal modo que $[B^+] \ll C_0$ e $[B^+] \ll q_0$, este pode ser desconsiderado na expressão (ABRÃO, 2014). De um modo geral, uma vez que o sistema obedeça à lei de ação das massas, as equações 2.3 a 2.9 podem ser utilizadas para determinar constantes de equilíbrio ou as concentrações do metal na solução e meio sólido.

2.4.1.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) assume como hipóteses que a adsorção ocorre em monocamadas, há a uniformidade da adsorção (ou seja, os sítios são energeticamente

equivalentes e cada sítio adsorve apenas uma molécula) e a adsorção de uma espécie num sítio desocupado independe dos sítios vizinhos ocupados (RUTHVEN, 1984). A isoterma de Langmuir é representada pela Equação (2.10).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Este modelo pode ser utilizado também na forma linearizada, conforme descrito na Equação (2.11), para minimizar a dificuldade dos cálculos de alguns parâmetros.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Em que:

C_e : Concentração do íon metálico em equilíbrio na fase líquida (mmol.L^{-1}).

q_e : Concentração do íon metálico na fase sólida em equilíbrio (mmol.g^{-1}).

$q_{m\acute{a}x}$: Coeficiente de Langmuir que representa a quantidade máxima de metal removida pelo adsorvente (mmol.g^{-1}).

b : Coeficiente de Langmuir que representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção (L.mmol^{-1}).

2.4.1.3 Isoterma Linear

Na situação simples de isoterma linear, esta é definida conforme descrito na Equação (2.12).

$$\frac{X}{M} = K_d \cdot C_e \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Em que:

$\frac{X}{M}$: Quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de adsorvente M .

C_e : é a concentração do pesticida na solução após o equilíbrio,

K_d : é o coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida (USEPA, 1975).

2.4.1.4 Isoterma de Lambert

A isoterma de Lambert (LAMBERT, 1967) é expressa como uma função polinomial ($Y = bX + cX^2$) da concentração de equilíbrio, definida pela Equação (2.13).

$$\frac{X}{M} = K_1 \cdot C_e + K_2 C_e^2 \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Em que:

$\frac{X}{M}$: Quantidade X de soluto adsorvida por uma quantidade M de adsorvente, em equilíbrio com uma solução de concentração C_e .

K_1 e K_2 : Constantes.

2.4.1.5 Isoterma de Freundlich

As isotermas de Freundlich são observadas quando a adsorção ocorre em superfícies e é descrita pela Equação (2.14).

$$\frac{X}{M} = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Em que:

$\frac{X}{M}$: Quantidade X de soluto adsorvida por uma quantidade M de adsorvente, em equilíbrio com uma solução de concentração C_e .

K_f : Constante de Freundlich.

$1/n$: Índice da intensidade de adsorção.

Essas isotermas podem ser derivadas considerando uma superfície heterogênea como uma justaposição de pequenas áreas ao qual a isoterma de Langmuir é aplicada (CALVET, 1989).

2.4.1.6 Modelo de Weibull

Conforme Mazucheli (1995) dentre os modelos de crescimento sigmoidal (curvas em S) com quatro parâmetros, experiências práticas têm mostrado que o modelo tipo Weibull é o modelo que possui o comportamento mais próximo do comportamento linear. Este modelo

pode ser escrito sob muitas outras parametrizações, em que $\beta = (\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4)$ é o vetor de parâmetros desconhecidos do modelo, conforme definido na Equação (2.15):

$$f(x, \beta) = \beta_1 - (\beta_2) \cdot \exp(-\beta_3 x^{\beta_4}) \quad (\text{Eq. 2.15})$$

A Equação (2.16) trata-se de um modelo empírico, adaptado de Mazucheli (1995), que ilustra uma parametrização de um modelo de crescimento sigmoide, em que A e B são os vetores de parâmetros desconhecidos:

$$q_e = A * (1 - \exp(-B * C_e)) \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Em que:

A: $q_{\text{máx}}$ (capacidade máxima de adsorção de um soluto num determinado adsorbato).

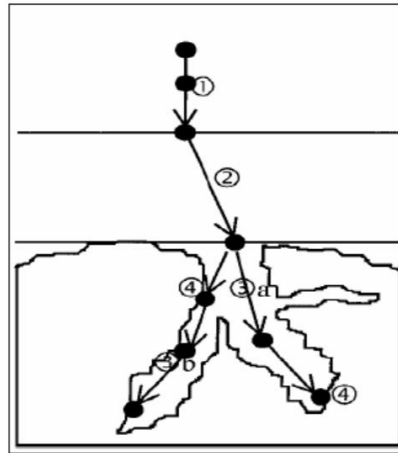
B: Kd (coeficiente de seletividade, Kd, que representa a distribuição do soluto entre a solução e a superfície sólida (CALÁBRIA *et al.*, 2017)).

2.4.2 Cinética do Processo e Modelo Cinético

Estudos de cinética de adsorção demonstram informações de benefícios sobre a taxa de adsorção e o tempo necessário para atingir o equilíbrio (ELWAKEEL *et al.*, 2020). Esses modelos cinéticos são usados para determinar o mecanismo de controle de processos de adsorção, tais como: adsorção na superfície, reação química e mecanismos de difusão (LATTANZI *et al.*, 2020).

O processo de adsorção ocorre em 4 etapas distintas, conforme ilustrado na Figura (2.5). A primeira etapa é o transporte do seio da solução até a camada limite do sólido (1). A segunda é o transporte por difusão através da camada limite (2), seguida pela terceira etapa que consiste no transporte através dos poros do adsorbente (3). Por último ocorre a adsorção (4), propriamente dita, com a ligação do adsorbato em um sítio ativo disponível (WEBER; SMITH, 1987). No sítio ativo disponível, o processo também pode ser regido por uma troca iônica, entre o íon a ser removido do meio aquoso e o material sólido trocador (ABRÃO, 2014).

Figura 2.5 - Representação das etapas do processo de adsorção da camada limite a região porosa do adsorvente.



Fonte: Weber; Smith (1987).

2.4.2.1 Equação cinética de difusão intrapartícula

A adsorção é um processo de várias etapas que envolve a transferência de moléculas de soluto da fase aquosa para a superfície das partículas sólidas com seguida penetração nos poros (passo lento e determinativo da velocidade) (RUTHVEN, 1984). Modelos cinéticos classificados como de primeira e segunda ordem não são capazes de determinar o mecanismo de difusão, para tal finalidade é preferível avaliar os resultados da cinética com o modelo de difusão intrapartícula, que está representado na Equação (2.17) em sua forma linearizada (ABDI *et al.*, 2017).

$$q_t = K_p t^{1/2} + I \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Em que q_t é a quantidade de soluto na fase sólida no tempo t (meq.g^{-1}); K_p é a constante de taxa de difusão intrapartícula ($\text{meq.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$); I é o intercepto.

2.4.2.2 Modelo cinético de transferência de massa em filme externo

O modelo de transferência de massa em filme externo assume que a transferência de massa entre a solução e o filme formado na superfície do sólido é determinante para a cinética do processo. O soluto é removido da solução até ser atingido o equilíbrio com o filme líquido formado na superfície do sólido. Essa concentração de equilíbrio no filme externo varia com o

tempo (PURANIK, 1999). No desenvolvimento do modelo, algumas hipóteses foram tomadas: a superfície do adsorvente é considerada uniforme; a concentração do soluto é distribuída de maneira homogênea; a difusão intrapartícula é desprezada devido ao fato de considerar-se que a troca iônica ocorre na superfície; o equilíbrio entre o soluto e a interface é estabelecido rapidamente; o volume do sistema permanece constante.

Para o desenvolvimento das equações considerou-se o sistema em batelada com concentração C_0 (meq.L⁻¹), volume constante V (L) e massa de adsorvente constante m (g). O balanço de massa total do sistema e o modelo convectivo que descreveu a transferência de massa entre a solução e o filme adjacente foram definidos conforme as Equações (2.18) a (2.16).

- Balanço de massa:

$$q(t) = [C_0 - C(t)] \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

- Transferência de massa entre solução e filme adjacente:

$$\frac{dC}{dt} = -K_{tm} \cdot [C(t) - C_I(t)] \quad (\text{Eq. 2.19})$$

- Combinando as Equações (2.18) e (2.19) obtém-se a Equação (2.20):

$$\frac{dq}{dt} = \frac{V}{m} \cdot K_{tm} \cdot [C(t) - C_I(t)] \quad (\text{Eq. 2.20})$$

- Modelo de Langmuir (descreve isotermas de adsorção, ou seja, a variação da massa adsorvida com o tempo) (Equação 2.21):

$$q(t) = \frac{q_m \cdot b \cdot C_I(t)}{1 + b \cdot C_I(t)} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

- Derivando a Equação (2.21) obtém-se a Equação (2.22):

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q_m \cdot b}{(1 + b \cdot C_I)^2} \cdot \frac{dC_I}{dt} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

- Combinando as Equações (2.18) e (2.22) obtém-se a Equação (2.23):

$$\frac{dC_I}{dt} = \frac{V \cdot K_{tm}}{m \cdot q_m \cdot b} \cdot (1 + b \cdot C_I)^2 \cdot (C - C_I) \quad (\text{Eq. 2.23})$$

- Condições de contorno:

$$C_I(t = 0) = 0$$

$$C(t = 0) = C_0$$

Em que C é a concentração do adsorbato na solução (meq.L^{-1}); C_I é a concentração do adsorbato no filme adjacente à superfície (meq.L^{-1}); K_{tm} é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1}); t é o tempo (min); q_m é a máxima capacidade de adsorção no equilíbrio; b é a constante da isoterma de equilíbrio de Langmuir; $q(t)$ é a quantidade de soluto no filme adjacente à superfície no tempo t (meq.g^{-1}).

Nas Equações (2.20), (2.21) e (2.22) está presente a variável q , além de outros parâmetros em função do tempo. Rearranjando a Equação (2.18) obtém-se a $C(t)$ em função de $q(t)$, definida pela Equação (2.23):

$$C(t) = C_0 - \frac{m \cdot q(t)}{V} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

Rearranjando a Equação (2.21) tendo a $C_I(t)$ em função de $q(t)$, obtém-se a Equação (2.24).

$$C_I(t) = \frac{q(t)}{q_m \cdot b - q(t)} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Substituindo as Equações (2.23) e (2.24) na Equação (2.19), obtém-se a equação desejada definida pela Equação (2.25).

$$\frac{dq}{dt} = \frac{V \cdot K_{tm}}{m} \cdot \left[C_0 - \frac{m \cdot q(t)}{V} - \frac{q(t)}{q_m \cdot b - q(t)} \right] \quad (\text{Eq. 2.25})$$

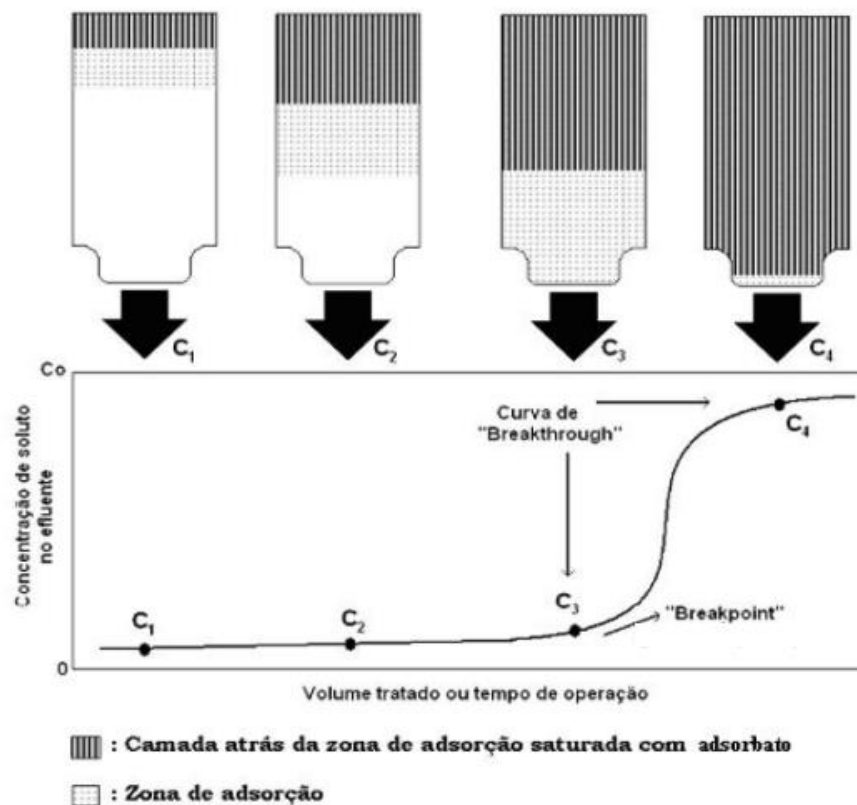
Segundo Cantuaria (2014) uma alternativa é resolver a Equação diferencial (2.25) numericamente, usando os valores experimentais de cada parâmetro.

2.5 TROCA IÔNICA EM SISTEMA DINÂMICO DE LEITO FIXO

2.5.1 Cinética de Reação em Coluna de Leito Fixo

O estudo de troca iônica em sistemas de leito fixo é constituído por uma coluna contendo o sólido que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. Esse sistema reflete o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa (KLEINUBING, 2006). A retenção do soluto no material trocador do leito pode ser descrita pelas curvas de ruptura, obtidas experimentalmente (CREN, 2009).

Figura 2.6 – Curva de ruptura para coluna de leito fixo em função do tempo.



Fonte: Ramos, 2008.

Em um leito fixo, a ZTM é 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, 2005). A ZTM pode ser controlada pela determinação da concentração do efluente na saída da coluna, pelo comportamento da curva de ruptura,

conforme a Figura 2.6, que mostra uma coluna em quatro estágios de tempo e abaixo sua respectiva curva de ruptura, para um sistema de fluxo descendente de alimentação.

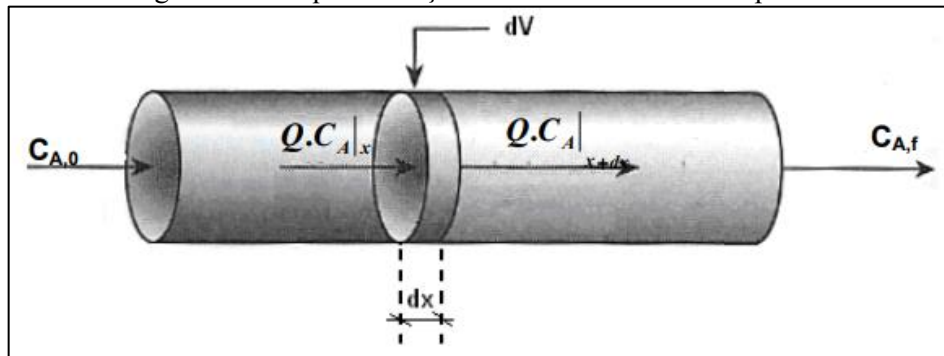
No primeiro estágio, o efluente na saída está completamente livre do íon metálico em solução. A parte superior da camada é praticamente saturada e o volume de troca iônica é representado por uma estreita ZTM na qual rapidamente muda a concentração (ponto C1). Em um dado instante de tempo, a metade do leito é saturada com o íon metálico, porém a concentração do efluente na saída é praticamente zero (ponto C2). Finalmente no ponto (C3) a parte baixa da ZTM chega próximo ao fundo do leito e a concentração do íon metálico tem um valor detectável pela primeira vez. Diz-se que a troca iônica atingiu o “Breakpoint” (ponto de ruptura). A concentração do íon metálico no líquido efluente agora aumenta rapidamente porque a ZTM passa através do fundo da coluna e em C4 praticamente atinge o valor da concentração inicial (C_0). No ponto C4 a coluna está praticamente saturada com o íon metálico. A porção da curva entre C3 e C4 é denominada de curva de “Breakthrough”. No fluxo posterior a C4 de líquido através da coluna, atingiu-se o equilíbrio (ARCANJO, 2014).

