

ESTUDO CINÉTICO DA TROCA IÔNICA DO SISTEMA BINÁRIO Cu^{2+} - Na^+ UTILIZANDO A RESINA AMBERLITE IR-120

*Thiago Olinek Reinehr¹
Adair Gallo Junior²
Eduardo Raizer²
Caroline Bertagnoli³
Carlos Eduardo Borba²
Edson Antonio da Silva²*

Resumo: A presença de metais pesados em águas residuais industriais é uma relevante forma de poluição. O conhecimento das características cinéticas dos processos de transferência de massa é fundamental para o desenvolvimento de processos de troca iônica utilizados na remoção destes metais. Neste trabalho, foram testados quatro modelos cinéticos para descrever a troca iônica do sistema binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ sobre a resina Amberlite IR-120. Os modelos se distinguem pela etapa limitante da transferência de massa considerada do processo (resistência no filme externo e resistência intrapartícula) e pela força motriz para a transferência de massa utilizada (gradiente de concentração e gradiente de potencial químico). Os experimentos foram realizados na temperatura de 25°C e pH inicial 4. O modelo de resistência intrapartícula e força motriz em termos de gradiente de concentração foi o mais efetivo na representação dos dados experimentais, indicando que, possivelmente, a resistência intrapartícula é a etapa limitante do processo de transferência de massa. O valor encontrado para o coeficiente de transferência de massa foi de $3,698 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$.

Palavras-chave: Troca iônica, Cobre, Potencial químico.

Abstract: The presence of heavy metals in wastewaters is a relevant kind of pollution. The knowledge of the kinetic characteristics of the mass transfer processes is fundamental to development of ionexchange processes used to removal of these metals. In this study, four kinetic models were tested to describe the ion exchange of the binary system $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ using the resin Amberlite IR-120. These models differentiate themselves in the limiting step of the process (external film resistance and intraparticle resistance) and in the mass transfer driving force (concentration gradient and chemical potential gradient). Experiments were carried at a temperature of 25°C and starting pH of 4. The intraparticle resistance and driving force by concentration gradient model was the most effective representing the experimental data, indicating that, possibly, the intraparticle resistance is the limiting step of the mass transfer process. The value found for the mass transfer coefficient was $3.698 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$.

Keywords: Ionexchange, Copper, Chemical potential.

¹Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia Química
E-mail: ThiagoOR@gmail.com

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Departamento de Engenharia Química

³Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química

1. INTRODUÇÃO

Indústrias têm contribuído para a contaminação do meio ambiente devido a presença de metais pesados em suas águas residuais. Esse tipo de resíduo é mais difícil tratar do que outros tipos de resíduos, necessitando, na maioria dos casos, de tratamentos mais específicos para adequação ambiental do efluente (Monteiro *et al.*, 2010). A maioria dos sais de metais pesados é solúvel em água e conseqüentemente não pode ser separado por processos físicos convencionais (Ribas *et al.*, 2012). A utilização de resinas de troca iônica e zeólitas tem se mostrado eficientes na remoção de metais pesados de efluentes líquidos (Motsi *et al.*, 2009; Borba *et al.*, 2011).

Os processos de troca iônica podem ser realizados em sistema fechado e batelada ou em colunas de leito fixo. No projeto destes sistemas são necessários dados cinéticos e de equilíbrio. A obtenção de dados experimentais juntamente com a modelagem matemática do processo permite a obtenção de parâmetros importantes na transferência do processo da escala laboratorial para a industrial.

O entendimento da cinética de troca iônica é de fundamental importância, pois ajuda a elucidar a natureza dos vários mecanismos que controlam ou contribuem para a taxa global de troca. As equações da taxa cinética são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie na fase sólida. Fisicamente, estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência de massa. Na troca iônica, duas resistências prevalecem: resistência no filme externo e resistência na fase sólida (Jena *et al.*, 2004). Nos modelos matemáticos utilizados para descrever estas etapas é levada em consideração a força motriz para o processo de transferência de massa. A maioria dos trabalhos científicos considera o gradiente de concentração como força motriz dos processos envolvendo transferência de massa (Silva *et al.*, 2002; Otero *et al.*, 2005; Borba *et al.*,

2012; Ribas *et al.*, 2012). Outras propriedades podem ser consideradas como força motriz do processo de transferência de massa, como o potencial químico (Cusler, 2009).

A escolha de um modelo de equilíbrio adequado também é uma etapa crucial e afeta diretamente a qualidade das simulações da cinética de troca iônica (Ernest *et al.*, 1997). Apesar de isotermas de adsorção ainda serem muito utilizadas para representar o equilíbrio de troca iônica, várias pesquisas têm demonstrado a eficiência da Lei da Ação das Massas (Smith *et al.*, 1987; Vo *et al.*, 2005; Borba *et al.*, 2010), pois este modelo considera as não-idealidades do processo.

Neste trabalho foram avaliados modelos para descrever a cinética de troca iônica do sistema binário Cu^{2+} - Na^{+} , os quais consideram diferentes resistências (intrapartícula e no filme líquido) e diferentes forças motrizes para a transferência de massa (concentração e potencial químico). Para a modelagem do equilíbrio de troca iônica foi utilizado a Lei da Ação das Massas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. CONDICIONAMENTO DA RESINA DE TROCA IÔNICA E PREPARO DAS SOLUÇÕES

A resina catiônica Amberlite IR-120 foi previamente tratada para garantir que estivesse livre de impurezas e, posteriormente, saturada com íons de sódio para realização dos experimentos de troca iônica (Borba *et al.*, 2011).

