

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE

MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE
TROCA IÔNICA APLICADO À REMOÇÃO DE Cr^{6+} DE EFLUENTES GALVÂNICOS**

MAURO EDSON DA SILVA JÚNIOR

JOINVILLE – SC

2022

MAURO EDSON DA SILVA JÚNIOR

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE
TROCA IÔNICA APLICADO À REMOÇÃO DE Cr⁶⁺ DE EFLUENTES GALVÂNICOS**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Orientador: Prof. Dr. André Lourenço Nogueira.

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Noeli Sellin.

JOINVILLE – SC

2022

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

S586m	<p>Silva Júnior, Mauro Edson da Modelagem matemática e simulação numérica de processo de troca iônica aplicado à remoção de Cr^{6+} de efluentes galvânicos / Mauro Edson da Silva Júnior; orientador Dr. André Lourenço Nogueira; coorientadora Dra. Noeli Sellin. – Joinville: UNIVILLE, 2022.</p> <p>182 p.: il.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)</p> <p>1. Cromo - Toxicidade. 2. Água - Purificação. 3. Método dos volumes finitos. 4. Troca iônica. I. Nogueira, André Lourenço (orient.). II. Sellin, Noeli (coorient.). III. Título.</p>
	<p>CDD 669.734</p>

Termo de Aprovação

“Modelagem matemática e simulação numérica do processo de troca iônica aplicado à remoção de Cr^{+6} de efluentes galvânicos”

por

Mauro Edson da Silva Júnior

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Prof. Dr. André Lourenço Nogueira
Orientador (UNIVILLE)



Profa. Dra. Noeli Sellin
Coorientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



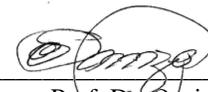
Prof. Dr. André Lourenço Nogueira
Orientador (UNIVILLE)



Profa. Dra. Noeli Sellin
Coorientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Indianara Conceição Ostroski
(UFG)



Prof. Dr. Ozair Souza
(UNIVILLE)

Joinville, 11 de março de 2022.

Dedico este trabalho aos meus pais, Mauro e Andréia, à minha avó paterna, Antonina e à minha tia, Elisângela (*in memoriam*), que sempre me apoiaram durante minha trajetória profissional e acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mauro Edson da Silva e Andréia Santos Lima, por serem meu porto seguro em todos os momentos de dificuldade que já passei.

Ao meu irmão mais velho, André Felipe Lima Tremil, por tamanha força de vontade e dedicação, os quais me inspiram a ser uma pessoa melhor.

À minha avó paterna, Antonina Kogut, por me acompanhar desde meu nascimento, até aqui.

À minha namorada, Eduarda Luiza Neumann, por me encorajar e confiar no meu potencial, além de me ajudar a superar as dificuldades da vida.

Ao meu velho amigo dos tempos de LAC, Gabriel Hamada, por todas as horas e discussões sobre programação, modelagem matemática, métodos numéricos e outros assuntos que muitos consideram chatos.

À minha coorientadora, Dra. Noeli Sellin, não só pelas dicas valiosas durante o mestrado, mas também por todo conhecimento passado durante as disciplinas ministradas no curso de graduação em Engenharia Química.

Ao meu orientador, Dr. André Lourenço Nogueira, por toda orientação, conselhos, conversas e pela amizade que criamos durante nosso período de trabalho. Agradeço também por aceitar minha ideia de projeto para o mestrado e confiança depositada em meu potencial.

A todos vocês, meus sinceros agradecimentos!

“O importante é não parar de questionar.” Albert Einstein.

RESUMO

A água é um dos recursos naturais essenciais para o desenvolvimento da sociedade, devido sua aplicação na agricultura, geração de energia, saneamento básico, saúde humana e como matéria-prima para processos industriais. Durante os processos que participa, adquire contaminantes, os quais devem ser removidos antes de sua devolução aos corpos hídricos. Dentre os contaminantes, o Cr^{6+} merece atenção especial devido à sua elevada toxicidade e aos efeitos adversos que pode ocasionar ao organismo humano. Assim, a investigação de processos e tecnologias aplicadas à sua remoção torna-se um assunto de extrema importância. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi realizar a modelagem matemática e a simulação numérica de um sistema de troca iônica aplicado à remoção de Cr^{6+} de efluentes galvanicos, empregando modelos capazes de prever o equilíbrio termodinâmico e a cinética em leito fixo. Para isto, coletou-se dados experimentais para o equilíbrio termodinâmico em batelada para as resinas aniônicas PFA300 e SSTPFA63. Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados à modelos de equilíbrio de fases, isotermas de Langmuir e Freundlich, e à modelos de Lei de Ação das Massas (LAM). De modo a aprimorar a predição da LAM, incluiu-se os efeitos das não idealidades das fases, empregando o modelo de Bromley para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida, e o modelo de Wilson para cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida. A cinética em leito fixo foi representada por um modelo fenomenológico de transporte dispersivo, considerando os efeitos de transferência de massa, dispersão e equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido. O modelo foi resolvido empregando o método das linhas, com auxílio da biblioteca numérica *odeint* para resolução das equações diferenciais ordinárias (ODE) resultantes da discretização espacial. A difusividade do HCrO_4^- nas resinas de troca iônica foi determinada por testes cinéticos em batelada, resultando em valores de $1,89 \times 10^{-11}$ e $1,68 \times 10^{-11}$ m^2/s para as resinas PFA300 e SSTPFA63, respectivamente. Os dados obtidos do ajuste dos modelos termodinâmicos demonstram perfil de isoterma extremamente favorável para remoção do HCrO_4^- . A inclusão das não idealidades no modelo da LAM melhorou a representação dos dados de equilíbrio, sendo a maior fonte de não idealidades atribuída à fase sólida. Os testes cinéticos em batelada demonstraram rápida remoção do HCrO_4^- , atingindo 92% da remoção após 20 min e 99% de remoção após 45 min de agitação. Referente ao perfil das curvas de ruptura, o modelo fenomenológico representou de maneira adequada o comportamento cinético em leito fixo. O erro de predição para o tempo de ruptura (t_b) foi de 1,23%, -3,73%, -1,97% e 0,85% para 4 condições experimentais diferentes, e abaixo de 10% para parâmetros importantes referentes ao leito fixo (razão de uso do leito, t_{50} , altura útil de resina, etc), comprovando a eficácia do modelo. De forma geral, o modelo fenomenológico de transporte dispersivo foi adequado para representar a cinética em leito fixo.

Palavras-chave: Lei de Ação das Massas. Transporte dispersivo. Volumes finitos. Purolite. Leito fixo. Bicromato. Resinas aniônicas.

ABSTRACT

Water is one of the essential natural resources for the development of society, due to its application in agriculture, energy generation, basic sanitation, human health and as a raw material for industrial processes. During the processes that participate, acquirers must be removed before their return to water bodies. Among the contaminants, Cr⁶⁺ deserves special attention due to its high toxicity and adverse effects that it can cause to the human body. Thus, research and technologies applied to their removal of processes and technologies applied to their removal from processes and technologies applied to their removal from processes if a matter of utmost importance. This way of this work was to perform a mathematics and a numerical model of a Cr⁶⁺effluent removal system applied and applied to the removal of Cr⁶⁺effluent system and exchanged the possible objective of predicting and a fixed fixed simulation model. For this, experimental data were collected for the thermodynamic equilibrium in batch for the anionic resins PFA300 and SSTPFA63. Experimental equilibrium data were fitted to phase equilibrium models, Langmuir and Freundlich isotherms, and to Law of Mass Action (LAM) models. In order to improve the LAM prediction, the effects of non-idealities were included, using the Broley model for the net quality of activity in the phase, and the Wilson model to adjust the activity coefficient in the stability phase. Thermological fixation for a phenological model of dispersive transport, considering the effects of thermodynamic fixation, dispersion and dynamic adjustment at the solid-liquid interface. The was solved using the resolution method of lowered definition models or spatially projected, with the aid of the photo resolution method. The diffusion of HCrO₄⁻ ion exchange resins was determined by batch kinetic tests, resulting in values of 1.89×10^{-11} and 1.68×10^{-11} m²/s for PFA300 and SSTPFA63 resins, respectively. The fit data of thermodynamic models allows you to fit the most favorable thermodynamic models by removing the HCrO₄⁻ data. The inclusion of non-idealities in the LAM model improved the representation of equilibrium data, being the biggest source of non-idealities attributed to the continuous phase. The rapid tests eliminated HC removal, 99% removal after 20 min and 99% removal after 45 min. Regarding the rupture curvature profile, the phenomenological model represents the appropriate way of kinetic behavior in a fixed bed. The prediction error for the breakthrough time (t_b) was 1.23%, -3.73%, -1.97% and 0.85% for 4 different experimental conditions, and below 10% for important parameters references to the fixed bed (bed use ratio, t_{50} , useful resin height, etc.), proving the model's diligence. In general, the phenomenological model of dispersive transport was adequate to represent the kinetics in a fixed bed.

Keywords: Law of Mass Action. Dispersive transport. Finite volumes. Purolite. Fixed bed. Bichromate. Anionic resins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Etapas do pré-tratamento das peças poliméricas antes da deposição eletrolítica.....	29
Figura 2 - Diagrama de fases para as espécies de Cr^{6+} de acordo com a concentração total de Cr e o pH do meio aquoso.....	33
Figura 3 – Algoritmo de ajuste para os parâmetros Λ_{ij} e Λ_{ji} no método desacoplado.	50
Figura 4 – Algoritmo de ajuste para os parâmetros K_{ij} , Λ_{ij} e Λ_{ji} no método acoplado.	52
Figura 5 – Classificação dos modelos de adsorção para sistemas monocomponentes de acordo com o número de parâmetros ajustáveis.....	54
Figura 6 – Evolução da concentração dos íons i e j na fase líquida durante o processo de troca iônica em sistema batelada.	58
Figura 7 – Representação da curva de ruptura para um sistema de leito fixo.	60
Figura 8 – Principais pontos a serem avaliados na curva de ruptura.....	62
Figura 9 – Diferentes curvas de ruptura e como a ZTM é afetada pela inclinação após o ponto de ruptura.	63
Figura 10 – Volume infinitesimal de uma coluna de troca iônica, sendo z a coordenada espacial, H_t a altura total da coluna, e $N_{j,z}$ e $N_{j,z+\Delta z}$ os fluxos mássicos de j que entram e deixam o sistema, respectivamente.	65
Figura 11 – Mecanismos de transporte envolvidos no processo de troca iônica em leito fixo: 1) difusão nos poros da partícula sólida, 2) difusão no interior do sólido, 3) cinética de troca iônica, 4) transferência de massa no filme externo e 5) mistura do fluido. ..	67
Figura 12 - Fluxograma geral ilustrando fluxo de informação entre as áreas envolvidas no presente estudo.....	83
Figura 13 – Fluxograma representativo da bancada experimental para experimentos de leito fixo.	86
Figura 14 – Fluxograma representativo da metodologia empregada para obtenção dos dados de equilíbrio termodinâmico binário entre os íons HCrO_4^- e Cl^-	89
Figura 15– Fluxograma representativo da metodologia empregada para obtenção dos dados de equilíbrio termodinâmico para uso nos modelos de equilíbrio de fases.....	91

Figura 16 - Fluxograma representativo da metodologia empregada para obtenção dos dados cinéticos em batelada.	92
Figura 17 - Algoritmo de ajuste do modelo da LAM não ideal escrito em Python.	99
Figura 18 - Malha espacial em termos das variáveis adimensionais, com destaque para um volume finito P no interior da malha.	104
Figura 19 - Volume de controle localizado na extremidade superior da malha numérica.	106
Figura 20 - Volume de controle localizado na extremidade inferior da malha numérica.	107
Figura 21- Diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina PFA300 a) concentração total de 1,0 meq/L, calculado pela Equação 196 b) concentração total de 3,0 meq/L, calculado pela Equação 197.	113
Figura 22 - Diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina SSTPFA63 a) concentração total de 1,0 meq/L, calculado pela Equação 198 b) concentração total de 3,0 meq/L, calculado pela Equação 199.	114
Figura 23 - Diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina PFA300 a) concentração total de 1,0 meq/L b) concentração total de 3,0 meq/L, calculados pelo modelo da LAM Não Ideal.	117
Figura 24 - Diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina SSTPFA63 a) concentração total de 1,0 meq/L b) concentração total de 3,0 meq/L, calculados pelo modelo da LAM Não Ideal.	118
Figura 25 - Coeficientes de atividade para a resina PFA300 e SSTPFA63 a) para o íon HCrO_4^- e b) para o íon Cl^-	120
Figura 26 - Isotermas calculadas pelo modelo de Langmuir e Freundlich para remoção de HCrO_4^- , empregando a resina aniônica forte PFA300.	126
Figura 27 - Isotermas calculadas pelo modelo de Langmuir e Freundlich para remoção de HCrO_4^- , empregando a resina aniônica forte SSTPFA63.	126
Figura 28 - Distribuição dos resíduos para os modelos a) LAM não ideal, b) isotermas de Langmuir e Freundlich.	128
Figura 29 - Perfis de seletividade para o HCrO_4^- para a resina PFA300 nas concentrações totais da fase líquida: a) 1,0 meq/L, b) 3,0 meq/L.	131
Figura 30 - Perfis de seletividade para o HCrO_4^- para a resina SSTPFA63 nas concentrações totais da fase líquida: a) 1,0 meq/L, b) 3,0 meq/L.	132

Figura 31 - Variação da quantidade de HCrO_4^- na fase sólida de acordo com o tempo de contato com a fase líquida, e comparativo entre modelos cinéticos para a) resina PFA300 e b) resina SSTPFA63, agitação 180 rpm, temperatura 25°C e concentração inicial 461,95 mg/L.	135
Figura 32 - Influência do número de elementos discretos na malha numérica no perfil da curva de ruptura. Condições experimentais Exp 03, utilizando correção de Dwivedi e Upadhyay para cálculo de k_f	139
Figura 33 - Dependência do passo temporal no perfil da curva de ruptura simulada. Condições experimentais Exp 03, utilizando correção de Dwivedi e Upadhyay para cálculo de k_f , $k = 100$	139
Figura 34 - Curvas de ruptura simuladas utilizando diferentes correlações para o cálculo de k_f para a resina PFA300 sob as condições experimentais a) Exp 01 e b) Exp 03.	141
Figura 35 - Curvas de ruptura simuladas utilizando diferentes correlações para o cálculo de k_f para a resina SSTPFA63 sob as condições experimentais a) Exp 02 e b) Exp 04.	142
Figura 36 - Identificação do mecanismo predominante de transferência de massa em leito fixo de acordo com o perfil da curva de ruptura e número de Biot, calculado pela Equação 205.	144
Figura 37 - Curvas de ruptura simuladas através do modelo fenomenológico para resina PFA300 nas condições experimentais a) Exp 01 e b) Exp 03.	147
Figura 38 - Curvas de ruptura simuladas através do modelo fenomenológico para resina SSTPFA63 nas condições experimentais a) Exp 02 e b) Exp 04.	148
Figura 39 – Foto da coluna de leito fixo experimental durante obtenção dos dados do experimento Exp 01.	153
Figura 40 - Comparativo entre as curvas de ruptura simuladas pelo modelo de Thomas, para constantes ajustáveis obtidas por diferentes metodologias numéricas.	154
Figura 41 - Comparação entre as curvas de ruptura simuladas pelos modelos empíricos de Thomas, Bohart-Adams e Clark com modelo fenomenológico de transporte dispersivo para resina PFA300 nas condições experimentais a) Exp 01 e b) Exp 03.	157

Figura 42 - Comparação entre as curvas de ruptura simuladas pelos modelos empíricos de Thomas, Bohart-Adams e Clark com modelo fenomenológico de transporte dispersivo para resina SSTPFA63 nas condições experimentais a) Exp 02 e b) Exp 04. 158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização de efluentes originados em indústrias de eletrodeposição na Espanha e China.....	30
Tabela 2 – Principais expressões de taxa utilizadas para representar a cinética de adsorção em sistemas em batelada, os quais podem ser adaptados para troca iônica.	59
Tabela 3 – Expressões recomendadas para o cálculo da tortuosidade em sólidos porosos.	68
Tabela 4 – Principais correlações empíricas para o cálculo dos parâmetros γ_1 e γ_2 .	71
Tabela 5 – Correlações para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa para leitos empacotados.....	78
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas das resinas de troca iônica utilizadas neste trabalho.	84
Tabela 7 – Parâmetros construtivos da coluna de leito fixo experimental utilizada como contator sólido-fluido.	86
Tabela 8 – Concentração das espécies utilizadas para confecção das soluções com concentração total de 1 meq/L.	87
Tabela 9 – Concentração das espécies utilizadas para confecção das soluções com concentração total de 3 meq/L.	88
Tabela 10 – Faixa de concentrações de HCrO_4^- avaliadas nos experimentos para obtenção dos dados de equilíbrio de fases.	90
Tabela 11 - Condições experimentais associadas as curvas de ruptura.....	93
Tabela 12 – Valores numéricos para as constantes presentes no modelo de Bromley para determinação dos coeficientes de atividade na fase líquida para os íons HCrO_4^- e Cl^-	97
Tabela 13 - Parâmetros estatísticos e constante de equilíbrio referentes ao ajuste do modelo da LAM ideal aos dados experimentais para as resinas PFA300 e SSTPFA63 em diferentes concentrações totais da fase líquida.....	111
Tabela 14 - Coeficientes de atividade do HCrO_4^- para fase líquida nas condições experimentais, para a concentração total de 1,0 e 3,0 meq/L, calculados pelos modelos de Debye-Huckel, Davies e Bromley.	116

Tabela 15 - Valores para as constantes de interação binária entre o par iônico HCrO_4^- - Cl^- ($\Lambda_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$; $\Lambda_{\text{Cl}^-, \text{HCrO}_4^-}$), constante de equilíbrio para reação de troca iônica ($K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$) e função objetivo (F_{obj}).....	119
Tabela 16 - Coeficiente de correlação linear para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados para a remoção de HCrO_4^- para diferentes resinas de troca iônica.	122
Tabela 17 - Parâmetros ajustáveis para os modelos de Langmuir e Freundlich para diferentes resinas aniônicas aplicadas para o processo de remoção de HCrO_4^-	124
Tabela 18 - Valores da função objetivo, calculada pela Equação 39 e 147, para os modelos termodinâmicos utilizados na representação dos dados de equilíbrio para as resinas PFA300 e SSTPFA63.	127
Tabela 19 - Valores da função objetivo resultante do ajuste dos dados experimentais de cinética em batelada aos modelos de pseudo primeira ordem (1°) e pseudo segunda ordem (2°).....	136
Tabela 20 - Constantes cinéticas dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem e difusividades no sólido para as resinas PFA300 e SSTPFA63, e comparativo com valores obtidos na literatura.	137
Tabela 21 - Valores de k_f calculados para as diferentes condições experimentais, empregado as correlações de Kataoka, Wilson e Geankoplis e Dwivedi e Upadhyay.	143
Tabela 22 - Números de Biot calculados para as curvas de ruptura simuladas nas diferentes condições experimentais, empregando as melhores condições de cálculo para k_f	145
Tabela 23 - Parâmetros de relevância avaliados nas curvas de ruptura para as resinas PFA300 e SSTPFA63, calculados a partir dos dados experimentais e simulados. Tempo de ruptura avaliado quando $C/C_0 = 0,01$ e tempo de saturação avaliado quando $C/C_0 = 0,99$	150
Tabela 24 - Erros de predição entre os dados experimentais e os dados calculados empregando o modelo fenomenológico para representação da curva de ruptura. .	151
Tabela 25 - Funções objetivo calculadas pela Equação 196 após o ajuste dos modelos empíricos aos dados experimentais de curva de ruptura.	155
Tabela 26 - Valores das constantes cinéticas ajustadas para os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Clark.	156

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais reações de equilíbrio envolvidas na especiação do Cr^{6+} em meio aquoso e suas respectivas constantes de equilíbrio dadas em 25 °C.....	32
Quadro 2 - Equações utilizadas para a representação do perfil da curva de ruptura, a partir de uma abordagem fenomenológica.	101
Quadro 3 - Relações de equilíbrio de acordo com modelo da LAM ideal para o par binário HCrO_4^- e Cl^-	112
Quadro 4 - Modelos de equilíbrio de fases aplicados à remoção de HCrO_4^- pelas resinas aniônicas PFA300 e SSTPFA63.	125

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

EPA	Environmental Protection Agency
SST	Sólidos suspensos totais
n.a.	Não analisado
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ACV	Análise do ciclo de vida
LAM	Lei de Ação das Massas
G	Energia livre de Gibbs (J/mol)
P	Pressão (Pa)
T	Temperatura (K)
n_j^α	Número de mols da espécie j, na fase α (mol)
S	Entropia (J/mol.K)
V	Volume (m^3 ou L)
μ_j	Potencial químico da espécie j
z_j	Número de oxidação da espécie j
a_j	Atividade da espécie j
K_{ij}	Constante de equilíbrio termodinâmica para reação de troca iônica entre i e j
γ_j^S	Coeficiente de atividade de j na fase líquida
γ_j^R	Coeficiente de atividade de j na fase sólida
C_j	Concentração de j na fase líquida (meq/L)
q_j	Concentração de j na fase sólida (meq/g)
y_j	Fração iônica de j na fase sólida
x_j	Fração iônica de j na fase líquida
q_o	Capacidade total de troca iônica (meq/g)
C_o	Concentração total da fase líquida (meq/L)
A_ϕ	Parâmetro dos modelos de Debye-Huckel, Debye-Huckel estendido e Bromley
I	Força iônica na fase líquida (mol/kg)
m_j	Molalidade de j (mol/kg)
B_{ij}	Parâmetro de interação entre i e j para modelo de Bromley