2.5.2 Modelo Diferencial para Colunas de Leito Fixo com Fluxo Pistão

De forma simplificada, o escoamento em fluxo pistão ocorre analogamente ao que é observado em um êmbolo, ou seja, as partículas entram continuamente em uma das extremidades da coluna de leito fixo e são descarregadas na mesma sequência em que entraram na saída, ocorrendo uma mínima dispersão longitudinal. Para que isso ocorra, as colunas devem ter uma alta relação comprimento/largura. Nessas colunas, todas as partículas permanecem dentro do sistema durante um mesmo período. Nos primeiros metros da coluna as concentrações do composto a ser degradado são altas, e vão decrescendo com o aumento da distância ao ponto de afluência do líquido. A dinâmica deste decréscimo será função da ordem de reação verificada (TOSCANI, 2010).

As equações para determinação de concentração efluente a partir de dados da coluna advêm de um balanço de massa sobre uma seção transversal infinitesimal, dx , da coluna, como pode ser visto na Figura (2.7), considerando os termos relativos a transporte advectivo e dispersivo (KELLNER; PIRES, 1998). Quando este balanço é realizado, o princípio da conservação do regime permanente pode ser aplicado. O sistema pode ser considerado uma batelada móvel, já que cada seção do canal pode ser analisada de acordo com os princípios e a cinética de um sistema em batelada (MILLER; CLESCERI, 2003).

Figura 2.7 - Esquemática de uma coluna de fluxo pistão.



Fonte: Toscani (2010).

Analisando-se o transporte de massa na figura 2.5 pode-se chegar à Equação (2.26):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mu_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D_m \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r_c \quad (\text{Eq. 2.26})$$

Em que μ_x é a velocidade média do fluxo ao longo da coluna (LT^{-1}), D_m é o coeficiente de dispersão longitudinal (L^2T^{-1}) e r_c representa as reações de consumo de massa no interior do volume de controle (TOSCANI, 2010).

Utilizando a Equação (2.26) pode-se modelar o perfil de concentrações da substância ao longo do comprimento da coluna. Tem-se nesta situação que a concentração da alimentação (C_0) é reduzida ao longo do tempo e por uma constante k por um fator exponencial, este por sua vez dependente do tempo e da constante de degradação da substância (TOSCANI, 2010).

No *software Aspen Adsorption*[®] o modelo de fluxo pistão é uma das equações implementadas para projetar colunas de leito fixo realizando troca iônica.

2.6 PROJETO DE UMA COLUNA DE LEITO FIXO DE TROCA IÔNICA EM ASPEN ADSORPTION[®] VERSÃO 9.0

As premissas do modelo de leito para troca iônica segundo o manual do *software* da versão 9.0, são:

1. Balanços gerais e de materiais de componentes se aplicam à fase líquida.
2. Aplicam-se condições isotérmicas.
3. Aplica-se fluxo de pistão ou fluxo de pistão com dispersão axial.
4. A pressão do fluxo de líquido é constante (sem queda de pressão por atrito).

5. A velocidade superficial e , conseqüentemente a vazão volumétrica permanecem constantes (os componentes do íon são diluídos, portanto o efeito da adsorção no balanço geral de massa é desprezível).
6. A mistura ideal ocorre na fase aquosa. Como os componentes iônicos são muito diluídos, o volume molar geral permanece constante.
7. São permitidas alterações no volume molar entre fluidos distintos, alimentados sequencialmente.
8. A capacidade total de troca do leito Q é constante.
9. Aplica-se uma taxa de transferência de massa concentrada, com uma resistência de filme líquido ou sólido. Essa resistência é linear, quadrática ou definida pelo usuário.
10. O equilíbrio de ação em massa é um modelo alternativo para o comportamento de troca iônica. Outros incluem os modelos Langmuir e Langmuir-Freundlich estendidos.

Na sequência será descrito todo um conjunto de equações que pertencem a projeção de uma coluna de leito fixo operando para trocas iônicas dentro do software, no qual todo conteúdo abordado no corpo texto do item 2.6 deste trabalho, foi retirado do manual do *software Aspen Adsorption* da versão 9.0 (ASPEN ADSIM, 2005).

2.6.1 Conjunto de Equações que Regem o Processo de Troca Iônica

2.6.1.1 Método de discretização

A escolha do método de discretização para resolução das equações que regem o comportamento da coluna de troca iônica, depende principalmente do tipo de processo que é simulado e do nível de precisão, estabilidade e velocidade que se está procurando. Cada um dos métodos numéricos difere em:

- Método de aproximação de derivadas espaciais.
- Número de pontos.
- Precisão (incluindo qualquer tendência ao comportamento oscilatório).
- Estabilidade.
- Tempo de simulação necessário.

Os dois melhores métodos padrão oferecidos pelo *software*, em termos de precisão, estabilidade e tempo de simulação, são: *Upwind Differencing Scheme 1*; *Quadratic Upwind Differencing Scheme*.

O *Upwind Differencing Scheme 1* (UDS1) é a opção mais indicada, devido à:

- Bom desempenho geral.
- Incondicionalmente não-oscilatório.
- Incondicionalmente estável.
- Rápido tempo de simulação.
- Razoavelmente preciso.

O UDS1 é um esquema de diferenciação de primeira ordem, baseado em uma expansão de Taylor de primeira ordem.

a) Termo de primeira ordem (convecção) definido na Equação (2.27):

$$\frac{\partial r_i}{\partial z} = \frac{r_i - r_{i-1}}{\Delta z} \quad (\text{Eq. 2.27})$$

b) O termo de segunda ordem (dispersão) é aproximado com um esquema de diferenciação central preciso de segunda ordem definido na Equação (2.28):

$$\frac{\partial^2 r_i}{\partial z^2} = \frac{r_{i+1} - 2r_i + r_{i-1}}{\Delta z^2} \quad (\text{Eq. 2.28})$$

O UDS1, segundo o manual do *software*, apresenta as seguintes vantagens (+) e desvantagens (-):

- (+) Incondicionalmente estável (ou seja, não produz oscilações na solução).
- (+) Menos tempo de simulação.
- (-) Somente precisão de primeira ordem.
- (-) Dá uma grande quantidade da chamada difusão "falsa" ou numérica (esse problema diminui à medida que o número de nós aumenta).

2.6.1.2 Balanço de material/momentum

O balanço de material ou *momentum*, é utilizado para especificar as premissas básicas sobre dispersão de material na fase líquida para processos de troca iônica. À medida que um

fluido flui através de uma coluna compactada, como um leito de troca iônica, a dispersão axial (mistura) tende a ocorrer, o que reduz a eficiência da separação. A dispersão axial deve ser minimizada no projeto do leito, mas, se ocorrer, o *Aspen Adsorption*® deve ser responsável por seus efeitos.

Existem várias fontes de dispersão axial nos processos de troca iônica (RUTHVEN, 1984):

- a) Espaçamentos causados por empacotamento não uniforme, como por exemplo, quando diferentes seções do recheio possuem diferentes espaços vazios.
- b) Dispersão por efeitos da camada, devido ao empacotamento não uniforme da camada. Isto pode ser evitado por meio de um eficiente preenchimento da camada com o recheio, obtendo-se uma proporção suficiente entre os diâmetros da coluna e das partículas do recheio.
- c) Retenção de líquido na camada limite laminar ao redor das partículas combinada com pequenas flutuações aleatórias no fluxo.
- d) Divisão e recombinação do fluxo ao redor das partículas.

As difusividades moleculares dos líquidos são muito pequenas para contribuir significativamente para a dispersão axial. Em geral, os efeitos da mistura são aditivos e podem ser agrupados em um único coeficiente de dispersão efetivo, E_z . O termo de dispersão no balanço de material é geralmente expresso conforme definido na Equação (2.29).

$$-\varepsilon_i E_z \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} \quad (\text{Eq. 2.29})$$

O tipo de fluxo determina se este termo é omitido ou incluído no balanço de materiais. Os métodos numéricos usados para discretizar as derivadas espaciais nas equações gerais também podem introduzir uma forma artificial de dispersão.

2.6.1.2.1 Convecção com dispersão estimada

A opção convecção com dispersão estimada inclui o termo de dispersão no balanço do material para o leito, de modo que o coeficiente de dispersão varia ao longo do comprimento da coluna. O *Aspen Adsorption*® estima os coeficientes de dispersão dos componentes em um leito de troca iônica usando a Equação (2.30) (SLATER, 1991):

$$\frac{v_l d_p}{E_z} = 0.2 + 0.011 \left(\frac{Re}{\varepsilon_i} \right)^{0.48} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Em que:

E_z : Coeficiente de dispersão axial.

v_l : Velocidade líquida.

ε_i : Vazio interpartículas.

D_p : Diâmetro das partículas.

$Re = \frac{\rho_l M_l d_p v_l}{\mu}$: Número de Reynolds.

μ : Viscosidade líquida.

ρ_l : Densidade molar líquida.

M_l : Peso molecular líquido.

2.6.1.3 Modelo cinético

A transferência geral de massa de componentes iônicos entre a fase líquida no recheio e a fase adsorvida, deve superar duas resistências: Resistência à transferência de massa localizada na camada limite que circunda a partícula; Resistência à transferência de massa dentro da partícula.

A segunda resistência determina a taxa geral de transferência de massa. O *Aspen Adsorption*® agrupa a resistência geral à transferência de massa em um único fator geral. Seleciona-se o tipo de resistência de: Suposição de modelo de filme; Suposição do Modelo Cinético e forma de resistência à transferência de massa; Forma do coeficiente de transferência de massa

Na definição do modelo de filme suposto, o *software* fornece a escolha entre sólido e fluido.

- Sólido: A força motriz da transferência de massa é expressa em função da carga da fase sólida (filme sólido).
- Fluido: A força motriz da transferência de massa é expressa em função da concentração da fase líquida (filme líquido).

Na suposição do modelo cinético é possível escolher entre duas funções que representam a força motriz da transferência de massa, desde que a opção de considerar a resistência à transferência de massa no balanço geral tenha sido selecionada previamente. As funções podem ser lineares ou quadráticas.

- Linear

A força motriz da transferência de massa para um componente k é expressa como uma função linear da concentração da fase líquida representada na Equação (2.31) ou da carga da fase sólida, Equação (2.32).

$$\frac{\partial w_k}{\partial t} = MTC_l c_k (C_k - C_k^*) \quad (\text{filme fluido}) \quad (\text{Eq. 2.31})$$

$$\frac{\partial w_k}{\partial t} = MTC_s c_k (w_k^* - w_k) \quad (\text{filme sólido}) \quad (\text{Eq. 2.32})$$

- Quadrático

A força motriz da transferência de massa é expressa como uma função quadrática da concentração da fase líquida (filme fluido) definida na Equação (2.33) ou carga da fase sólida (filme sólido), Equação (2.34).

$$\frac{\partial w_k}{\partial t} = MTC_l c_k \frac{(C_k^2 - (C_k^*)^2)}{2C_k} \quad (\text{filme fluido}) \quad (\text{Eq. 2.33})$$

$$\frac{\partial w_k}{\partial t} = MTC_s c_k \frac{((w_k^*)^2 - w_k^2)}{2w_k} \quad (\text{filme sólido}) \quad (\text{Eq. 2.34})$$

Em que:

c_k : Concentração de íons na fase líquida (eq.m⁻³).

c_k^* : Concentração de íons da fase líquida em equilíbrio com a fase da resina (eq.m⁻³).

MTC_l : Coeficiente de transferência de massa de filme líquido (s⁻¹).

MTC_s : Coeficiente de transferência de massa de filme sólido (s⁻¹).

T : Tempo (s).

w_k : Carregamento de íons em resina (eq.m⁻³).

w_k^* : Carga de íons em equilíbrio com a concentração de íons na fase líquida (eq.m⁻³).

2.6.1.4 Isoterma de equilíbrio para processos de troca iônica

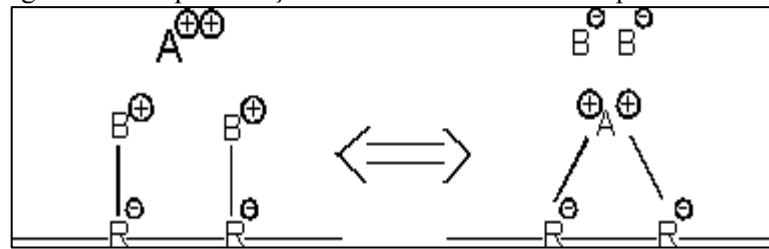
O *Aspen Adsorption*® possui uma lista de isotermas padrão de adsorção, de múltiplos componentes comumente usadas: Lei de ação das massas; Extended Langmuir; Extended Langmuir-Freundlich extendido.

Como foi abordado no item 2.4.1.3 a lei de ação das massas é representativa para o equilíbrio de troca iônica e o *software Aspen Adsorption*® têm como unidades e dados base a seguinte esquematização:

a) Equilíbrio de ação em massa (troca iônica isotérmica assumida para a camada)

A reação de troca no processo de troca iônica encontra-se representada na Figura (2.8) e na Equação (2.35).

Figura 2.8 - Representação da troca iônica assumida para a camada.



Fonte: *Aspen Adsorption*® (ano).



Em que:

m : Coeficiente estequiométrico (m é um número inteiro ou uma fração e é definido pela razão de valência de A e B).

A : Componente iônico em solução.

B : Contra-íon na superfície do trocador de íons.

R : Grupo ligado (de sinal oposto a B).

A relação de equilíbrio associada pode ser escrita conforme definido na Equação (2.36).

$$\frac{1}{K_{AB}} = \left(\frac{y_A}{x_A}\right) \left(\frac{x_B}{y_B}\right)^m \left(\frac{Q}{C_0}\right)^{m-1} \quad (\text{Eq. 2.36})$$

Em que:

K_{AB} : Constante de equilíbrio ou coeficiente de seletividade.

x : Fração molar equivalente na fase adsorvida.

y : Fração molar equivalente na fase aquosa.

c_0 : Concentração iônica total.

Q : Capacidade de resina de troca iônica.