Inicialmente, a resina foi lavada, em ordem, com soluções de ácido clorídrico (1M) e hidróxido de sódio (1M). Em seguida foi lavada com uma solução de cloreto de sódio (3%) em coluna de leito fixo. Para tanto, a resina foi empacotada em uma coluna e a solução foi percolada através do leito a uma vazão de 2mL/min. Por fim, a resina empacotada na coluna, foi lavada com água destilada e deionizada a uma vazão de 5mL/min até que não houvesse presença de sódio na corrente de saída da coluna.

Para realização dos experimentos de troca iônica foram utilizados reagentes com grau de pureza analítica. As soluções de cobre (II) foram preparadas a partir da dissolução do sal cloreto de cobre dihidratado em água destilada e deionizada. Foram preparadas soluções de cobre (II) nas concentrações de 1, 3 e 5 mEqL⁻¹. O pH das soluções de cobre (II) foi ajustado em 4 utilizando HCl (1M) para garantir a solubilidade total do metal, pois a solubilidade de metais decresce com o aumento do pH (Schiewer e Volesky, 1995).

Foram realizados três experimentos com três diferentes concentrações iniciais de Cu²⁺ na fase líquida. A Tabela 1 apresenta as condições em que foram realizados cada um dos experimentos em sistema fechado e batelada.

Tabela 1. Condições de operacionais.

Condição	C ₀ ^{Cu²⁺} (mEqL ⁻¹)	C ₀ ^{Na⁺} (mEq L ⁻¹)	Massa de Resina (g)
1	0,937	0,068	0,183
3	2,953	0,212	0,614
5	5,014	0,242	0,875

2.2. OBTENÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DETRANSFERÊNCIA DE MASSA

Os dados experimentais da cinética de transferência de massa do sistema binário Cu²⁺-Na⁺ foram obtidos em sistema fechado e batelada. Para tanto, foi utilizado um béquer de borossilicato (2L), onde a suspensão (solução metálica + resina) foi colocada e mantida sob agitação utilizando um agitador mecânico por períodos de 600 min. Amostras (5mL) foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos. O volume de amostra retirado foi definido de modo que o volume final da solução não variasse mais que 2,5% do volume inicial.

Os experimentos foram realizados com temperatura controlada (25,0 ± 0,1°C) utilizando um banho termostático.

A concentração do metal sódio foi determinada utilizando um fotômetro de chama (DIGIMED DM-61), enquanto a concentração do cobre foi determinada

utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Perkin Elmer A Analyst 700).

A concentração dos íons na resina foi obtida por meio de um balanço de massa representado pelas Equações 01 e 02. As Equações 03 e 04 foram utilizadas para calcularas frações dos íons na solução e na resina, respectivamente.

$$q^{Cu^{2+}} = \frac{(C_0^{Cu^{2+}} - C^{Cu^{2+}})V}{m_r} \quad (01)$$

$$q^{Na^+} = CTC - \frac{(C_0^{Na^+} - C^{Na^+})V}{m_r} \quad (02)$$

$$x^j = \frac{C^j}{C_T} \quad (03)$$

$$y^j = \frac{q^j}{CTC} \quad (04)$$

Em que: q^j é a concentração do metal j na resina em mEqkg⁻¹, C_0^j é a concentração inicial do metal j na solução em mEq m⁻³, C^j é a concentração do metal j na solução em mEqm⁻³, V é o volume de solução em m³, m_r é massa de resina seca em kg, CTC é a capacidade máxima de trocânica em mEqkg⁻¹, C_T é a concentração total de íons na solução em mEqm⁻³, x^j é a fração equivalente da espécie j na solução y^j é a fração equivalente da espécie j na resina.

2.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE TROCAIÔNICA

Para descrever a cinética de transferência de massa foram utilizados quatro modelos matemáticos (Tabela 2). Estes modelos diferenciam-se pela etapa limitante da transferência considerada e pela força motriz utilizada para descrever o processo. Apenas uma etapa limitante foi considerada para cada modelo.

Tabela 2. Descrição dos modelos utilizados neste trabalho.

Sigla do Modelo	Resistência limitante da transferência	Gradiente utilizado como força motriz
RFC	Filme Líquido Externo	Concentração
RFPQ	Filme Líquido Externo	Potencial Químico
RSC	Intrapartícula	Concentração
RSPQ	Intrapartícula	Potencial

2.3.1. RESISTÊNCIA NO FILME LÍQUIDO EXTERNO – DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO COMO FORÇA MOTRIZ PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA (MODELO RFC)

A transferência de massa através do filme externo é tratada como um processo de difusão unidimensional através de uma camada plana. Deste modo, a equação da taxa cinética que representa a difusão no filme de uma dada espécie *j* pode ser representada pela Equação 05:

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{k_f a_s}{\rho_s} (C_j - C_j^*) \quad (05)$$

Onde q_j é a concentração da espécie *j* na resina em $mEqkg^{-1}$, C_j é a concentração da espécie *j* na solução em $mEqm^{-3}$, C_j^* é a concentração da espécie *j* na solução no equilíbrio em $mEqm^{-3}$, k_f é o coeficiente de transferência de massa no filme em $mmin^{-1}$, a_s é a área específica de transferência de massa da partícula por unidade de volume em m^{-1} e ρ_s é a densidade da resina em kgm^{-3} .