Z_{ij}	Parâmetro de carga entre i e j para modelo de Bromley
F_j	Função de forças de longo alcance para modelo de Bromley
Λ_{ij}	Parâmetro de interação binária entre i e j para modelo de Wilson
λ_{ij}	Cociente molar entre i e j
F_{obj}	Função objetivo
C_e	Concentração em equilíbrio termodinâmico na fase líquida (meq/L)
q_e	Concentração em equilíbrio termodinâmico na fase sólida (meq/g)
K_L	Constante de afinidade para o modelo de Langmuir
R_L	Fator de separação calculado pelo modelo de Langmuir
k_f	Coeficiente convectivo de transferência de massa
n	Expoente do modelo de Freundlich
t_{eq}	Tempo de equilíbrio termodinâmico (min)
K_1	Constante cinética para modelo de primeira ordem
K_2	Constante cinética para modelo de segunda ordem
A	Parâmetro ajustável para modelo de Elovich
α	Parâmetro ajustável para modelo de Elovich
ZTM	Zona de transferência de massa
t_b	Tempo de ruptura (min)
t_s	Tempo de saturação (min)
t_u	Tempo útil (min)
τ	Razão entre o tempo útil e o tempo para saturação
t_t	Tempo para saturação (min)
H_u	Altura útil (m)
H_t	Altura total (m)
TPR	Razão de trabalho do leito
t_{50}	Tempo para metade da saturação (min)
Q	Vazão volumétrica (m^3/h ou L/min)
$N_{j,z}$	Fluxo mássico de j na direção z ($kg/m^2.s$)
A_s	Área da seção transversal do leito (m^2)
ε	Porosidade do leito
u	Velocidade da fase líquida (m/s)
D_{axj}	Coeficiente de dispersão axial (m^2/s)
ρ_b	Densidade do leito empacotado (kg/m^3)

ϵ_p	Porosidade da partícula
$D_{p,j}$	Difusividade de j para sólidos macroporosos (m^2/s)
D_j	Difusividade de j na fase líquida (m^2/s)
T_p	Tortuosidade
$D_{s,j}$	Difusividade de j para sólido homogêneo (m^2/s)
ρ_p	Densidade da partícula (kg/m^3)
J_j	Fluxo difusivo de j ($mol/m^2.s$)
Re	Número adimensional de Reynolds
Sh	Número adimensional de Sherwood
Sc	Número adimensional de Schmidt
d_p	Diâmetro da partícula (m)
γ_1	Coeficiente empírico para cálculo da dispersão axial
γ_2	Coeficiente empírico para cálculo da dispersão axial
K_F	Coeficiente de taxa para fase líquida
K_S	Coeficiente de taxa para fase sólida
FML	Força motriz linear
r_p	Raio da partícula (m)
ψ_s	Coeficiente de correção para fase líquida
ψ_p	Coeficiente de correção para fase sólida
R	Linearidade da isoterma de equilíbrio
Λ	Coeficiente de partição
X	Coordenada espacial adimensionalizada
θ	Tempo adimensional
A_p	Coeficiente para os volumes finitos centrais
A_{pf}	Coeficiente para os volumes finitos centrais na fronteira
A_S	Coeficiente para os volumes finitos ao sul
A_N	Coeficiente para os volumes finitos ao norte
Pe	Número adimensional de Peclet
k	Número de volumes finitos na malha numérica
Co	Número adimensional de Courant
ν	Viscosidade cinemática da fase líquida (m^2/s)
Bi_M	Número adimensional de Biot mássico
D_{ef}	Difusividade efetiva (m^2/s)

K_{th}	Coeficiente de taxa para o modelo de Thomas
m	Massa de resina de troca iônica (g)
t	Tempo (min)
K_{BA}	Coeficiente de taxa para o modelo de Bohart-Adams
SST [®]	Shallow Shell Technology
R^2	Coeficiente de correlação linear
u_o	Velocidade intersticial (m/s)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivo Geral	26
2.2. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO DA LITERATURA	28
3.1. Galvanização de Polímeros	28
3.1.1. Composição do Efluente	29
3.2. Cromo Hexavalente (Cr^{6+})	30
3.2.1 – Especiação do Cr^{6+}	31
3.3. Tecnologias para Remoção de Cr^{6+}	33
3.3.1. Troca Iônica Aplicada à Remoção de Cr^{6+}	34
3.4. Termodinâmica da Troca Iônica	38
3.4.1. Modelos baseados na LAM	39
3.4.1.1. LAM Ideal	43
3.4.2. Determinação dos Coeficientes de Atividade na Fase Líquida	44
3.4.2.1. Modelo de Debye-Hückel	44
3.4.2.2. Modelo de Debye-Hückel estendido	45
3.4.2.3. Modelo de Bromley	46
3.4.3. Determinação dos Coeficientes de Atividade na Fase Sólida	47
3.4.4. Desafios da LAM	48
3.4.4.1. Método Desacoplado	48
3.4.4.2. Método Acoplado	50
3.4.5. Modelos Baseados no Equilíbrio de Fases	52
3.4.5.1. Isoterma de Langmuir	54
3.4.5.2. Isoterma de Freundlich	56
3.5. Cinética de Troca Iônica	57
3.5.1. Sistema em Batelada	57
3.5.1.1. Expressões Cinéticas Para o Processo de Troca Iônica	58
3.5.2. – Sistemas em Leito Fixo	60
3.5.3. Modelagem Matemática de Leitos Fixos	64
3.5.3.1. Mecanismos de Transporte e Dispersão	66
3.5.4. Expressões para Cálculo da Taxa de Troca Iônica	71
3.5.5. Hipótese da Força Motriz Linear – FML	72

3.5.5.1. Filme Externo.....	72
3.5.5.2. Sólido Homogêneo	73
3.5.5.3. Difusão nos Poros.....	74
3.5.5.4. Mecanismos Combinados.....	75
3.5.5.5. Determinação do Mecanismo Controlador da Taxa.....	76
3.6. Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa	77
3.7. Expressões Empíricas para Leitos Fixos	78
3.7.1. Modelo de Thomas	78
3.7.2. Modelo de Bohart-Adams	80
3.7.3. Modelo de Clark.....	81
4. METODOLOGIA	82
4.1. Resinas De Troca Iônica.....	84
4.2. Soluções de Cr ⁶⁺	85
4.3. Métodos Analíticos.....	85
4.4. Coluna de Leito Fixo Experimental	86
4.5. Dados de Equilíbrio Termodinâmico – LAM.....	87
4.6. Dados de Equilíbrio Termodinâmico – Equilíbrio de Fases.....	89
4.7. Dados Cinéticos em Batelada	91
4.8. Obtenção Curvas de Ruptura	92
5. MODELAGEM MATEMÁTICA E PROCEDIMENTOS NUMÉRICOS	94
5.1. Modelagem Matemática – LAM ideal.....	94
5.2. Modelagem Matemática – LAM Não Ideal	95
5.3. Isotermas de Adsorção	99
5.4. Cinética em Batelada e Determinação da Difusividade	100
5.5. Cinética em Leito Fixo.....	100
5.5.1. Resolução do Modelo Matemático.....	102
5.5.2. Refino Malha Temporal e Espacial	109
5.6. Modelos Empíricos Aplicados à Leito Fixo.....	109
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
6.1. Equilíbrio de Troca Iônica	111
6.1.1. LAM ideal.....	111
6.1.2. LAM Não-Ideal.....	115
6.1.3. Modelos de Equilíbrio de Fases.....	122
6.1.4. Comparativo Entre os Modelos Termodinâmicos	127
6.1.5. Seletividade e Mecanismo de Troca Iônica	129

6.2. Cinética em Batelada	134
6.3. Cinética em Leito Fixo.....	138
6.3.1. Refino Malha.....	138
6.3.2. Avaliação das Correlações para Cálculo k_f	140
6.3.3. Validação Modelo Leito Fixo	147
6.3.4. Modelos Empíricos	154
7. CONCLUSÕES	160
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	164
9. REFERÊNCIAS.....	165

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais essenciais para o desenvolvimento da sociedade, devido sua aplicação na agricultura, geração de energia, saneamento básico, saúde humana e como matéria-prima em processos industriais (ALEXANDRATOS *et al.*, 2019). Desta maneira, a gestão deste recurso de forma sustentável é indispensável, garantindo água com qualidade satisfatória e evitando sua escassez.

A contaminação da água, em muitos casos, pode ser atribuída à atividade antropogênica. O uso da água para a manufatura industrial é indispensável, uma vez que a mesma é utilizada como matéria-prima, utilidade (resfriamento e aquecimento), meio reacional, solvente, entre outras aplicações. Durante os processos em que participa, adquire contaminantes, os quais devem ser removidos antes do descarte ao meio ambiente, evitando danos à saúde humana, flora e fauna (ALEXANDRATOS *et al.*, 2019).

Os metais pesados estão entre os mais tóxicos contaminantes presentes na água, podendo acumular nos organismos aquáticos, sendo transferidos aos seres humanos por meio da cadeia alimentar (BORBA, 2009; CHMIEL e KOLODYNSKA, 2017).

Uma das principais fontes de introdução de metais pesados aos corpos hídricos são as indústrias galvânicas, as quais apresentam efluentes com elevados teores de metais pesados como cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu), entre outros (CHMIEL e KOLODYNSKA, 2017; WITT e LENARCIK, 2018).

Dentre os metais citados, o Cr merece atenção especial devido a sua elevada toxicidade e efeitos adversos ao organismo de plantas e seres humanos (BRASIL I *et al.*, 2020; TSENG *et al.*, 2019; PADMAVATHY *et al.*, 2016). O Cr pode ser encontrado em diversos estados de oxidação (-2 até +6), porém suas duas formas mais estáveis são o Cr³⁺ e Cr⁶⁺, e seus efeitos biológicos causados nos organismos são distintos. O Cr³⁺ é um micronutriente essencial, e sua deficiência pode levar à infertilidade, problemas cardiovasculares e diabetes, enquanto o Cr⁶⁺ é classificado como uma das substâncias mais carcinogênicas conhecidas (AL OSMAN *et al.*, 2019; BRASIL I *et al.*, 2020).

Devido aos efeitos nocivos do Cr, órgãos competentes de diversas localidades regulamentam a concentração limite de cromo na água para consumo. Nos Estados Unidos, a *Environmental Protection Agency* (EPA) delimita o teor de Cr⁶⁺ na água de consumo em 100 µg/L (U.S. EPA, 2003). Na Califórnia, Taiwan e Brasil, o limite ainda é mais restrito, sendo de 50 µg/L (BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017; TSENG *et al*, 2019;).

Para atender os limites impostos, o processo de tratamento empregado antes da destinação final do efluente deve garantir eficiência adequada, sendo capaz de reduzir o teor de cromo dentro das especificações mencionadas. Desta maneira, reduz-se o efeito nocivo da descarga de efluentes galvânicos nos corpos hídricos.

Já estabelecido industrialmente, o principal processo de tratamento empregado na remoção de metais pesados de efluentes galvânicos é a precipitação química (DABROWSKI *et al*, 2004; MAKISHA e YUNCHINA, 2017; WITT e LENARCIK, 2018). Contudo, a precipitação química, além do consumo de produtos químicos, leva à geração de lodo galvânico, este considerado um dos resíduos industriais mais tóxicos devido ao risco de lixiviação de metais pesados nos solos e, posteriormente, em águas subterrâneas (MAKISHA e YUNCHINA, 2017). Embora muito aplicado, esse tratamento de efluentes galvânicos mantém residuais de metais pesados na água, os quais não são passíveis de remoção por esta tecnologia (DABROWSKI *et al*, 2004; MAKISHA e YUNCHINA, 2017; WITT e LENARCIK, 2018).

Em virtude desta limitação, outras tecnologias vêm sendo estudadas, tais como a adsorção, eletrocoagulação, osmose reversa e troca iônica (MAKISHA e YUNCHINA, 2017). Dentre os processos, a troca iônica destaca-se pela fácil regeneração da resina possibilitando a recuperação dos metais para reuso no processo produtivo.

O processo de troca iônica é caracterizado pela troca de um íon em solução pelo contra-íon no interior da estrutura da resina. Atualmente, tem-se disponível inúmeros modelos de resinas de troca iônica, com diferentes grupos funcionais, os quais podem apresentar elevada seletividade para cátions polivalentes, como no caso do cromo (CHMIEL e KOLODYNSKA, 2017; PERRY e GREEN, 2008; RICHARDSON *et al.*, 2002).

A elevada seletividade das resinas de troca iônica possibilita a remoção dos metais de interesse mesmo em concentrações traço, evitando que os contaminantes

sejam descarregados nos corpos receptores (BORBA, 2009; MAKISHA e YUNCHINA, 2017; OSTROSKI, 2009).

Outro ponto positivo da troca iônica é a possibilidade da recuperação e reúso dos metais no processo, reduzindo custos. Após a saturação, as resinas podem ser regeneradas com soluções salinas, alcalinas ou ácidas, fornecendo solução com elevada concentração do metal de interesse, o qual pode ser redirecionado aos banhos galvânicos (BORBA, 2009; NGUYEN *et al.* 2010).

Para uma análise acurada do processo de remoção de metais por meio da troca iônica, e estudo da possibilidade de recuperação e viabilidade de implantação destes sistemas, torna-se necessário o desenvolvimento de modelos matemáticos robustos, capazes de prever o comportamento do sistema sob diferentes condições de operação do processo (BORBA, 2006; BORBA, 2009; HAMDAROU, 2009; OSTROSKI, 2009).

Além de aumentar o entendimento e a capacidade de análise do processo, o uso dos modelos matemáticos reduz o tempo e custos de desenvolvimento e implantação de projeto em escala industrial, minimizando custos relacionados com testes piloto e aumento de escala (BORBA, 2009).

Os modelos matemáticos para troca iônica devem ser capazes de reproduzir a curva de ruptura do sistema, que transmite informações da concentração de saída do metal de interesse de acordo com o volume de efluente tratado (BORBA, 2009; PERRY e GREEN, 2008; RICHARDSON *et al.*, 2002). O conhecimento da curva de ruptura permite também que se estipule o volume de efluente tratado antes de se atingir o limite de emissão imposto pelos órgãos reguladores.

Para que o modelo matemático desenvolvido seja capaz de descrever o comportamento dinâmico do sistema, é imprescindível que se usem equações que representem fielmente os dados de equilíbrio termodinâmico e de transferência de massa do sistema, sendo validados com auxílio de dados experimentais obtidos em colunas piloto (BORBA *et al.*, 2006; BORBA, 2009; HAMDAROU, 2009; LV *et al.*, 2008; OSTROSKI, 2009).

Tendo visto o exposto, este trabalho tem por objetivo desenvolver a modelagem matemática e realizar a simulação numérica de um sistema de remoção de Cr^{6+} por troca iônica. Para isto, diferentes modelos termodinâmicos, baseados em duas vertentes distintas, foram avaliados. Os modelos termodinâmicos são

complementares aos modelos cinéticos fenomenológicos, de maneira a aprimorar seu grau de predição. Este trabalho traz como diferencial o emprego da teoria da Lei de Ação das Massas (LAM) Não Ideal para prever o equilíbrio termodinâmico em sistemas de remoção de Cr^{6+} com resinas aniônicas, uma vez que as pesquisas realizadas no banco de dados de artigos científicos disponibilizados pela Universidade da Região de Joinville -Univille, não se encontrou trabalhos que aplicaram este modelo para predição do equilíbrio termodinâmico para tal sistema, até o momento do término do presente estudo. Aliado a isto, o presente estudo combina e avalia diferentes abordagens para a simulação dinâmica e fenomenológica para remoção de Cr^{6+} , contribuindo para o avanço do estado da arte, uma vez que tais modelos dinâmicos foram pouco estudados até o momento para o sistema proposto.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Modelar matematicamente o equilíbrio e a dinâmica de troca iônica em leitos fixos empregando resinas aniônicas para remoção de cromo hexavalente (Cr^{6+}) de efluentes oriundos de processos de galvanização.

2.2. Objetivos Específicos

Experimentais:

- I. Obter dados experimentais para o equilíbrio binário entre os ânions HCrO_4^- - Cl^- para diferentes concentrações na fase líquida;
- II. Obter dados experimentais para isoterms de adsorção do HCrO_4^- para as resinas de troca iônica;
- III. Obter dados cinéticos experimentais em batelada;
- IV. Investigar os perfis das curvas de ruptura para o Cr^{6+} em leito fixo sob diferentes condições operacionais em bancada experimental;
- V. Confrontar os dados simulados numericamente obtidos com o modelo fenomenológico com os dados experimentais visando a validação do modelo;

Modelagem matemática:

- VI. Modelagem matemática do equilíbrio termodinâmico de troca iônica por meio da lei de ação das massas ideal e não ideal;
- VII. Modelagem matemática do equilíbrio termodinâmico de troca iônica por meio do equilíbrio de fases;
- VIII. Modelagem matemática da cinética de remoção de cromo em batelada;

- IX. Avaliar o desempenho dos modelos empíricos para previsão da curva de ruptura em leito fixo do processo de remoção do Cr^{6+} ;
- X. Realizar a modelagem matemática fenomenológica para descrever o perfil da curva de ruptura do Cr^{6+} em leito fixo sob diferentes condições operacionais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

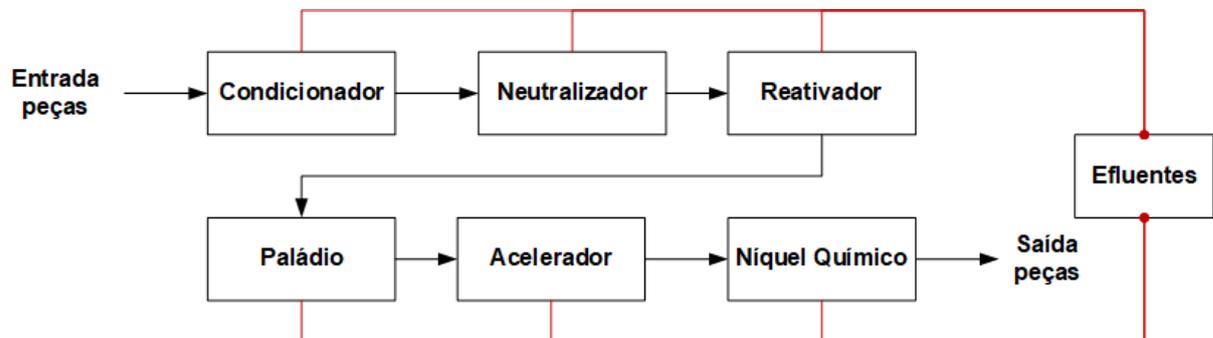
3.1. Galvanização de Polímeros

O uso de plásticos galvanizados para confecção de peças vem sendo muito aplicado em diferentes setores industriais, como por exemplo o setor automotivo e fabricação de peças sanitárias. A galvanização dos polímeros é realizada com objetivo de aprimorar as características superficiais da peça (aumento de resistência ao desgaste e alteração nas propriedades elétricas da superfície, entre outros) ou apenas para fins decorativos (PASQUALINI, 2004; SNYDER, 2012).

Devido à superfície quimicamente inerte e com baixa energia superficial, a adesão de camadas metálicas sobre superfícies poliméricas se torna uma atividade dificultosa, necessitando que a peça passe por um pré-tratamento (SELLIN, 2002). A rota convencional de pré-tratamento empregada industrialmente em processo de cromagem é o condicionamento da peça com solução sulfocrômica, visando o aumento da porosidade do polímero, criando sítios para adsorção do paládio (etapa de ativação) e posterior deposição de níquel químico. A primeira camada de níquel depositada sobre o polímero torna sua superfície eletricamente condutora promovendo a adesão das camadas metálicas na etapa de deposição eletrolítica, na qual diversos metais (tais como cobre, níquel, cromo, etc.) podem ser utilizados para o acabamento final (KUREK *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2016; KUREK *et al.*, 2020; VIDAL *et al.*, 2016).

Na Figura 1 pode-se observar um fluxograma representativo com a ordem dos processos de pré-tratamento da peça polimérica, antes da deposição eletrolítica.

Figura 1– Etapas do pré-tratamento das peças poliméricas antes da deposição eletrolítica.



Fonte: Adaptado de Kurek, 2008.

O pré-tratamento das peças traz consigo um problema, a geração de efluentes contendo Cr^{6+} (KUREK *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2016; KUREK *et al.*, 2020; VIDAL *et al.*, 2016). Os efluentes gerados nos banhos da etapa química e eletrolítica são encaminhados à estação de tratamento. Geralmente, os efluentes do banho de condicionamento químico contendo a solução sulfocrômica e dos seus banhos de enxágue são segregados dos demais efluentes e submetidos ao tratamento, onde são acidificados (pH entre 2 e 4) com H_2SO_4 , recebem dosagem de NaHSO_3 , utilizado como agente redutor do Cr^{6+} para Cr^{3+} , e em seguida são misturados com os efluentes das demais etapas do processo galvânico e alcalinizados com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a precipitação do cromo e dos outros metais presentes (VIDAL *et al.*, 2016). O lodo gerado contendo o cromo e os outros metais, é encaminhado para disposição em aterro industrial (VIDAL *et al.*, 2016; DABROWSKI *et al.*, 2004; MAKISHA e YUNCHINA, 2017; WITT e LENARCIK, 2018).