Na adsorção de Aspen o parâmetro IP_1 é igual a K_{AB} e o parâmetro m é igual a IP_2 , substituindo esses parâmetros na Equação (2.36) obtém-se a Equação (2.37).

$$IP_{1A} \left(\frac{y_A}{x_A} \right) \left(\frac{x_B}{y_B} \right)^{IP_{2A}} \left(\frac{Q}{C_0} \right)^{IP_{2A}-1} = 1.0 \quad (\text{Eq. 2.37})$$

2.6.2 Balanço de Massa Geral do Processo de Troca Iônica

A seguir serão descritas as equações de balanço de massa usadas pela *Aspen Adsorption*® para simular processos de troca iônica. O saldo geral do material é expresso conforme definido na Equação (2.38):

$$v_l \frac{\partial \rho_l}{\partial z} + \varepsilon_i \frac{\partial \rho_l}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 2.38})$$

A Equação (2.38) explica o fato de que, durante um ciclo de troca iônica solventes de diferentes densidades estão sendo utilizados nos diferentes estágios de produção, purga e regeneração. A densidade permanece inalterada como resultado do próprio processo de troca iônica.

Quando um fluido escoar através de um leito de partículas existe uma tendência de que ocorra uma dispersão axial. Qualquer tipo de dispersão é indesejável por contribuir para a redução da eficiência de separação (RUTHVEN, 1984). O balanço de massa de um fluxo através de uma coluna de adsorção pode ser representado por um modelo de fluxo pistonado (*plug flow*) axialmente disperso, conforme descrito na Equação (2.39) (TANTET, 1994). De acordo com o *software Aspen Adsorption*® cada espécie iônica na fase líquida, alimentada na coluna de troca iônica, é governada pela equação de balanço de materiais expressa na Equação (2.39).

$$-\varepsilon_i E_z \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} + v_l \frac{\partial C_k}{\partial z} + \varepsilon_i \frac{\partial C_k}{\partial t} + J_k = 0 \quad (\text{Eq. 2.39})$$

A taxa de transferência de massa J_k entre o acúmulo na fase líquida e o filme sólido é definida pela Equação (2.40).

$$J_k = (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial w_k}{\partial t} \quad (\text{Eq. 2.40})$$

Em que a taxa de absorção, $\frac{\partial w_k}{\partial t}$, pode ser determinada por uma relação de força motriz linear de filme sólido definida na Equação (2.41).

$$\frac{\partial w_k}{\partial t} = MTC_{S_k}(w_k^* - w_k) \quad (\text{Eq. 2.41})$$

O número de contra-íons liberados da resina e entrando na fase líquida é determinado a partir do número de íons trocados da fase líquida, a carga total do líquido e da resina deve permanecer neutra, conforme representado na Equação (2.42).

$$J_b = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq b}}^{nc} J_k \quad (\text{Eq. 2.42})$$

O comportamento do contra-íon trocado na fase líquida pode ser descrito por meio da Equação (2.43).

$$-\varepsilon_i E_z \frac{\partial^2 c_b}{\partial z^2} + v_l \frac{\partial c_b}{\partial z} + \varepsilon_i \frac{\partial c_b}{\partial t} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq b}}^{nc} J_k = 0 \quad (\text{Eq. 2.43})$$

Em que:

c_b : Concentração de contra íons na fase líquida (eq.m⁻³).

c_k : Concentração de íons na fase líquida (eq.m⁻³).

c_k^* : Concentração de íons da fase líquida em equilíbrio com a fase da resina (eq.m⁻³).

c_0 : Concentração total de íons na fase líquida (eq.m⁻³).

E_z : Coeficiente de dispersão axial (m².s⁻¹).

J_b : Taxa de transferência de material de contra-íon (eq/m³/s).

J_k : Taxa de transferência de material de íons (eq/m³/s).

MTC_l : Coeficiente de transferência de massa de filme líquido (s⁻¹).

MTC_s : Coeficiente de transferência de massa de filme sólido (s⁻¹).

t : Tempo (s).

w_k : Carregamento de íons em resina (eq.m^{-3}).

w_k^* : Carga de íons em equilíbrio com a concentração de íons na fase líquida (eq.m^{-3}).

Z : Eixo de Coordenada axial (m).

ε_i : Vazio no leito (porosidade) (m);

ρ_i : Densidade molar do solvente (kmol.m^{-3}).

2.6.3 Métodos de Integração da Simulação

2.6.3.1 Modelo de Euler

É o método numérico simples usado para resolver equações diferenciais ordinárias (EDO) com condições iniciais. Consiste em aproximar a solução $y(x)$, no sentido de uma linearização por meio de suas tangentes, ou seja, são dados um ponto de partida (x_0, y_0) e uma direção a ser tomada $f(x, y)$, deseja-se determinar $y(z)$. Uma premissa básica antes de expressar o método de Euler, é compreender que a série de Taylor define: “Seja f uma função tal que f e suas n primeiras derivadas sejam contínuas no intervalo fechado $[a, b]$. Além disso, $f^{(n+1)}(x)$ existe para todo x no intervalo aberto (a, b) conforme descrito na Equação (2.44).

$$f_{(b)} = f_{(a)} + \frac{f'(a)}{1!} \cdot (b-a) + \frac{f''(a)}{2!} \cdot (b-a)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!} \cdot (b-a)^n + \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} \cdot (b-a)^{n+1}$$

(Eq. 2.44)

Esta equação é válida se $b < a$. Nesse caso, $[a, b]$ é substituído por $[b, a]$ e (a, b) por (b, a) (SANTOS; SILVA, 2010).

2.6.3.1.1 Euler explícito

Considere o problema de valor inicial $y' = f(x, y)$ e $y(x_0) = y_0$, o método de Euler explícito dados os valores (x_0, y_0) permite por meio de uma equação explícita $y_1 = \phi_h(x_0, y_0)$ obter y_1 que aproxima o valor $y(x_1)$ com $x_1 = x_0 + h$. A ideia do método é truncar a expansão de Taylor de $y(x_1)$ com base em $y(x_0)$ considerando apenas os dois primeiros termos. Aplicando a expansão após os dois termos, obtém-se a Equação (2.45):

$$y(x_1) = y(x_0) + y'(x_0)(x_1 - x_0) + y''(\xi) \frac{(x_1 - x_0)^2}{2} \quad (\text{Eq. 2.45})$$

Considerando que $\xi \in (x_0, x_1)$, a aproximação y_1 de $y(x_1)$ do método de Euler explícito é definido conforme descrito na Equação (2.46).

$$y_1 = y(x_0) + y'(x_0)(x_1 - x_0) \quad (\text{Eq. 2.46})$$

Sabendo-se que $h = x_1 - x_0$ e por definição do problema $y'(x_0) = f(x_0, y(x_0))$ e $y(x_0) = y_0$, obtém-se a Equação (2.47) para ir de y_0 a y_1 .

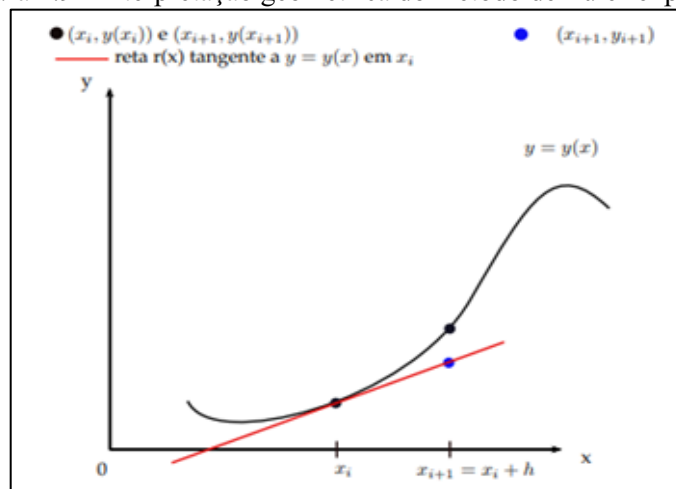
$$y_1 = y_0 + h \cdot f(x_0, y_0) \quad (\text{Eq. 2.47})$$

A Equação (2.48) para ir de y_i a y_{i+1} é definida da seguinte forma:

$$y_{i+1} = y_i + h \cdot f(x_i, y_i) \quad (\text{Eq. 2.48})$$

A Figura (2.9) representa a interpretação geométrica do método de Euler explícito, na qual é possível observar que $y_{i+1} = y_i + h \cdot f(x_i, y_i) = y_i + h \cdot y'(x_i)$ é o valor que toma a reta $r(x)$ tangente a função $y(x)$ no ponto $(x_i, y(x_i))$ de equação $r(x) = y_i + y'(x_i)(x - x_i)$ no ponto x_{i+1} , ou seja, $y_{i+1} = r(x_{i+1})$ (ROMANAZZI, 2020).

Figura 2.9 - Interpretação geométrica do método de Euler explícito.

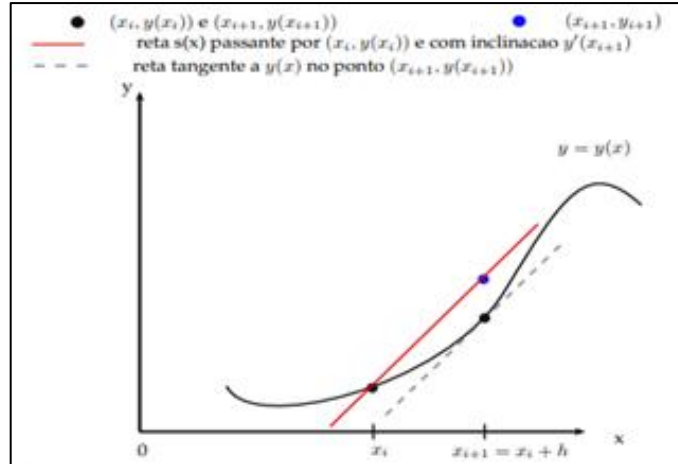


Fonte: Romanazzi (2020).

2.6.3.1.2 Euler implícito

Na Figura (2.10) pode-se observar a interpretação gráfica do método de Euler implícito considerando a reta $s(x)$ passante por $(x_i, y(x_i))$ com inclinação $y'(x_{i+1})$, em vez de usar a reta tangente com inclinação $y'(x_i)$ e passante por $(x_i, y(x_i))$.

Figura 2.10 - Interpretação gráfica do método de Euler implícito.



Fonte: Romanazzi (2020).

O método de Euler implícito considera como valor y_{i+1} o valor que esta reta $s(x)$ toma em x_{i+1} : $y_{i+1} = s(x_{i+1})$. Devido a $s(x)$ ser expressa como $s(x) = y_i + y'(x_{i+1})(x - x_i)$, obtém-se a seguinte expressão: $y_{i+1} = s(x_{i+1}) = y_i + y'(x_{i+1})(x_{i+1} - x_i) = y_i + hf(x_{i+1}, y_{i+1})$. Portanto, o método de Euler implícito é representado pela Equação (2.49).

$$y_{i+1} = y_i + hf(x_{i+1}, y_{i+1}) \quad (\text{Eq. 2.49})$$

No caso de Euler implícito em vez de y_{i+1} encontra-se no primeiro membro, como também como argumento da f . Em simulação computacional este método normalmente é processado mais rapidamente nos *softwares*, como também é mais preciso (ROMANAZZI, 2020).

CAPÍTULO III

3 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida em 4 (quatro) etapas distintas:

- (1) pesquisa bibliográfica de dados experimentais significativos sobre a remoção de Zinco (II) pela zeólita NaY em sistemas de banho finito e coluna de leito fixo.
- (2) modelagem cinética dos dados de banho finito utilizando os modelos de difusão intrapartícula (DIF) e de transferência de massa em filme externo (MFE), para determinação da etapa limitante quanto a transferência de massa (TM) deste processo.
- (3) modelagem cinética dos dados de coluna de leito fixo utilizando os modelos selecionados: transferência de massa em filme sólido do *Aspen Adsorption*[®] (TMFS), Thomas (TH) e Yoon-Nelson (YN), para comparar a significância de cada e identificar fenômenos de transferência de massa e dispersão axial envolvidos nesse processo.
- (4) simulação do processo de troca iônica entre Zn^{2+} e zeólita NaY, utilizando o modelo TMFS, variando-se a altura do leito para projetar a interferência desta dimensão sob a capacidade de remoção de Zn^{2+} ($q_0[\text{meq.g}^{-1}]$) e o tempo de saturação ($t[\text{min}]$) da zeólita NaY.

3.1 FONTES DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Na Tabela 3.1 estão descritos os dados experimentais extraídos de Ostroski (2008), necessários para os ajustes dos modelos cinéticos (DIF, MFE, TMFS, TH, YN) estudados nessa pesquisa.

Tabela 3.1 - Dados experimentais da remoção de Zn^{2+} pela zeólita NaY.

Dados	Valor	Descrição	Método
q_m	$2,83 \pm 0,14 \text{ meq.g}^{-1}$	Constantes de Langmuir	Banho Finito
b	$3,06 \pm 0,61 \text{ meq.g}^{-1}$		
C_0	0,586 a 2,447 meq.L^{-1}	Concentração de alimentação	Coluna de Leito Fixo
Q	8 mL.min^{-1}	Vazão de alimentação	
D_b	0,009 m	Diâmetro da coluna	
H_b	0,03 m	Altura útil da coluna	
ε_i	0,5	Porosidade da coluna	
D_p	0,18mm	Diâmetro de partícula	

Fonte: Ostroski (2008).

Os cálculos de alguns outros parâmetros foram realizados para satisfazer especificações de um dos modelos, o TMFS do *Aspen Adsorption*®. Para tal, dados referentes às características físicas da zeólita NaY foram coletados em Silva (2004) e estão apresentados na Tabela (3.2), utilizados para cálculo de vazios inter e intrapartícula (ε_i e ε_p).

Tabela 3.2 - Parâmetros experimentais de caracterização de zeólita NaY.

Dados	Valor	Descrição	Método
ρ_b	0,8959 kg.m ⁻³	Densidade Bulk	Porosimetria de mercúrio
E	0,54	Porosidade	
V_{pore}	3,03.10 ⁻⁴ m ³ .kg ⁻¹	Volume total de poros	Picnometria de gás hélio
ρ_{true}	1,9807 kg.m ⁻³	Densidade	

Fonte: Silva (2004).

A porosidade da coluna (ε_i), referente ao volume de espaços vazios na coluna de leito fixo (empacotada), foi determinada utilizando a Equação (3.1), baseado em Silva (2004).

$$\varepsilon_i = 1 - \left(\frac{\rho_b}{\rho_{true}} \right) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Utilizando os dados da Tabela (3.2) e a Equação (3.1) foi possível calcular a $\varepsilon_i = 0,54 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, valor próximo da $\varepsilon_i = 0,5$ encontrada por Ostroski (2008). Devido à convergência de valores da ε_i , considerou-se os dados de caracterização da Tabela (3.2) para calcular também a porosidade da partícula (ε_p), referente ao volume total de poros de um material (V_{pore}), utilizando a Equação (3.2), baseada em Silva (2003).

$$\varepsilon_p = \frac{V_{pore}}{1/\rho_{true} + V_{pore}} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

O valor da ε_p calculada foi de $5,99 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$. Outra variável calculada para satisfazer o modelo do *software* foi a constante de seletividade (K_{AB}) utilizando a Equação (3.3) baseada em Abrão (2014), em que K_d é o coeficiente de distribuição; q_o é o número total de meq do cátion no trocador por grama de resina e C_o é a concentração total dos íons em meq.mL⁻¹ de solução. A constante de seletividade (K_{AB}) é pertencente ao equilíbrio de troca iônica regido pela lei de ação das massas, assumida para estimar no *Aspen Adsorption*® a fração molar dos íons trocados equivalente à fase aquosa e o leito de troca iônica, utilizando a Equação (3.4) do *software*.

$$K_A^B = K_d \frac{C_0}{q_0} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$IP_{1A} \left(\frac{y_A}{x_A}\right) \left(\frac{x_B}{y_B}\right)^{IP_{2A}} \left(\frac{Q}{C_0}\right)^{IP_{2A}-1} = 1.0 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Em que, o parâmetro IP_1 é igual a K_{AB} e o parâmetro IP_2 é um coeficiente estequiométrico da reação de troca iônica; x é a fração molar equivalente na resina de troca iônica do íon (componente A) e contra íon (componente B); y é a fração molar equivalente na fase aquosa do íon (componente A) e contra íon (componente B); C_0 é a concentração iônica total (eq.m⁻³); Q é a capacidade máxima volumétrica de troca iônica da resina (eq.m⁻³).