2.3.2. RESISTÊNCIA INTRAPARTÍCULA – DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO COMO FORÇA MOTRIZ PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA (MODELO RSC)

Modelos que consideram a segunda Lei de Fick necessitam de métodos complexos para a resolução da derivada segunda em relação ao raio de partícula, portando, para facilitar a resolução matemática do modelo, pesquisadores (Stuart e Camp, 1966; Trujillo, 1991; Silva *et al.*, 2002; Otero *et al.*, 2005, Borba *et al.*, 2012) têm aproximado a segunda lei de Fick por uma expressão cinética mais simples, proposta inicialmente por Glueckauf e Coates (1947) e denominada de modelo de força motriz linear. Este modelo é representado pela Equação 06:

$$\frac{dq_j}{dt} = -k_s a_s (q_j - q_j^*) \quad (06)$$

Em que: k_s é o coeficiente de transferência de massa para força motriz linear em $mmin^{-1}$.

2.3.3. RESISTÊNCIA NO FILME EXTERNO - POTENCIAL QUÍMICO COMO FORÇA MOTRIZ PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA (MODELO RFPQ)

Uma alternativa, proposta por Ruthven (2006) na tentativa de considerar o processo de transferência de massa mais realista e manter a simplicidade do modelo, consiste em considerar o potencial químico como força motriz para a resistência à transferência de massa no filme externo:

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{k_f^\mu C T C}{RT} (\mu_{Sj} - \mu_{Sj}^*) \quad (07)$$

Em que k_f^μ é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido com força motriz dada pelo gradiente de potencial químico em min^{-1} , R é a constante universal dos gases ideais em $Jmol^{-1}K^{-1}$, T é a temperatura do sistema em K , μ_{Sj} é o potencial químico no seio da solução para a espécie *j* e μ_{Sj}^* é o potencial químico de equilíbrio na solução em $Jmol^{-1}$.

Os potenciais químicos para a fase líquida podem ser calculados em termos dos coeficientes de atividade. As Equações utilizadas para o cálculo do potencial químico são representadas pelas Equações 08 e 09.

$$\mu_{Sj} = \mu_S^o + RT \ln(\gamma_{Sj} m_j) \quad (08)$$

$$\mu_{Sj}^* = \mu_S^o + RT \ln(\gamma_{Sj}^* m_j^*) \quad (09)$$

Em que: μ_S^o é o potencial químico padrão na solução a 1atm e é função da temperatura em $Jmol^{-1}$.

2.3.4. RESISTÊNCIA INTRAPARTÍCULA - POTENCIAL QUÍMICO COMO FORÇA MOTRIZ PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA (MODELO RSPQ)

O modelo que descreve a transferência de massa considerando o potencial químico como força motriz e a resistência

na resina como etapa limitante é representado pela Equação 10:

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{k_s^\mu CTC}{RT} (\mu_{Rj} - \mu_{Rj}^*) \quad (10)$$

Em que: k_s^μ representa o coeficiente de transferência de massa intrapartícula com força motriz dada pelo gradiente de potencial químico em min^{-1} , onde μ_{Rj} é o potencial químico na resina para a espécie j e μ_{Rj}^* é o potencial químico na resina no equilíbrio em $Jmol^{-1}$.

Os potenciais químicos na resina foram calculados pelas Equações 11 e 12.

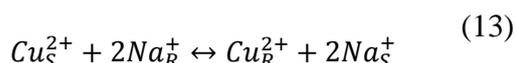
$$\mu_{Rj} = \mu_{Rj}^0 + RT \ln(\gamma_{Rj} y_j) \quad (11)$$

$$\mu_{Rj}^* = \mu_{Rj}^0 + RT \ln(\gamma_{Rj}^* y_j^*) \quad (12)$$

Em que μ_{Rj}^0 é o potencial químico padrão na resina a $1atm$ e é função da temperatura em $Jmol^{-1}$.

2.4. MODELAGEM MATEMÁTICA DO EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA

O processo de troca iônica entre os íons Cu^{2+} e Na^+ pode ser representado pela seguinte reação estequiométrica reversível:



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

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

$$K_{CuNa} = \left(\frac{y_{Cu}^* \gamma_{RCu}}{C_{Cu}^* \gamma_{SCu}} \right) \left(\frac{C_{Na}^* \gamma_{SNa}}{y_{Na}^* \gamma_{RNa}} \right)^2 \quad (14)$$

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

Para o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas na solução foi empregado o modelo de Bromley

(1973). As equações que representam este modelo são apresentadas a seguir:

$$\ln(\gamma_{SCu}) = -\frac{A_\phi z_{Cu}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Cu} \quad (15)$$

$$\ln(\gamma_{SNa}) = -\frac{A_\phi z_{Na}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Na} \quad (16)$$

Onde z_j é a carga da espécie j e A_ϕ é uma constante do modelo de Debye e Hückel (1923), o qual é função da temperatura.

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

$$I = \frac{1}{2} (z_{Cu}^2 m_{Cu} + z_{Na}^2 m_{Na} + z_{Cl}^2 m_{Cl}) \quad (17)$$

Em que m_j é a molalidade da espécie j .

Os termos F_{Cu} e F_{Na} são calculados pelas Equações 18 e 19, respectivamente:

$$F_{Cu} = \dot{B}_{CuCl} Z_{CuCl}^2 m_{Cl} \quad (18)$$

$$F_{Na} = \dot{B}_{NaCl} Z_{NaCl}^2 m_{Cl} \quad (19)$$

Em que:

$$Z_{CuCl} = \frac{|z_{Cu}| + |z_{Cl}|}{2} \quad (20)$$

$$Z_{NaCl} = \frac{|z_{Na}| + |z_{Cl}|}{2} \quad (21)$$

$$\dot{B}_{CuCl} = \frac{(0,06 + 0,6 B_{CuCl_2}) |z_{Cu} z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Cu} z_{Cl}|} I\right)^2} + B_{CuCl_2} \quad (22)$$

$$\dot{B}_{NaCl} = \frac{(0,06 + 0,6 B_{NaCl}) |z_{Na} z_{Cl}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{Na} z_{Cl}|} I\right)^2} + B_{NaCl} \quad (23)$$

Onde B_{CuCl_2} e B_{NaCl} são parâmetros de interação entre cátions e ânions. Os valores destes parâmetros são apresentados por Zemaitis *et al.* (1986).