3.1.1. Composição do Efluente

Na Tabela 1 observa-se os resultados de caracterização de quatro efluentes originários de indústrias que fazem eletrodeposição em peças metálicas e poliméricas,

em que os três primeiros efluentes (E1 – E3) são da região da Catalunha, na Espanha. O quarto efluente (E4) é da região da China.

Tabela 1 – Caracterização de efluentes originados em indústrias de eletrodeposição na Espanha e China.

Parâmetro	E1*	E2*	E3*	E4**
Cr ⁶⁺ (mg/L)	112,49	108,50	147,18	61,60
Cr ³⁺ (mg/L)	0,00	0,00	0,00	0,98
Cu ²⁺ (mg/L)	5,04	8,20	8,01	0,01
Ni ²⁺ (mg/L)	1,04	0,93	1,23	n.a
Fe (mg/L)	4,24	8,54	5,51	0,08
Al ³⁺ (mg/L)	0,90	0,66	0,99	n.a
Zn ²⁺ (mg/L)	n.a	n.a	n.a	1,12
Cl ⁻ (mg/L)	n.a	n.a	n.a	25,70
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	93,84	98,81	132,49	104,30
pH	3,02	3,05	3,01	5,30
SST (mg/L)	677,00	653,00	820,00	n.a
Condutividade (mS/cm)	3,46	3,38	3,29	n.a

Adaptado de: *Liu *et al.*, 2016. **Shi *et al.*, 2009.

SST – Sólidos suspensos totais.

n.a. – Não analisado.

Os efluentes gerados nas etapas de lavagem da peça, após passagem nos banhos, possuem elevadas concentrações de Cr⁶⁺, traços de metais di e trivalentes e pH ácido, entre 3 e 5.

3.2. Cromo Hexavalente (Cr⁶⁺)

O cromo é um elemento classificado com um metal pesado, e pode existir em três estados de oxidação estáveis o Cr⁰, Cr³⁺ e Cr⁶⁺ (AL OSMAN, YANG, MASSEY, 2019). Na natureza, o cromo em seus estados oxidados, podem ser encontrados em rochas,

solos, plantas, animais e na poeira vulcânica. Enquanto, o cromo metálico não ocorre de forma natural.

O Cr^{3+} e Cr^{6+} são utilizados em ligas metálicas, tijolos, tintas, pigmentos, na indústria de eletrodeposição, curtimento de couro e preservação de madeira. Sua introdução no meio ambiente ocorre principalmente por estas atividades antrópicas, quando os resíduos gerados são destinados e/ou tratados de maneira incorreta (AL OSMAN, YANG, MASSEY, 2019).

Enquanto o Cr^{3+} é um micronutriente essencial, sendo sua falta relacionada à infertilidade, problemas cardiovasculares e diabetes, enquanto o Cr^{6+} é reconhecido como um agente carcinogênico. A introdução de Cr^{6+} ao organismo pode ocorrer por inalação, absorção cutânea e consumo de alimentos e bebidas contaminadas (AL OSMAN, YANG, MASSEY, 2019; TSENG, LEE, CHEN, 2019).

Devido aos efeitos nocivos do cromo, órgãos competentes de diversas localidades regulamentam a concentração limite de cromo na água para consumo. Nos Estados Unidos, a *Environmental Protection Agency* (EPA) delimita o teor de Cr^{6+} na água de consumo em 100 $\mu\text{g/L}$ (U.S. EPA, 2003). Na Califórnia, Taiwan e Brasil, o limite ainda é mais restrito, sendo de 50 $\mu\text{g/L}$ (BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017; TSENG, LEE, CHEN, 2019).

Para atender os limites impostos, o processo de tratamento empregado antes da destinação final do efluente deve garantir eficiência adequada, sendo capaz de reduzir o teor de cromo dentro das especificações mencionadas. Desta maneira, reduz-se o efeito nocivo da descarga de efluentes galvânicos nos corpos hídricos.

3.2.1 – Especiação do Cr^{6+}

Os metais podem se apresentar de diferentes formas no meio ambiente. Na água, os metais dissolvidos nem sempre estão na forma de cátions, e isso ocorre devido às reações de especiação dos metais. A especiação é controlada por

propriedades dos metais e propriedades do meio, como por exemplo o pH, potencial redox, temperatura, concentração de outras espécies etc.

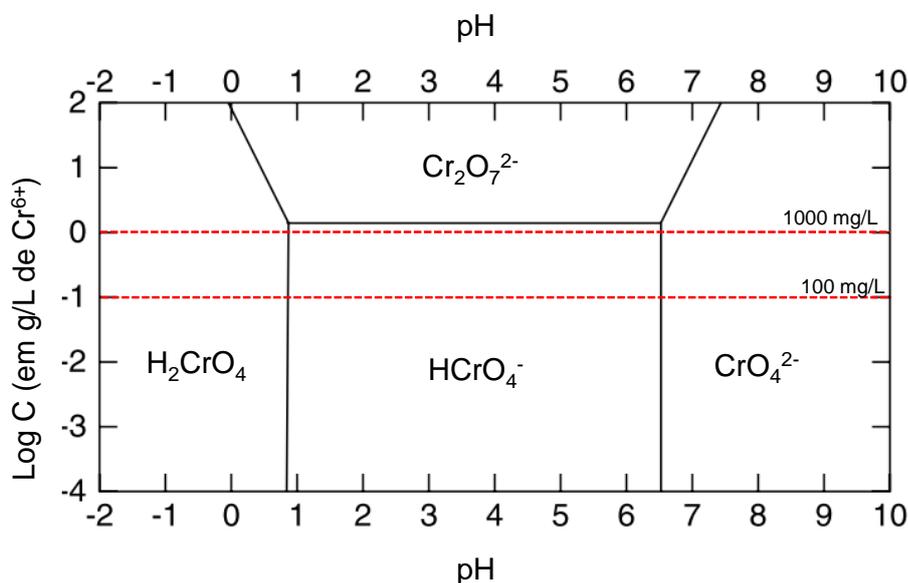
O Cr^{6+} não se encontra em meio aquoso na forma de cátion, mas sim, na forma de oxiânions. Os principais oxiânions de Cr^{6+} são o CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- , e sua distribuição depende de reações de equilíbrio entre as espécies, a concentração de Cr^{6+} e do pH do meio aquoso. O Quadro 1 apresenta as principais reações de especiação das espécies de Cr^{6+} e suas constantes de equilíbrio à 25 °C, dadas por Sengupta e Clifford (1986).

Quadro 1 – Principais reações de equilíbrio envolvidas na especiação do Cr^{6+} em meio aquoso e suas respectivas constantes de equilíbrio dadas em 25 °C.

Reação	Número	Log K
$\text{H}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$	R.01	-0,80
$\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	R.02	-6,50
$2\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	R.03	1,52
$\text{HCr}_2\text{O}_7^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	R.04	0,07

O diagrama de fases, construído por meio das reações R.01 – R.04, válido para 25 °C, é apresentado na Figura 2. A linha tracejada inferior representa a faixa de concentração de Cr^{6+} presente em efluentes galvânicos, de acordo com a faixa reportada na Tabela 1, enquanto a linha superior representa a concentração de Cr próximo do limite superior onde as espécies de dicromato são predominantes.

Figura 2 - Diagrama de especiação para as espécies de Cr^{6+} de acordo com a concentração total de Cr e o pH do meio aquoso.



Adaptado de: Sengupta e Clifford, 1986.

Ao observar Figura 2 nota-se que a espécie predominante de Cr^{6+} em efluentes oriundos da indústria de galvanização é o bicromato (HCrO_4^-), predominando entre pH 1 à 6. O aumento da concentração de Cr^{6+} para este intervalo de pH propicia a formação do dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), devido ao consumo do HCrO_4^- por meio da reação R.03.

3.3. Tecnologias para Remoção de Cr^{6+}

O principal processo de tratamento empregado na remoção de metais pesados de efluentes galvânicos é a precipitação química (DABROWSKI *et al*, 2004; MAKISHA e YUNCHINA, 2017; WITT e LENARCIK, 2018). Contudo, a precipitação química, além do alto consumo de reagentes químicos, leva à geração de grandes quantidades de lodo galvânico, sendo este considerado um dos resíduos industriais mais tóxicos,

devido ao risco de lixiviação de metais pesados nos solos e, posteriormente, em águas subterrâneas (MAKISHA e YUNCHINA, 2017). Embora muito aplicada, esta técnica de tratamento de efluentes galvânicos mantém residuais de metais pesados na água, os quais não são passíveis de remoção por esta tecnologia (DABROWSKI *et al*, 2004; MAKISHA e YUNCHINA, 2017; WITT e LENARCIK, 2018).

Vidal *et al.* (2016) realizaram uma análise do ciclo de vida (ACV) para o processo de cromagem de peças de ABS, com foco nas etapas de pré-tratamento da peça. Em sua análise, os autores consideraram a estação de tratamento de efluentes (empregando precipitação química) e os resíduos sólidos gerados neste processo para estimar os indicadores ambientais. Concluíram com o estudo que o uso de ácido crômico neste processo é responsável por 97,5% da eco-toxicidade e 99,8% do impacto causado aos seres humanos por substâncias cancerígenas.

Ainda, os autores argumentam que estes parâmetros podem diminuir significativamente com a redução da emissão de cromo aos corpos hídricos. Desta maneira, nota-se que o processo de precipitação química é insuficiente na redução de danos ambientais, quando aplicado para remoção de cromo. Segundo Harscoet e Froelich (2008) e Kowalski *et al.* (2007), 0,18 g de Cr^{6+} continua presente no efluente tratado por precipitação química para cada 1 kg de CrO_3 tratado.

Em virtude desta limitação, outras tecnologias vêm sendo estudadas, tais como a adsorção, eletrocoagulação, eletrodialise, osmose reversa e troca iônica (MAKISHA e YUNCHINA, 2017). Dentre os processos, a troca iônica destaca-se pela fácil regeneração da resina e alternativa de recuperação dos metais e reutilização no processo.

3.3.1. Troca Iônica Aplicada à Remoção de Cr^{6+}

O processo de troca iônica é caracterizado pela troca de um íon em solução pelo contra-íon no interior da estrutura da resina. Atualmente, tem-se disponível inúmeros modelos de resinas de troca iônica, com diferentes grupos funcionais, as quais podem apresentar elevada seletividade para cátions polivalentes, como no caso do cromo

(CHMIEL e KOLODYNSKA, 2017; PERRY e GREEN, 2008; RICHARDSON *et al.*, 2002).

A elevada seletividade das resinas de troca iônica possibilita a remoção dos metais de interesse mesmo em concentrações traço, evitando que os contaminantes sejam descartados nos corpos receptores (BORBA, 2009; MAKISHA e YUNCHINA, 2017; OSTROSKI, 2009).

Outro ponto positivo da troca iônica é a possibilidade da recuperação e reuso dos metais no processo, reduzindo custos. Após a saturação, as resinas podem ser regeneradas com soluções salinas, alcalinas ou ácidas, fornecendo uma solução com elevada concentração do metal de interesse, o qual pode ser redirecionado aos banhos galvânicos (BORBA, 2009; NGUYEN *et al.* 2010).

Devido ao Cr^{6+} encontrar-se complexado com átomos de oxigênio, apresentando carga negativa, diversos autores avaliaram sua remoção utilizando trocadores aniônicos sob diferentes condições operacionais.

Shi *et al.* (2009) estudaram a remoção de Cr^{6+} de efluentes oriundos do processo de galvanização. Para isto, empregaram três resinas aniônicas fracas produzidas na China, a D301, D314 e D354. Para definição das condições operacionais, os autores avaliaram a capacidade de troca das resinas de acordo com o pH de um efluente sintético contendo Cr^{6+} , e obtiveram melhores resultados em valores de pH entre 2 e 5. Para as melhores condições operacionais, os autores obtiveram uma eficiência de remoção de 99,4% para o efluente sintético. Ao testarem a capacidade de adsorção das resinas para um efluente real, notaram quedas da capacidade máxima de adsorção de 19% para as resinas D301 e D314, e de 23% para resina D354.

Gode e Pehlivan (2005) avaliaram a capacidade das resinas Lewatit MP 62 (aniônica fraca) e Lewatit M 610 (aniônica forte) para remoção de Cr^{6+} empregando efluentes sintéticos. Os autores obtiveram máximas capacidades de adsorção em faixas de pH entre 2 e 6, com eficiências de remoção de 95 a 99%. Foi observada também uma cinética de troca iônica elevada, sendo a maior taxa de remoção alcançada em 15 min, e o equilíbrio termodinâmico alcançado em 30 min, ambos os testes conduzidos em batelada. Os autores sugerem que o projeto de sistemas para remoção de Cr^{6+} operando em batelada, para efluentes reais, possa alcançar de 90 a 95% de eficiência com 1 h de contato.

Bhatti *et al.* (2010) utilizaram o adsorvente Amberlite XAD-4, modificado pela metodologia proposta por Solangi *et al.* (2010), que introduz grupos funcionais de amina primária nos grupos arila livres da estrutura do adsorvente, para remoção de Cr^{6+} em testes em regime de batelada. Os autores obtiveram máxima capacidade de troca iônica em pH 6,9, obtendo eficiência de remoção igual a 98,7%. A dessorção foi avaliada visando identificar a possibilidade de recuperação do cromo, e os autores obtiverem regeneração completa utilizando soluções de HCl 5M. Para avaliar a influência dos íons competidores no processo de troca iônica, os autores simularam efluentes com diferentes razões (1:1, 1:5 e 1:10) de F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e a mistura de todos os ânions, e então submeteram a resina ao teste de adsorção. Para o pior caso de perda de eficiência, para o ânion competidor SO_4^{2-} na razão de 1:10, os autores obtiveram apenas 5,4% na redução da eficiência de adsorção, o que sugere elevada afinidade da resina modificada com as espécies de Cr^{6+} .

Neagu e Mikhalovsky (2010) sintetizaram resinas de troca iônica com grupos funcionais de piridina, por meio de reações de substituição nucleofílica em matrizes de divinilbenzeno tipo gel e macroporoso, e então avaliaram a capacidade de troca das resinas na remoção de Cr^{6+} de soluções aquosas, em regime de batelada. Os melhores resultados foram obtidos em condições ácidas, e para todos os testes as resinas alcançaram remoções superiores a 90%. Por meio de avaliação termodinâmica, os autores identificaram espontaneidade das reações de adsorção para faixa de temperaturas de 20 a 40 °C, e os valores de variação de entalpia indicaram reação endotérmica. O efeito da adsorção competitiva, sob presença de SO_4^{2-} , foi avaliada para uma concentração de ânion competidor de 1% em massa, em que a redução da capacidade máxima de adsorção foi de 9% para a resina com grupo funcional benzil e 20% para a resina com grupo funcional cetona.

Outros autores obtiveram eficiências de remoção de Cr^{6+} superiores a 90% por meio da troca iônica, demonstrando a efetividade do processo. Edebali e Pehlivan (2010) obtiveram 93% de eficiência de remoção em testes em batelada, utilizando as resinas Amberlite IRA96 e Dowex 1x8. Ye *et al.* (2019) obtiveram eficiência de remoção de 99,3% utilizando resinas com base de piridina modificada com sílica, e uma eficiência de 96,67% na dessorção de Cr^{6+} , demonstrando potencial na aplicação da resina para recuperação e reciclo de cromo nos processos industriais.

A capacidade de regeneração da resina é fundamental para se avaliar a capacidade de recuperação de cromo e seu reúso no processo. Esta característica pode levar a benefícios econômicos aliados aos benefícios ambientais, propiciados pelo emprego da troca iônica no processo de tratamento, uma vez que apenas 20% do cromo utilizado nas indústrias de galvanização deposita-se sobre a peça, e os outros 80% são descartados no processo de tratamento convencional (CHUANQING e YONGYOU, 1999 *apud* SHI *et al.*, 2009).

Drela (1996) *apud* Dabrowski *et al.* (2004) relatam a possibilidade da recuperação de cromo em indústrias de galvanização, realizando a oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} , em seguida alimentando o efluente em um sistema em série de troca iônica composto por coluna catiônica forte, com resina Wofatit KPS para remoção de Zn^{2+} (presente como contaminante), em sequência com uma coluna aniônica fortemente básica, com resina Wofatit SBK tipo II para remoção do Cr^{6+} . A água purificada, obtida após o tratamento do efluente, pode ser reciclada aos banhos de lavagem das peças à serem galvanizadas. Ainda, a coluna contendo a resina aniônica pode ser regenerada com NaOH 15%, e o efluente da regeneração, contendo Na_2CrO_4 , enviado a uma coluna catiônica forte na forma de H^+ , na que o cromato de sódio é transformado a H_2CrO_4 concentrado, que pode ser reciclado ao banho de condicionamento das peças.

Para o projeto de sistemas de remoção de Cr^{6+} presentes em efluentes galvanicos, torna-se necessário o uso de modelos matemáticos eficazes, capazes de reproduzir a termodinâmica e cinética de troca iônica em leito fixo. Estes modelos podem ser utilizados para prever as dimensões do equipamento, concentrações de saída ao longo do tempo operacional e respostas do sistema à diferentes condições operacionais.

A revisão da literatura feita para este trabalho revelou escassez de modelos termodinâmicos aplicados para o estudo do equilíbrio em sistemas de remoção de cromo, o mesmo foi observado para os modelos cinéticos capazes de prever a curva de ruptura.

Além de auxiliar nas etapas de projeto da planta industrial de tratamento, os modelos matemáticos permitem a otimização das condições de processo, minimizando o uso de regenerantes, e prevendo a quantidade de Cr a ser recuperada.

É imprescindível que o modelo matemático seja validado com dados experimentais obtidos em condições semelhantes às utilizadas nas indústrias de

galvanização, para que a acurácia do modelo seja verificada e comprovada (BORBA *et al.*, 2006; BORBA, 2009; HAMDAR, 2009; LV *et al.*, 2008; OSTROSKI, 2009).

3.4. Termodinâmica da Troca Iônica

A representação das condições de equilíbrio é essencial para diversas operações de separação empregadas na indústria, e a troca iônica não é uma exceção. Os dados de equilíbrio nos fornecem informações sobre a distribuição de determinada espécie j entre duas fases em equilíbrio. Para o caso da troca iônica as fases são a resina (fase sólida) e a solução (fase líquida). A partir de uma modelagem eficiente dos dados de equilíbrio é possível prever a distribuição das espécies entre as fases, e entender como a presença de determinadas espécies em solução influenciam a troca iônica de outra espécie de interesse. A partir desta perspectiva, fica claro que para o completo entendimento do processo de troca iônica é necessária uma boa representação dos dados de equilíbrio.

Segundo Ostroski (2009), os modelos termodinâmicos utilizados para troca iônica podem ser separados em dois grandes grupos, sendo aqueles baseados na Lei da Ação das Massas (LAM) e os baseados no equilíbrio de fases (isotermas de adsorção).

Os modelos baseados na LAM consideram que a troca iônica pode ser representada por uma reação química reversível entre uma espécie j de interesse presente na solução e o íon móvel presente na resina. Este modelo é obtido a partir da relação de Gibbs-Duhem (BORBA, 2009).

A segunda classe de modelos é baseada nas isotermas de adsorção, sendo adaptados para o caso da troca iônica. A maior falha desta classe de modelo é não considerar os efeitos do contra-íon móvel presente na resina e por possuírem caráter empírico, necessitando de uma série de experimentos para geração das expressões de equilíbrio.

3.4.1. Modelos baseados na LAM

Para um sistema monofásico e aberto, representado pela fase genérica α , onde a matéria pode entrar e sair do sistema, a energia livre de Gibbs é uma função da temperatura, pressão e composição das espécies presentes, representada por:

$$G^\alpha = G^\alpha(T^\alpha, P^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_n^\alpha) \quad (1)$$

Em que T^α a temperatura na fase alfa, P^α é a pressão na fase alfa e n_j^α é o número de mols da espécie j na fase alfa.

Diferenciando a Equação 1, tem-se:

$$dG^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T^\alpha}\right)_{P^\alpha, n_j^\alpha} dT^\alpha + \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial P^\alpha}\right)_{T^\alpha, n_j^\alpha} dP^\alpha + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_j^\alpha}\right)_{T^\alpha, P^\alpha, n_i^\alpha} dn_j^\alpha \quad (2)$$

Identificando as seguintes relações, temos:

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T^\alpha}\right)_{P^\alpha, n_j^\alpha} = -S^\alpha \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial P^\alpha}\right)_{T^\alpha, n_j^\alpha} = V^\alpha \quad (4)$$

Por definição, o terceiro membro da Equação 2 pode ser representado em termos do potencial químico (SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2007).

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_j^\alpha}\right)_{T^\alpha, P^\alpha, n_i^\alpha} = \mu_j^\alpha \quad (5)$$

Substituindo as Equações 3, 4 e 5 na Equação 2, se obtém a relação fundamental entre as propriedades para sistemas fluidos monofásicos com massa e composição variável.