O parâmetro K_d pertencente às isotermas de equilíbrio, foi calculado pelos ajustes dos modelos (Equações 3.5 a 3.8) aos dados de equilíbrio da troca entre Zn²⁺ e zeólita NaY extraídos de Ostroski (2008). O modelo de isoterma linear é descrito na Equação (3.5) (CALÁBRIA *et al.*, 2017). Lambert (1967) sugeriu uma função polinomial da concentração de equilíbrio apresentada na Equação (3.6). A isoterma de Langmuir linearizada é definida pela Equação (3.7) e o modelo de Freundlich linearizado pela Equação (3.8) (CALVET, 1989).

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad \text{ou} \quad y = Bx \quad (\text{Eq. 3.5})$$

$$q_e = K_1 \cdot C_e + K_2 \cdot C_e^2 \quad \text{ou} \quad y = Bx + Cx^2 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{b} \quad \text{ou} \quad y = Bx + A \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + 1/n \text{Ln}C_e \quad \text{ou} \quad y = A + Bx \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Em que, q_e (ou y) é a quantidade de soluto adsorvida por uma quantidade de adsorvente, em equilíbrio com uma solução de concentração C_e (ou x); K_d (ou B) é o coeficiente de distribuição do soluto entre a solução e a superfície sólida; K_1 e K_2 (ou B e C) são constantes, e K_1 é a estimativa do K_d do produto; q_m e b são constantes e $q_m b$ (ou $1/B$) é a estimativa de K_d do produto; K_f (ou $\exp[A]$) é a constante de Freundlich; $1/n$ é o índice da intensidade de adsorção e desde que $1/n = 1$ considera-se $K_f = K_d$ (DORNELAS *et al.*, 2001).

Para a determinação do modelo mais adequado à previsão da constante K_d , avaliaram-se os critérios estatísticos: Quadrado do coeficiente de correlação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo (R^2); Quadrado médio do erro (QME) que é obtido dividindo-se a soma de quadrados do erro pelos respectivos graus de liberdade; Gráfico de

dispersão de resíduos padronizados (GRES), no qual é desejável que os resíduos estejam no intervalo entre -2 e +2, assim como bem distribuídos ao longo da média zero, sem apresentar aglomerados de pontos (MONTGOMERY; PECK, 1982).

O coeficiente de seletividade K_d também foi determinado pelo ajuste do modelo empírico apresentado na Equação (3.9) à curva de equilíbrio de troca iônica entre Zn^{2+} e zeólita NaY de Ostroski (2008). O modelo tratou-se de uma parametrização de um modelo de crescimento sigmoidal (curvas em S) adaptado de Mazucheli (1995):

$$q_e = A*(1 - \exp(-B*C_e)) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Em que, A e B são os vetores de parâmetros desconhecidos do modelo. No qual $A=q_{\text{máx}}$ e $B=K_d$. Para avaliar se o ajuste foi satisfatório foram determinados os dados estatísticos: erro padrão, t-value e $\text{prob}>(t)$.

O desvio padrão de uma estimativa é chamado de erro padrão. O erro padrão do coeficiente mede o grau de precisão com que o modelo estima o valor desconhecido do coeficiente. O erro padrão do coeficiente é sempre positivo. Use o erro padrão do coeficiente para medir a precisão da estimativa do coeficiente. Quanto menor o erro padrão, mais precisa é a estimativa. Dividindo o coeficiente pelo erro padrão calcula-se o valor-t. Se o valor p associado à estatística t for menor que o nível alfa (0,01 e 0,05), conclui-se que o coeficiente é significativamente diferente de zero (MANUAL MINITAB LLC, 2019).

3.2 MODELAGEM CINÉTICA DO BANHO FINITO

Estudos de cinética de adsorção demonstram informações de benefícios sobre mecanismos de controle de processos de adsorção, como adsorção na superfície, reação química e mecanismos de difusão (LATTANZI *et al.*, 2020). Nessa etapa da pesquisa, foram ajustados dois modelos cinéticos de transferência de massa (DIF e MFE) aos dados experimentais da cinética em banho finito de troca iônica entre Zn^{2+} e zeólita NaY de Ostroski (2008), a fim de definir qual fenômeno representava a etapa limitante do processo.

3.2.1 Equação Cinética de Difusão Intrapartícula (DIF)

Modelos cinéticos de primeira e segunda ordem não são capazes de determinar o mecanismo de difusão, para tal finalidade é preferível avaliar os resultados da cinética com o

modelo de difusão intrapartícula, que está representado na Equação (3.10) em sua forma linearizada (ABDI *et al.*, 2017):

$$q_t = K_p t^{1/2} + I \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Em que, q_t é a quantidade de soluto na fase sólida no tempo t (meq.g⁻¹); K_p é a constante de taxa de difusão intrapartícula (meq.g⁻¹.min^{-0.5}); I é o intercepto.

3.2.2 Modelo Cinético de Transferência de Massa em Filme Externo (MFE)

O modelo de transferência de massa em filme externo assume que o soluto é removido da solução até ser atingido o equilíbrio com o filme líquido formado na superfície do sólido, e a concentração de equilíbrio varia com o tempo (PURANIK, 1999). O balanço de massa total do sistema de banho finito e o modelo convectivo que descreveu a transferência de massa entre a solução e o filme adjacente foi descrito conforme a Equação (3.11), adaptada de Puranik (1999).

$$\frac{dq}{dt} = \frac{V \cdot K_{tm}}{m} \cdot \left[C_0 - \frac{m \cdot q(t)}{V} - \frac{q(t)}{q_m \cdot b - q(t)} \right] \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Em que, C é a concentração do adsorbato na solução (meq.L⁻¹); K_{tm} é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min⁻¹); t é o tempo (min); q_m é a máxima capacidade de adsorção no equilíbrio; b é a constante da isoterma de equilíbrio de Langmuir; $q(t)$ é a quantidade de soluto no filme adjacente à superfície no tempo t (meq.g⁻¹); C_0 é a concentração inicial da solução (meq.L⁻¹); V é o volume de solução (L); m é a massa de adsorvente (g). A Equação diferencial (3.10) foi resolvida numericamente, utilizando o *software MatLab* e os valores experimentais de cada parâmetro, coletados em Ostroski (2008).

3.3 MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA

Na modelagem do sistema dinâmico de coluna de leito fixo, os modelos TH, YN e o TMFS Adsim foram ajustados às curvas de ruptura extraídas de Ostroski (2008), a fim de verificar a significância do modelo TMFS em relação aos outros modelos dinâmicos também ajustáveis a este processo.

3.3.1 Modelo de Thomas (TH)

Um dos modelos mais comumente usados para a previsão da curva de ruptura e avaliação do desempenho de uma coluna de leito fixo é o modelo proposto por Thomas, expresso conforme a Equação (3.12) (THOMAS, 1944).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH} \cdot q \cdot m}{Q} - K_{TH} \cdot C_0 \cdot t\right]} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Em que, q é a concentração máxima do soluto na fase sólida ($\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$); Q é a taxa de fluxo ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); M é a massa do trocador (zeólita NaY) (g); C_0 é a concentração de alimentação ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$); C é a concentração de saída; t é o tempo; K_{TH} é a constante do modelo de Thomas ($\text{mL}/\text{min} \cdot \text{meq}$).

3.3.2 Modelo de Yoon-Nelson (YN)

O modelo teórico de Yoon-Nelson (JUNG *et al.*, 2017) tem como característica não requerer informações detalhadas do processo de troca na coluna de leito fixo e ainda assim fornecer a variável de processo τ , que é o tempo necessário para atingir a concentração do efluente a 50 % da concentração da alimentação (min), como também calcular K_{YN} que é a constante de Yoon-Nelson (min^{-1}). A remoção fracionária, C/C_0 , é representada pela Equação (3.13).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_0 \cdot \exp[K_{YN} \cdot (t - \tau)]}{1 + \exp[K_{YN} \cdot (t - \tau)] \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

3.3.3 Modelo de Transferência de Massa em Troca Iônica no Filme Sólido do Aspen Adsorption® (TMFS)

No *software Aspen Adsorption®*, a modelagem do processo foi governada por um conjunto de equações diferenciais que configuram a troca iônica entre o íon a ser removido do efluente e o cátion trocável da zeólita NaY preenchendo a coluna de leito fixo. A espécie iônica zinco (II) na fase líquida, alimentada na coluna de troca iônica, foi governada pelo

modelo TMFS (Eq. 3.14) de balanço de massa e momento de fluxo pistonado (*plug flow*) axialmente disperso (TANTET, 1994), em que a convecção com dispersão estimada (E_z) foi incluída no balanço do material por meio das Equações (3.14 e 3.15) (SLATER, 1991; RUTHVEN, 1984).

$$-\varepsilon_i E_z \frac{\partial^2 c_k}{\partial z^2} + v_l \frac{\partial c_k}{\partial z} + \varepsilon_i \frac{\partial c_k}{\partial t} + \varepsilon_p MTC_{SK} (W_k^* - W_k) = 0 \quad (\text{Eq. 3.14})$$

$$\frac{v_l d_p}{E_z} = 0.2 + 0.011 \left(\frac{Re}{\varepsilon_i} \right)^{0.48} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Em que, c_k é a concentração de íons na fase líquida (eq.m^{-3}); E_z é o coeficiente de dispersão axial ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$); t é o Tempo (S); Z é o eixo de coordenada axial; ε_i é o vazio no leito (porosidade); MTC_s é o coeficiente de transferência de massa de filme sólido (s^{-1}); w_k é o carregamento de íons em resina (eq.m^{-3}); w_k^* é a carga de íons em equilíbrio com a concentração de íons na fase líquida (eq.m^{-3}); V_l é velocidade líquida (m.s^{-1}); D_p é o diâmetro das partículas (m); Re é o Número de Reynolds.

3.4 PROCESSO DE SIMULAÇÃO DE CURVAS DE RUPTURA

3.4.1 Simulação de Curvas de Ruptura com Variação de Altura do leito

O *software Aspen Adsorption*® e modelo TMFS também foram usados para projeção de novos sistemas contínuos variando-se a altura do leito, para avaliar qual interferência ocorreria sob o tempo de saturação e a capacidade de troca iônica com o material (metal) da coluna.

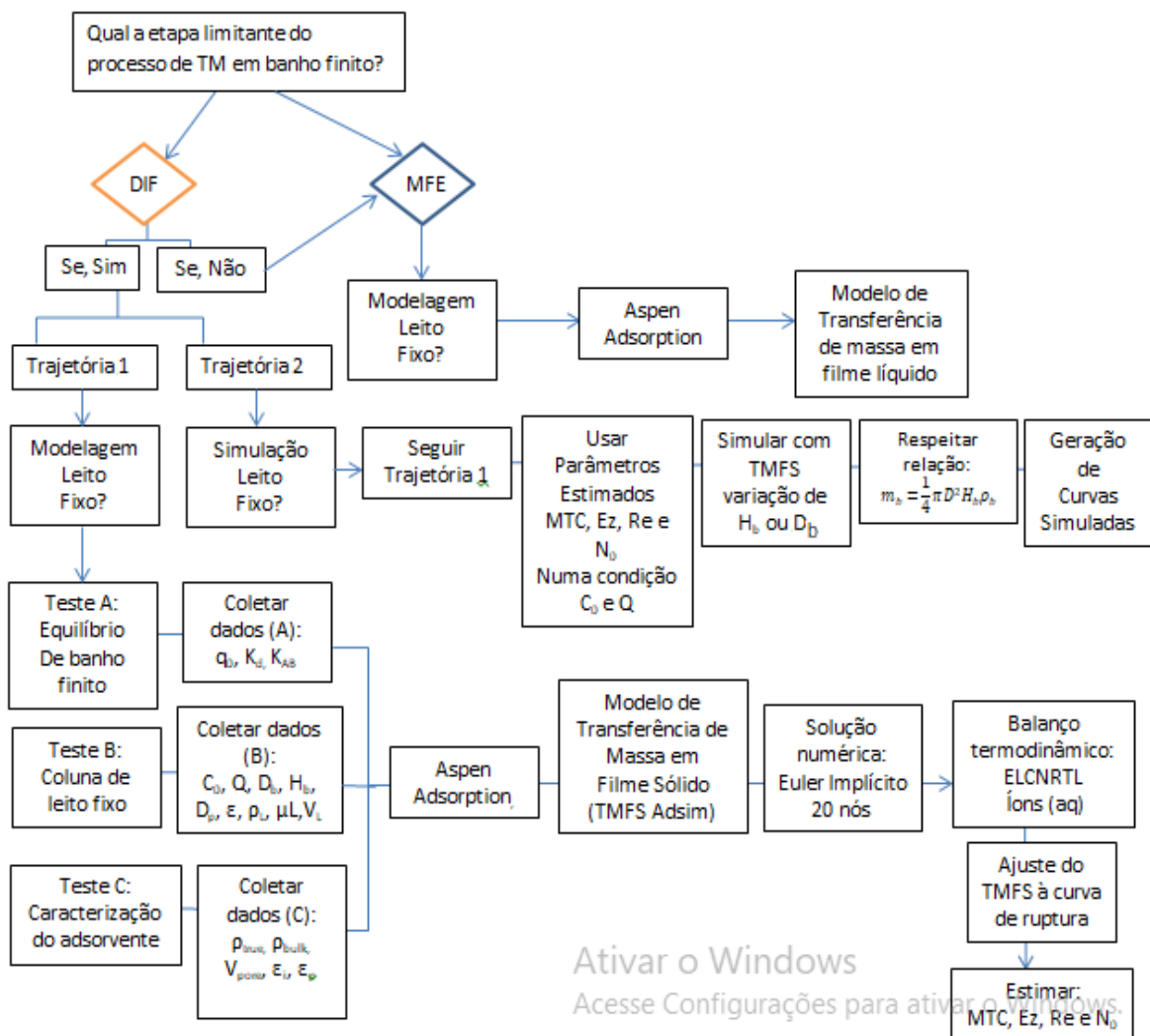
As alturas do leito foram baseadas na massa (m_b) de zeólita NaY usada no estudo de troca iônica com o leito, conforme definido na Equação (3.16) (NIEVA *et al.*, 2019).

$$m_b = \frac{1}{4} \pi D^2 H_b \rho_b \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Em que, D é o diâmetro da coluna (m); H_b é a altura do leito (m); ρ_b é a densidade aparente do trocador (g). A escolha das alturas úteis foi estabelecida de acordo com as que geravam curvas de rupturas bem estruturadas, com tempo de saturação da coluna diferente de

zero (t[min]) e maiores capacidades de remoção de zinco de meio aquoso contaminado (q[$\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$]). O fluxograma apresentado na Figura (3.1) encerra todo o processo de simulação realizado até essa etapa da pesquisa.