Para o cálculo do coeficiente de atividade das espécies Cu^{2+} e Na^+ na resina foi empregado o modelo de Wilson (1964), representado pelas Equações 24 e 25.

$$\ln(\gamma_{RCu}) = 1 - \ln \left(\frac{y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Cu}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Cu} + y_{Na}^* \Lambda_{Cu-Na}} + \frac{y_{Na}^* \Lambda_{Na-Cu}}{y_{Cu}^* \Lambda_{Na-Cu} + y_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}} \right) \quad (24)$$

$$\ln(\gamma_{RNa}) = 1 - \ln(\gamma_{Cu}^* \Lambda_{Na-Cu} + \gamma_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}) - \left[\frac{\gamma_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Na}}{\gamma_{Cu}^* \Lambda_{Cu-Cu} + \gamma_{Na}^* \Lambda_{Cu-Na}} + \frac{\gamma_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}}{\gamma_{Cu}^* \Lambda_{Na-Cu} + \gamma_{Na}^* \Lambda_{Na-Na}} \right] \quad (25)$$

Onde Λ_{j-i} são os parâmetros de interação de Wilson. Para $j = i$ o valor dos parâmetros foi considerado igual a 1.

Os parâmetros de interação de Wilson e a constante de equilíbrio termodinâmica utilizados neste trabalho foram obtidos por Borba *et al.* (2010).

2.5. OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS

A modelagem da cinética de troca iônica do sistema binário $Cu^{2+} - Na^+$ requer que sejam determinados os valores para os coeficientes de transferência de massa. Esses parâmetros foram estimados a partir de um ajuste dos modelos aos dados experimentais da cinética de transferência de massa. Para isso, o método de otimização desenvolvido por Nelder e Mead (1965) foi utilizado para a busca do mínimo da seguinte função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{n_{dados}} \sum_{j=1}^{n_{ions}} (y_i^j|_{exp} - y_i^j|_{mod})^2 \quad (26)$$

Em que $y_i^j|_{exp}$ é a fração da espécie j na resina obtida experimentalmente, $y_i^j|_{mod}$ é a fração da espécie j calculada através dos modelos apresentados, n_{dados} é o número de dados experimentais e n_{ions} é a quantidade de íons envolvidos no processo.

O sistema de equações que deve ser resolvido é composto por uma das equações dos modelos avaliados (05, 06, 07 ou 10) juntamente com a Equação 14 para representar o equilíbrio de fases e a Equação 27 que parte da derivação da Equação 01 para relacionar a taxa cinética da fase sólida com a taxa cinética da fase fluida:

$$\frac{dC^j}{dt} = - \left(\frac{m_r}{V} \right) \frac{dq^j}{dt} \quad (27)$$

Para resolver o sistema de equações e otimizar os parâmetros cinéticos foi desenvolvido um algoritmo em linguagem Python™ que pode ser representado genericamente pela Figura 1:

