

AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE TROCA-REGENERAÇÃO DE COLUNA DE LEITO FIXO DA ZEÓLITA NaY.

Indianara Conceição Ostroski^a, João Henrique Dantas^a, Tiago Dias Martins^c, Edson Antonio da Silva^b (Orientador/UNIOESTE), Maria Angélica S. D. de Barros^a (Orientadora/UEM), e-mail: indianaraostroski@hotmail.com

^aUniversidade Estadual de Maringá/ Departamento de Engenharia Química-Maringá – PR.

^bUniversidade Estadual do Oeste do Paraná/Centro de Ciências Exatas e Engenharia – Toledo – PR.

^cUniversidade Estadual de Campinas/Faculdade de Engenharia Química - Campinas-SP.

Palavras-chave: troca iônica, zinco, zeólita, regeneração.

Resumo:

A remoção de metais pesados em colunas de troca iônica é muito interessante devido à facilidade de operação. Dentre os trocadores iônicos empregados as zeólitas são bastante promissoras, sendo que a zeólita do tipo Y se destaca devido sua alta capacidade de remoção e estabilidade. Os processos de troca iônica em leito fixo são de fácil operação e possibilitam a regeneração do trocador sem que a coluna seja desativada. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a viabilidade de regeneração da zeólita NaY em colunas de leito fixo previamente trocadas com Zn²⁺. As trocas diretas foram realizadas com solução de zinco 0,85 meq/L e regenerações com solução de NaCl: 0,5 mol/L. Todos os ensaios, tanto de troca quanto de regeneração, foram realizados a uma vazão de 8 mL/min e um diâmetro de partícula médio de 0,180 mm, totalizando 3 ciclos de troca/regeneração para ambos ensaios. A solução de zinco foi utilizada em pH 4 quando percolada em leito de zeólita NaY em fluxo ascendente. Além disso, a modelagem dos dados de adsorção e dessorção foi realizada empregando o modelo de Bohart e Adams. Os resultados obtidos mostraram que a regeneração prolonga a vida útil da coluna e que os modelos representam satisfatoriamente os processos estudados.

Introdução

O aumento da preocupação com a questão ambiental e do rigor da legislação de despejos de efluentes tem proporcionado investigações de novas tecnologias para a recuperação e remoção de metais. Muitos cátions de metais pesados são tóxicos mesmo em quantidades pequenas e, por este motivo, o processo de depuração de águas é custoso e, não raras vezes, economicamente inviável. Os despejos de efluentes industriais contendo o íon zinco tem sido objeto de grande interesse, principalmente

devido a seu uso extensivo em diversas indústrias no Brasil, como processamento de metais, polpa e papel, produção de eletrônicos, indústria fotográfica e estão presentes na maioria das indústrias de processos químicos. Os principais processos de tratamento destes efluentes incluem precipitação química, oxidação/redução, filtração por membranas/osmose reversa, troca iônica e adsorção. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, mas os métodos de adsorção/troca iônica oferecem o método mais efetivo para o tratamento de águas (KO *et al.*, 2001).

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

Dentre os materiais utilizados como trocadores catiônicos, a zeólita Y destaca-se por apresentar uma elevada capacidade de troca catiônica (em torno de 3,9 meq/g) e boa estabilidade estrutural (GIANNETTO *et al.*, 2000). A zeólita Y possui uma estrutura composta por três cavidades distintas: uma pequena, e em muitos casos inacessível, denominada de prisma hexagonal; e duas outras maiores denominadas de cavidade sodalita e supercavidade que são atingidas após a difusão através de uma larga abertura de 7,4 Å (GIANNETTO *et al.*, 2000), podendo assim acomodar muitos cátions. Mesmo com a troca incompleta de seus cátions, as zeólitas NaY removem, de maneira mais eficiente, cátions de metais pesados do que as zeólitas naturais (TAGAMI *et al.*, 2001; BARROS *et al.*, 1997; PANSINI *et al.*, 1991) o que nos encoraja a estudar a troca dinâmica de colunas de NaY para fins ambientais.