Figura 3.1 – Fluxograma descritivo do processo utilizado para simular a remoção de zinco (II) pela zeólita NaY em coluna de leito fixo, utilizando o *Aspen Adsorption*®.



Fonte: Própria autoria (2021).

O fluxograma foi iniciado com a simulação, em seguida prossegue-se para o modo dinâmico da simulação. A simulação foi realizada em regime transiente com o espaço de tempo de 1 segundo. A altura do leito foi dividida em 20 nós. O UDS1 foi utilizado como método de discretização e o sistema de equações discretizadas foi integrado pelo método de Euler implícito com passo variável de 0,01 a 0,05. Além disso, o modelo termodinâmico *Electrolyte Non-Random Two Liquid* (ELECNRTL) foi empregado para a interação de íons e

moléculas de água e os parâmetros ajustados pela lei de ação das massas foram utilizados para estimar as concentrações de equilíbrio.

Supondo que o sistema não tenha nenhuma interferência com qualquer obstrução, mas apenas dissociação em água pura, as propriedades do $Zn^{2+}(aq)$ foram determinadas usando *Aspen Properties® Electrolytes Wizard* (*Aspen Adsim*, 2004.1). Para adicionar o contra-íon do processo de troca iônica, a lista de componentes foi salva e convertida em um conjunto de componentes. Com base na caracterização da zeólita NaY realizada por Ostroski (2008), sua composição elementar contém 12,6% de óxido de sódio (Na_2O), que foi usado como contra-íon na simulação. Foi assumido que a solução era muito diluída e que os íons metálicos presentes em solução, não afetariam significativamente a densidade e a viscosidade da solução. Utilizou-se a densidade e viscosidade da água à 25°C, que são respectivamente 55,41 $kmol.m^{-3}$ e $8,94 \times 10^{-4} Ns.m^{-2}$, como também massa molar 18,05 $kg.kmol^{-1}$ deste solvente.

3.5 CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DA COLUNA E TEMPO DE SATURAÇÃO

O cálculo de capacidade de troca iônica em colunas de leito fixo foi obtido, fazendo-se um balanço de massa representado pela Equação (3.17) (OSTROSKI *et al.*, 2011).

$$q_{eq} = \frac{C_0 Q}{1000 m_s} \int_0^t (1 - C_{out}/C_0) dt \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Em que, q_{eq} é a concentração de equilíbrio dos íons ferro na zeólita ($meq.g^{-1}$); m_s é a massa seca de zeólita (g); Q é a vazão volumétrica da solução em $mL.min^{-1}$; t é o tempo em minutos; C_{out} é a concentração de cátion na saída da coluna ($meq.L^{-1}$) e C_0 é a concentração de alimentação do cátion na coluna em ($meq.L^{-1}$). O tempo de saturação do leito foi coletado quando o mesmo atingiu em torno de 90% de C_0 na saída da coluna.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO (K_d) E DE SELETIVIDADE (K_A^B)

Na Tabela (4.1) estão apresentados os coeficientes estimados a partir das isotermas para troca iônica entre $Zn^{2+}(aq)$ e zeólita NaY, assim como os parâmetros de avaliação estatística. Observando-se somente o parâmetro R^2 , tem-se a tendência de selecionar como melhores ajustes os modelos de Freundlich e Lambert, para serem utilizados na estimativa de K_d .

Tabela 4.1 - Estimativas dos parâmetros para os modelos empíricos linearizados ajustados.

Parâmetro	Resultados dos modelos ^(b)			
	Linear $Y = bX$	Lambert $Y = bX + cX^2$	Freundlich $Y = a + bX$	Langmuir $Y = bX + a$
R^2	0,8448	0,9691	0,9716	0,9064
QME	0,6498	0,1454	0,0037	0,0048
A	0,0	0,0	0,6769±0,05	0,4084±0,07
B	1,1885±0,38	2,7±0,65	0,3153±0,05	0,0756±0,02
C	n/a ^(a)	-0,6503±0,26	n/a ^(a)	n/a ^(a)
K_d	B=1,1885	B=2,7	Exp.(A)=1,97	1/B=13,2

^(a)Nenhuma.

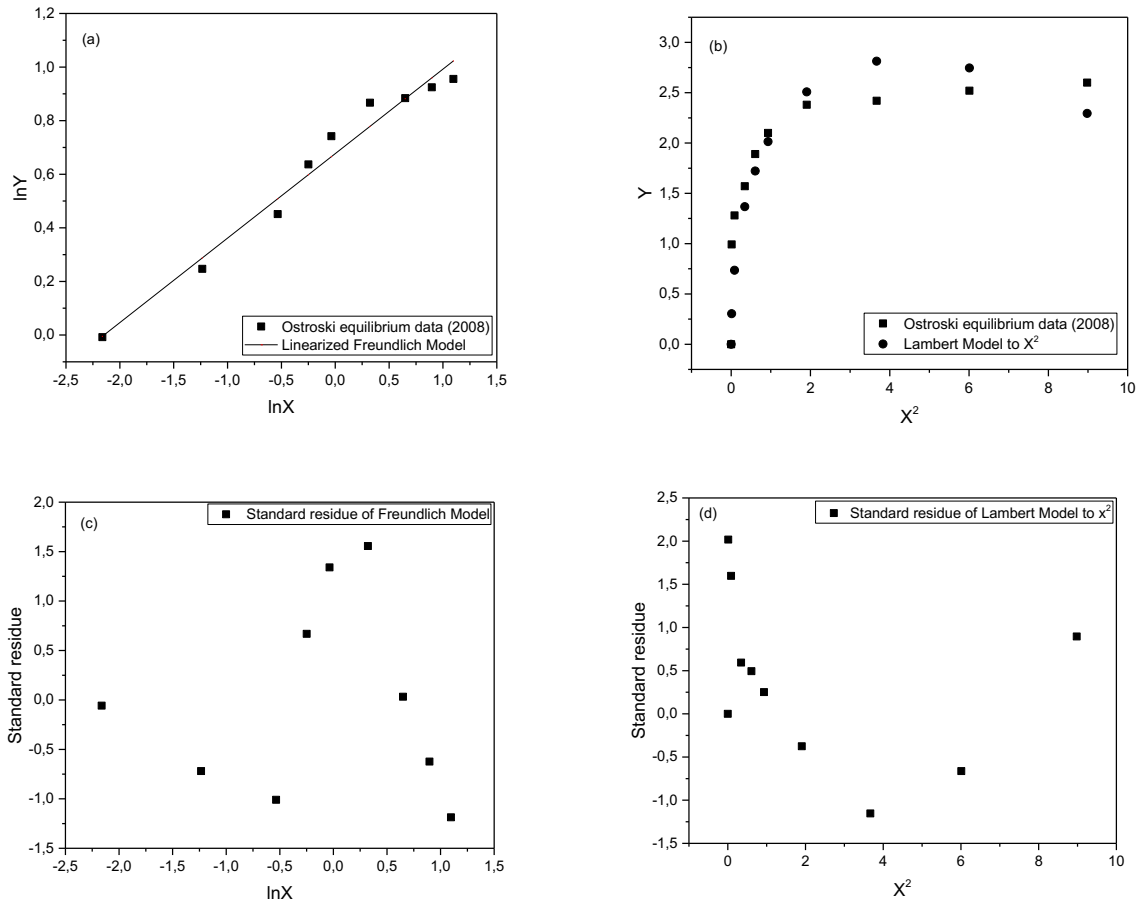
Fonte: Própria autoria (2021).

Os valores de QME são comparáveis somente entre os modelos Linear e Lambert, pois as variáveis dependentes estão expressas na mesma escala, onde Lambert apresentou menor QME, mais uma vez sendo o modelo mais representativo. Observando-se os gráficos dos resíduos padronizados (Figura 4.1), o modelo de Freundlich apresentou falhas no ajuste caracterizadas por tendência de superestimação para baixas concentrações de equilíbrio, entretanto, apresentou valor de resíduo dentro do intervalo de -2 a +2.

O modelo de Lambert, que resultou no segundo maior R^2 com baixo QME, apresentou melhor dispersão aleatória dos resíduos padronizados ao longo do eixo X, conforme mostrado

na Figura (4.1). Observou-se que no modelo de Lambert, os resíduos padronizados variam de -0,37 a 2,02 enquanto no de Freundlich, variam de -0,06 a 1,55.

Figura 4.1 - Modelos de isotermas de adsorção de Freundlich (a) e Lambert (b) ajustados aos dados de Ostroski *et al.* (2008) para obter K_d (c) e resíduos padronizados (d), dos ajustes.



Fonte: Própria autoria.

Sobre o modelo de Freundlich, vale lembrar que, neste caso, a unidade do K_d estimado é igual à do K_f dada em $\text{meq.g}^{-1}/(\text{meq.L}^{-1})^N$ (NKEDI-KIZZA; BROWN, 1998). Nesse modelo, quando os valores do índice ($1/n$) da equação são iguais ou próximos a 1 (um), o valor de K_f é equivalente a um coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida, ou seja, $K_f = K_d$. Entretanto, por meio do resultado obtido no ajuste de $1/n = 0,3153$ apresentado na Tabela (4.1), foi possível identificar que $1/n \neq 1$, logo $K_f \neq K_d$. Desse modo, o valor estimado pelo modelo de Lambert para $K_d = 2,7 \pm 0,65$ com nível de confiança de 95%, foi o escolhido para calcular na sequência o coeficiente K_A^B descrito no item 3.1 utilizando a Equação (3.3).

Na Tabela (4.2) são apresentados os resultados obtidos pelo ajuste do modelo empírico de crescimento sigmoidal (curva em S) adaptado de Mazucheli (1995) e criado nesse trabalho a fim de obter uma boa relação para determinação de K_d e posterior cálculo de K_{AB} .

Tabela 4.2 - Estimativas dos parâmetros para o modelo empírico sigmoidal ajustado.

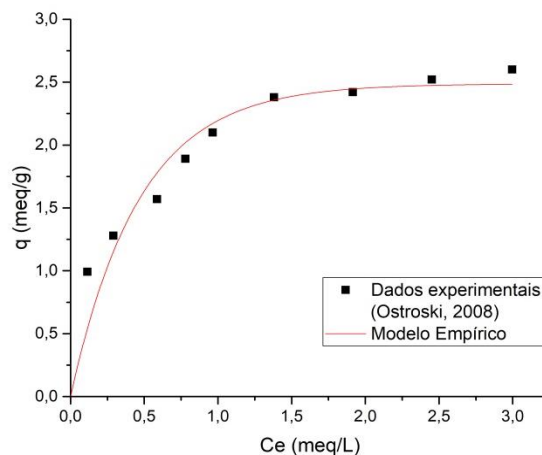
Parâmetros	Valor	Erro Padrão	t-Value	Prob> t
A	2,4872	0,1103	22,5488	$1,5842 \times 10^{-8}$
B ou K_d	2,1397	0,3402	6,2887	$2,3565 \times 10^{-4}$

Fonte: Própria autoria (2021).

O ajuste do modelo empírico foi satisfatório com coeficiente de determinação, entre o valor real e o estimado, de $R^2=0,9516$, o erro padrão do coeficiente A é menor do que aquele em B, portanto o modelo foi capaz de estimar o coeficiente A com maior precisão. Em realidade, os erros padrões dos coeficientes A e B diferem do valor do coeficiente em si, portanto os valores-t de 22,5488 e 6,2886 foram satisfatórios para declarar significância estatística. Os valores-p (Prob>|t|) resultantes foram muito menores que os níveis comuns de α de 0,05 e 0,01, de forma que foi possível concluir que os coeficientes diferem de zero, sendo ambas variáveis significativas no modelo de regressão e na análise para obtenção de $B=K_d$.

O gráfico que representa o ajuste do modelo empírico aos dados experimentais de curva de equilíbrio de Ostroski (2008) encontra-se apresentado na Figura (4.2). Entretanto, o modelo empírico não superou o $R^2=0,9691$ obtido pelo ajuste do modelo de Lambert.

Figura 4.2 - Modelo empírico de isotermas de adsorção ajustado aos dados de Ostroski (2008) para obtenção de K_d .



Fonte: Própria autoria (2021).

Nos resultados obtidos de K_A^B para os testes 1 (0,71), 2 (0,91) e 3 (1,17), de concentrações de solução (C_0) iguais a 0,844, 0,966 e 1,381 meq.L⁻¹ de Zn²⁺, respectivamente, os valores de K_A^B tenderam ao crescimento. Segundo Bergseth (1980), esse comportamento é o esperado, pois o coeficiente de seletividade aumenta com a concentração da solução externa e com o teor de cátions de metais pesados ligados às argilas.

Nos testes 4 e 5 os valores de K_A^B de 0,76 e 0,93, respectivamente, à $C_0 = 0,844$ meq.L⁻¹, sofreram um acréscimo devido a diferença de vazão de 4 mL.min⁻¹ e 12 mL.min⁻¹ entre ambos, que interferem no q_0 (capacidade de troca iônica da zeólita). O maior valor de $K_A^B = 1,17$, referente ao teste 3 ($C_0=1,381$ meq.L⁻¹ e $Q=8$ mL.min⁻¹), caracterizou teoricamente a condição de maior preferência da resina pelo íon Zn²⁺ da solução externa, pois segundo Abrão (2014), quanto maior o coeficiente de seletividade, maior a preferência do material trocador por este determinado íon. O coeficiente de seletividade K_A^B teve influência direta na modelagem das curvas de ruptura, tratou-se de um dos dados requeridos para o ajuste do modelo TMFS no *Aspen Adsorption*®.

4.2 AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS EM SISTEMA DE BANHO FINITO

Modelos cinéticos de primeira e segunda ordem para dados de banho finito não são capazes de determinar os mecanismos de difusão (ABDI *et al.*, 2017). Segundo Fagnani *et al.* (2017) o modelo DIF identifica os mecanismos de difusão em processos de troca iônica com a zeólita NaY e representa o transporte do íon através dos poros da zeólita. Para o ajuste dos modelos DIF e MFE, foi necessário calcular primeiramente q_t , utilizando a Equação (4.1) (RUTHVEN, 1984).