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha + \sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha \quad (6)$$

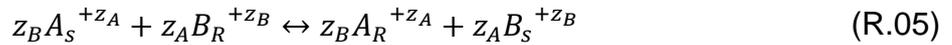
A condição de equilíbrio é alcançada para um mínimo da energia de Gibbs. Para sistemas de temperatura e pressão constante (hipóteses razoáveis para operação de colunas de troca iônica (BORBA, 2009; PERRY e GREEN, 2008)), a Equação 6 se reduz à Equação 7, conhecida como relação de Gibbs-Duhem.

$$\sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha = 0 \quad (7)$$

A relação de Gibbs-Duhem pode ser estendida à duas fases, α e β , em equilíbrio, representada pela seguinte expressão matemática:

$$\sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \sum_{j=1}^n \mu_j^\beta dn_j^\beta = 0 \quad (8)$$

Se considerarmos a reação de troca iônica representada por R.05, a qual representa a troca entre dois íons A e B, de carga z_A e z_B , respectivamente, pode-se obter a relação de equilíbrio partindo da Equação 8.



Nota-se que a troca iônica é um processo estequiométrico que mantém a eletroneutralidade na fase líquida (representada pelo subscrito “s”) e na fase sólida (representado pelo subscrito “R”) (PERRY E GREEN, 2008; RICHARDSON, HARKER, BACKHURST, 2002).

Aplicando a Equação 8 para a reação R.05, chega-se a:

$$\mu_A^s dn_A^s + \mu_B^s dn_B^s + \mu_A^R dn_A^R + \mu_B^R dn_B^R = 0 \quad (9)$$

Como a troca iônica é um processo estequiométrico, onde as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$dn_A^s = -dn_A^R \quad (10)$$

$$dn_B^s = -dn_B^R \quad (11)$$

$$z_A dn_A^s = -z_B dn_B^s \quad (12)$$

$$z_A dn_A^R = -z_B dn_B^R \quad (13)$$

Substituindo as Equações 10, 11, 12 e 13 na Equação 9 obtemos:

$$-\frac{1}{z_A} \mu_A^S + \frac{1}{z_B} \mu_B^S + \frac{1}{z_A} \mu_A^R - \frac{1}{z_B} \mu_B^R = 0 \quad (14)$$

O potencial químico das espécies pode ser representado em termos da atividade (a_j) da espécie em cada fase, por meio das Equações 15 e 16.

$$\mu_j^S = \mu_j^{S,ref} + RT \ln a_j^S \quad (15)$$

$$\mu_j^R = \mu_j^{R,ref} + RT \ln a_j^R \quad (16)$$

Em que R é a constante universal dos gases e os sobrescritos “ref” indicam os potenciais químicos avaliados na condição de referência.

Substituindo as Equações 15 e 16 na Equação 14, e após manipulações algébricas, chega-se à:

$$\hat{K}_{AB} = \left(\frac{a_A^R}{a_A^S} \right)^{1/z_A} \left(\frac{a_B^S}{a_B^R} \right)^{1/z_B} \quad (17)$$

Onde:

$$\hat{K}_{AB} = \exp \left(\frac{1}{RT} \left[\frac{1}{z_A} (\mu_A^{S,ref} - \mu_A^{R,ref}) \right] - \frac{1}{RT} \left[\frac{1}{z_B} (\mu_B^{S,ref} - \mu_B^{R,ref}) \right] \right) \quad (18)$$

Elevando à potência z_Az_B em ambos os lados da Equação, define-se a constante de equilíbrio para a reação de troca iônica R.05 (K_{AB}) que relaciona a seletividade de determinada resina R em relação aos íons A e B.

$$K_{AB} = \left(\frac{a_A^R}{a_A^S} \right)^{z_B} \left(\frac{a_B^S}{a_B^R} \right)^{z_A} \quad (19)$$

$$K_{AB} = \hat{K}_{AB}^{z_A z_B} \quad (20)$$

Segundo Borba (2009), no cálculo da constante de equilíbrio, se faz necessário a especificação das condições padrões para o cálculo da atividade das espécies em cada fase. Neste caso, adota-se o estado padrão descrito por Prausnitz *et al.* (1999), sendo uma solução ideal hipotética de j, na temperatura e pressão do sistema e na concentração total de 1 N. Neste caso, o coeficiente de atividade (γ_j^S) tende à unidade,

quando a concentração de j no líquido (C_j) tender a zero, e adota-se a seguinte relação de proporcionalidade:

$$a_j^S = \gamma_j^S C_j \quad (21)$$

Onde C_j é a normalidade da espécie j na solução e γ_j^S o coeficiente de atividade da espécie j na fase líquida.

Para a fase sólida, considera-se que no estado padrão, todos os sítios do trocador iônico estejam preenchidos pela espécie j . Neste caso, o coeficiente de atividade da espécie j na resina (γ_j^R) tende à unidade quando a fração equivalente da espécie j (y_j) na resina tender a unidade.

$$a_j^R = \gamma_j^R y_j \quad (22)$$

A fração equivalente de j na resina é dada pela Equação 23.

$$y_j = \frac{q_j}{q_o} \quad (23)$$

Onde q_j é a capacidade de troca no equilíbrio da espécie j (geralmente, dada em eq/L de resina ou então eq/kg de resina) e q_o é a capacidade de troca total do trocador iônico.

Substituindo as Equações 21 e 22 na Equação 19, chega-se ao modelo da Lei de Ação das Massas não ideal (LAM não ideal). Os coeficientes de atividade nas fases líquida e sólida modelam as não idealidades presentes nas soluções eletrolíticas e resinas de troca iônica. A LAM ideal é derivada da Equação 24.

$$K_{AB} = \left(\frac{\gamma_A^R y_A}{\gamma_A^S C_A} \right)^{z_B} \left(\frac{\gamma_B^S C_B}{\gamma_B^R y_B} \right)^{z_A} \quad (24)$$

Desta maneira, percebe-se que para o cálculo da constante de equilíbrio é necessário conhecer as concentrações de equilíbrio entre as fases e calcular os coeficientes de atividade na resina e na solução. Os métodos empregados para o cálculo do coeficiente de atividade nas fases são apresentados após a derivação da LAM ideal.

3.4.1.1. LAM Ideal

O processo de cálculo dos coeficientes de atividade presentes na Equação 24 não são triviais, e demandam certo esforço matemático. Em alguns casos, a LAM pode ser simplificada para a idealidade. A representação dos dados a partir da LAM ideal pode satisfazer certa faixa de aplicações industriais, como no caso de soluções diluídas. Alguns autores aplicaram a LAM ideal para prever os dados de equilíbrio de sistemas binários e ternários, buscando precisões à nível de cálculos de engenharia (BOYER *et al*, 1999; ERNEST *et al*, 1997, DRANOFF e LAPIDUS, 1958). Para estes casos, a LAM ideal se mostrou satisfatória.

A diluição das soluções faz a solução tender a idealidade e, desta maneira, os coeficientes de atividade tendem à unidade (PERRY e GREEN, 2008; RICHARDSON, HARKER, BACKHURST, 2002). Para casos ideais, retoma-se a Equação 24 como:

$$K_{AB} = \left(\frac{q_A}{C_A}\right)^{z_B} \left(\frac{C_B}{q_B}\right)^{z_A} \quad (25)$$

A Equação 25 foi escrita em termos da capacidade de troca para fase sólida (q_j). Esta derivação é análoga a já apresentada, e percebe-se que quando $\gamma_j^R \rightarrow 1$; $y_j \rightarrow 1$; pois $q_j/q_o \rightarrow 1$.

A fração iônica na fase líquida pode ser escrita como:

$$x_j = \frac{C_j}{C_o} \quad (26)$$

Onde C_o é a concentração total da solução em eq/L.

Substituindo a Eq. 23 e 26 na Eq. 25, e rearranjando os termos:

$$K_{AB} = \frac{\left(\frac{y_A}{x_A}\right)^{z_B}}{\left(\frac{y_B}{x_B}\right)^{z_A}} \left(\frac{C_o}{q_o}\right)^{z_A - z_B} \quad (27)$$

A análise da Equação 27 é interessante, pois permite a avaliação da seletividade do trocador iônico perante os íons A e B em diferentes concentrações totais da solução. Isolando a fração de A na resina, percebe-se que para o caso de $z_A > z_B$, a fração de A retida na resina diminui com o acréscimo da normalidade total da solução.

Ou seja, isto indica que em elevadas concentrações iônicas da solução, a resina apresenta preferência para íons de menor valência, neste caso os íons de B. Porém, à medida que se diminui a normalidade total da solução, a seletividade do trocador iônico aumenta para os íons de elevada valência.

Em casos em que $z_A = z_B$, percebe-se que a normalidade total da solução não influencia na troca iônica. Desta maneira, entende-se que a seletividade do trocador iônico pelos íons é função apenas de interações químicas entre as espécies.

3.4.2. Determinação dos Coeficientes de Atividade na Fase Líquida

Diversos modelos para o cálculo dos coeficientes de atividade em soluções eletrolíticas podem ser encontrados na obra de Zelmaitis *et al* (1986). Contudo, daremos enfoque nos modelos de Debye-Hückel, Debye-Hückel estendido e Bromley.

3.4.2.1. Modelo de Debye-Hückel

O modelo de Debye-Hückel (Equação 28) foi pioneiro para teoria de soluções eletrolíticas, e serviu como base para a derivação de modelos mais recentes, como no caso do modelo de Bromley. Por este motivo, este modelo é abordado aqui. Os detalhes da dedução do modelo de Debye-Hückel podem ser consultados na obra de Zelmaitis *et al* (1986).

$$\ln(\gamma_j^S) = -A_\phi z_j^2 \sqrt{I} \quad (28)$$

Onde A_ϕ é uma constante do modelo, z_j é a valência da espécie j e I a força iônica na solução, definida pela Equação 29.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n z_j^2 m_j \quad (29)$$

Onde n corresponde ao total de íons em solução (considerando cátions e ânions) e m_j é a molalidade da espécie j .

O modelo de Debye-Hückel apresenta grandes desvios para elevadas forças iônicas, e condições de elevadas molalidades. Isto decorre, devido as hipóteses simplificadoras admitidas durante a derivação do modelo, que considera apenas interações eletrostáticas de longo alcance e, desta maneira, o modelo é aplicável apenas para soluções diluídas com forças iônicas menores que 0,01 molal (ZELMAITIS, 1986).

3.4.2.2. Modelo de Debye-Hückel estendido

O modelo de Debye-Hückel estendido é utilizado para previsão do coeficiente de atividade de um sistema eletrolítico em fase líquida, podendo ser utilizado para sistemas com normalidades máximas igual à 1 N. O modelo de Debye-Hückel estendido é representado pela Equação 30.

$$\ln(\gamma_j^S) = \frac{-Az_j^2 I^{1/2}}{1 + Ba_j I^{1/2}} + b_j I \quad (30)$$

Onde I é a força iônica da solução (Equação 29), a_j é o parâmetro relacionado ao tamanho do íon, b_j um parâmetro ajustável do modelo, A e B constantes do modelo ($0,5070 \text{ mol}^{0,5}/\text{L}^{0,5}$ e $0,3282 \text{ \AA}^{-1} \text{ mol}^{-0,5} \text{ L}^{0,5}$ em $20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Valores para a_j e b_j , para diversos pares iônicos, são apresentados nos trabalhos de Truesdell e Jones (1974).

O modelo de Debye-Hückel estendido, para predição do coeficiente de atividade na fase líquida, em sistemas de troca iônica, foi utilizado com êxito por Allen e Addison (1989), Allen e Addison (1990) e Smith e Woodburn (1978).

3.4.2.3. Modelo de Bromley

Trata-se de um modelo simples, com aplicabilidade para uma grande variedade de concentrações, composições e temperaturas (OSTROSKI, 2009). Pode ser aplicado para soluções iônicas, nas quais a força iônica não excede 6 molal (ZELMATIS *et al*, 1986). O coeficiente de atividade na solução, calculado pelo modelo de Bromley é dado por:

$$\ln(\gamma_j^s) = \frac{-A_\phi z_j^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_j \quad (31)$$

Onde A_ϕ é uma constante do modelo, I é a força iônica da solução (Equação 29) e F_j é a soma entre os parâmetros de interação entre ânions e cátions (Equação 32).

$$F_j = \sum_i^n \dot{B}_{ji} Z_{ji}^2 m_i \quad (32)$$

Onde:

$$Z_{ji} = \frac{z_i + z_j}{2} \quad (33)$$

$$\dot{B}_{ji} = \frac{(0,06 + 0,6B_{ji})|z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_i z_j|} I\right)^2} + B_{ji} \quad (34)$$

Onde: B_{ji} é o parâmetro de interação binária entre cátions e ânions, apresentados na obra de Zelmaitis *et al.* (1986), para diversos pares iônicos.

O modelo de Bromley utiliza contribuições eletrostáticas para representar forças de longo alcance, entre os íons i e j , corrigindo o modelo de Debye-Hückel, o qual considera este efeito como sendo apenas uma função da força iônica (BROMLEY, 1973; PETRUS e WARCHOL, 2003).

3.4.3. Determinação dos Coeficientes de Atividade na Fase Sólida

Não existe teoria desenvolvida para a predição do coeficiente de atividade na fase sólida para o processo de troca iônica. Contudo, Smith e Woodburn (1978) obtiveram bons resultados ao adaptar o modelo de Wilson (WILSON, 1964), originalmente utilizado para previsões de equilíbrio líquido-vapor, para prever o equilíbrio em sistemas de troca iônica.

Desde o trabalho pioneiro de Smith e Woodburn (1978), diversos autores utilizaram o modelo de Wilson para prever o coeficiente de atividade na fase sólida em sistemas de troca catiônica e aniônica, obtendo resultados satisfatórios (ALLEN e ADDISON, 1989; ALLEN e ADDISON, 1990; BORBA, 2009; CANEVESI *et al.*, 2009; OSTROSKI, 2009; SHALLCROSS *et al.*, 1988; MEHABLIA *et al.*, 1994; MEHABLIA *et al.*, 1996).

A relação de Wilson, aplicada na previsão do coeficiente de atividade na fase sólida é dada por:

$$\ln(\gamma_j^R) = 1 - \ln\left(\sum_i^n y_i \Lambda_{ji}\right) - \sum_k^n \left[\frac{y_k \Lambda_{kj}}{\sum_i^n y_i \Lambda_{ki}} \right] \quad (35)$$

Sendo os coeficientes do modelo definidos como: quando $i = j$, tem-se $\Lambda_{ij} = 1$, e para $i \neq j$ tem-se $\Lambda_{ij} > 0$. Os desvios destes parâmetros da unidade indicam desvios das condições de idealidade (MEHABLIA *et al.*, 1996).

Os parâmetros de interação binária (Λ_{ij} e Λ_{ji}) são determinados por ajuste, com auxílio de dados experimentais.

3.4.4. Desafios da LAM

Ao analisar as equações apresentadas até aqui, nota-se que para calcular a composição da fase sólida, em equilíbrio com dada composição da fase líquida em um sistema binário, precisa-se especificar γ_i^s , γ_i^R , K_{ij} , Λ_{ij} e Λ_{ji} . O coeficiente de atividade da fase líquida é obtido facilmente empregando os modelos descritos (uma vez que as constantes são todas tabeladas de acordo com os eletrólitos presentes no sistema). Contudo o cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida depende do conhecimento dos parâmetros de interação do modelo de Wilson.

A constante de equilíbrio e os parâmetros binários devem ser obtidos utilizando ferramentas matemáticas de ajuste, com auxílio de dados experimentais de equilíbrio. Então, o coeficiente de atividade da fase sólida pode ser calculado facilmente por meio da Equação 35.

A seguir descreve-se de maneira breve os principais métodos e algoritmos que se aplicados permitem a determinação dos parâmetros K_{ij} , Λ_{ij} e Λ_{ji} .

3.4.4.1. Método Desacoplado

Este método foi inicialmente aplicado por Mehablia *et al.* (1994), e consiste em determinar a constante de equilíbrio (K_{AB}) aplicando a equação de Gaines e Thomas (1953), e em seguida realizando uma otimização de dois parâmetros para ajustar os coeficientes de interação binária do modelo de Wilson. A equação de Gaines e Thomas (1953) é dada por:

$$\ln K_{AB} = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln \lambda_{AB} dy_A \quad (36)$$

Onde λ_{AB} é o quociente de equilíbrio, e pode ser calculado empregando a Equação 37.

$$\lambda_{AB} = \left(\frac{\gamma_B^s C_B}{y_B} \right)^{z_A} \left(\frac{y_A}{\gamma_A^s C_A} \right)^{z_B} \quad (37)$$

O quociente de equilíbrio é calculado com base nos dados experimentais obtidos em batelada, para o equilíbrio de troca iônica entre os íons A e B, e através do coeficiente de atividade na solução, o qual pode ser obtido facilmente empregando os modelos descritos anteriormente. Assim, para calcular K_{AB} basta calcular a área sob a curva $\ln \lambda_{AB}$ versus y_A .

Os parâmetros Λ_{ij} e Λ_{ji} são estimados utilizando um algoritmo de otimização, o qual busca minimizar uma função objetivo (F_{obj}) para o conjunto de dados ideais. Para o método desacoplado de ajuste de dados, o algoritmo de ajuste é mostrado na Figura 3.

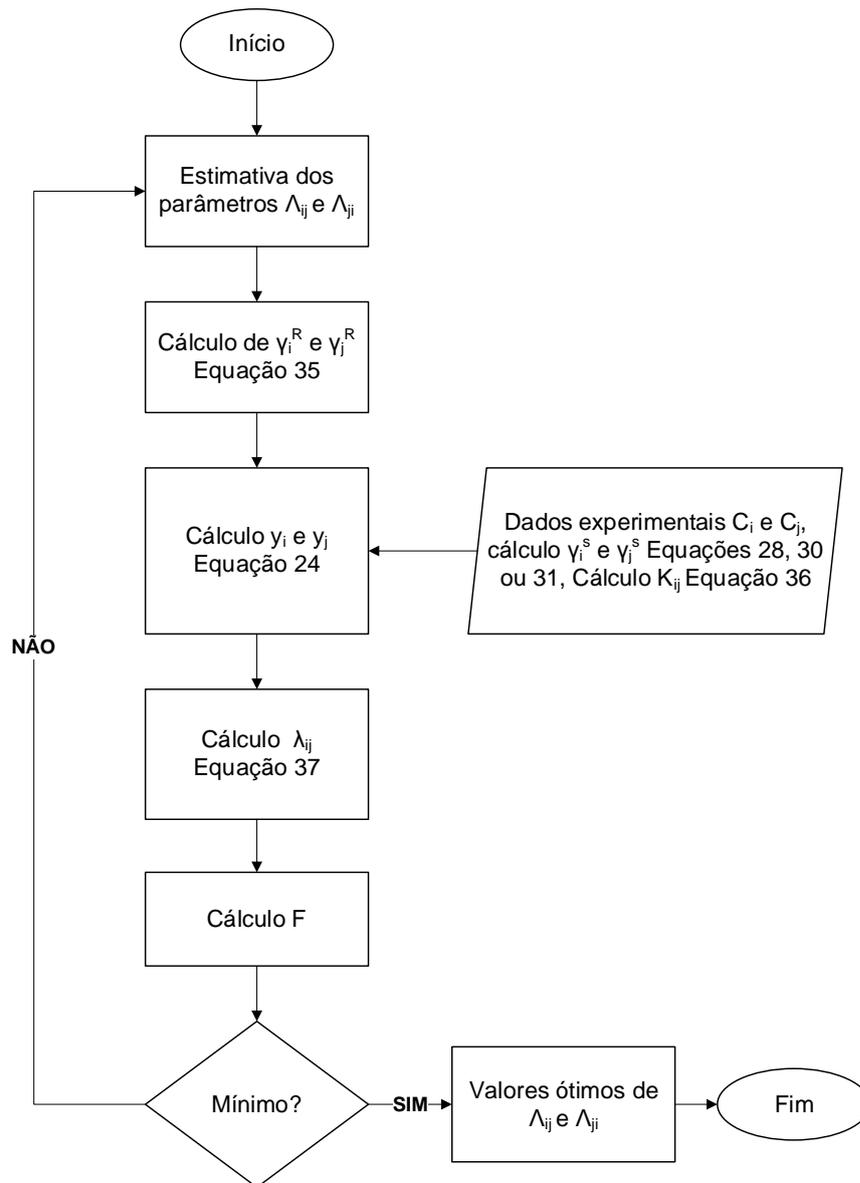
A função objetivo pode ser calculada com a Equação 38 (ALLEN e ADDISON, 1989; ALLEN e ADDISON, 1990). Contudo, o uso da Equação 38 não é uma regra. Ostroski (2009) utilizou em sua pesquisa funções objetivo diferentes, as quais são representadas pelas Equações 39 e 40. Analisando as Equações 39 e 40, nota-se que se as mesmas forem utilizadas, se dispensa o cálculo de λ_{ij} antes da minimização de F , uma vez que esta é composta por dados de composição da fase sólida.

$$F = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\lambda_{ij}^{exp} - \lambda_{ij}^{mod}}{\lambda_{ij}^{exp}} \right)^2 \quad (38)$$

$$F = \sum_{i=1}^N \left[(y_j^{mod} - y_j^{exp})^2 + (y_i^{mod} - y_i^{exp})^2 \right] \quad (39)$$

$$F = \sum_{i=1}^N \left[\left[\frac{(y_j^{mod} - y_j^{exp})}{y_j^{exp}} \right]^2 + \left[\frac{(y_i^{mod} - y_i^{exp})}{y_i^{exp}} \right]^2 \right] \quad (40)$$

Figura 3 – Algoritmo de ajuste para os parâmetros Λ_{ij} e Λ_{ji} no método desacoplado.