Uma completa compreensão do processo de transferência de massa e da dinâmica do processo de troca iônica é de fundamental importância, principalmente em aplicações em grande escala, quando é necessário obter produtos com alto grau de pureza ou, ainda, quando é necessário manter níveis muito baixos de metais altamente poluidores em efluentes industriais.

A regeneração da coluna também deve ser considerada quando se trata da remoção de um determinado cátion de um efluente. Quando se observa na saída do leito uma concentração limite, é necessário que o fluxo seja desviado para outra coluna enquanto essa seja regenerada (ECKENFELDER JR., 2000). Genericamente, pode-se afirmar que o aumento da concentração da solução de regeneração melhora a retirada do cátion dos sítios ativos de troca em um tempo mais curto de corrida (KOON e KAUFMAN, 1975). Porém, soluções mais concentradas podem implicar custos de operação mais elevados e, portanto, deve-se avaliar a condição ótima que considere tanto a rápida regeneração da coluna quanto os custos de uma solução regeneradora concentrada.

Dessa forma, o estudo dos ciclos troca/regeneração permite determinar o comportamento do sistema de troca iônica, uma vez que a

concentração da solução de regeneração do leito pode alterar a eficiência da troca reversa e, assim diminuir a vida útil do trocador. Para representar a dinâmica de remoção de metais em coluna de leito fixo, são desenvolvidos modelos matemáticos que representam à curva de ruptura. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi o de estudar a remoção do íon zinco em zeólitas NaY em leito fixo aplicando o Modelo de Bohart e Adams. Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 30°C e pH de 4,0.

Materiais e Métodos

Pré-tratamento da zeólita NaY

A amostra foi obtida na forma de pó, sem ligantes, sendo imediatamente submetida a um pré-tratamento, a fim de eliminar impurezas provenientes da síntese e qualquer cátion de compensação que não fosse o sódio. Conforme recomendado por Keane (1998), o pré-tratamento consistiu em colocar 100 g de amostra de zeólita em 1L de solução de NaCl 1 mol/L, a 60°C. Em seguida, as amostras foram filtradas e lavadas com 2L de água deionizada à mesma temperatura e secas a 100°C. Este procedimento foi repetido por quatro vezes.

As amostras pré-tratadas foram peletizadas, moídas, peneiradas e os finos removidos pela passagem de água em fluxo ascendente pela coluna. Em seguida, as amostras foram secas em temperatura de 100°C. O diâmetro médio das amostras utilizadas foi de 0,180 mm.

Metodologia analítica

As soluções de alimentação foram preparadas a partir do ZnCl₂ e com ajuste de pH=4. Para a análise dos cátions na saída da coluna bem como das concentrações iniciais foi realizada espectrometria de absorção atômica utilizando-se um equipamento Varian SpectrAA-10PLUS. Para as soluções regenerantes foi utilizado o sal NaCl em concentração de 0,5 M.

Unidade de troca iônica

Um esquema representativo da unidade é mostrado na Figura 1. A unidade de troca iônica era composta de três reservatórios: um para a alimentação de solução de troca contendo o metal zinco, outra para a alimentação da solução de regeneração contendo cloreto de sódio e outro reservatório contendo água deionizada utilizada na lavagem do leito. A unidade era equipada com uma bomba peristáltica que alimentava a coluna encamisado, de diâmetro interno de 0,9 cm e 30 cm de altura em fluxo ascendente.

A montagem da coluna para a realização dos ensaios era iniciada com o preenchimento de um quarto da coluna com esferas de vidro, e em seguida adicionava-se 0,80 g de zeólita. O leito era cuidadosamente fluidizado para que as bolhas saíssem e o leito acomodado com uma

altura de 3,0 cm. A partir daí, uma nova camada de esferas de vidro introduzida, completando a montagem da coluna. Depois da vazão e temperatura serem ajustados em 8 mL/min e 30 °C, respectivamente, dava-se início aos ensaios. A troca iônica com zinco foi seguida por trinta minutos de lavagem com água deionizada e três horas de regeneração, completando-se, assim, um ciclo de troca/regeneração. Amostras na saída da coluna foram retiradas em intervalos de tempo regulares. Por fim, todas as curvas de ruptura e de dessorção foram montadas a partir da razão concentração final/concentração inicial pelo tempo de ensaio ($C/C_0 \times t$).