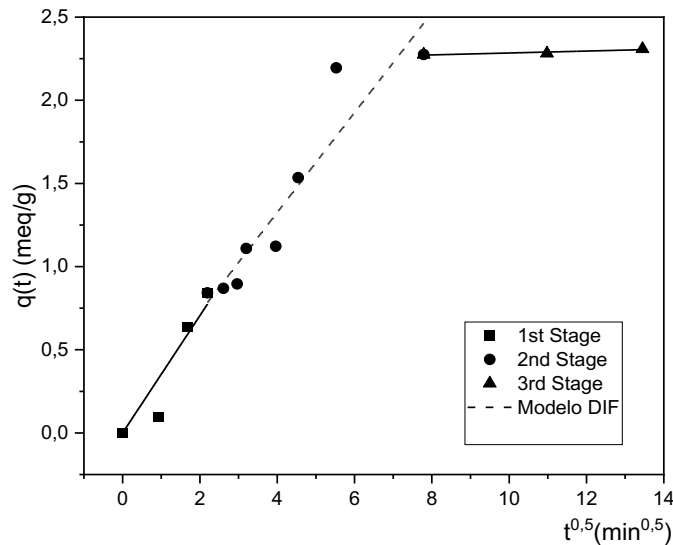
$$q(t) = [C_i - C(t)] \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Em que, $q(t)$ é a quantidade de Zn²⁺ na fase sólida no tempo t (meq_{Zn²⁺}.g⁻¹ de zeólita NaY); C_i é a concentração inicial de Zn²⁺ (aq); $C(t)$ é a concentração de Zn²⁺ na fase líquida no tempo t (meq_{Zn²⁺}.L⁻¹ de solução); V é o volume da solução de 1,5 L e m é a massa de zeólita NaY de 1g, coletados em Ostroski (2008).

Desse modo, ao plotar os dados de q_t (quantidade de soluto na fase sólida no tempo t) versus $t^{1/2}$ (tempo em minutos^{0,5}), foi possível ajustar o modelo DIF aos dados experimentais cinéticos de Ostroski (2008) e obter uma reta com inclinação (I), conforme destacado na

Figura (4.3), com uma multilinearidade indicando mais de uma etapa limitante ao processo. Quando isso ocorre, pode-se observar até 3 (três) etapas distintas. Na primeira, uma remoção instantânea dos íons de Zn^{2+} em solução referente à difusão nos poros da superfície externa da zeólita; em seguida um segundo estágio de remoção gradual referente à difusão nos poros intrapartícula; e, um estágio final quando a troca iônica atinge o equilíbrio (CHEN *et al.*, 2003).

Figure 4.3 - Difusão intrapartícula a uma concentração de $2,96 \text{ meq.L}^{-1}$.



Fonte: Própria autoria (2021).

Na Tabela (4.3) encontra-se descrito o valor calculado para o coeficiente de difusão intrapartícula (k_p) e a inclinação (I), através do 2º estágio do modelo DIF, com $R^2 = 0,89$, indicando que a difusão intrapartícula também interfere na velocidade do processo. Além disso, foi possível observar que o valor de I não foi nulo, indicando que a camada limite tem representatividade no processo de troca, pois o valor desse desvio (I) indica uma aproximação da camada limite em meq.g^{-1} e assim, quanto maior esse valor, maior sua importância no processo. O primeiro estágio que obteve valor de $R^2=0,9099$, confirmou que o processo de troca também é governado pela difusão de íons na superfície externa do sólido (SILVA *et al.*, 2015).

O valor encontrado da taxa de velocidade de remoção de Zn^{2+} por difusão intrapartícula na zeólita NaY de $K_{pZn(II)} = 0,3 \text{ meq.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$, apresentou-se dentro da capacidade de difusão intrapartícula de íons divalentes da zeólita NaY encontrados na literatura de $0,105 \pm 0,0239 \text{ meq.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ a $0,4968 \text{ meq.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ (FAGNANI *et al.*, 2017; MATTI e SURCHI, 2014).

Tabela 4.3 - Parâmetros do ajuste cinético da troca iônica de Zn^{2+} e zeólita NaY, utilizando-se a curva cinética de Ostroski (2008) e o modelo de Difusão Intrapartícula (DIF).

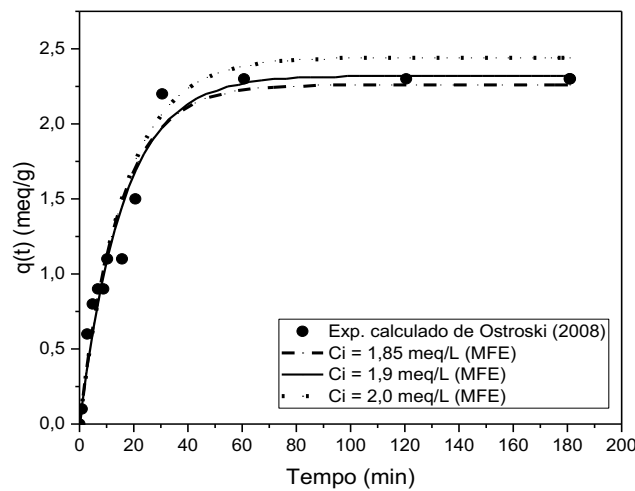
C_0 (meq/L)	K_p ($meq \cdot g^{-1} \cdot min^{-0,5}$)	I	DIF (R^2)		
			1° Estágio	2° Estágio	3° Estágio
2,96	0,3002	0,12	0,9099	0,8908	0,8508

Fonte: Própria autoria (2021).

Sobre o ajuste do modelo de transferência de massa em filme externo (MFE), ao plotar dados de q_t versus t , foi possível ajustá-lo aos dados experimentais cinéticos de Ostroski (2008) e obter diferentes curvas de acordo com a variação de concentração inicial de Zn^{2+} no meio aquoso (C_i), conforme ilustrado na Figura (4.4).

O ajuste do MFE, um modelo diferencial que representa o transporte do íon no seio da solução até a camada de filme líquido ao redor das partículas da zeólita, foi realizado utilizando o *software MatLab*, que possibilitou simular o comportamento do MFE mediante a queda da concentração de Zn^{2+} (aq) durante a troca iônica com zeólita NaY em banho finito.

Figura 4.4 - Ajustes do modelo MFE à curva cinética experimental obtida por Ostroski (2008), variando-se C_0 de Zn^{2+} (aq).



Fonte: Própria autoria (2021).

Como pode ser observado na Figura (4.4) o modelo MFE apresentou ajuste considerável, quando a $C_i(t)$ alcançou a faixa de 1,85-2,0 meq de $Zn^{2+} \cdot L^{-1}$ de solução, com o maior $R^2 = 0,8477$ quando C_i atinge 1,9 meq de $Zn^{2+} \cdot L^{-1}$ de solução (Tabela 4.4), ou seja, a transferência de massa no filme líquido externo não é a etapa limitante no processo de remoção de zinco pela zeólita NaY, visto que o fenômeno ocorreu apenas numa faixa específica de concentração da solução contaminante.

Tabela 4.4 - Parâmetros do ajuste cinético da troca iônica de Zn^{2+} e zeólita NaY.

Modelo	Parâmetro	C_i (meq.L ⁻¹)		
		2,0	1,9	1,85
MFE	K_{TM} (min ⁻¹)	0,0500	0,0501	0,0559
	R^2	0,8313	0,8477	0,8348
	Erro Padrão	$1,60 \times 10^{-9}$	$3,58 \times 10^{-11}$	$1,22 \times 10^{-10}$

Fonte: Própria autoria (2021).

Na Tabela (4.4) está descrito o parâmetro estimado pelo MFE, a taxa de velocidade de transferência de massa no filme líquido externo (k_{TM}) e foi possível observar que à medida que C_i reduziu de 2,0 meq.L⁻¹ para 1,85 meq.L⁻¹, houve um aumento no valor de k_{TM} de 0,05 min⁻¹ para 0,0559 min⁻¹, caracterizando um decréscimo na resistência à transferência de massa através do filme externo à zeólita NaY (STEPHEN, 2005).

De um modo geral, ambos os processos de transferência de massa MFE e DIF estão presentes no processo de troca iônica, entretanto, a etapa limitante foi a de difusão intrapartícula (DIF), apresentando melhores ajustes, o que era esperado uma vez que segundo Ruthven (1984) materiais peletizados, como a da zeólita NaY de Ostroski (2008), apresentam resistência a difusão em seus micro e macroporos.

A partir dessa predefinição, foi possível escolher posteriormente o modelo mais representativo à modelagem e simulação de uma coluna de leito fixo no *Aspen Adsorption*[®], pois segundo *Aspen Adsim* (2004.1) o *software* dispõe de duas opções para processos de troca iônica, modelo de filme fluido (limitado pelo fenômeno MFE) e de filme sólido (limitado pelo fenômeno DIF). Desse modo, o estudo prévio da cinética de banho finito, permitiu definir que o modelo de transferência de massa em filme sólido (TMFS) é o mais representativo para o processo.

4.3 CURVAS DE RUPTURA E PARÂMETROS CALCULADOS DOS MODELOS TMFS, TH e YN

Nessa etapa da pesquisa foi realizada a modelagem das curvas de ruptura obtidas por Ostroski (2008) para remoção de Zn^{2+} num leito de zeólita NaY, por meio dos modelos de transferência de massa em filme sólido (TMFS), Thomas (TH) e Yoon-Nelson (YN), a fim de definir o mais representativo ao processo. Os parâmetros estimados pelos modelos foram listados na Tabela (4.5) e cada um deles permitiu discutir diferentes considerações.

Sobre o modelo de Thomas foi possível observar que a constante de velocidade, (K_{TH}), decresceu conforme aumento da concentração de alimentação (C_0) e cresceu conforme a vazão (Q) aumentava. Zheng *et al.* (2008) e Trgo *et al.* (2011) obtiveram comportamentos semelhantes ao avaliaram a troca iônica em zeólitas. A maior capacidade de remoção de zinco pelo leito de zeólita NaY, estimada pelo modelo de Thomas, foi de $q_0 = 2,33 \text{ meq.g}^{-1}$ sob menor C_0 e reduziu à medida que se elevou a vazão. O modelo TH, que despreza dispersões axiais no leito, apresentou $R^2 = 0,9683$ a $0,9985$, enquanto o modelo TMFS que as considera destacou-se sendo capaz de prever o avanço da curva com $R^2 = 0,9923$ a $0,9977$, à medida que C_0 e Q variaram. Na Tabela (4.6) encontram-se os valores dos parâmetros estimados pelos diferentes modelos obtidos a partir do ajuste aos dados de Ostroski *et al.* (2008).

Tabela 4.6 - Parâmetros estimados pelos diferentes modelos ajustados às curvas de ruptura experimentais de Ostroski *et al.* (2008).

Modelo	Parâmetros	C_0^a			Q^b		
		0,844 meq.L ⁻¹	0,966 meq.L ⁻¹	1381 meq.L ⁻¹	4 mL.min ⁻¹	8 mL.min ⁻¹	12 mL.min ⁻¹
Aspen Adsorption (MTSF)	MTC (min ⁻¹)	0,02598	0,01505	0,0209	0,0081	0,0251	0,0246
	Ez (m ² .s ⁻¹)	1,62x10 ⁻⁶	1,63x10 ⁻⁶	1,63x10 ⁻⁶	8,13x10 ⁻⁷	1,62x10 ⁻⁶	2,44x10 ⁻⁶
	Re	0,8411	0,8439	0,8439	0,221	0,8419	1,2661
	N_0 (eq.m ⁻³)	1990,45	1832,25	1916,51	1870,0	1990,45	1711,26
	R^2	0,9977	0,9923	0,9947	0,9970	0,9977	0,9955
Thomas (TH)	KTH (L/meq.min)	0,06	0,034	0,033	0,022	0,06	0,061
	q_0 (meq.g ⁻¹)	2,33	2,09	2,14	2,13	2,33	1,91
	R^2	0,9985	0,9972	0,9683	0,9793	0,9985	0,9873
Yoon - Nelson (YN)	K_{YN} (min ⁻¹)	0,0507	0,033	0,0458	0,0186	0,0507	0,0516
	τ (min)	272,9	215,18	162,23	495,70	272,9	147,81
	R^2	0,9985	0,9972	0,9683	0,9793	0,9985	0,9873

a) Vazão (Q)=8 mL.min⁻¹; Altura da coluna (H_b)=0,03 m; b) Concentração da alimentação (C_0)=0,844 meq.L⁻¹; Altura da coluna (H_b)=0,03 m.

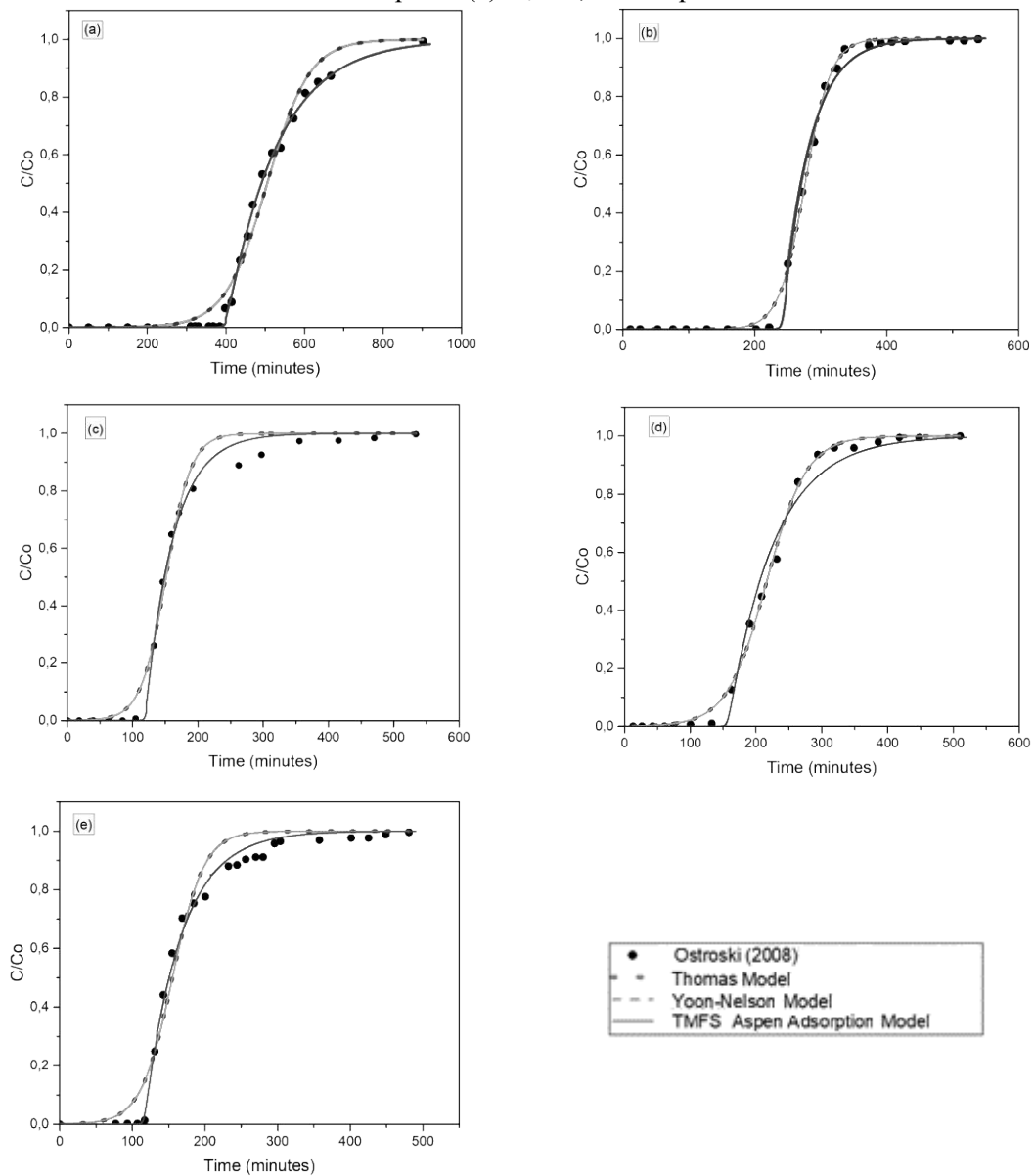
Fonte: Própria autoria (2021).