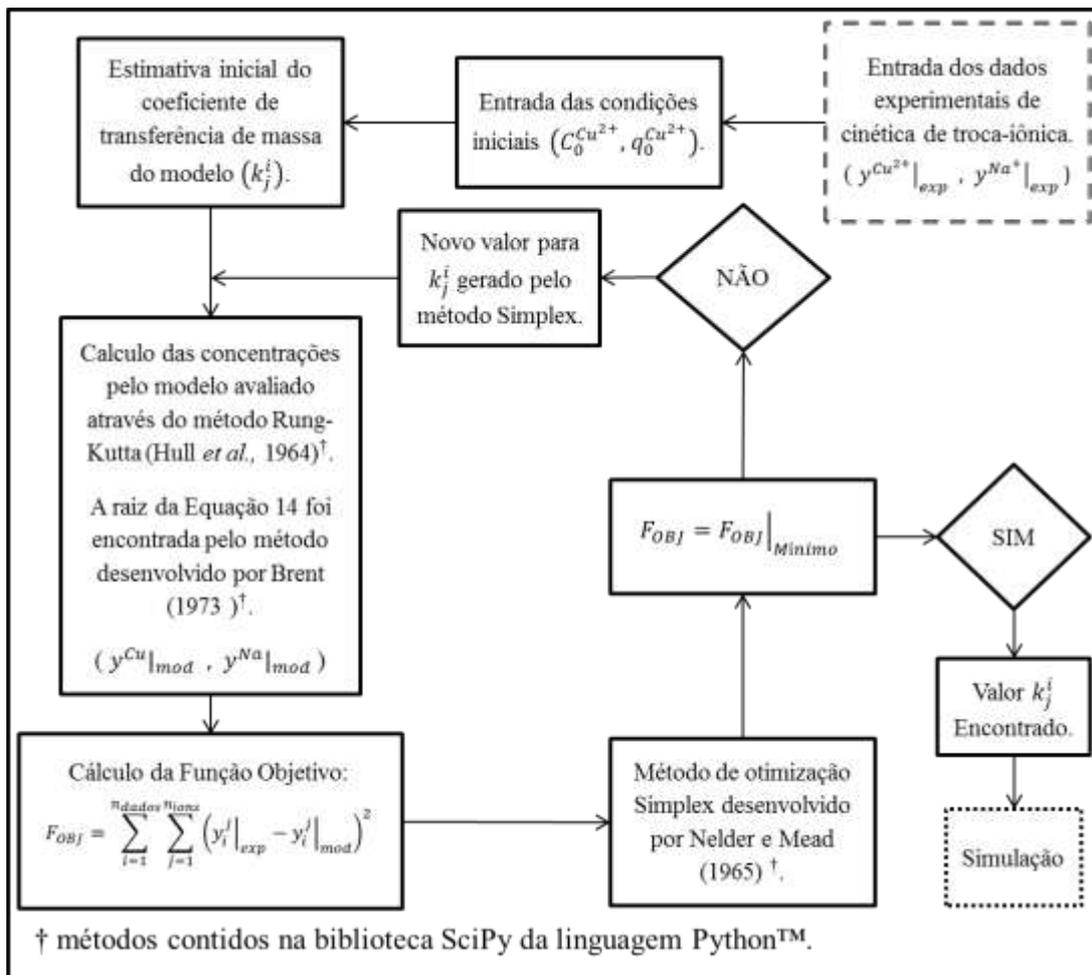


Figura 1. Representação do algoritmo utilizado na obtenção dos parâmetros cinéticos de trocaiônica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA

O processo cinético de trocaiônica ocorre até que o sistema atinja o equilíbrio, ou seja, a concentração só irá variar enquanto houver um gradiente não nulo entre o valor no instante de tempo avaliado e o valor que representa o equilíbrio na fase considerada. Portanto, uma boa representação de equilíbrio na cinética de trocaiônica possui fundamental importância, pois estabelece os valores de concentração para qual o sistema convergirá.

Neste trabalho foi utilizada a Lei da Ação das Massas não ideal (LAM) para descrever o equilíbrio de trocaiônica. Para o cálculo dos coeficientes de atividade na solução foi utilizado o modelo de Bromley e para o cálculo dos coeficientes de atividade na resina foi utilizado o mo-

delo de Wilson. Os parâmetros necessários para a utilização do modelo foram obtidos por Borba *et al.* (2010). Borba *et al.* (2010) obteve bons resultados na descrição dos dados experimentais de equilíbrio de trocaiônica do sistema binário Cu^{2+} - Na^+ utilizando a LAM.

Os valores dos parâmetros de Wilson e Bromley utilizados neste trabalho estão disponíveis na Tabela 3. A constante de equilíbrio termodinâmica (K_{CuNa}) e a capacidade máxima de troca iônica (CTC) também foram apresentadas por Borba *et al.* (2010) com os valores de 0,3258 e 5,13 $mEqg^{-1}$, respectivamente.

Tabela 3. Parâmetros utilizados para o cálculo dos coeficientes de atividade na temperatura de 25°C.

Modelo de Wilson (Resina)	A_{CuNa}	A_{NaCu}
	2,7286	0,3666
Modelo de Bromley (Solução)	A_{ϕ}	B_{CuCl2}
	0,3921	0,0654

3.2. CINÉTICA DE TROCA IÔNICA

Neste trabalho foram testados quatro modelos para descrever os dados cinéticos de trocasiônica.

A Figura 2 apresenta os resultados experimentais e os resultados obtidos através de simulações com os modelos de resistência no filme externo (RFC e RFPQ) para cada um dos experimentos realizados. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos pelos modelos de resistência intrapartícula (RSC e RSPQ). Como pode ser observado, o processo de trocasiônica em sistema fechado e batelada possui uma cinética rápida, atingindo seu equilíbrio em aproximadamente 100 min para as concentrações mais baixas e em torno de 50 min para as concentrações mais elevadas.

Os resultados obtidos para os coeficientes de transferência de massa através da minimização da Equação 26 são apresentados na Tabela 4. A Tabela 5 apresenta uma análise estatística através dos coeficientes de correlação que cada modelo apresentou para cada experimento realizado, assim como as médias dos três experimentos.

Tabela 4. Valores obtidos para os coeficientes de transferência de massa.

	Valor do parâmetro (min^{-1})
k_f	$4,170 \times 10^{+1}$
k_f^μ	$4,752 \times 10^{-3}$
$k_s a_s$	$3,698 \times 10^{-2}$
$k_s^\mu a_s$	$1,607 \times 10^{-2}$

Tabela 5. Coeficientes de correlação dos modelos avaliados.

Modelo	R ²			Média
	1 mEq L ⁻¹	3 mEq L ⁻¹	5 mEq L ⁻¹	
RFC	0,9543	0,9833	0,9667	0,9681
RFPQ	0,9330	0,9798	0,9428	0,9519
RSC	0,9896	0,9671	0,9895	0,9821
RSPQ	0,9494	0,9766	0,9597	0,9619

3.3. CONSIDERAÇÕES DA MODELAGEM MATEMÁTICA

Na Tabela 6 são apresentados os valores da fração equivalente do íon Cu²⁺ na resina obtidos experimentalmente (y_{exp}^*) e calculados pela LAM (y^*). O maior desvio entre estes valores foi de 0,79%. Isso mostra a eficácia do uso da LAM para descrever o equilíbrio de trocasiônica, mas também transfere aos modelos cinéticos escolhidos as possíveis dificuldades de representar os dados experimentais.

Tabela 6. Análise das concentrações de equilíbrio obtidas.