Figura 1 - Unidade de troca iônica: 1- reservatório de efluente ($ZnCl_2$); 2- reservatório do regenerante ($NaCl$); 3- bomba peristáltica; 4- coluna encamisada; 5- banho termostático de recirculação; 6- amostras.

Modelagem matemática da curva de ruptura

O Modelo proposto por Bohart e Adams (1920) é um dos modelos mais simples para representar a curva de ruptura. Este modelo assume que os efeitos de transferência de massa devido à dispersão axial e radial são negligenciáveis e que a taxa de adsorção é proporcional a capacidade residual do adsorvente e a concentração das espécies adsorvidas. Matematicamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_{bed}}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a C (q_{eq} - q) \quad (2)$$

Com as seguintes condições de contorno e iniciais:

$$C(0,z) = 0 \quad ; \quad q(0,z) = 0 \quad (3)$$

$$C(0,z) = \begin{cases} 0 & ; t = 0 \\ C_0 & ; t > 0 \end{cases} \quad (4)$$

em que: k_a : constante cinética ($L.meq^{-1}.min^{-1}$), q_{eq} : capacidade de sorção do adsorvente em equilíbrio com a concentração de alimentação ($meq.g^{-1}$), u_0 : velocidade intersticial ($cm.min^{-1}$), q : concentração do íon no adsorvente ($meq.g^{-1}$), C : concentração do íon metálico na solução ($meq.L^{-1}$), ρ_{bed} : densidade do leito ($g.L^{-1}$), ϵ : porosidade do leito e Z : altura do leito (cm).

É importante ressaltar que o modelo original de Bohart e Adams considera que a capacidade de remoção é constante, isto é, não depende da concentração do metal na fase fluida. Contudo, esta consideração é muito restritiva uma vez que a maioria dos adsorventes não tem este comportamento. Assim, para uma melhor representação, neste trabalho foi usada a capacidade de sorção do adsorvente como sendo a quantidade de metal removida quando o sistema está em equilíbrio.

A solução analítica do modelo de Bohart e Adams, representado pelas Eqs.(1)-(4) é dada pela equação (AMUNDSON, 1948):

$$\frac{C}{C_0} = \begin{cases} 0 & t < t_r \\ \frac{1}{(e^A + e^{-B} - 1)e^B} & t > t_r \end{cases} \quad (5)$$

em que:

$$A = \frac{z\beta}{u_0}, \quad B = \frac{(-tu_0 + z)\beta}{\alpha U_0}, \quad \alpha = \frac{\rho_{bed} q_{eq}}{C_0 \epsilon}, \quad \beta = k_a C_0 \alpha \quad e \quad t_r = \frac{z}{u_0} \quad (6)$$

Detalhes para a obtenção da solução analítica são apresentados por Borba (2006). No modelo de Bohart e Adams o único parâmetro ajustado a partir de dados experimentais de adsorção é a constante cinética de adsorção, k_a .

Modelagem dos dados da curva de dessorção

O modelo de Bohart e Adams (1920) também pode ser utilizado para modelar dados de uma curva de dessorção. Nesse caso, são alteradas as condições de contorno e iniciais do sistema de equações algébrico-diferenciais, que passam a ser:

$$C(0,z) = 0 \quad ; \quad q(0,z) = q_0 \quad (7)$$

$$C(0,z) = 0 \quad (8)$$

Além disso, neste modelo, a taxa de dessorção aumenta com a concentração do metal na fase fluida e diminui com a concentração do metal na fase sólida. Quando a concentração do metal no biossorvente a taxa é nula, ou quando a concentração do metal na fase fluida é igual a concentração de equilíbrio. Matematicamente:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_d q (C_{eq} - C) \quad (9)$$

Desse modo, o sistema de equações que descreve o processo de dessorção do metal pode ser representado pelas Eqs. (1), (2), (7) – (9).