3.4.4.2. Método Acoplado

No método acoplado, os três parâmetros de ajuste K_{ij} , Λ_{ij} e Λ_{ji} são determinados simultaneamente pela minimização da função objetivo (Equações 38 – 40). Isto faz com que o procedimento matemático de ajuste seja mais oneroso, demandando um

poder computacional maior. A Figura 4 mostra o algoritmo de solução seguido neste método.

Simplificadamente, o que se busca no procedimento de otimização é encontrar o ponto de mínimo da superfície 3D, que forneça os valores ótimos dos parâmetros a serem otimizados. Mehablia *et al.* (1994) argumenta que este ponto de mínimo pode situar-se em um platô, onde o valor de F é próximo para diferentes valores de K_{ij} , Λ_{ij} e Λ_{ji} .

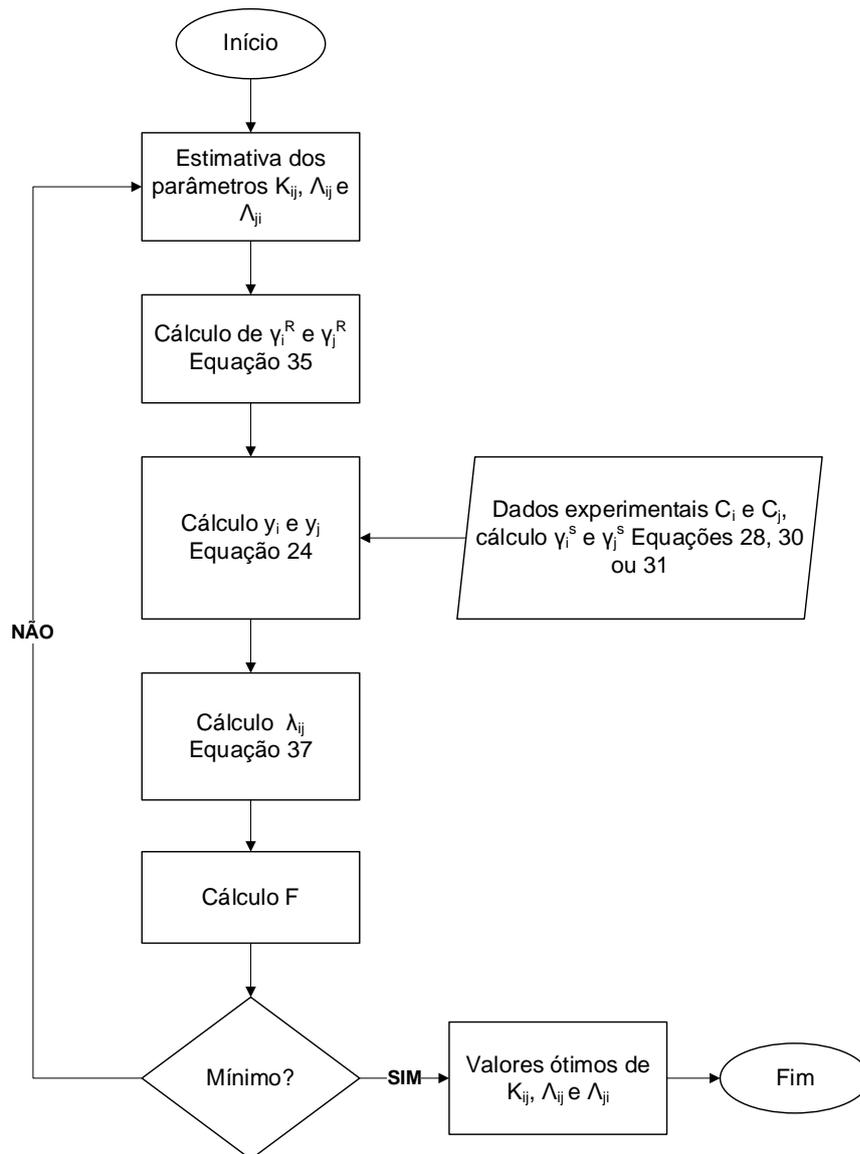
Outro ponto importante a se considerar, é que o uso de funções objetivo diferentes, podem fornecer parâmetros ajustados diferentes para um mesmo conjunto de dados experimentais. Isto ocorreu no estudo de Canevesi *et al.* (2009), no qual os autores buscavam estudar o equilíbrio termodinâmico para um trocador catiônico de sistemas Cu^{2+} - Na^+ - Pb^{2+} , por meio da LAM não ideal e redes neurais. Os autores utilizaram os dados experimentais obtidos no estudo de Fernández (2004), e obtiveram diferentes parâmetros ajustados, atribuindo este fato às funções objetivos utilizadas no procedimento de ajuste.

Allen e Addison (1989) estudaram o uso de restrições no método de otimização, visando acelerar o procedimento, sem perda significativa de performance no ajuste dos dados experimentais. Em seu trabalho os autores usaram a restrição de Hála (1972), a qual correlaciona seis parâmetros de interação de Wilson, para equilíbrios ternários, e propuseram uma nova restrição para sistemas binários, representada pela Equação 41.

$$\Lambda_{ij}\Lambda_{ji} = 1 \quad (41)$$

A Equação 41 foi proposta devido a observações dos autores nos valores dos parâmetros ajustados sem restrições. Segundo Mehablia *et al.* (1994), a restrição proposta por Allen e Addison (1989) não pode ser tomada como regra geral.

Figura 4 – Algoritmo de ajuste para os parâmetros K_{ij} , Λ_{ij} e Λ_{ji} no método acoplado.



3.4.5. Modelos Baseados no Equilíbrio de Fases

Os modelos baseados no equilíbrio de fases são adaptados da teoria de adsorção, e não representam o efeito do contra-íon que deixa o trocador iônico. Quando aplicados à troca iônica, são modelos empíricos e sem fundamentação

fenomenológica, contudo exibem resultados satisfatórios na representação do equilíbrio.

Os modelos baseados no equilíbrio de fases são representados na forma de isotermas de adsorção, a qual representa a quantidade adsorvida da espécie j por unidade de massa de adsorvente (ou neste caso trocador iônico) de acordo com a concentração de equilíbrio na fase líquida, para uma temperatura especificada.

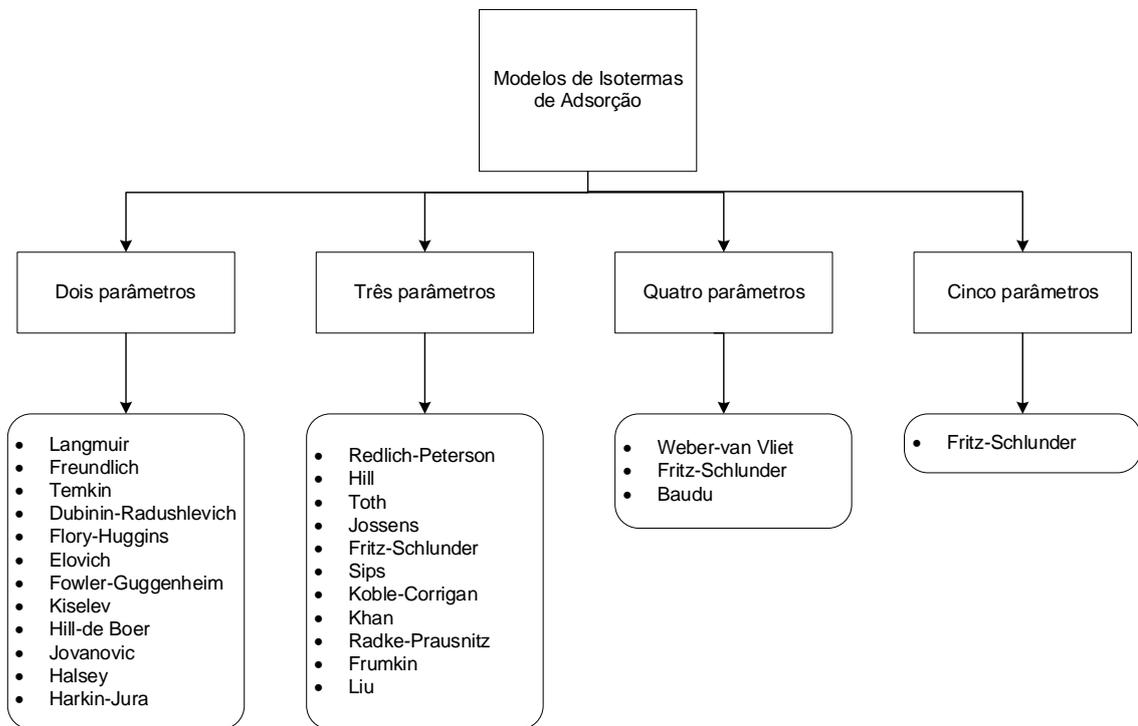
Os modelos de equilíbrio de fases são úteis na investigação e comparação de adsorventes, pois fornecem meios quantitativos para análise do fenômeno de adsorção (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

Com relação à complexidade matemática, a resolução do equilíbrio por meio das isotermas é facilitada, quando comparada com os modelos da LAM, uma vez que basta a resolução de uma equação algébrica, representada por:

$$q_e = f(C_e) \quad (42)$$

De acordo com Rangabhashiyam *et al.* (2014), as isotermas para sistemas monocomponente são classificadas com relação ao número de parâmetros ajustáveis do modelo. A Figura 5 resume os modelos de equilíbrio existentes de acordo com o número de parâmetros ajustáveis.

Figura 5 – Classificação dos modelos de adsorção para sistemas monocomponentes de acordo com o número de parâmetros ajustáveis.



Fonte: Adaptado de Rangabhashiyam *et al.* (2014).

Dentre os modelos resumidos na Figura 5, os modelos de um parâmetro de Langmuir e Freundlich são os mais aplicados devido a simplicidade e os bons resultados que apresentam para sistemas de adsorção e troca iônica (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

3.4.5.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir descreve a formação de uma monocamada, formada pela adsorção do adsorbato na superfície do adsorvente. Após a formação da monocamada, a adsorção é cessada. Este modelo foi derivado com base nas seguintes hipóteses (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).:

1. Adsorção em monocamada;
2. A adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos do adsorvente;
3. Apenas um adsorbato por sítio de adsorção;
4. A energia de adsorção é constante, e não depende da ocupação dos sítios;
5. As forças atrativas entre as moléculas diminuem rapidamente com a distância;
6. O adsorvente apresenta capacidade finita para adsorção;
7. A distribuição energética entre os sítios é homogênea;
8. Distribuição estrutural do adsorvente é homogênea;
9. Sem interação lateral entre as moléculas adsorvidas;

Baseado nas hipóteses acima, Langmuir derivou a relação de equilíbrio representada por:

$$q_e = \frac{q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (43)$$

Onde C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida, q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio, q_o é a capacidade máxima de adsorção (equivalente a cobertura monocamada) e K_L é a constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir.

Informações adicionais podem ser obtidas utilizando os parâmetros obtidos do modelo de Langmuir para calcular o fator de separação, dado por:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (44)$$

Onde R_L é o fator de separação e C_o a concentração inicial da fase líquida.

Sendo a interpretação do fator de separação dada por:

- $R_L > 1$: Isoterma desfavorável;
- $R_L = 1$: Isoterma linear;
- $0 < R_L < 1$: Isoterma favorável;
- $R_L = 0$: Adsorção irreversível;

Os parâmetros K_L e q_o podem ser obtidos por meio de regressão linear dos dados experimentais de equilíbrio. Para tanto, é necessário utilizar a Equação 43 linearizada.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o} + \frac{1}{q_o K_L C_e} \quad (45)$$

Desta maneira, observa-se que um gráfico $1/C_e$ versus $1/q_e$ deve ser ajustado por uma reta, onde o coeficiente angular é dado por meio da Equação 46 e o coeficiente linear pela Equação 47.

$$a = \frac{1}{q_o K_L} \quad (46)$$

$$b = \frac{1}{q_o} \quad (47)$$

3.4.5.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich é uma equação empírica, utilizada para descrever a adsorção multicamadas com interação entre as moléculas adsorvidas. A isoterma de Freundlich é representada pela Equação 48.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (48)$$

Onde K_f é a constante de Freundlich e n representa a intensidade de adsorção.

Este modelo pode ser aplicado para o fenômeno de adsorção que ocorre em superfícies heterogêneas, com distribuição uniforme de energia (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

O modelo não prevê limite máximo de adsorção, devendo ser aplicado apenas para as condições experimentais nas quais os dados foram obtidos. O valor de $1/n$ varia de 0 a 1, e indica a não linearidade da concentração na solução e a adsorção.

Os parâmetros do modelo, assim como o modelo de Langmuir, podem ser obtidos por regressão linear dos dados experimentais e, para isto, retoma-se a Equação 48 em sua forma linearizada:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (49)$$

Desta maneira, um gráfico de $\ln C_e$ versus $\ln q_e$ deve ter ajuste linear, sendo as constantes obtidas do coeficiente angular e linear, de acordo com:

$$a = \frac{1}{n} \quad (50)$$

$$b = \ln K_f \quad (51)$$

3.5. Cinética de Troca Iônica

Assim como o estudo termodinâmico, o estudo cinético é fundamental para o projeto e desenvolvimento dos equipamentos que operam baseados na troca iônica, uma vez que nos informam com que velocidade o processo acontecerá. Somente com o uso de modelos cinéticos acurados torna-se possível otimizar o processo de troca iônica, seja este operante em modo batelada ou regime de fluxo.

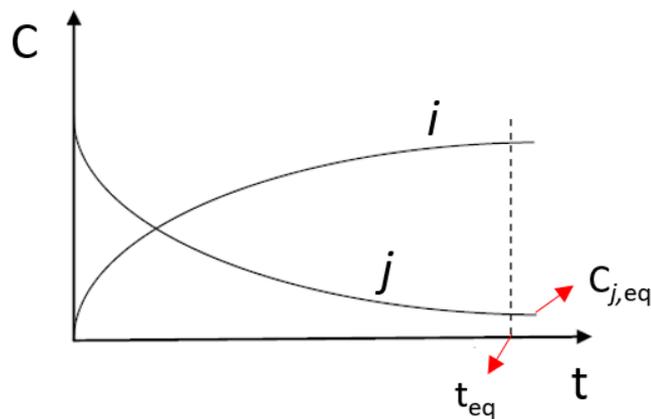
3.5.1. Sistema em Batelada

Um sistema em batelada opera sem a entrada e saída de fluxos mássicos. Para troca iônica, a fase líquida contendo o íon de interesse, e o trocador iônico são carregados em um tanque de mistura, onde se mantém o sistema sob agitação e condições controladas por um intervalo finito de tempo. Ao final do processo, a agitação é cessada e separa-se a fase sólida da fase líquida.

A título de ilustração, considera-se um sistema de troca de um íon j em solução pelo contra-íon i na resina. A Figura 6 apresenta a evolução da concentração na fase líquida no decorrer do processo. No início do processo ($t = 0$), a concentração de i na solução é nula. À medida que se prossegue a agitação e a troca entre os íons ocorre,

a concentração de j na fase líquida diminui, enquanto a concentração de i nesta fase aumenta. O tempo em que não se nota mudança nas concentrações da fase líquida é denominado como tempo de equilíbrio.

Figura 6 – Evolução da concentração dos íons i e j na fase líquida durante o processo de troca iônica em sistema batelada.



Fonte: Adaptado de Borba, 2009.

Para a modelagem eficaz do processo de troca iônica em sistemas batelada é necessário realizar um balanço de massa na fase líquida e sólida no interior do tanque de agitação, dispor de um modelo eficaz que represente o equilíbrio termodinâmico do processo e estar de posse de uma equação que represente a taxa de troca iônica de maneira efetiva (BORBA *et al.*, 2012; ADRIANO *et al.*, 2005).

3.5.1.1. Expressões Cinéticas Para o Processo de Troca Iônica

Os modelos que representam a velocidade de troca iônica são derivados da teoria de adsorção e possuem caráter empírico, necessitando de experimentos em sistemas batelada para ajuste dos parâmetros do modelo. A Tabela 2 apresenta os principais

modelos de taxa utilizados na representação da cinética em processos de troca iônica e adsorção (KYZAS e MATIS, 2015; BORBA, 2009).

Tabela 2 – Principais expressões de taxa utilizadas para representar a cinética de adsorção em sistemas em batelada, os quais podem ser adaptadas para troca iônica.

Modelo	Expressão taxa	Equação
Pseudo primeira ordem (diferencial) Parâmetros ajustáveis: K_1	$\frac{dq_j}{dt} = K_1(q_{e,j} - q_j)$	(52)
Pseudo primeira ordem Parâmetros ajustáveis: K_1	$q_j = q_{e,j}(1 - e^{-K_1 t})$	(53)
Pseudo primeira ordem (linear) Parâmetros ajustáveis: K_1	$\ln(q_{e,j} - q_j) = \ln q_{e,j} - K_1 t$	(54)
Pseudo segunda ordem (diferencial) Parâmetros ajustáveis: K_2	$\frac{dq_j}{dt} = K_2(q_{e,j} - q_j)^2$	(55)
Pseudo segunda ordem Parâmetros ajustáveis: K_2	$q_j = \frac{K_2 q_{e,j}^2 t}{1 + K_2 q_{e,j} t}$	(56)
Pseudo segunda ordem (linear) Parâmetros ajustáveis: K_2	$\frac{t}{q_j} = \frac{1}{K_2 q_{e,j}^2} + \left(\frac{1}{q_{e,j}}\right) t$	(57)
Elovich (diferencial) Parâmetros ajustáveis: A e α	$\frac{dq_j}{dt} = A e^{-\alpha q_j}$	(58)

Bhatti *et al.* (2013), Edebali e Pehlivan (2010) e Lee *et al.* (2017) aplicaram os modelos apresentados na Tabela 2 para o estudo da remoção de Cr^{6+} utilizando trocadores aniônicos, principalmente os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Os autores obtiveram bons resultados de ajuste. Nguyen *et al.* (2010) aplicaram o modelo de pseudo segunda ordem para modelar a cinética de remoção de íons Au^{3+} para as resinas Amberlite XAD-7HP, Purolite A500 e Bonlite BA304.

3.5.2. – Sistemas em Leito Fixo

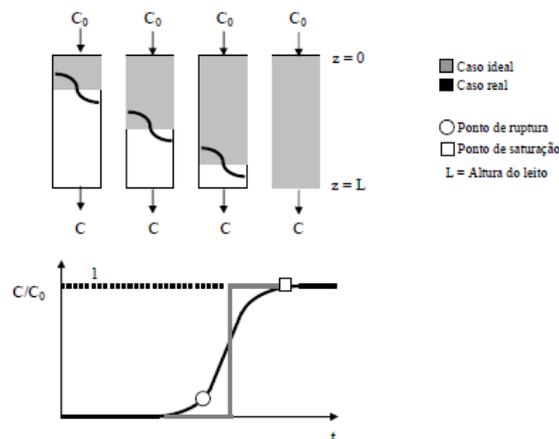
Neste tipo de sistema, a resina de troca iônica é alocada em vasos de pressão, formando um leito de profundidade definida. A fase líquida é bombeada através do leito de resina, onde ocorre o fenômeno de troca iônica.

O processo de troca iônica operado em leito fixo pode ser empregado para remover componentes específicos, em baixa concentração na fase líquida, devido à característica seletiva das resinas de troca iônica. Desta maneira, é possível a remoção de um componente de interesse presente em elevados volumes de água residuária (ERNEST *et al.*, 1997).

Para o projeto adequado de um sistema operando em leito fixo, novamente, são necessários dados termodinâmicos e cinéticos em conjunto com as equações de conservação. Os dados cinéticos para um sistema de leito fixo são avaliados através da construção da curva de ruptura do sistema, exemplificada na Figura 7.

Analisando a Figura 7, nota-se que uma solução, contendo um íon de interesse, de concentração inicial C_0 é alimentado ao sistema de leito fixo. À medida que os íons se deparam com a resina de troca iônica, cujo os sítios de troca estão todos disponíveis, ocorre a transferência de massa da espécie j para a fase sólida.

Figura 7 – Representação da curva de ruptura para um sistema de leito fixo.



Fonte: Borba, 2009.

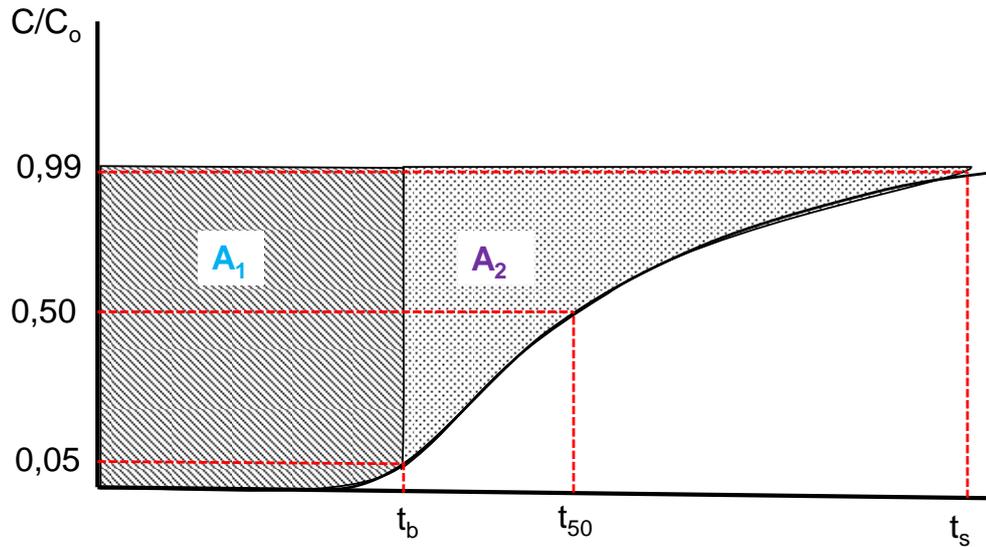
À medida que se prossegue com a alimentação do sistema, nota-se a formação de uma zona de tamanho definido no leito de resina. Esta zona é denominada como zona de transferência de massa (ZTM), e à medida que as esferas de resina vão sendo ocupadas pelos íons de interesse, a zona desloca-se para baixo, de maneira a ocupar todos os sítios de troca iônica.