Experimento	1 mEq L ⁻¹		3 mEq L ⁻¹		5 mEq L ⁻¹	
	y_{exp}^* †	0,9107	0,8647	0,8520		
y^*	Calculado	Desvio	Calculado	Desvio	Calculado	Desvio
RFC	0,9147	0,44%	0,8580	0,78%	0,8563	0,51%
RFPQ	0,9147	0,44%	0,8579	0,78%	0,8562	0,50%
RSC	0,9136	0,31%	0,8580	0,78%	0,8563	0,51%
RSPQ	0,9144	0,41%	0,8579	0,79%	0,8562	0,50%

† Calculado pela média dos valores experimentais de 120, 180 e 300 min.

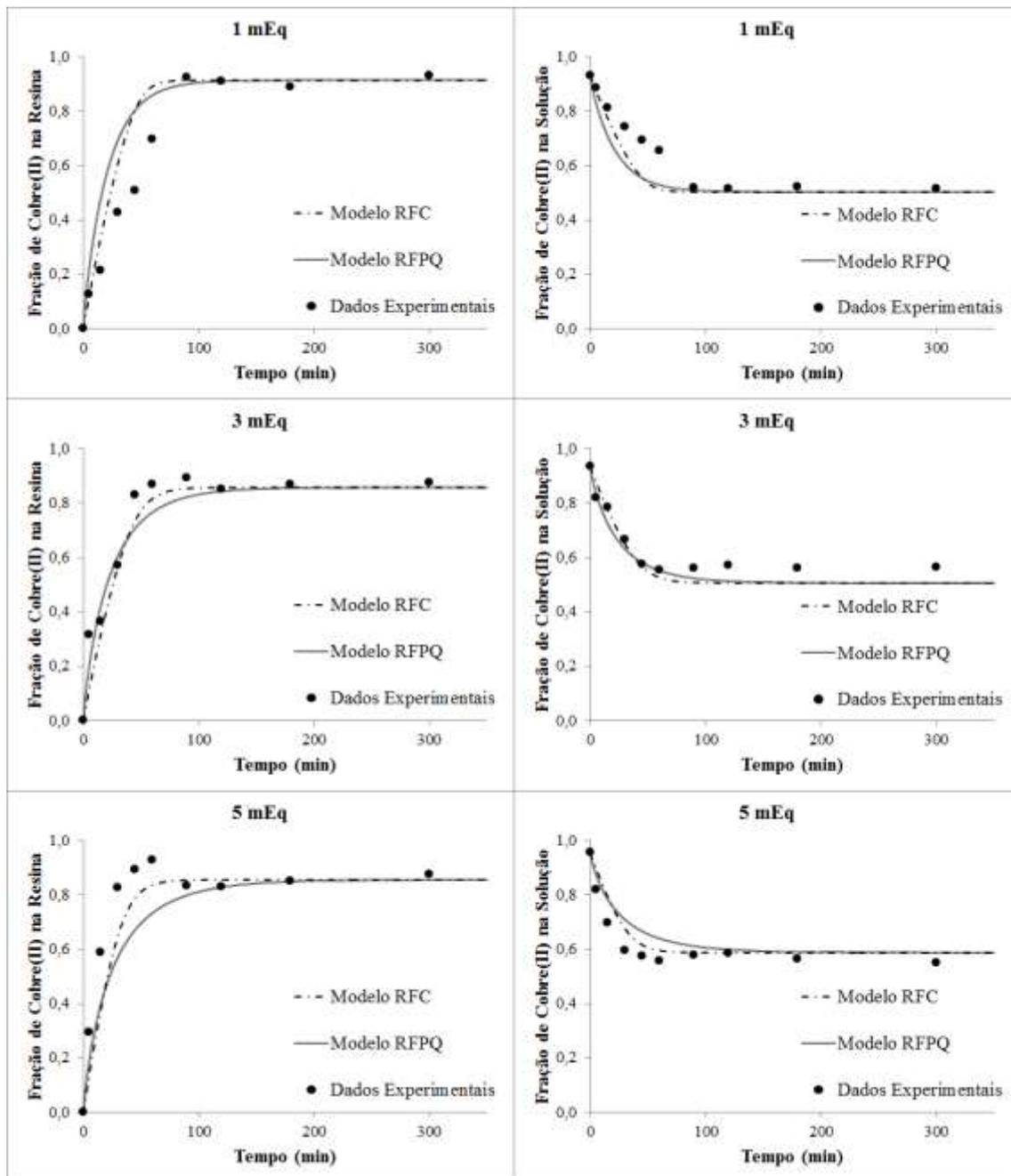


Figura 2. Cinética de troca iônica para o sistema binário $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+$ ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$, $T = 25^\circ\text{C}$). Simulações com os modelos de resistência no filme externo.

Quanto aos modelos cinéticos avaliados, o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo RSC, isso pode ser concluído com base nos resulta-

dos apresentados da Figura 2 e nos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 5. O modelo RSC se ajustou aos dados experimentais com uma correlação