A solução desse sistema de equações pode ser dada pela Eq. (5).

Modelagem matemática

No modelo de Bohart e Adams o único parâmetro ajustado a partir de dados experimentais de curva de ruptura foi a constante cinética de adsorção, k_a . No caso da curva de dessorção, a constante cinética, k_d . Ambas constantes foram estimadas a partir da minimização da função objetivo, representada pela seguinte equação:

$$FO = \sum_{i=1}^{np} (C_{out_i}^{EXP} - C_{out_i}^{MOD}) \quad (10)$$

em que: C_{out}^{EXP} é a concentração do metal na saída da coluna determinada experimentalmente, C_{out}^{MOD} é a concentração do metal na saída da coluna calculada pelo modelo e n_p é o número de pontos experimentais.

Em todos os casos, o método de otimização “golden search” de uma variável foi aplicada para estimar o parâmetro cinético.

Resultados e Discussão

Na modelagem matemática da troca iônica do íon zinco foi utilizado o modelo de Bohart e Adams na qual o valor do parâmetro da constante de adsorção/dessorção cinética (K_a) para o caso de adsorção e (K_d) para a constante de dessorção (L/meq min), é ajustado a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura do íon zinco. A seguir são discutidos a modelagem para a troca e para a dessorção.

Modelagem matemática da curva de ruptura

Os dados experimentais obtidos dos ensaios de troca iônica foram utilizados para ajustar o parâmetro cinético, k_a , do modelo de Bohart e Adams (1920). Na

Tabela 1 são apresentados os valores das constantes cinéticas e da função objetivo obtidos para cada ciclo realizado.

Tabela 1 – Valor da constante cinética obtido para os ciclos de adsorção		
Ciclo	Valor da Constante Cinética	Função objetivo
1	0.059	0.017
2	0.075	0.030
3	0.102	0.066

Pode-se verificar, da

Tabela 1, que para os três ciclos de troca realizados, o modelo de Bohart-Adams ajustou satisfatoriamente os dados experimentais. Isso pode ser confirmado pelos baixos valores da função objetivo obtidos.

Além disso, verifica-se que o valor da constante cinética aumentou gradativamente de acordo com o aumento das regenerações, o que se deve ao fato de que a saturação do leito ocorre mais rapidamente conforme o aumento das regenerações.

Na Figura 2, são apresentadas as curvas geradas pelo modelo de Bohart e Adams (1920) para cada ciclo de adsorção estudado.