Para um tamanho infinitesimal da ZTM, espera-se que no momento que toda a resina seja ocupada, a concentração adimensionalizada (C/C_0) salte de 0 para 1, de maneira que possa ser representada como uma função degrau (McCABE, et al. 1993). Este caso está representado em cinza, na Figura 7.

Contudo, devido à existência das resistências a transferência de massa no sistema, a curva de ruptura assume forma sigmoideal (BORBA, 2009; McCABE, et al. 1993). Devido a esta característica, se nota escape do íon de interesse no efluente da coluna de leito fixo, antes que toda resina seja utilizada (o mesmo comportamento ocorre para adsorventes). Este fenômeno é representado pela linha preta na Figura 7.

Assim, tem-se definido que o tempo de ruptura (t_b), é o tempo no qual a concentração medida no efluente da coluna é igual à 5% (em alguns casos 10%) da concentração inicial, ou seja, $C/C_0 = 0,05$. O segundo ponto identificado na Figura 7 é o ponto de saturação (t_s), normalmente definido entre 0,95 e 0,99 da concentração inicial (McCABE, et al. 1993). Na maioria das aplicações, o processo é parado no momento de ruptura do leito. A Figura 8 mostra os principais pontos a serem avaliados na curva de ruptura, que servem como base para o cálculo de alguns parâmetros cinéticos importantes do sistema.

Figura 8 – Principais pontos a serem avaliados na curva de ruptura.



A área demarcada como A_1 corresponde a fração do leito utilizado, enquanto a área A_2 a fração do leito que ficou sem ser utilizada no momento de ruptura. O tempo útil de operação do sistema (A_1) pode ser calculado de acordo com a Equação 59, e o tempo total para saturação do sistema (A_2) por meio da Equação 60. A razão entre o tempo útil (t_u) e o tempo total para saturação (t_t) representa a fração do comprimento útil da coluna (OSTROSKI, 2009).

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (59)$$

$$t_t = \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (60)$$

$$\tau = \frac{t_u}{t_t} \quad (61)$$

Desta maneira, a altura útil do sistema é calculada por:

$$H_u = \tau H_t \quad (62)$$

Onde H_u é a altura útil do leito utilizada e H_t a altura total do leito empacotado.

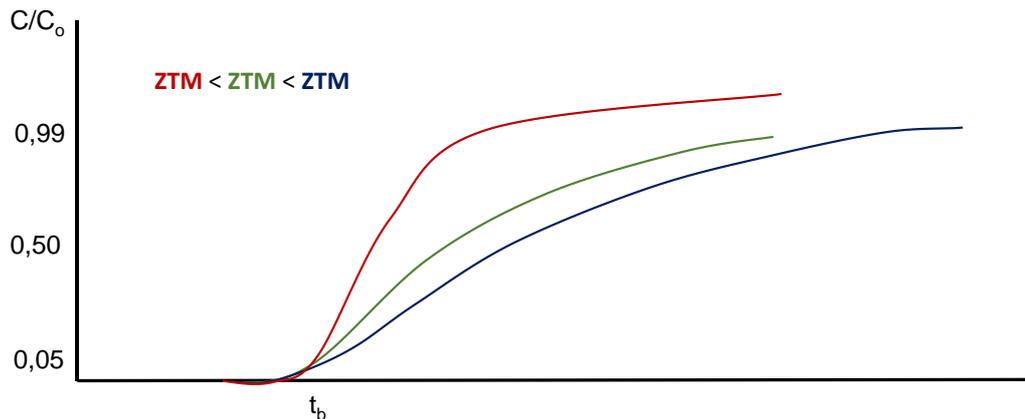
O tamanho da zona de transferência de massa (ZTM) é calculado de acordo com (GEANKOPLIS, 1993):

$$ZTM = (1 - \tau)H_t \quad (63)$$

O cálculo do tamanho da ZTM por meio da Equação 63 fornece informações quantitativas sobre o processo, permitindo que se avalie como o tamanho da ZTM se altera com as variáveis do processo.

Inspecionando a Equação 61, nota-se que à medida que o tempo total de operação aproxima-se do tempo útil, a razão de uso do leito tende a unidade, o que faz a ZTM tender a um tamanho infinitesimal, próximo da condição de idealidade. Quando a diferença entre t_u e t_t é grande, a razão de uso do leito diminui, aumentando a ZTM. A Figura 9 ilustra a diferença na curva de ruptura para dois sistemas com ZTM's de tamanhos diferentes.

Figura 9 – Diferentes curvas de ruptura e como a ZTM é afetada pela inclinação após o ponto de ruptura.



Outro parâmetro que pode ser calculado com base na curva de ruptura é a razão de trabalho, dada pela Equação 64. Semelhantemente à razão de uso do leito, este parâmetro indica a proximidade da idealidade do sistema, à medida que tende ao valor unitário.

$$TPR = \frac{t_b}{t_{50}} \quad (64)$$

A capacidade de troca iônica da resina, determinada por experimentos em leito fixo pode ser determinada também através das curvas de ruptura, de acordo com a Equação 65.

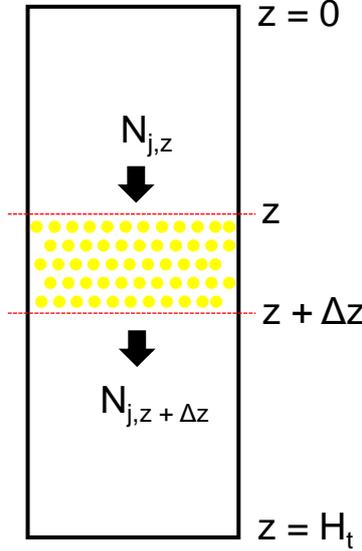
$$q_e = \frac{C_o Q}{1000m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (65)$$

Onde m é a massa de trocador iônico e Q a vazão de operação do sistema. Para utilizar a Equação 65 o experimento deve ser conduzido até a exaustão total do sistema.

3.5.3. Modelagem Matemática de Leitos Fixos

Considerando um sistema onde as partículas de troca iônica são empacotadas ao longo de uma coluna, com altura total H_t , e área da seção transversal A_s , pode-se considerar desprezível o efeito da dispersão radial (BORBA, 2009; PERRY e GREEN, 2008). Desta maneira, as variáveis independentes do sistema são apenas o tempo e a variável espacial z . Analisando um elemento infinitesimal do leito empacotado, representado pela Figura 10, o balanço de massa para o componente j na fase líquida pode ser escrito pela Equação 66.

Figura 10 – Volume infinitesimal de uma coluna de troca iônica, sendo z a coordenada espacial, H_t a altura total da coluna, e $N_{j,z}$ e $N_{j,z+\Delta z}$ os fluxos mássicos de j que entram e deixam o sistema, respectivamente.



$$\left[\begin{array}{c} \text{Vazão mássica} \\ \text{de } j \text{ que} \\ \text{entra no} \\ \text{volume de controle} \\ A_s \Delta z \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Vazão mássica} \\ \text{de } j \text{ que} \\ \text{sai do volume} \\ \text{de controle} \\ A_s \Delta z \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Acúmulo mássico} \\ \text{de } j \text{ no volume de} \\ \text{controle } A_s \Delta z \end{array} \right] \quad (66)$$

A vazão mássica de j que entra no volume de controle $A_s \Delta z$ é transportada por mecanismos convectivos e dispersivos, os quais podem ser modelados de acordo com a difusão Fickiana:

$$N_{j,z} = \varepsilon A_s \left(u_o C_j - D_{axj} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right)_{z,t} \quad (67)$$

Analogamente, para a saída de massa do sistema:

$$N_{j,z} = \varepsilon A_s \left(u_o C_j - D_{axj} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right)_{z+\Delta z,t} \quad (68)$$

A taxa de acúmulo de massa no sistema é a soma do acúmulo na fase líquida mais o acúmulo de j na fase sólida:

$$\varepsilon A_s \left(\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_j}{\partial t} \right)_{z,t} \quad (69)$$

Onde C_j é a concentração de j na fase líquida, q_j é a concentração de j na fase sólida, ε é a porosidade total do leito, ρ_b a densidade do leito empacotado, u_o a velocidade intersticial da solução no leito e D_{axj} o coeficiente de dispersão axial da espécie j no sistema.

Substituindo as Equações 67, 68 e 69 na Equação 66, e avaliando no limite para $\Delta z \rightarrow 0$, a Equação 66 pode ser retomada como:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} = D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad (70)$$

A Equação 70 é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, e representa o transporte das espécies j na fase líquida, e graficamente representa o perfil da curva de ruptura observado em sistemas de leito fixo para troca iônica e adsorção.

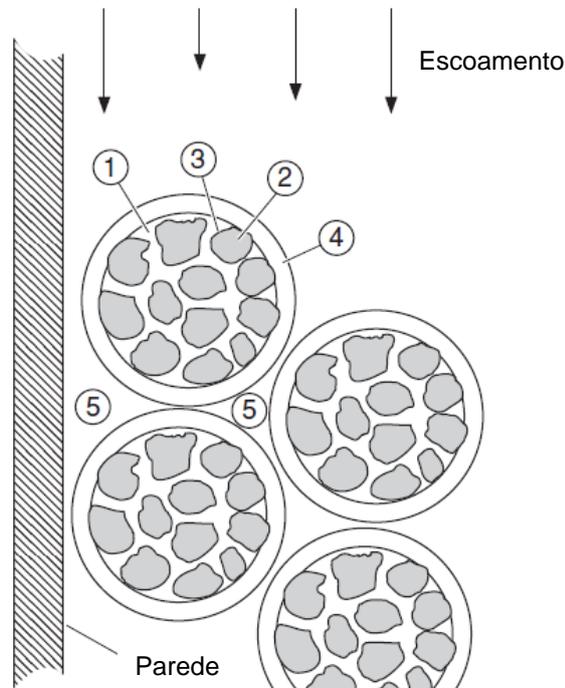
A velocidade intersticial (u_o) é relacionada com a velocidade superficial no leito por meio da Equação 71.

$$u_o = \frac{u}{\varepsilon} \quad (71)$$

3.5.3.1. Mecanismos de Transporte e Dispersão

Quando a fase sólida se encontra empacotada em um leito sob ação de um fluxo de fase fluida, diversos fenômenos ocorrem simultaneamente, como mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Mecanismos de transporte envolvidos no processo de troca iônica em leito fixo: 1) difusão nos poros da partícula sólida, 2) difusão no interior do sólido, 3) cinética de troca iônica, 4) transferência de massa no filme externo e 5) mistura do fluido.



Fonte: Adaptado de Perry e Green, 2008.

O fluxo mássico de j que se difunde no interior dos poros da partícula pode ser representado em termos da primeira lei de Fick, representado em termos da difusão efetiva nos poros de acordo com a Equação 72. Para este mecanismo ser expressivo, o volume dos poros deve ser maior que o volume da molécula que se difunde. Este processo é denominado como difusão em macroporos.

$$J_j = -\varepsilon_p D_{p,j} \frac{\partial C_{p,j}}{\partial r} \quad (72)$$

Onde J_j , é o fluxo mássico de j que difunde no interior dos macroporos da partícula, ε_p é a porosidade da partícula, $D_{p,j}$ é o coeficiente de difusão de j no interior dos poros.

O coeficiente de difusão no interior dos poros é de menor magnitude se comparado à difusão de uma espécie ao longo de um canal cilíndrico reto, e isto ocorre

devido aos caminhos tortuosos dos poros no interior dos sólidos. Desta maneira, o coeficiente de difusão de j no interior dos poros pode ser calculado a partir da difusividade de j , utilizando o parâmetro de tortuosidade como fator de correção (PERRY e GREEN, 2008; DULLIEN, 1979).

$$D_{p,j} = \frac{D_j}{\tau_p} \quad (73)$$

Onde D_j é o coeficiente de difusão ordinária de j na fase fluida que preenche os poros e τ_p é a tortuosidade do sólido.

A tortuosidade pode ser calculada por meio de expressões empíricas, apresentadas na Tabela 3. Na prática, o valor da tortuosidade aumenta com a diminuição da porosidade da partícula. Satterfield (1980) recomenda um valor igual à 4 para a tortuosidade de catalisadores sólidos. Perry e Green (2008) recomendam que este mesmo valor seja utilizado para partículas de adsorventes, além de argumentarem que o valor da tortuosidade para adsorventes porosos fique entre 2 à 6, sendo ideal que se determine este parâmetro experimentalmente.

Tabela 3 – Expressões recomendadas para o cálculo da tortuosidade em sólidos porosos.

Referência	Modelo	Equação
Mackie e Meares, 1955.	$\tau_p = \frac{(2 - \varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p}$	(74)
Wakao e Smith, 1962.	$\tau_p = \frac{1}{\varepsilon_p}$	(75)
Suzuki e Smith, 1972.	$\tau_p = \varepsilon_p + 1,5(1 - \varepsilon_p)$	(76)

O mecanismo de difusão nos poros pode ser observado em resinas de troca iônica macroporosas. Para resinas do tipo gel, o tamanho dos poros é da ordem de 2 à 5 nm, sendo razoável admitirmos que a porosidade tende a zero ($\varepsilon_p \rightarrow 0$), desta maneira, podemos escrever o fluxo difusivo de j no interior da partícula da resina de acordo com a Equação 77, que representa o mecanismo Fickiano para um sólido homogêneo.

$$J_j = -\rho_p D_{s,j} \frac{\partial q_j}{\partial r} \quad (77)$$

Onde ρ_p é a densidade da partícula e $D_{s,j}$ o coeficiente de difusão de j na fase sólida.

Para resinas de troca iônica este fenômeno pode ser ainda mais complicado, devido aos efeitos eletrostáticos, que interferem no processo de difusão. Desta maneira, a Equação 77 pode ser reescrita de acordo com as relações de difusão de Nernst-Planck, para um sistema com M contraíons (PERRY e GREEN, 2008).

$$J_j = -\rho_p \frac{1}{z_j} \sum_{i=1}^{M-1} D_{j,i} \frac{\partial z_i q_i}{\partial r} \quad (78)$$

Com:

$$D_{j,i} = -\frac{D_j(D_i - D_M)z_j^2 q_j}{\sum_{k=1}^M D_k z_k^2 q_k} \quad (79)$$

$$D_{j,j} = D_j - \frac{D_j(D_j - D_M)z_j^2 q_j}{\sum_{k=1}^M D_k z_k^2 q_k} \quad (80)$$

Onde D_j é o coeficiente de autodifusividade iônica para as espécies individuais.

Segundo Perry e Green (2008), como regra qualitativa, a difusividade iônica para espécies inorgânicas em uma matriz polimérica de poliestireno reticulado com divinilbenzeno (DVB), que compõem a maioria das resinas de troca iônica tipo gel, é de 1:10 para espécies monovalente, 1:100 para as divalentes e 1:1000 para espécies trivalentes, quando comparada com a difusividade das espécies em água.

O uso das Equações 78 – 80 para prever o fluxo de j na partícula de troca iônica é dificultado pela falta de dados experimentais para a difusão dos íons nas diferentes resinas disponíveis no mercado. Desta maneira, para fazer uso do modelo, é necessário um extenso trabalho experimental para obtenção dos dados de difusão. O procedimento para obtenção dos dados de difusão a partir de experimentos pode ser consultado no trabalho de Boyd e Soldano (1953).

O mecanismo de transporte de massa devido às condições convectivas do sistema é complexo. Desta maneira, esses efeitos são contemplados em um coeficiente global de transferência de massa devido aos efeitos convectivos. Assim, a

taxa de transporte de massa no filme externo de líquido pode ser escrita de acordo com a Equação 81.

$$N_j = k_f(C_j - C_{s,j}) \quad (81)$$

Onde N_j é o fluxo de transporte convectivo de j , k_f é a constante de transferência de massa por mecanismos convectivos e $C_{s,j}$ é a concentração de j na superfície da partícula sólida.

O coeficiente convectivo de transferência de massa na fase fluida pode ser determinado a partir de correlações empíricas disponíveis na literatura e dos números adimensionais de Reynolds, Sherwood e Schmidt (CREMASCO, 2015; PERRY e GREEN, 2008). As correlações disponíveis na literatura para estimar k_f serão abordadas na Seção 3.6.

$$Re = \frac{\varepsilon u_o d_p}{\nu} \quad (82)$$

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{j,L}} \quad (83)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{j,L}} \quad (84)$$

Onde Re é o número adimensional de Reynolds para leitos porosos, u_o é a velocidade intersticial do fluido, d_p o diâmetro da partícula, ν a viscosidade cinemática do fluido, $D_{j,L}$ a difusividade da espécie j na fase líquida, Sh o número adimensional de Sherwood e Sc o número adimensional de Schimidt.

Os efeitos de mistura e zonas mortas de fluido estagnado no interior do leito empacotado são modelados e representados pelo coeficiente de dispersão axial. Este coeficiente modela as não idealidades do escoamento nos interstícios da fase sólida. Apesar de ser interpretado como um termo difusivo na Equação 70, o mesmo não pode ser encarado como uma simples difusão mássica, uma vez que seu cálculo contempla também efeitos convectivos, efeitos geométricos do leito e hidrodinâmicos do escoamento (RICHARDSON *et al.*, 2002; PERRY e GREEN, 2008).

O cálculo do coeficiente de dispersão axial para leitos empacotados pode ser feito por meio da Equação 85, recomendada por Langer *et al.* (1978).

$$\frac{D_{axj}}{D_{j,L}} = \gamma_1 + \gamma_2 \frac{(Re)(Sc)}{\varepsilon} \quad (85)$$

Onde γ_1 e γ_2 são termos de ajuste da Equação 85.

Os termos de ajuste γ_1 e γ_2 podem ser calculados de acordo com as correlações apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais correlações empíricas para o cálculo dos parâmetros γ_1 e γ_2 .

Referência	γ_1	γ_2
Edwards e Richardson, 1968.	0,73	$0,5 \left(1 + \frac{13\gamma_1 \varepsilon}{ReSc} \right)^{-1}$
Wakao e Funazkri, 1978.	0,70 (<i>Partículas não porosas</i>) $20/\varepsilon$ (<i>Partículas porosas</i>)	0,50
Koch e Brady, 1985.	1,0	$\frac{3}{4}\varepsilon + \frac{\pi^2\varepsilon(1-\varepsilon)}{6} \ln(ReSc)$

Fonte: Adaptado de Perry e Green, 2008.

3.5.4. Expressões para Cálculo da Taxa de Troca Iônica

A taxa de transferência de massa da fase líquida para fase sólida é determinada por meio da conservação da massa para fase sólida em conjunto com o mecanismo de transporte apropriado. Desta maneira, é possível prever com que velocidade o íon de interesse j é retido pelo trocador iônico (termo $\partial q_j/\partial t$ da Eq. 70). Esta metodologia é fenomenológica, e pode ser utilizada para prever a transferência de massa entre as fases em sistemas em batelada, leito fixo ou outros equipamentos de contato para troca iônica ou adsorção (PERRY e GREEN, 2008).

Para uma partícula esférica, porosa, por onde transporta-se um íon j , escreve-se o balanço de massa em coordenadas esféricas como:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{p,j}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (-r^2 J_j) \quad (86)$$

3.5.5. Hipótese da Força Motriz Linear – FML

As expressões baseadas na hipótese da força motriz linear (FML) agrupam os efeitos da transferência de massa extra partícula e intra partícula em coeficientes de taxa, para fase líquida e sólida. Desta maneira, pode-se escrever a taxa de troca iônica como:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = Kf(q_j, C_j) \quad (87)$$

Onde K é o coeficiente de taxa.

A vantagem no uso das expressões derivadas da hipótese FML é sua simplicidade de resolução, evitando a complexidade matemática envolvida na solução das equações derivadas da Eq. 86. Os coeficientes de taxa globais dos modelos baseados na FML são calculados de acordo com o mecanismo de transferência de massa predominante do processo, e serão descritos a seguir.

3.5.5.1. Filme Externo

Para a transferência de massa no filme externo, retomando a Equação 87 como:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = K_F(C_j - C_{e,j}) \quad (88)$$

Onde K_F é o coeficiente de taxa para o modelo FML, C_j é a concentração de j na fase líquida e $C_{e,j}$ a concentração de equilíbrio de j na fase líquida.

Ao analisar a Equação 88, nota-se que a força motriz do processo é a diferença de concentrações na fase líquida. O coeficiente de taxa na fase líquida pode ser calculado de acordo com a Equação 88 (PERRY e GREEN, 2008).

$$K_F = \frac{3(1 - \varepsilon)k_f}{\rho_b r_p} \quad (89)$$

Onde k_f é o coeficiente convectivo de transferência de massa, ρ_b é a densidade de empacotamento do leito e r_p o raio da partícula.

O coeficiente convectivo de transferência de massa pode ser calculado por meio de correlações empíricas, apresentadas na Seção 3.6.