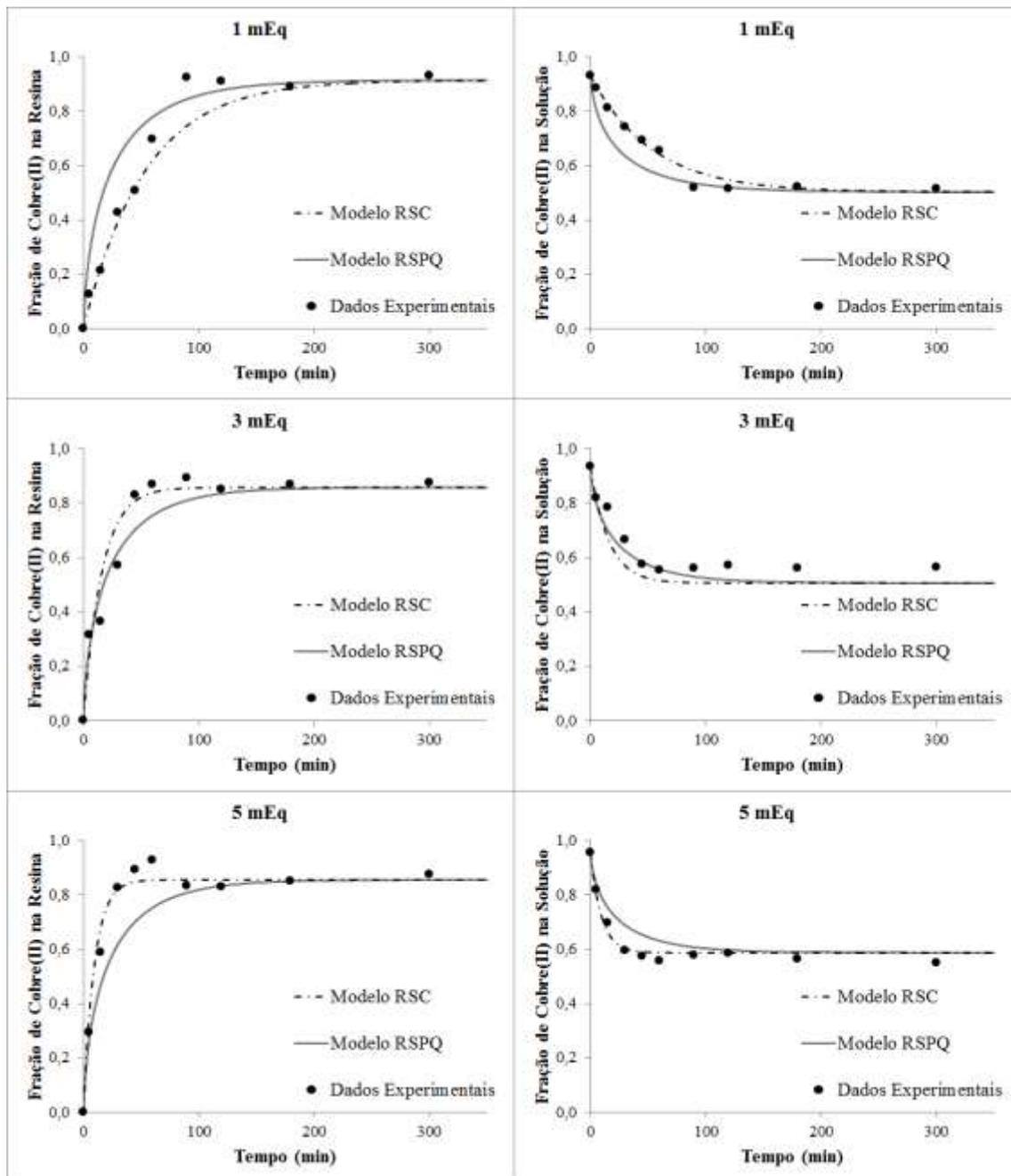


Figura 3. Cinética de troca iônica para o sistema binário $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+$ ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$, $T = 25^\circ\text{C}$). Simulações com os modelos de resistência intrapartícula.

média de 0,9821, enquanto o modelo RFCobteve o segundo melhor ajuste com um valor de 0,9681, ambos os modelos consideram a concentração como força motriz do processo. Os modelos que tem potencial químico como força motriz obtiveram correlações médias de 0,9619 para o modelo RSPQ e 0,9519 para o modelo RFPQ. Com base nestes resultados, verificou-se que os modelos que consideram a resistência intrapartícula como etapa limitante para a transferência de massa no processo de troca iônica do sistema binário $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+$ representaram ENGEVISTA, V. 16, n. 2, p.232-243, Junho 2014

os dados experimentais obtidos com maior confiança, demonstrando que esta pode ser a etapa limitante do processo.

Os modelos que consideram a resistência no filme externo como etapa controladora do processo de transferência de massa tiveram uma correlação inferior. Isso pode ser justificado pelo fato de o sistema ter sido mantido em intensa agitação durante o processo, diminuindo assim a camada limite ao redor das partículas de resina, tornando a resistência intrapartícula mais significativa, pois esta não sofre a influência da agitação.

Os modelos com potencial químico como força motriz (RFPQ e RSPQ) foram testados na tentativa de encontrar um modelo cinético mais rigoroso, considerando, desta forma, as não-idealidades do sistema. Porém, em ambas as resistências consideradas isso não ocorreu, e o modelo mais simples de concentração representou melhor os dados experimentais. Para o modelo RFPQ, isso pode ter ocorrido devido ao fato de os modelos de atividade para eletrólito possuírem faixas de concentração para serem utilizados, e para forças iônicas abaixo de 0,1 molal, modelos como o de Bromley são pouco sensíveis a mudanças de concentração (Davies, 1938), ou seja, as atividades possuem uma variação insignificante para mudanças de concentrações entre 1 mEq L^{-1} e 5 mEq L^{-1} , e dessa forma não conseguem representar as três concentrações utilizadas com apenas um parâmetro ajustável. O mesmo vale para o modelo RSPQ, pois como o modelo emprega a concentração total apenas no cálculo do equilíbrio as mudanças de concentração são menos significativas em comparação aos modelos RFC e RFPQ.

Por fim, todos os modelos obtiveram uma boa correlação aos dados experimentais apesar de possuírem apenas um parâmetro ajustável (coeficiente de transferência de massa). Isto se mostra vantajoso em relação aos modelos cinéticos de adsorção sem significado físico que são comumente utilizados por outros pesquisadores, como modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Lagergren, 1898; Ho *et al.*, 1996; Wu, 2001; Módenes, 2011) que possuem dois parâmetros ajustáveis, aumentando assim os graus de liberdade do modelo e, conseqüentemente, apresentando melhor ajuste.