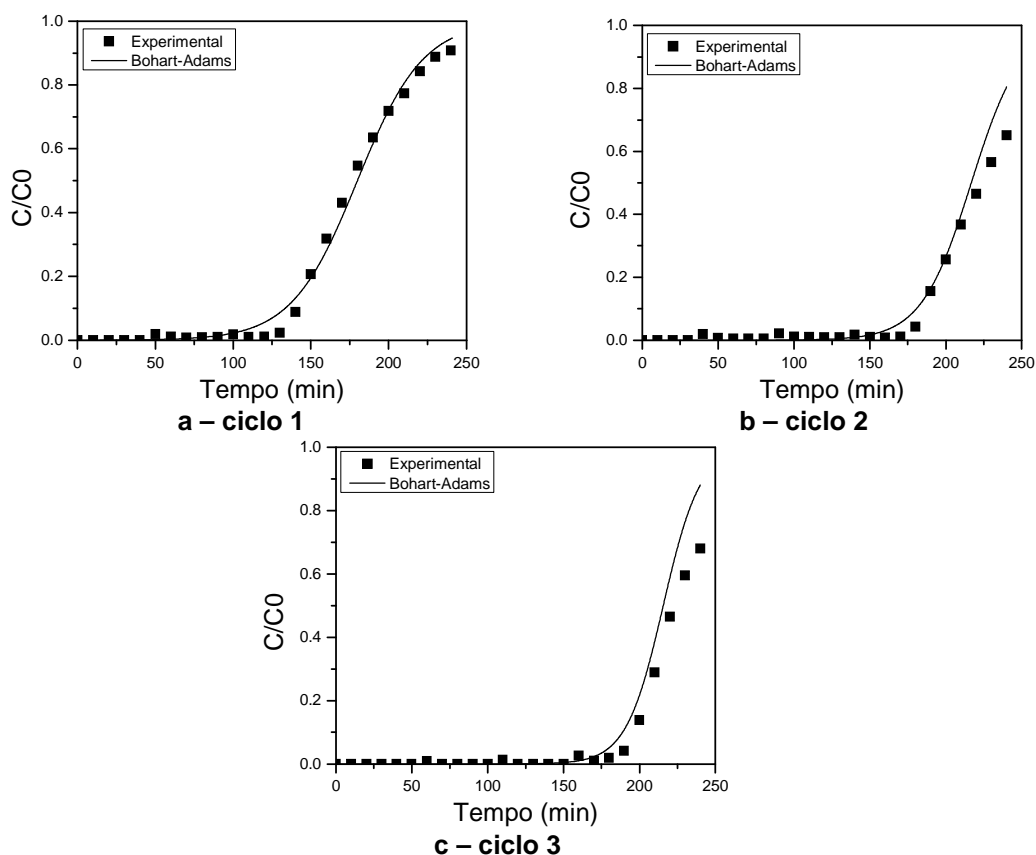


Figura 2 - Curvas de ruptura geradas pelo modelo de Bohart e Adams

Na Figura 2, observa-se que os três ciclos de troca tiveram duração aproximada de 4 horas. Observa-se que o tempo de ruptura da primeira foi um pouco menor em relação às corridas referentes ao segundo e terceiro ciclo. Esperava-se que com o aumento dos ciclos o leito tivesse um acúmulo de zinco e a ruptura ocorresse mais precocemente. No entanto, a Figura 2 sugere que, de alguma forma, o leito se acomodou melhor e algumas eventuais bolhas de ar foram removidas, diminuindo a resistência difusional. Tais resultados enfatizam, portanto, o cuidado na montagem do leito.

Modelagem matemática da curva de dessorção

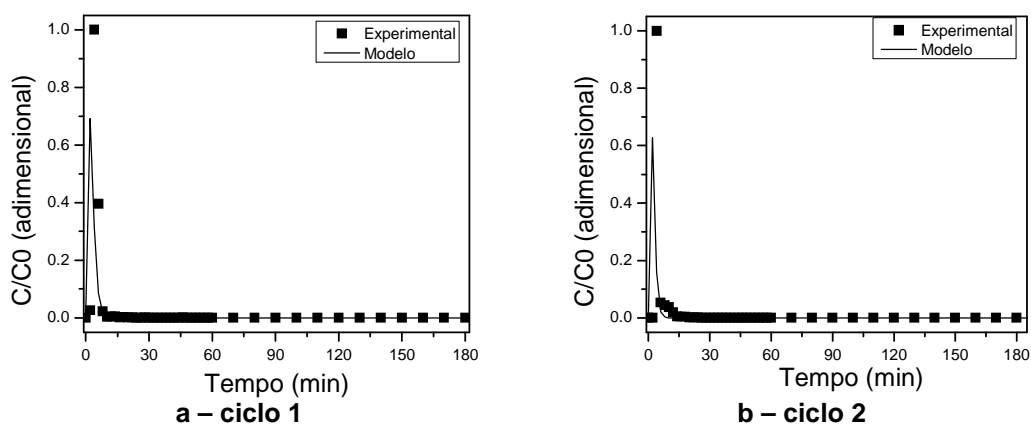
Os dados experimentais obtidos dos ensaios de dessorção também foram ajustados ao modelo de Bohart e Adams, aplicado à dessorção. Nesse caso, os dados foram utilizados para ajustar o parâmetro cinético k_d , presente na formulação do modelo. Na Tabela 2 são apresentados os valores das constantes cinéticas e da função objetivo obtidos para cada ciclo realizado.