3.5.5.2. Sólido Homogêneo

Para a difusão em um sólido homogêneo, a expressão de taxa dada pela Equação 87 pode ser retomada como:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = K_S(q_{e,j} - q_j) \quad (90)$$

Onde K_S é o coeficiente de taxa para fase sólida, $q_{e,j}$ é a concentração de equilíbrio na fase sólida e q_j é a concentração de j na fase sólida.

Segundo Perry e Green (2008), o coeficiente de taxa na fase sólida é dado por:

$$K_S = \frac{15\psi_s D_{s,j}}{(r_p)^2} \quad (91)$$

Onde ψ_s é um fator de correção para isotermas que desviem da idealidade, $D_{s,j}$ é o coeficiente de difusão de j no sólido e r_p é o raio da partícula.

O fator de correção é expresso em termos do coeficiente de linearidade da isoterma (R), apresentado pela Equação 92.

$$\psi_s = \frac{0,894}{1 - 0,106R^{0,5}} \quad (92)$$

A força motriz pode ser também expressa em termos das concentrações ao quadrado (PERRY e GREEN, 2008):

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = K_S \frac{(q_{e,j}^2 - q_j^2)}{2q_j} \quad (93)$$

Retomando o fator de correção como:

$$\psi_s = \frac{0,590}{1 - 0,410R^{0,5}} \quad (94)$$

3.5.5.3. Difusão nos Poros

Para o caso de difusão nos poros a expressão de taxa é dada pela Equação 90. Contudo, o coeficiente de taxa na fase sólida é calculado por meio da Equação 95.

$$K_S = \frac{15\psi_p(1 - \varepsilon)\varepsilon_p D_{p,j}}{\Lambda(r_p)^2} \quad (95)$$

Onde ψ_p é o fator de correção para isotermas que desviem da idealidade, $D_{p,j}$ a difusividade de j no sólido poroso, ε é a porosidade do leito empacotado, ε_p é a porosidade da partícula e Λ é o coeficiente de partição, baseado nas concentrações de alimentação como referência.

O fator de correção ψ_p pode ser calculado por meio da Equação 96.

$$\psi_p = \frac{0,775}{1 - 0,225R^{0,5}} \quad (96)$$

Quando o equilíbrio de troca iônica for representado por modelos baseados na LAM, o coeficiente de linearidade é calculado de acordo com a Equação 97. O coeficiente de partição é dado pela Equação 98.

$$R = \frac{1}{K_{AB}} \quad (97)$$

$$\Lambda = \frac{\rho_b q_o}{C_o} \quad (98)$$

3.5.5.4. Mecanismos Combinados

Para o processo de troca iônica em leitos fixos os mecanismos de transferência de massa não ocorrem separadamente, sendo o perfil da curva de ruptura definido pela combinação entre a transferência de massa no filme externo e a difusão no sólido.

Borba (2009) em seu trabalho de modelagem de leitos fixos aplicados a troca iônica, assumiu que a transferência de massa no filme ocorria em sequência com a difusão no filme. Desta maneira, a igualdade representada pela Equação 99 pode ser admitida.

$$K_S(q_{e,j} - q_j) = K_F(C_j - C_{e,j}) \quad (99)$$

Observando a Equação 99, se nota a necessidade de outra equação de maneira a permitir a determinação das composições de equilíbrio q_{ej} e C_{ej} . A relação de equilíbrio termodinâmico deve ser utilizada para completar o sistema de equações, permitindo a resolução do modelo matemático.

Ao combinar-se a Equação 99 com a relação de equilíbrio e as equações discretizadas para os elementos da malha, tem-se um sistema algébrico diferencial (DAE), de difícil resolução (GORBACH *et al.*, 2004).

Gorbach *et al.* (2004) propuseram o uso da Equação 100 para representar os mecanismos combinados de transporte no filme e difusão no sólido, de maneira a evitar-se a solução de um sistema DAE.

$$\frac{1}{K_{FML}} = \frac{r_p q_{je}}{3k_f C_j} \rho_p + \frac{r_p^2}{15D_{j,s}} \quad (100)$$

Onde K_{FML} é o coeficiente de taxa considerando o transporte de massa no filme líquido e a difusão no sólido como etapas sequenciais.

3.5.5.5. Determinação do Mecanismo Controlador da Taxa

Determinar o mecanismo controlador da taxa é de fundamental importância para o uso do modelo matemático correto. A determinação do mecanismo controlador do processo é possível a partir da análise dos parâmetros físicos, químicos, hidrodinâmicos e geométricos do sistema, a partir de correlações adimensionais.

O mecanismo de transferência de massa predominante no sistema pode ser determinado pelo número adimensional de Biot. O número de Biot aplicado para processos de transferência de massa é calculado de acordo com a Equação 101 (CREMASCO, 2015).

$$Bi_M = \frac{k_f d_p}{D_{ef}} \quad (101)$$

Onde d_p é o diâmetro da partícula, k_f é o coeficiente convectivo de transferência de massa e D_{ef} é a difusividade efetiva. Para difusão em sólidos homogêneos $D_{ef} = D_{s,j}$, e para difusão em sólidos macroporosos $D_{ef} = D_{p,j}$.

Para Bi_M tendendo a zero ($Bi_M \rightarrow 0$) tem-se que a resistência à transferência de massa por difusão é desprezível. Desta maneira, o mecanismo controlador é o transporte no filme externo por convecção. Para Bi_M tendendo ao infinito ($Bi_M \rightarrow \infty$) tem-se que a resistência à transferência de massa por convecção é desprezível. Desta maneira, os processos difusivos limitam a velocidade do processo (CREMASCO, 2015). Segundo Cremasco (2015), para fins práticos, para $Bi_M > 50$, a resistência externa já pode ser desprezada.

3.6. Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa

As correlações disponíveis na literatura para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa são normalmente expressas em termos dos números adimensionais de Reynolds (Re), Schmidt (Sc) e Sherwood (Sh). Ao calcular o número de Sh , e partindo da sua definição (Equação 83), calcula-se o coeficiente convectivo de transferência de massa. As principais correlações recomendadas para transferência de massa em leitos empacotados são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Correlações para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa para leitos empacotados.

Equação	Validade	Referência
$Sh = 1,15 \left(\frac{Re}{\varepsilon}\right)^{0,5} Sc^{0,33}$ (102)	$Re > 1$	Carberry, 1960.
$Sh = 2,0 + 1,1Re^{0,6}Sc^{0,33}$ (103)	$3 < Re < 10^4$	Wakao e Funazkri, 1978.
$Sh = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{0,33} Re^{0,33} Sc^{0,33}$ (104)	$Re < 40$	Kataoka <i>et al.</i> , 1972.
$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{0,33} Sc^{0,33}$ (105)	$0,0015 < Re < 55$	Wilson e Geankoplis, 1966.
$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon} Re^{0,69} Sc^{0,33}$ (106)	$55 < Re < 1050$	Wilson e Geankoplis, 1966.
$Sh = 5,4Re^{1/3}Sc^{1/4}$ (107)	$0,04 < Re < 30$	Wilson e Geankoplis, 1966.
$Sh = 2,4\varepsilon^{0,66}Re^{0,34}Sc^{1/3}$ (108)	$0,04 < Re < 52$	Geankoplis <i>et al.</i> , 1963.
$Sh = 1,85 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2}\right)^{1/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$ (109)	$\frac{Re}{1-\varepsilon} < 10$	Kataoka <i>et al.</i> , 1972.
$Sh = \frac{1,13}{\varepsilon} Re^{0,21} Sc^{0,33}$ (110)	$Re < 10$	Kumar <i>et al.</i> , 1977.
$Sh = \frac{1,11}{\varepsilon} Re^{0,28} Sc^{0,33}$ (111)	$Re < 10$	Dwivedi e Upadhyay, 1977.

*Os números de Reynolds, Schmidt e Sherwood são calculados pelas Equações 82 – 84.

3.7. Expressões Empíricas para Leitos Fixos

3.7.1. Modelo de Thomas

O modelo de Thomas utiliza a isoterma de Langmuir para representar o equilíbrio e cinética de segunda ordem reversível (THOMAS, 1944). Pode ser utilizado para condições de isoterma favorável e desfavorável. O modelo representa a variação da concentração de acordo com o tempo de duração do processo, de acordo com:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{th}(q_o m - C_o V)}{Q}}} \quad (112)$$

Onde C é a concentração de saída da coluna, C_o é a concentração de alimentação, K_{th} é a constante cinética de Thomas, Q é a vazão de operação do sistema, q_o é a capacidade máxima de troca iônica, m é a massa de trocador iônico do sistema e V é o volume efluente tratado pelo sistema.

Para representar o modelo de Thomas em função do tempo, basta substituir o volume efluente por:

$$V = Qt \quad (113)$$

Onde t é o tempo de operação do leito.

Os parâmetros K_{th} e q_o são ajustados utilizando os dados experimentais obtidos em escala laboratorial. Para isso, retoma-se a Equação 112 em sua forma linearizada.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{th}q_o m}{Q} - \frac{K_{th}C_o V}{Q} \quad (114)$$

Ao plotar ln (C_o/C-1) versus V, os dados devem ser ajustados de maneira satisfatória por uma reta, onde o coeficiente angular (a) e o coeficiente linear (b) da equação da reta representam:

$$a = \frac{K_{th}C_o}{Q} \quad (115)$$

$$b = \frac{K_{th}q_o m}{Q} \quad (116)$$

3.7.2. Modelo de Bohart-Adams

O modelo de Bohart-Adams foi desenvolvido para representar a adsorção de cloro em leitos de carvão ativado (BOHART e ADAMS, 1920). Este modelo assume que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade de adsorção residual do carvão e da concentração da espécie a ser adsorvida. O modelo de Bohart-Adams é representado pela Equação 117.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{BA}q_oH_t}{u_o} - K_{BA}C_o t \quad (117)$$

Onde K_{BA} é a constante cinética de Bohart-Adams, q_o é a capacidade total de troca iônica, C_o é a concentração de alimentação, C é a concentração de saída do leito, u é a velocidade linear do líquido, H_t é a altura total do leito empacotado e t é o tempo operacional do sistema de leito fixo.

Ao plotar $\ln(C_o/C-1)$ versus t , os dados devem ser ajustados de maneira satisfatória por uma reta, onde o coeficiente angular (a) e o coeficiente linear (b) da equação da reta representam:

$$a = K_{BA}C_o \quad (118)$$

$$b = \frac{K_{BA}q_oH_t}{u_o} \quad (119)$$

O modelo e constantes obtidas são válidos apenas para o par u e H_t no qual os experimentos foram conduzidos.

3.7.3. Modelo de Clark

O modelo de Clark (1987) foi desenvolvido com base em conceitos de transferência de massa em conjunto com a isoterma de Freundlich, e pode ser representado como:

$$\left(\frac{C_o}{C}\right)^{n-1} - 1 = Ae^{-rt} \quad (120)$$

Onde n é o expoente de Freundlich, e A e r são as constantes do modelo de Clark.

4. METODOLOGIA

A Figura 12 apresenta fluxograma geral, com intuito de passar uma visão global das etapas e áreas envolvidas no presente estudo.

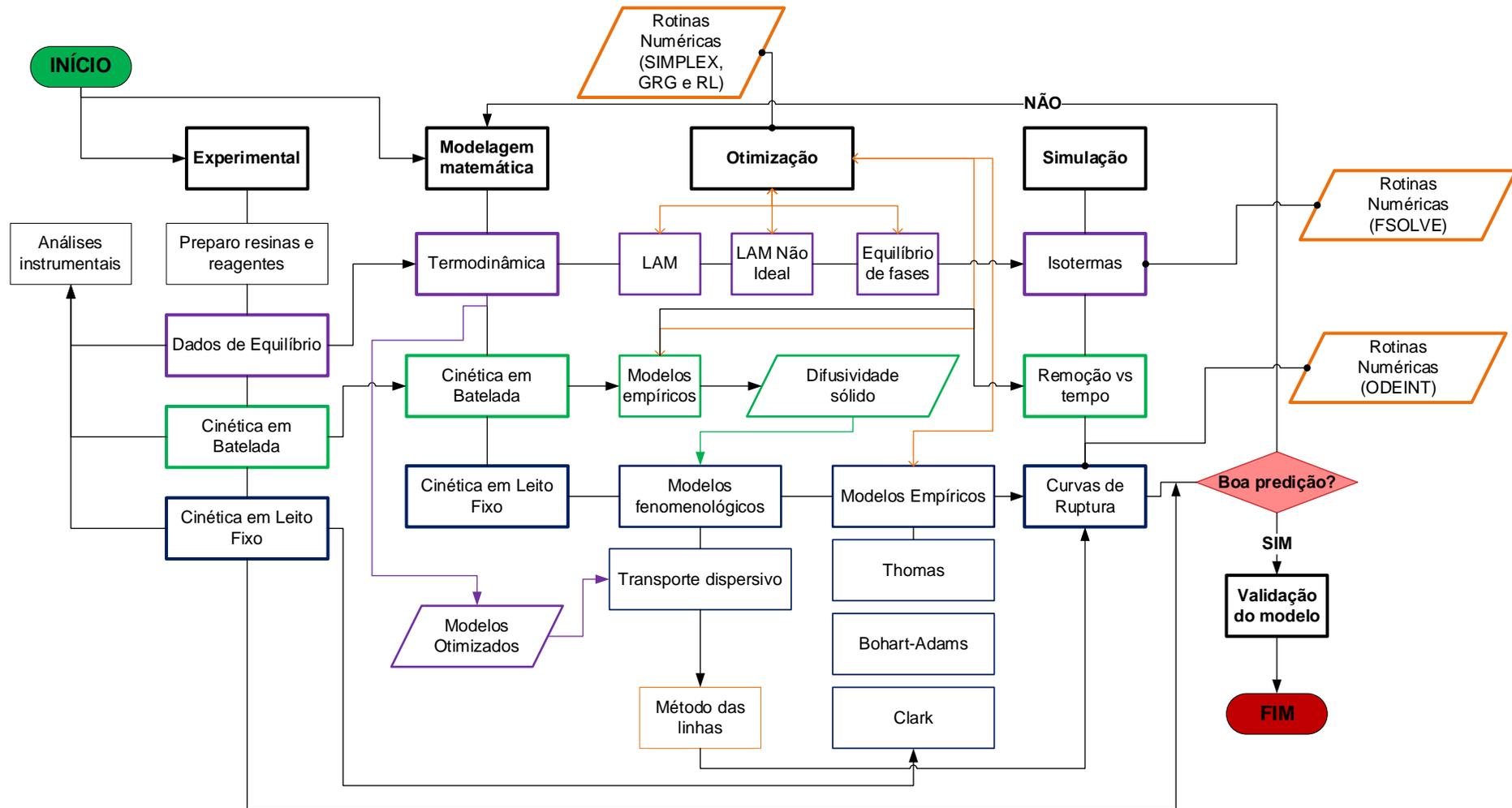
O trabalho pode ser dividido em 4 fases principais, interdependentes: Experimental, Modelagem Matemática, Otimização e Simulação Numérica, onde as setas representam os fluxos de informações entre os processos destacados. Devido à falta de dados experimentais na literatura para as resinas selecionadas para o estudo, fez-se necessário a obtenção dos dados de equilíbrio e cinéticos em laboratório, com intuito de ajustar os modelos termodinâmicos e validar os modelos cinéticos.

Os modelos termodinâmicos, cinéticos em batelada e cinéticos empíricos para leite fixo foram ajustados por métodos numéricos, para que fosse possível a representação dos dados experimentais. Os modelos otimizados servem como suporte e integram os modelos de cinética em leite fixo fenomenológicos.

Os modelos fenomenológicos não foram otimizados, de maneira a manter seu grau de predição a partir das correlações obtidas em laboratório e das correlações de transferência de massa obtidas na literatura. Na etapa de simulação numérica, os resultados obtidos para as curvas de ruptura foram comparados com os dados experimentais. O modelo foi considerado validado ao representar adequadamente o perfil da curva de ruptura, em caso contrário, correlações que compõem o modelo foram alteradas de modo a melhorar a predição do mesmo.

No Capítulo 4 serão descritos os reagentes e insumos, métodos analíticos e métodos experimentais utilizados, enquanto o Capítulo 5 abordará as fases da modelagem matemática, técnicas numéricas e simulações computacionais.

Figura 12 - Fluxograma geral ilustrando fluxo de informação entre as áreas envolvidas no presente estudo.



4.1. Resinas De Troca Iônica

As resinas de troca iônica utilizadas neste trabalho foram fabricadas pela Purolite®, modelos PFA300 e SSTPFA63 e suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas das resinas de troca iônica utilizadas neste trabalho.

Resina	PFA300	SSTPFA63
Fabricante	Purolite®	Purolite®
Tipo	SBA	SBA
Aparência	Esferas bege e opacas	Esferas bege e opacas
Matriz	Estireno - DVB tipo gel	Estireno - DVB tipo gel
Grupo funcional	Quaternário de amônio, tipo II	Quaternário de amônio, tipo II
Forma iônica	Cl ⁻	Cl ⁻
Capacidade de troca iônica	1,4 eq/L	2,6 eq/kg
Retenção de umidade (%)	40 - 45	37 - 45
Densidade de embarque (g/L)	675 – 700	670 – 710
Densidade da partícula	1,09	1,12
Coefficiente de uniformidade	1,1 – 1,2	1,1
Tamanho de partícula (µm)	570±50	570±50
Dilatação reversível (%)	20	15

*SBA – Resina aniônica fortemente básica; DVB – Divinilbenzeno

As resinas de troca iônica foram lavadas com água ultrapura, 0,055 µS/cm e 1,8 ppb de carbono orgânico total (COT) (Milli – Q IQ 7015, fornecido pela Merck) diversas vezes e, em seguida submetidas ao processo de limpeza com solução de NaOH 1,0 M e HCl 1,0 M (Fischer Scientific, P.A e Biograde, 37% P.A). As etapas de limpeza foram intercaladas por lavagem das resinas com água ultrapura. Após a limpeza, as resinas foram regeneradas com solução de NaCl (Sigma Aldrich P.A.) 10% em

excesso, garantindo a conversão da forma iônica das resinas para forma Cl^- . Após a regeneração, as resinas foram secas em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ até a estabilização da massa (BORBA, 2009; GODE e PEHLIVAN, 2005; SHI *et al.*, 2010).

4.2. Soluções de Cr^{6+}

O efluente sintético foi preparado a partir do dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Exôdo Científica P.A. Teor: Min. 99,50% Cloreto (Cl): Máx. 0,050% Sulfato (SO_4): Máx. 0,0200% Insolúveis em Água: Máx. 0,0200%), e as soluções utilizadas para correção do pH durante os procedimentos experimentais foram NaOH e HCl (Fischer Scientific, P.A e Biograde, 37% P.A), ambos na concentração de 0,01M (GODE e PEHLIVAN, 2005; SHI *et al.*, 2010).

4.3. Métodos Analíticos

As determinações da concentração de cromo nas amostras foram feitas por espectrometria de emissão de plasma, com método de plasma indutivamente acoplado (ICP OES 5110, marca Agilent), segundo normativa internacional SMEWW 23ª Edição, método 3120 B, em laboratório externo. A concentração de cloretos foi determinada por meio de balanço de massa.

4.4. Coluna de Leito Fixo Experimental

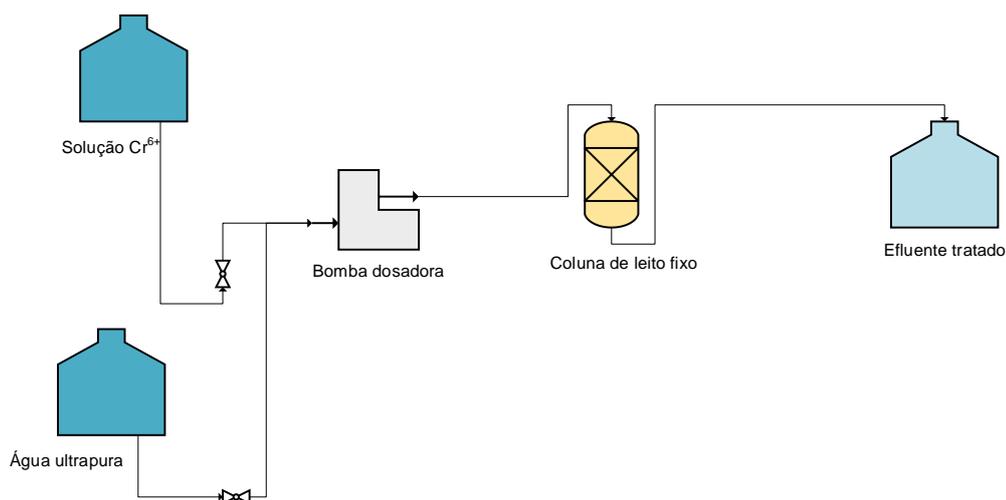
A Tabela 7 apresenta os parâmetros geométricos de relevância experimental referentes à coluna de leito fixo.

Tabela 7 – Parâmetros construtivos da coluna de leito fixo experimental utilizada como contator sólido-fluido.

Diâmetro (m)	9,77E-03
Área seção transversal (m ²)	7,49E-05

A Figura 13 apresenta fluxograma representativo da bancada experimental, utilizada para os testes em leito fixo. O efluente sintético contendo Cr⁶⁺ foi alimentado ao sistema com auxílio de uma bomba dosadora, e após passar pelo leito fixo de resina, foi coletado em frasco apropriado e encaminhado para análise.

Figura 13 – Fluxograma representativo da bancada experimental para experimentos de leito fixo.