No modelo TMFS do *Aspen Adsorption*[®], que considera a presença de dispersão axial nas condições hidrodinâmicas da coluna, como pode ser observado na Tabela (4.6), resultou em valores de Ez sensíveis à variação de vazão, pois à medida que Q aumentou Ez cresceu, devido à suas estimativas estarem ligadas a velocidade do fluido de escoamento que também cresce com o aumento da vazão. Este mesmo comportamento para Ez foi encontrado por Abdi e Abedini (2020), ao estimá-lo numa coluna de leito fixo utilizando o *Aspen Adsorption*[®].

Os números de Reynolds do processo, independente da variação de Q , resultaram num $Re < 1,3$ e segundo Slater (1991) para colunas de leito fixo um $Re < 2$ caracteriza um fluxo do líquido não turbulento. Vermeulen (1958) sugere que a mistura axial pode ser desprezada se $Re > 0,1$ sob $V_L = 0,00014 \text{ m.s}^{-1}$, entretanto, a velocidade do líquido atingiu valores de

0,001048; 0,002091 e 0,003144 m.s^{-1} para $Q=4, 8$ e 12 mL.min^{-1} , respectivamente., ou seja, a dispersão axial foi significativa para a coluna que não está operando sob condição de fluxo em pistão. Na Figura (4.5) estão apresentados os modelos TH, YH e MTSF, ajustados às curvas de ruptura experimentais de Ostroski *et al.* (2008) variando o fluxo de alimentação e a concentração de alimentação.

Figura 4.5 - Modelos TH, YH e MTSF ajustados às curvas de ruptura experimentais de Ostroski *et al.* (2008) variando o fluxo de alimentação em $0,844 \text{ meq.L}^{-1}$: (a) 4 mL.min^{-1} , (b) 8 mL.min^{-1} e (c) 12 mL.min^{-1} , e variando a concentração de alimentação em 8 mL.min^{-1} : (d) $C_0 = 0,966 \text{ meq.L}^{-1}$ e (e) $C_0 = 1,381 \text{ meq.L}^{-1}$.



Fonte: Própria autoria (2021).

No gráfico (c) da Figura (4.5) foi observada uma frente da curva de ruptura mais achatada e o ponto de ruptura mais precoce em comparação aos gráficos (a) e (b) de mesma C_0 .

Nos dados da Tabela (4.6) para o gráfico (c) e Figura (4.5), o modelo TMFS estimou a menor capacidade volumétrica de remoção de Zn^{2+} pela zeólita NaY ($N_0=1.711,26 \text{ eq.m}^{-3}$), sob as condições de operação de maior vazão ($Q=12 \text{ mL.min}^{-1}$), maior dispersão axial ($E_z=2,44 \times 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), maior número de Reynolds ($Re=1,2661$) e um dos maiores coeficientes de transferência de massa ($MTC=0,0246339 \text{ min}^{-1}$), sob $C_0=0,844 \text{ meq.L}^{-1}$. Dessa forma, o aumento da vazão elevou os valores de MTC e E_z resultando no aumento da velocidade da troca iônica e de saturação do leito.

O modelo de Yoon-Nelson apresentou relativa aproximação sob o ponto estimado de saturação em que $C/C_0=0,5.C_0$ e o real. As curvas (a), (b), (c), (d) e (e) da Figura (4.5) apresentaram τ (min)=495,7; 272,9; 147,81; 215,18 e 162,23 para modelo YN e τ (min) = 492,84; 271,96; 146,1; 208,4 e 142,7 para Ostroki (2008). Além disso, τ diminuiu com o aumento de C_0 e Q . A constante de velocidade de remoção de Zn^{2+} de Yoon-Nelson, K_{YN} (min^{-1}), conseqüentemente cresceu com o aumento de C_0 e Q , comportamento semelhante ao encontrado em literatura para aplicação deste modelo em adsorção com zeólitas (TRGO *et al.*, 2011). Entretanto o modelo de Yoon-Nelson resultou num $R^2=0,9683$ a $0,9985$, variável em relação às alterações de C_0 e Q .

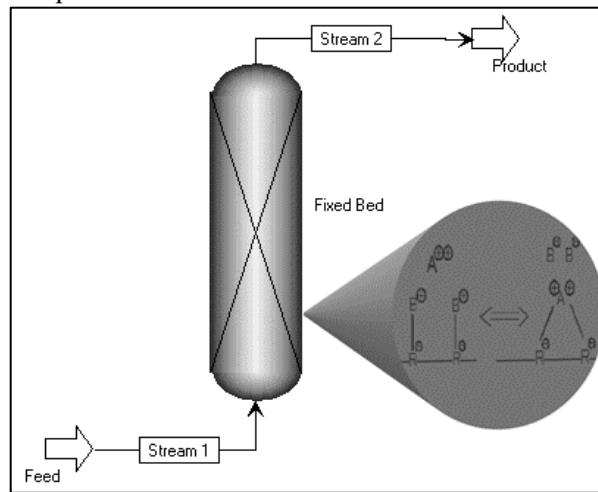
Diante das discussões acima, foi validada a maior significância do uso do modelo TMFS do *Aspen Adsorption*[®] para simular o processo de troca iônica na remoção de Zn^{2+} (aq) pela zeólita NaY, pois pôde prever os dados experimentais com mais alta precisão e eficiência, independente da variação dos parâmetros C_0 e Q .

4.4 SIMULAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA

Na Figura (4.6) encontra-se ilustrado o fluxograma utilizado no ambiente *Aspen Adsorption*[®] para simulação dos experimentos de curva de ruptura.

Os dados de entrada necessários que foram usados para simulação utilizando o modelo TMFS, da troca iônica entre Zn^{2+} (aq) e zeólita NaY, foram os seguintes: $MTC=0,0259854 \text{ min}^{-1}$; $E_z=1,62.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ e $N_0=1990,45 \text{ eq.m}^{-3}$, e, as mesmas condições de operação usadas para estimá-los: $C_0=0,844 \text{ meq.L}^{-1}$; $Q=8 \text{ mL.min}^{-1}$; $Db=0,009 \text{ m}$; $\epsilon_i=0,5 \text{ m}^3/\text{m}^3$; $\epsilon_p=5,99.10^{-4} \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$; $IP1 (K_A^B)=0,7$, $IP2$ (carga iônica)=2+, $\rho_b=420000 \text{ g.cm}^{-3}$. Alterando apenas a altura (Hb) da coluna.

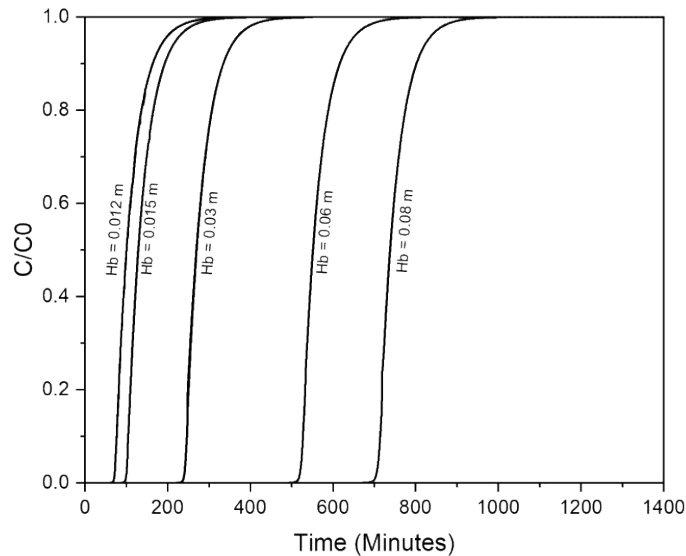
Figura 4.6 - Fluxograma do processo de troca iônica em coluna de leito fixo do *Aspen Adsorption*®.



Fonte: Própria autoria (2021).

A Figura (4.7) ilustra as curvas de ruptura geradas no *Adsim* para um sistema de coluna variando-se a altura do leito fixo de 0,012; 0,015; 0,03; 0,06 e 0,08 metros (m).

Figura 4.7 - Comparação das curvas de ruptura da taxa de fluxo constante, concentração inicial constante e altura variável do leito.



Fonte: Própria autoria (2021).

É possível observar, por meio das curvas de ruptura ilustradas na Figura (4.7), que com o aumento da altura do leito o momento de ruptura aumentou, com isso houve uma maior eficiência de remoção de Zn^{2+} , porque o íon zinco teve mais tempo para entrar em contato com a zeólita NaY. Uma coluna com maior altura, conseqüentemente com maior área de superfície disponível, fornece mais locais de sítios ativos para a troca iônica resultando em um aumento no tempo de ruptura; assim, uma maior remoção do contaminante é observada (SINGHA *et al.*, 2012).

Em termos quantitativos, na Tabela (4.7) está a comparação entre a capacidade de troca iônica experimental de Ostroski (2008) de $q_0=2,36 \text{ meq.g}^{-1}$ e a calculada pela aplicação da Equação (3.17) do item 3.5 sob as curvas estimadas com o modelo TMFS Adsिम de $q_0=2,38 \text{ meq.g}^{-1}$, demonstrando o bom ajuste do modelo, pela proximidade de q_0 estimado com o valor de q_0 real, ambos para $H_b=0,03 \text{ m}$, assim como apresenta q_0 calculadas para as curvas simuladas com variações de $H_{bs}=0,012; 0,015; 0,06 \text{ e } 0,08 \text{ metros (m)}$.

Tabela 4.7 - Comparação da influência da variação da altura e massa de recheio da coluna, sob q e t .

Parâmetros	$H_{be}^{(a)}$ (m)	$H_{bm}^{(b)}$ (m)	$H_{bs}^{(c)}$ (m)			
	0,03	0,03	0,012	0,015	0,06	0,08
q_0 (meq.g ⁻¹)	2,36	2,38	0,95	1,19	4,77	6,33
t (min)	336,0	332,8	282	311	693	876
m (g)	0,8	0,8	0,31	0,4	1,6	2,13

^(a)Exp. de Ostroski (2008); ^(b)Modelada em Adsिम; ^(c)Simuladas no Adsिम.

Fonte: Própria autoria (2021).

Por meio dos dados descritos na Tabela (4.7), é possível observar que q_0 cresceu gradativamente com o aumento da altura e da massa de zeólita NaY usada como recheio na coluna, como esperado. Os autores Nieva *et al.* (2019) e Adornado (2016), encontraram comportamentos semelhantes com a variação de H_b , para as curvas de ruptura estimadas para troca iônica de íons metálicos com biomassas, usando o modelo TMFS do *Adsिम*.

Uma coluna de mais baixa altura, implica em uma menor capacidade do leito para remover metal íons da solução e, portanto, resultando em um mais rápido tempo de ruptura e exaustão, conforme apresentado na Tabela (4.7), em que o menor tempo de saturação, $t=282 \text{ min}$, foi detectado para a menor altura $H_b=0,012\text{m}$. Além disso, nas alturas de leito mais baixas, a dispersão axial é considerada como o fenômeno de transferência de massa predominante que reduz a difusão de íons metálicos (SINGHA *et al.*, 2012).

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

A modelagem cinética dos dados de banho finito definiu que a etapa limitante do processo de troca, entre os modelos DIF e MFE, é o de difusão intrapartícula, ajustando com $R^2=0,9099$ para o 1º Estágio de troca iônica instantânea entre Zn^{2+} e a superfície da zeólita NaY e um ajuste de $R^2=0,8908$ para o 2º estágio de troca iônica gradual dentro dos poros da zeólita NaY.

A modelagem cinética dos dados de coluna de leito fixo utilizando os modelos TMFS, TH e YN, demonstrou que o modelo TMFS do Adsim, que também considera a difusão intrapartícula como um dos fenômenos limitantes aos processos de troca, apresentou a maior $R^2 \geq 0,9923$. Os modelos TH e YN resultaram em $R^2 \geq 0,9683$.

Os fenômenos de transferência de massa (MTC) e dispersão axial (Ez) identificados pelo modelo TMFS do Adsim, demonstraram que N_0 e t do leito de zeólita NaY, eram influenciados a aumentarem conforme os valores de MTC e Ez decaíam, assim como, N_0 e t diminuía conforme MTC e Ez cresciam. O aumento de C_0 e Q , resultavam em elevados MTC e Ez. Devido a sensibilidade do leito a esses fenômenos, ficou evidente a importância da inclusão destes termos nos balanços de material que representassem o comportamento do leito numa troca iônica, deste que nas faixas de C_0 e Q estudadas nesse trabalho.

Baseado nos resultados da etapa de simulação, foi constatado que o aumento de Hb eleva q_0 e t , enquanto para leitos com Hb mais baixos a dispersão axial foi considerada como o fenômeno de transferência de massa predominante que reduziu a difusão de íons metálicos zinco (II).

De um modo geral, ficou claro que um projeto de sistema de tratamento em diferentes escalas para a remoção dos íons Zn^{2+} dos fluxos de águas residuais utilizando uma coluna de leito fixo recheada com zeólita NaY, pode ser alcançado usando a simulação validada de avanço das curvas fornecidas pelo *software Aspen Adsorption*.