Tabela 2 – Valor da constante cinética obtido para os ciclos de dessorção

Ciclo	Valor da Constante Cinética	Função objetivo
1	11.500	1.011
2	13.000	1.105
3	9.999	0.305

Na Figura 3, estão apresentadas as curvas geradas pelo modelo de Bohart e Adams (1920) para cada ciclo de dessorção estudado.

Pode-se verificar, da Tabela 2, que o modelo de Bohart-Adams não ajustou satisfatoriamente os dados experimentais dos três ciclos, sendo que, apenas para o terceiro ciclo houve uma melhora no ajuste. Isso pode ser confirmado por altos valores da função objetivo obtidos.



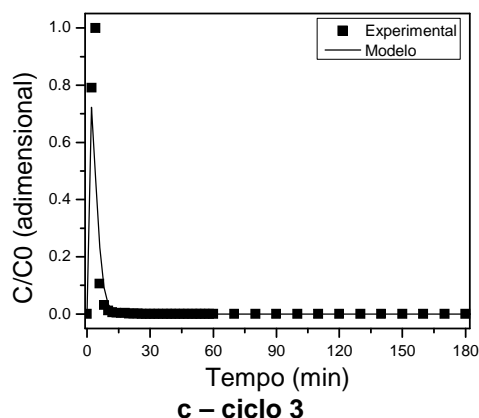


Figura 3 - Curvas de desorção geradas pelo modelo de Bohart e Adams

A Figura 3 apresenta as regenerações de cada ciclo. Observa-se que, realmente há a saída do zinco logo nos primeiros instantes de corrida, independente do ciclo. Tal fato está de acordo com estudos prévios (TAGAMI *et al.*, 2001) e demonstram que 15 minutos são suficientes para a efetiva remoção do cátion divalente.

Conclusões

Verificou-se que a concentração de 0,5 M de NaCl foi eficiente para efetuar a troca de cátions zinco presentes em todas as cavidades zeolíticas. Observou-se que o modelo utilizado descreveu apropriadamente a dinâmica de troca iônica de remoção do zinco em coluna de leito fixo. Já na etapa de desorção o modelo ajustou satisfatoriamente os dados do terceiro ciclo, sendo que para o primeiro e segundo ciclo apresentou um alto valor para função objetivo.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à CAPES, pelo apoio financeiro deste trabalho.

Referências

- Amundson, N. R. A note on the mathematics of adsorption in beds. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1948, 52, 1153.
- Barros, M. A. S. D.; Machado, N. R. C. F.; Alves, F. V.; Sousa-Aguiar, E. F. Ion Exchange Mechanism of Cr^{3+} on Naturally Occurring Clinoptilolite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 1997, 14, 3, 233.
- Bohart, G. S., Adams, E. Q.; Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine. *Journal of American Chemical Society*, 1997, 42, 523.

Borba, C. E.; Modelagem da Remoção de Metais em Coluna de Adsorção em Leito Fixo, Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2006.

Eckenfelder Jr. W.W. Industrial Water Pollution Control. Ed.: McGraw Hill (ed. 3) New York, 2000.

Giannetto, G. P.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ G. Zeólitas Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Ed. Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería – UCV, Caracas – Venezuela, 2000.

Keane, M. A. The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998, 138, 11.

Ko, D. C. K.; Porter, J. F.; McKay, G. Film Pore Diffusion Model for Fixed-Bed Sorption of Copper and Cadmium Ions onto Bone Char. *Water Research* 2001, 35, 16, 387.

Koon, J. H.; Kaufman, W. J. Ammonia Removal from Municipal Wastewaters by Ion Exchange. *Water Pollution Control Federation*, London, 1975, Vol. 47, N. 3, 448-465.

Pansini, M.; Colella, C.; De Gennaro, M. Chromium Removal from Water by Ion Exchange Using Zeolite. *Desalination, L'Águila* 1991, 83, 145.

Tagami, L.; Santos, O. A. A.; Sousa-Aguiar, E. F.; Arroyo, P. A.; Barros, M. A. S. D., NaY and CrY zeolites ion exchange. *Thermodynamics, Acta Scientiarum* 2001, 23, 6, 1351.