4. CONCLUSÃO

Quatro modelos matemáticos foram utilizados para descrever a cinética de transferência de massa do processo de troca iônica entre os íons Cu^{2+} e Na^+ . Entre eles, aqueles que consideram a resistência intrapartícula como etapa

limitante do processo foram mais efetivos na representação dos dados experimentais. Também foi observado que os modelos que consideram o gradiente de concentração como força motriz do processo de transferência de massa obtiveram correlações melhores em comparação aos modelos que consideram o potencial químico como força motriz. Portanto, o modelo com gradiente de concentração como força motriz e resistência intrapartícula como etapa limitante pode ser utilizado satisfatoriamente para descrever o processo de transferência de massa da troca iônica do sistema binário Cu^{2+} - Na^+ com a resina catiônica Amberlite IR-120 como trocador iônico.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORBA, C. A., SILVA, E. A., SPOHR, S., SANTOS, G. H. F., GUIRARDELLO, R., Ion exchange equilibrium prediction for the system Cu^{2+} - Zn^{2+} - Na^+ , *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 1333-1341, 2010.

BORBA, C. E., MÓDENES, A. N., QUIÑONES, F. R. E., BORBA, F. H., BASSI, A. F., RIBEIRO, C., Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes Azul Turquesa QG e Amarelo Reativo 3R em carvão ativado, *Engvista*, v. 14, p. 135-142, 2012.

BRENT, R. P., *Algorithms for Minimization Without Derivatives*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, Ch. 3-4, 1973.

BROMLEY, L. A.; *Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions*, *AIChE J.*, v.19 (2), p.313-320, 1973.

CUSSLER, E. L., *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, CAM-

BRIDGE UNIVERSITY PRESS, Third Edition, p. 66-67, 2009.

DAVIES, C. W., The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates, J. Chem. Soc., p. 2093-2098, 1938.

DEBYE, P, HÜCKEL, E., Zurtheorie der electrolyte I. Gefrierpunkt-erniedrigung und verwandterscheinungen. Phys Z., v. 24, p. 185 – 206, 1923.

ERNEST JR., M. V., WHITLEY, R. D., MA, Z., LINDA WANG, N. H., Effects of mass action equilibria in fixed bed multicomponent ion exchange dynamics, Ind. Eng. Chem. Res. v. 36, p. 212–226, 1997.

GLUECKAUF, E., COATES, J. J. Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, J. Chem. Soc., 1315-1321, 1947.

HO, Y. S, WASE, D. A. J., FORSTER, C. F., Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, Environmental Technology, v. 17, p. 71-77, 1996.

HULL, T. E., JOHNSTON, R. L., Optimum Runge-Kutta Methods, Mathematics of Computation, v. 18, p. 306-310, 1964.

JENA, P. R., BASU, J. K., DE, S., A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes, Chemical Engineering J., v. 102, p. 267–275, 2004.

LAGERGREN, S., On the theory of so-called adsorption dissolved substances, Handlingar Band. V. 24, p. 1-39, 1898.

MÓDENES, A. N., QUIÑONES, F. R. E., ALFLEN, V. L., COLOMBO, A., BOR-ENGEVISTA, V. 16, n. 2, p. 232-243, Junho 2014

BA, C. E., Utilização da macrófita *egeria densa* na biosorção do corante reativo 5G, ENGEVISTA, v. 13, p. 160-166, 2011.

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

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

NELDER J. A., MEAD R. A simplex method for function minimization, The Computer Journal, v.7, p. 308-315, 1965.

OTERO, M., ZABKOVA, M., RODRIGUES, A. E. Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins, Separation Purification Technology, v.45, p. 86-95, 2005.

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

SCHIEWER, S., VOLESKY, B., Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. Environ. Sci. Tec., v. 29, p. 3049-3058, 1995.

SILVA, E. A., COSSICH, E. S., TAVARES, C. R. G., CARDOZO, L., GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum sp.* in fixed bed, Process Biochem., v. 38, p. 791-799, 2002.

SMITH, R. P., WOODBURN, E. T., Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system $\text{SO}_4^- - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$ from data of binary systems, AIChEJ., v. 24 , p. 577–586, 1978.

STUART, F. X., CAMP, D. T. Comparison of kinetic and diffusional models for packed bed adsorption, I&EC Fundamentals, v. 16, n. 1, p. 156-158, 1966.

TRUJILLO, E. M. Mathematically Modeling the Removal of Heavy Metals from a Wastewater Using Immobilized Biomass, Environ. Sci. Technol., v. 25, p. 1559-1565, 1991.

RUTHVEN, D. M., The window effect in zeolitic diffusion, Microporous and Mesoporous Materials, v. 96, p. 262-269, 2006.

VO, B. S., SHALCROSS, D. C., Ion exchange equilibria data for systems involving H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} and Ca^{+2} ions, J. Chem. Eng. Data, v. 50, p. 1018-1102, 2005.

WILSON, G.M., Vapor-liquidequilibria XI. A new expression for the excess free energy of mixing, J. Am. Chem. Soc., v. 86, p. 127-130, 1964.

WU, F. C., TSENG, R. L., JUANG, R. S., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, Water Research, v. 35, p. 613-618, 2001.

ZEMAITIS, J. F. Jr; CLAR, D. M.; RAFFAL, M.; SCRIVNER, N. C.; Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics, 1986, American Institute of Chemical Engineers, New York.