REFERÊNCIAS

- ABDI, J. *et al.* Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 1145-1158, 2017.
- ABDI, J.; ABEDINI, H. MOF-based polymeric nanocomposite beads as an efficient adsorbent for wastewater treatment in batch and continuous systems: Modelling and experiment, v. 400, n. 125862, 2020.
- ABRÃO, A. *Operações de Troca Iônica*. São Paulo: INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - CNEN/SP, p. 54-56, 2014.
- ACHEAMPONG, M. A.; MEULEPAS, R. J. W.; LENS, P. N. L. Removal of heavy metal and cyanide from gold mine wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 85(5), p. 590–613, 2010.
- ADORNADO, A. P. *et al.* Simulated Biosorption of Cd(II) and Cu(II) in Single and Binary Metal Systems by Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) using Aspen Adsorption. *AJChE: Asean Journal of Chemical Engineering*, v. 16, n. 2, p. 21-43, 2016.
- AIROLDI, C.; NUNES, L. M. Hidrogenofosfato de titânio lamelar: síntese, troca iônica e intercalação. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 799-807, 2001.
- ARCANJO, M. R. A. Estudo da adsorção de ácido láctico por cromatografia de troca iônica. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2014.
- ASPEN ADSIM. *Adsorption Reference Guide 2004.1*. Aspen Technology, Cambridge-MA, USA (2005).
- BARBALHO, V. R. C. M. Remoção do Cd^{2+} de efluente sintético utilizando polímeros aniônicos a base de acrilamida. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2017.
- BARBOSA J. D.; BOMJARDIM H. A.; CAMPOS K. F.; DUARTE M. D.; BEZERRA JÚNIOR O. S.; GAVA, A.; SALVARANI F. M.; OLIVEIRA C. M. C. Lead poisoning in cattle and chickens in the state of Pará, Brazil. *Pesquisa Veterinária Brasileira*, v. 34(11), p. 1077-1080, 2014.
- BERGSETH, H. Selektivität von Illit, Vermiculit und Smectit gegenüber Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Mn^{2+} . *Acta Agriculturae Scandinavica*, v. 30, n. 4, p. 460-468, 1980.
- Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. John Wiley, New York, 1974.
- CALÁBRIA *et al.* Estudo da sorção de céσιο em solos: avaliação do desempenho em repositório de rejeitos radioativos. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 8, n. 2, p. 190-204, 2017.
- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ Health Perspective*, v. 83, p. 145-177, 1989.
- CANTUARIA, M. L. *Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica*. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2014.
- CAVIEDES RUBIO, D. I.; MUÑOZ CALDERON, R. A.; PERDOMO GUALTERO, A.; RODRÍGUEZ ROJAS, D. Y. Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente

- presentes en aguas residuales industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, v. 13(1), p. 73-90, 2015.
- CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v. 41, p. 1979-1986, 2003.
- CREN, E. C. Processamento de soluções graxas em resina de troca iônica. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. 2009.
- CUPERTINO, M. D. C. *et al.* Exposição a contaminantes ambientais inorgânicos e danos à saúde humana. *Brazilian Journal of health Review*, v. 3, n. 4, p. 10353-10369, 2020.
- EL-SAYED, H. E. M.; EL-SAYED, M. M. H. Assessment of food processing and pharmaceutical industrial wastes as potential biosorbents: A Review, v. 2014, 2014.
- ELWAKEEL, K. *et al.* Magnetic metal oxideorganic framework material for ultrasonic-assisted sorption of titan yellow and rose bengal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 392, n. 123635, 2020.
- 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.
- FAGNANI, H. M. C; DEOLIN, M. E.; BARROS, M. A. D.; ARROYO, P. A. Identificação dos mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel. *Revista Matéria*, v. 22, n. 3, 2017.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Química Nova*, 27(6), 849–854, 2004.
- GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale , environmental importance and significance for pollution treatment, p. 13–28, 2009.
- GEANKOPLIS, C. J. *Principles of Transport Processes and Separation Processes*, Pearson Education South Asia PTE. LTD., Philippines, 2005.
- GIANNETTO, G. P. Zeolitas – características, propiedades y aplicaciones industriales, Caracas, *Editorial Inovación Tecnológica*, p.170, 1990.
- GUAGNINI, F. S.; CORRÊA, A. M. R.; COLODEL, E. M.; PESCADOR, C. A.; PEDROSO, P. M. O.; MORAES, R.; DRIEMEIER, D. Intoxicação por chumbo em bovinos em área de treinamento militar. In. Salão de Iniciação Científica. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- HELFFERICH, F. *Ion exchange*. McGraw-Hill, 335-360, New York, 1962.
- IHSANULLAH;ABBAS, A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; AL-MARRI, M. J.; NASSER, M. S.; ATIEH, M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, v. 157, p. 141-161, 2016.
- JUNG, K. W. *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution using electrochemically modified biochar calcium-alginate beads: Batch and fixed-bed column performance. *Bioresource Technology*, v. 244, p. 23-32, 2017.
- KAVAND, M.; ESLAMI, P.; RAZEHI, L. The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: Optimization of the single and binary systems. *Journal of Water Process Engineering*, 34, 2020.
- KARMEN M.; NATAŠA Z.; LOGAR, M.Š. AND ANAMARIJA, F. **Water Treatment**. Chapter 5, p. 85, 2013.

- KELLNER, E.; PIRES, E.C. Lagoas de estabilização: projeto e operação. Rio de Janeiro: ABES, 1998. v. 1.
- KLEIN, G., TONDEUR, D. Multicomponent ion exchange in fixed beds: constant separation-factor equilibrium, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 6, 3, 351 - 361, 1967.
- KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- LAFORGE, S.; AYRAULT, P.; MARTIN, D.; GUISET, M. Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors. *Applied Catalysis A: General*, 279, v.79-88, 2005.
- LAMBERT, S. M. Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 15, n. 4, p. 572-576, 1967.
- LAZZARETTI, L. L.; HUPFFER, H. M. Nanotecnologia: o olhar da ciência sobre a toxicidade e os potenciais riscos desses produtos. *Revista Conhecimento Online*, v. 3, n. 10, p. 79-100, Novo Hamburgo, 2018.
- LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. 4ª ed., Edgard Blücher, São Paulo, 1997.
- LIMA, V. G. B.; MARTINS, C. M.; BALDISSERI Jr., F. A. Contaminação ambiental e intoxicação de bovinos por chumbo em diferentes estados do Brasil. *Atas de Saúde Ambiental*, v. 4, p. 179-186, 2016.
- LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. *Argila – Bentonita. Rochas e Minerais Industriais – CETEM*, cap. 11, p. 251, 2ª ed., 2008.
- M.LATTANZI, A. *et al.* Beyond the effectiveness factor: multi-step reactions with intraparticle diffusion limitations. *Chemical Engineering Journal*, v. 380, n. 122507, 2020.
- MANUAL MINITAB LLC (2019). O que é o erro padrão do coeficiente? Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/supporting-topics/regression-models/what-is-the-standard-error-of-the-coefficient/>>. Acesso em: 03 nov. 2021.
- MARTINS, M. D. C. D. C. E; OLIVEIRA, A. S. D. S. S. Zinco, vitamina D e sistema imune: papel na infecção pelo novo coronavírus. *Revista da FAESF*, v. 4, p. 16-27, 2020.
- MATTI, A. H. E; SURCHI K. M. Kinetics of cation exchange capacity of homoionic sodium form nay zeolite. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, v. 3, n. 6, p. 13137- 13145, 2014.
- MAZUCHELI, J. Análise bayesiana e discriminação de modelos não lineares. Dissertação (Mestrado em Estatística), Programa de Pós-graduação em Ciências de Computação e Matemática Computacional do Instituto de Ciências Matemáticas da USP, São Carlos, 1995.
- MCCABE, W. L; SMITH, J. C., HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 6ª ed., McGraw-Hill Book Company, p. 816-817, 2000.
- MELIS, S.; MARKOS, J.; CAO, G.; MORBIDELLI, M. Multicomponent equilibria on ion-exchange resins, fluid phase equilibria, 117, 281-288, 1996.
- MILLER, P. A. CLESCERI, N. L. *Waste Sites as Biological Reactors: Characterization and Modeling*, Editora Lewis Publishers, 383p., Boca Raton, EUA, 2003.

- MINISTÉRIO DA SAÚDE BRASIL (BIBLIOTECA VIRTUAL EM SAÚDE). *Portaria de Consolidação nº 5 (Capítulo V), 28 de Setembro de 2017*. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html>. Acesso em: 01 jun. 2020.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (GOVERNO FEDERAL DO BRASIL). *Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico 2019*. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-2019-1.pdf/view>>. Acesso em: 01 jun. 2020.
- MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL (BRASIL). *Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011*. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-430-de-13-de-maio-de-2011/view>>. Acesso em: 01 jun. 2020.
- MONTGOMERY, O.C.; PECK, E.A. *Introduction to linear regression analysis*. New York: John Wiley & Sons, 504 p., 1982.
- MULLIGAN, C.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Engineering Geology*, v. 60, p. 193-207, 2001.
- NASEF, M. M., & UJANG, Z. (2012). **Introduction to Ion Exchange Processes**. Ion Exchange Technology I, p. 1–39.
- NASEF, M. M (2008) **In separation and purification**. In: Battacharya A, Rawlins JW, Ray P (eds) Grafting and crosslinking of polymers. Wiley, New Jersey
- NAKAJIMA, H. *Mass Transfer: Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*. Rijeka-Croácia: InTech, 2013.
- NIEVA, A D; ANDRES, J. C. S; GONZALES, K P. Simulated biosorption of Cu²⁺ in aqueous solutions using *Cucumis melo VAR. cantalupensis*. *IOP Publishing Ltd*, v. 191, 2018.
- NIEVA, A. D.; GARCIA, R. C.; PED, A. R. M. R. Simulated biosorption of Cr⁶⁺ using peels of litchi chinensis sonn by *Aspen Adsorption®*, v. 8.4. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 10, n. 10, p. 331-337, 2019.
- NIGHTINGALE JR., E. R. Phenomenological theory of ion solvation effective radii of hydrated ions, *Journal Physical Chemistry*, 63, 1381-1387, 1959.
- OLIVEIRA, G. M. T. S. D. *et al.* Concentrações de metais pesados nos sedimentos do lago Água Preta (Pará, Brasil). *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 23, n. 3, p. 599-605, 2018.
- OSTROSKI, I. C. *et al.* A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1404-1412, 2008.
- OSTROSKI, I. C. *et al.* Removal of Fe (II) in fixed bed of NaY zeolite. *Acta Scientiarum Technology*, v. 33, n. 3, p. 305-312, 2011.
- PALLU, A. P. S. Biossorção de cádmio por linhagens de *Aspergillus sp.* Dissertação (Mestrado), Piracicaba, SP, p.11-20, 2006.
- PANSINI, M.; COLELLA, C.; CAPUTO, D.; DE GENNARO, M.; LANGELLA, A. Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water. *Micropor. Mater.*, 5: 357–364, 1996.

- PURANIK, P. R.; MODAK, J. M.; PAKNIKAR, K. M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. *Hydrometallurgy*, v. 52, p. 189-197, 1999.
- REYES *et al.* Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo*, Colômbia, v. 16, n. 2, p. 66-77, 2016.
- ROMANAZZI, G. Cálculo numérico, Unicamp (2020). Disponível em: <<http://www.ime.unicamp.br/~roman/courses/MS211/1s2020/problemavalorinicial1.pdf>>. Acesso em: 01 nov. 2021.
- RUTHVEN; D. M. *Principles of Adsorption and Adsorptive Processes*. John Wiley and Sons, 1984.
- SANTOS, J. D.; SILVA, Z. C. Métodos numéricos, Ed. Universitária da UFPE, 3^a ed., Recife, PE, 2010.
- SCHERER, E. K. Transformação de ciclohexano e metilciclohexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM – 5 e HUSY – Rendimento e Seletividade a Hidrocarbonetos Leves, Dissertação (Mestrado), UFSCar, São Carlos, SP, 151 p., 2009.
- SILVA, M. A.; SOUZA, F. V. Drying Behavior of Binary Mixtures of Solids. *Drying Technology: An International Journal*, New York, v. 22, n. 1 e 2, p. 165-177, 2004.
- SILVA, M. A.; MIRANDA, M. N. N. Estimation of properties of ternary mixtures of solids using the mixing rule. *Powder Technology*, v. 134, p. 16-23, 2003.
- SILVA, R. T. S. *et al.* Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 20, n. 4, p. 653-663, 2015.
- SILVA, Z.; SANTOS, J. D. Métodos Numéricos, 3^a Edição. Universitária, Recife, PE, 2010.
- SINGHA, S. *et al.* Transient behavior of a packed column of Eichhornia crassipes stem for the removal of hexavalent chromium. *Desalination*, v. 297, p. 48-58, 2012.
- SLATER; M. J. *The Principles of Ion Exchange Technology*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991.
- 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.
- STEPHEN, J. A.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 44, p. 1942-1949, 2005.
- TANTET, J.; EIC, M.; DESAI, R. Experimental and Theoretical Studies of Sulfur Dioxide and Water Adsorption in Hydrophobic Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 84, p. 1269-1276, 1994.
- THOMAS, H. C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, v.66, p.1664-1666, 1944.
- TOSCANI, D. C. Avaliação e aplicação de simulações matemáticas para definição de regime hidráulico e constantes cinéticas de remoção de matéria orgânica em reatores de tratamento de esgoto sanitário. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 205 p., 2010.

TRGO, M.; MEDVIDOVIC, N. V.; PERIÉ, J. Application of Mathematical Empirical Models to Dynamic Removal of Lead on Natural Zeolite Clinoptilolite in a Fixed Bed Column, *Indian Journal of Chemical Technology*, v.18, p.123-131, 2011.

USEPA. *Guidelines for Water Reuse*. Washington D.C., 2004.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(1), 24–30, 2006.

VAUGHAN, D. Properties of natural zeolites. In: SAND, L.; MUMPTON, F. (Eds.) *Natural zeolites: occurrence, properties, use*. New York: Pergamon Press. 1978. p.353– 372.

VERMEULEN, T. *Advances in Chemical Engineering*. New York: Academic Press, v. 2, p. 148, 1958.

VIANA, A. Síntese e caracterização de zeólita NaY, Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 40 p., 2017.

WEBER, W. J.; SMITH, J. M. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science & Technology*, 21, 1040-1050, 1987.

XU, J.; BRAVO, A. G.; LAGERKVIST, A.; BERTILSSON, S.; SJOBLOM, R.; KUMPIENE, J. Sources and remediation techniques for Mercury contaminated soil, *Environment International*, v. 74, p. 42-53, 2014.

ZHANG, Y. P. *et al.* Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a Fixed column: adsorption isotherm and process simulation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 76, p. 240-244, 2019.

ZHENG, H.; HAN, L.; MA, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, H., LIJ, D.; LIANG, S.; Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X, *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 577-584, 2008.

ANEXO A - Código do programa *MatLab* utilizado na metodologia para obtenção de K_{tm} .

```

clear all
clc
t0=0; %Tempo inicial
tf=240; %Tempo final
x0=0; %Condição inicial
%=====
% Dados experimentais
texp=[0; 1; 2; 4; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 50; 64; 90; 120; 150; 180; 210;
240];
qexp=[0; 0.00192; 0.00574; 0.00688; 0.01070; 0.01223; 0.01307; 0.01338;
0.01368; 0.01391; 0.01398; 0.01413; 0.01421; 0.01437; 0.01445; 0.01445;
0.01452; 0.01468];
%=====
% Solução numérica da equação diferencial
options=odeset('Abstol',1e-6,'Reltol',1e-6);
[t q]=ode45(@fdo,[t0 tf],x0,options);
%=====
erroq=0;
qcalc(1,1)=0;
%=====
% Cálculo dos valores de q através do modelo
a=2;
while a<length(texp)
i=1;
tsup=0;
tinf=0;
qsup=0;
qinf=0;
while tsup==0
if texp(a)<t(i);
tsup=t(i);
tinf=t(i-1);
qsup=q(i);
qinf=q(i-1);
end
i=i+1;
end
qcalc(a,1)=(qsup-qinf)*(texp(a)-tinf)/(tsup-tinf)+qinf;
a=a+1;
end
qcalc(a,1)=qcalc(a-1,1);
%=====
% Cálculo do erro quadrático
for n=1:a
veq(n,1)=(qexp(n)-qcalc(n))^2;
erroq=erroq+veq(n,1);
end
disp(erroq);
%=====
% Função que define a equação diferencial e valor dos parâmetros
function dx=fdo(t,x)
V=0.1; %Volume em L
m=1; %Massa em g
C0=0.1643; %Concentração inicial em mmol/L
KTM=0.156; %Coef. transf. massa em min-1
qmkl=489.4205; %Produto qm x KL em L/G
dx=(V*KTM/m)*(C0-(m*x/V)-(x/(qmkl-x))); %Equação diferencial
end

```