Visando evitar efeitos de escoamento na parede, a relação entre o diâmetro da coluna e o diâmetro das partículas de resina (D/d_p) deve ser mantido em valores iguais

ou superiores a 10, e a razão entre a profundidade do leito e o diâmetro das partículas de resina (z/d_p) em valores maiores ou iguais à 15 (RAGHAVAN e RUTHVEN, 1983; SCHMAL, 2013.). Neste estudo as razões foram de 17,76 (D/d_p) e 309 (z/d_p).

4.5. Dados de Equilíbrio Termodinâmico – LAM

Os dados de equilíbrio de troca iônica para os modelos da LAM foram obtidos em duas concentrações totais da fase líquida, 1,0 e 3,0 meq/L. As soluções foram preparadas de modo a se obter razões iônicas entre os íons HCrO_4^- e Cl^- iguais à 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9. As espécies de HCrO_4^- foram introduzidas por meio das soluções do precursor $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, enquanto o Cl^- foi introduzido por meio de soluções de HCl (Biograde, 37% P.A), de maneira a garantir a acidificação do meio. Todas as soluções utilizadas para obtenção dos dados da LAM tiveram seus pH's entre 3 e 3,5. Para esta faixa de pH e concentrações de Cr^{6+} , a espécie predominante é o HCrO_4^- , de acordo com a Figura 2 (SENGUPTA e CLIFFORD, 1986). As Tabelas 8 e 9 apresentam as concentrações utilizadas das espécies para a confecção das soluções equilibradas com as resinas de troca iônica. A conversão das concentrações de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para HCrO_4^- foram feitas por estequiometria. Todas as diluições foram feitas com água ultrapura, e suas concentrações de cromo padronizadas por meio da análise das soluções de acordo com a metodologia descrita na seção 4.3.

Tabela 8 – Concentração das espécies utilizadas para o preparo das soluções com concentração total de 1 meq/L.

Razão	$C_{\text{HCrO}_4^-}$ (mg/L)	C_{Cl^-} (mg/L)	$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ (mg/L)	Solução
0,1	11,7	31,905	10,8	1
0,3	35,1	24,815	32,4	2
0,5	58,5	17,725	54	3
0,7	81,9	10,635	75,6	4
0,9	105,3	3,545	97,2	5

Tabela 9 – Concentração das espécies utilizadas para o preparo das soluções com concentração total de 3 meq/L.

Razão	C _{HCrO₄⁻} (mg/L)	C _{Cl⁻} (mg/L)	C _{Cr₂O₇²⁻} (mg/L)	Solução
0,1	35,1	95,715	32,4	1
0,3	105,3	74,445	97,2	2
0,5	175,5	53,175	162	3
0,7	245,7	31,905	226,8	4
0,9	315,9	10,635	291,6	5

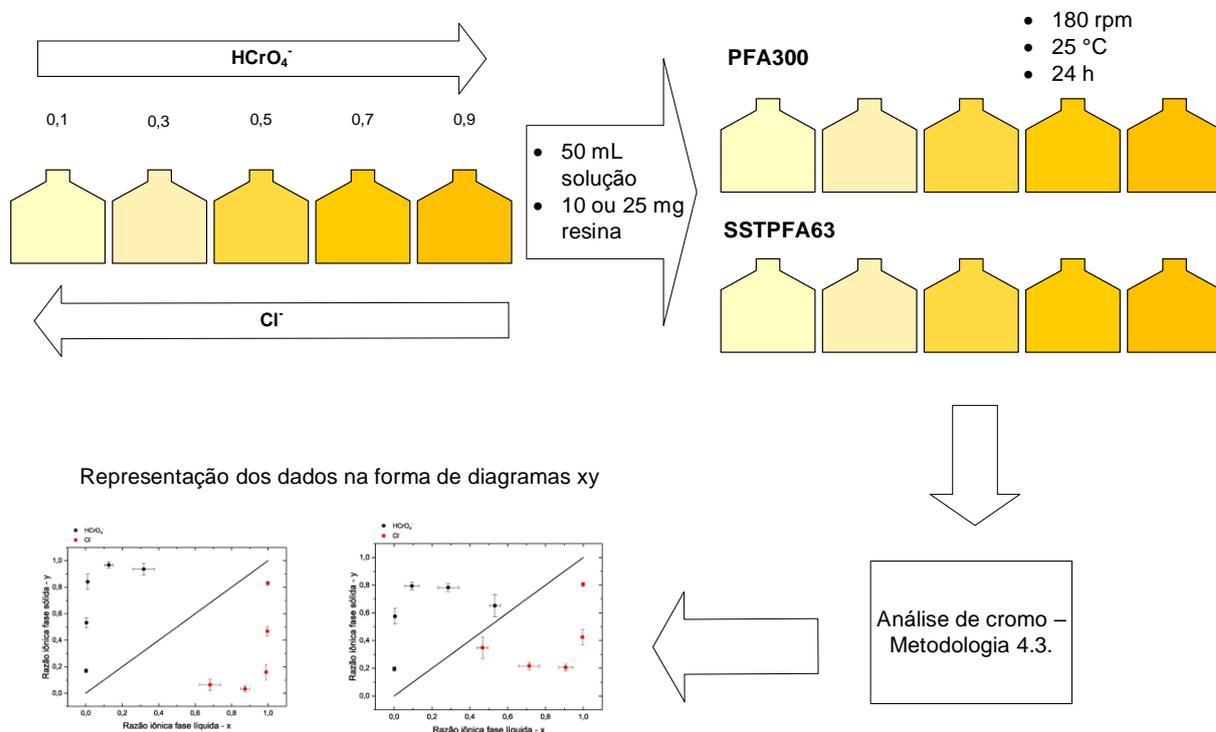
Equilibrou-se 50 mL de solução com concentração total de 1 meq/L, para as diferentes razões iônicas, com 10 mg (base seca) de resina de troca iônica, mantendo sob agitação à 180 rpm, em 25 °C por 24 h. Para as soluções com concentração total de 3 meq/L, a massa de resina utilizada foi de 25 mg (base seca). Desta maneira, a razão iônica entre a fase sólida e a solução, em meq, mantida em todos os experimentos, foi de aproximadamente 0,50. Mesmo que o equilíbrio termodinâmico seja atingido em menos de 1 h (GODE e PEHLIVAN, 2005), o tempo de contato mantido visou equilibrar termicamente as amostras, garantindo que a temperatura das amostras fosse igual a temperatura ajustada no agitador.

Após 24 h, separou-se a fase líquida para análise de cromo, de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.3. Os dados de equilíbrio para a concentração total de 1 meq/L foram avaliados em quintuplicata, enquanto para a concentração de 3 meq/L em quadriplicata. A quantidade de HCrO₄⁻ retido nas resinas foi calculada por balanço de massa direto, utilizando as medições experimentais. O Cl⁻ foi calculado por balanço de massa indireto, uma vez que sua razão iônica na fase sólida e na fase líquida podem ser expressos pelas Equações 121 e 122. A Figura 14 apresenta um fluxograma representativo de como foram conduzidos os experimentos para obtenção dos dados de equilíbrio para uso nos modelos da LAM.

$$y_{HCrO_4^-} + y_{Cl^-} = 1 \quad (121)$$

$$x_{HCrO_4^-} + x_{Cl^-} = 1 \quad (122)$$

Figura 14 – Fluxograma representativo da metodologia empregada para obtenção dos dados de equilíbrio termodinâmico binário entre os íons HCrO_4^- e Cl^- .



4.6. Dados de Equilíbrio Termodinâmico – Equilíbrio de Fases

Os dados experimentais para uso nos modelos de equilíbrio de fases foram feitos por meio da metodologia de avaliação em batelada, mantendo a massa de resina fixa e variando a concentração do HCrO_4^- na fase líquida. A Tabela 10 apresenta as concentrações avaliadas. Todas as soluções tiveram sua concentração de HCrO_4^- padronizadas por meio da metodologia descrita na seção 4.3, e seu pH corrigido para valores entre 3 e 3,5.

Tabela 10 – Faixa de concentrações de HCrO_4^- avaliadas nos experimentos para obtenção dos dados de equilíbrio de fases.

Solução	C_o (mg/L)
1	50
2	100
3	150
4	200
5	250
6	300
7	350

Equilibrou-se 50 mL de solução, nas diferentes concentrações, com 20 mg (base seca) de resina de troca iônica, mantendo o sistema sob agitação à 180 rpm, em 25 °C por 24 h. Mesmo que o equilíbrio termodinâmico seja atingido em menos de 1 h (GODE e PEHLIVAN, 2005), o tempo de contato mantido visou equilibrar termicamente as amostras.

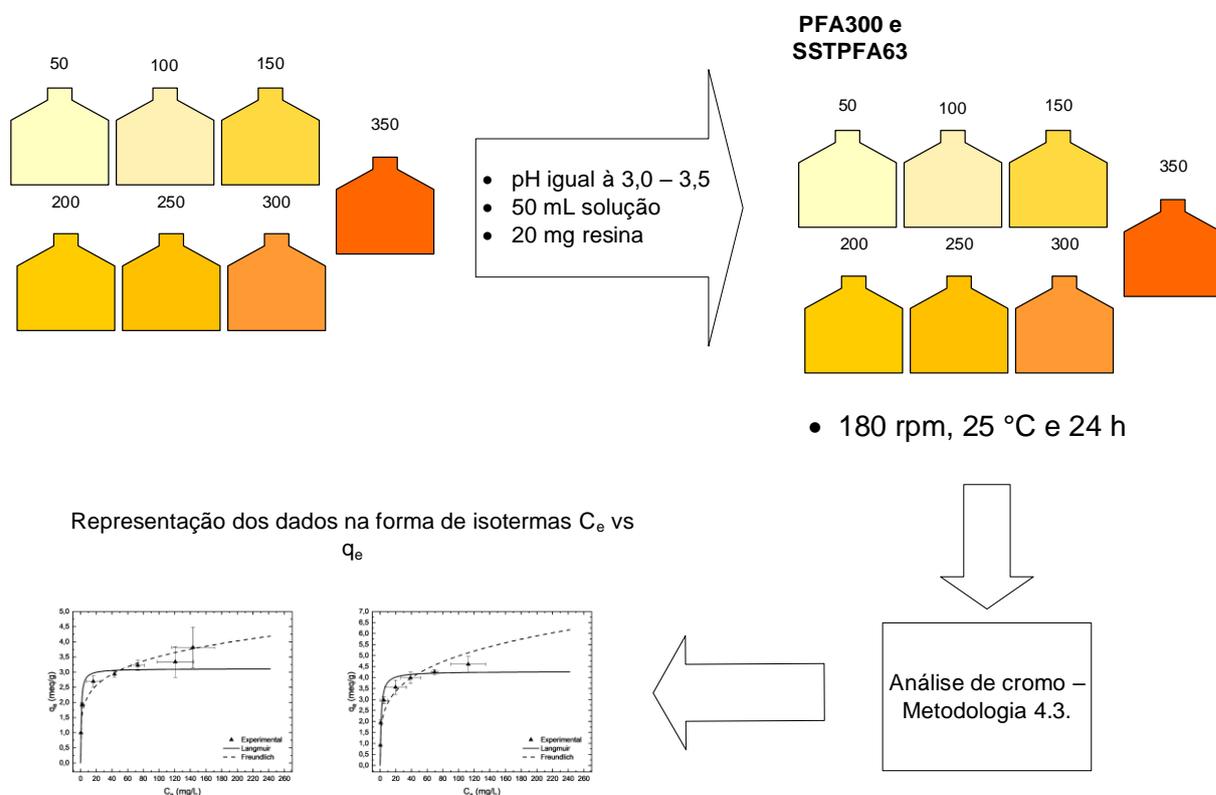
Após 24 h, separou-se a fase líquida para análise de cromo, de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.3. Os dados foram gerados em triplicata. A quantidade de cromo retida na resina foi calculada por meio da Equação 123.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (123)$$

Onde q_e é a concentração de Cr^{6+} retida na fase sólida (mg/g), C_o é a concentração inicial na fase líquida (mg/L), C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L), V é o volume de solução utilizada (L) e m é a massa de resina em base seca (g).

A Figura 15 apresenta um fluxograma representativo de como foram conduzidos os experimentos para obtenção dos dados de equilíbrio para uso nos modelos de equilíbrio de fases.

Figura 15– Fluxograma representativo da metodologia empregada para obtenção dos dados de equilíbrio termodinâmico para uso nos modelos de equilíbrio de fases.



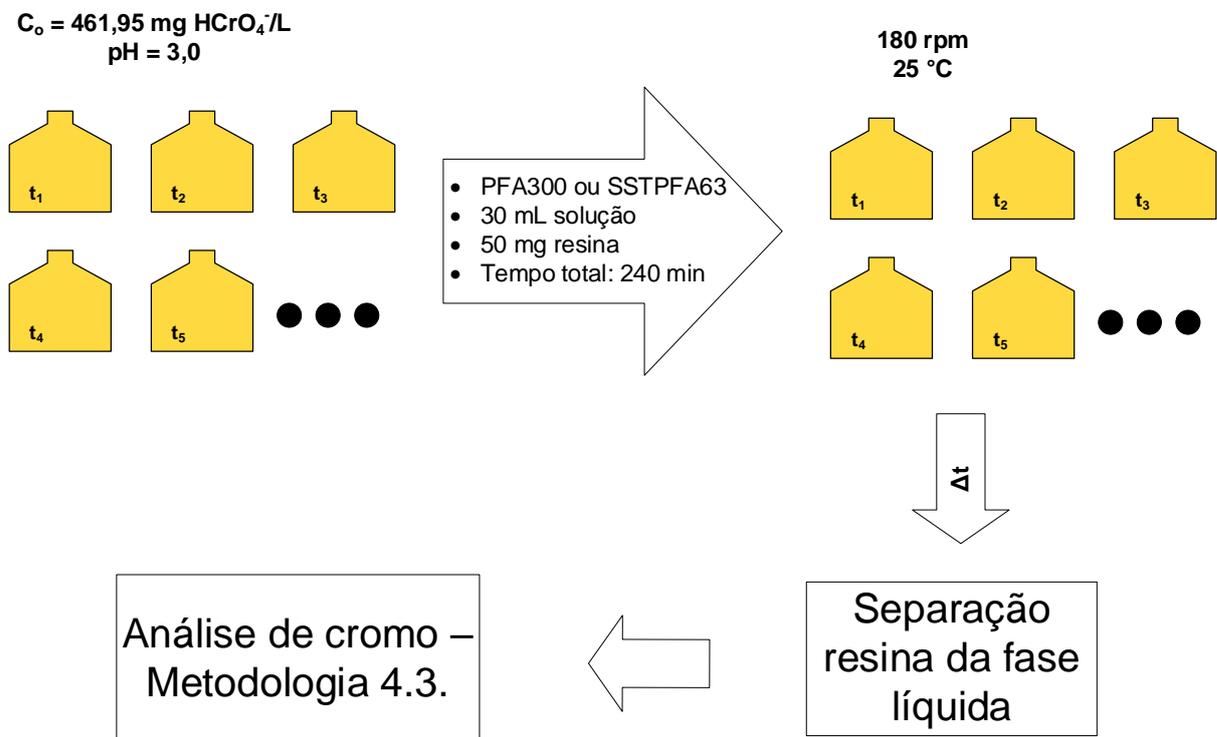
4.7. Dados Cinéticos em Batelada

Para obtenção dos perfis de remoção de HCrO_4^- , de acordo com o tempo de contato com as resinas de troca iônica, utilizou-se soluções com concentração de 461,95 mg/L de HCrO_4^- , padronizadas pela metodologia apresentada na seção 4.3. A solução teve seu pH corrigido para 3 pela adição de HCl 0,01 M.

Em diferentes frascos, adicionou-se 50 mg de resina de troca iônica (base seca) e 30 mL de solução de HCrO_4^- , mantendo-se sob agitação à 180 rpm e 25 °C. As amostras foram coletadas em períodos específicos e pré-determinados, onde separou-se a fase líquida para análise de cromo de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.3. Os dados experimentais foram avaliados em duplicata. A

quantidade de cromo retida na resina foi calculada por meio da Equação 123, contudo, realizando-se a troca dos subíndices “e” para “t” de maneira a representar a capacidade de equilíbrio no tempo avaliado. A Figura 16 apresenta um fluxograma representativo da metodologia empregada na obtenção dos dados cinéticos em batelada.

Figura 16 - Fluxograma representativo da metodologia empregada para obtenção dos dados cinéticos em batelada.



4.8. Obtenção Curvas de Ruptura

Dados experimentais para a cinética em leito fixo foram obtidos para uso na validação do modelo fenomenológico. A Tabela 11 apresenta as características experimentais para as 4 curvas de ruptura obtidas.

Tabela 11 - Condições experimentais associadas às curvas de ruptura.

Parâmetro	Unidade	Símbolo	Exp01	Exp02	Exp03	Exp04
Velocidade superficial	m/s	u	0,004891	0,004891	0,0046686	0,0046686
Porosidade	-	ϵ	0,2036	0,2857	0,3495	0,2768
Densidade do leito	g/L	ρ_b	868	800	709	810
Velocidade intersticial	m/s	u_o	0,024014	0,017118	0,013356	0,016867
Profundidade do leito	m	L	0,195	0,166	0,191	0,165
Concentração inicial	mg HCrO_4^-/L	C_o	515,98	446,65	193,21	264,66
Vazão	mL/min	Q	22	22	21	21
Massa resina seca	g	m_R	6,1127	6,1351	5,9946	6,0207
Resina	-	-	PFA300	SSTPFA63	PFA300	SSTPFA63

A massa de resina seca foi pesada e empacotada na coluna experimental descrita na seção 4.4. A hidratação da resina foi realizada por meio do bombeamento de água ultrapura, 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 1,8 ppb de carbono orgânico total (COT) (Milli – Q IQ 7015, fornecido pela Merck), através do leito empacotado. Manteve-se o fluxo de água ultrapura até que não se observasse mais variação no volume do leito. Em seguida, a vazão foi aferida com auxílio de proveta graduada e cronômetro.

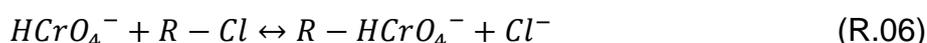
As soluções de HCrO_4^- foram preparadas a partir do precursor descrito na seção 4.2 e tiveram sua concentração padronizada pela metodologia descrita na seção 4.3. O pH das soluções foram ajustados em 3,0 por meio da adição de HCl 0,01 M.

As amostras foram coletas na base da coluna em períodos pré-determinados e foram encaminhadas para análise de cromo seguindo a metodologia descrita na seção 4.3.

5. MODELAGEM MATEMÁTICA E PROCEDIMENTOS NUMÉRICOS

5.1. Modelagem Matemática – LAM ideal

Para o sistema de troca iônica em estudo, pode-se retomar à reação genérica, R.05, como:



Sendo razoável assumir o $HCrO_4^-$ como espécie predominante devido a faixa de pH e concentração total de Cr^{6+} no presente estudo e nos efluentes oriundos das indústrias de galvanização.

Desta maneira, pode-se reescrever a Equação 27 como:

$$K_{HCrO_4^-,Cl^-} = \frac{(y_{HCrO_4^-} / x_{HCrO_4^-})}{(y_{Cl^-} / x_{Cl^-})} \quad (124)$$

Resolvendo para a fração iônica de $HCrO_4^-$ na fase sólida, tem-se:

$$y_{HCrO_4^-} = \frac{K_{HCrO_4^-,Cl^-} x_{HCrO_4^-}}{1 + K_{HCrO_4^-,Cl^-} x_{HCrO_4^-} - x_{HCrO_4^-}} \quad (125)$$

A Equação 125 pode ser linearizada, de maneira que a constante de equilíbrio $K_{HCrO_4^-,Cl^-}$ possa ser determinada por regressão linear a partir dos dados experimentais. A linearização da Equação 125 é apresentada na Equação 126.

$$\frac{y_{HCrO_4^-}}{x_{HCrO_4^-}} = K_{HCrO_4^-,Cl^-} \frac{y_{Cl^-}}{x_{Cl^-}} \quad (126)$$

Analisando a Equação 126, nota-se que um gráfico da razão entre as frações iônicas da fase sólida e fase líquida do $HCrO_4^-$ versus a razão entre as frações iônicas

da fase sólida e fase líquida do Cl^- , fornece uma reta que pode ser ajustada por uma equação do tipo $y=ax$, onde o coeficiente angular fornece a constante de equilíbrio da reação de troca iônica R.06.

As isotermas experimentais construídas para uso nos modelos da LAM, para as resinas PFA300 e SSTPFA63, foram ajustadas de acordo com a Equação 126 utilizando software comercial Excel®.

5.2. Modelagem Matemática – LAM Não Ideal

Ao considerar-se as não idealidades na fase líquida e na fase sólida, torna-se necessária a inclusão dos coeficientes de atividade na relação de equilíbrio. Desta maneira, pode-se reescrever a Equação 24, aplicada à reação R.06, como:

$$K_{HCrO_4^-, Cl^-} = \left(\frac{\gamma_{HCrO_4^-}^R y_{HCrO_4^-}}{\gamma_{HCrO_4^-}^S C_{HCrO_4^-}} \right) \left(\frac{\gamma_{Cl^-}^S C_{Cl^-}}{\gamma_{Cl^-}^R y_{Cl^-}} \right) \quad (127)$$

Onde os sobrescritos R são atribuídos à fase sólida, ou seja, a resina de troca iônica e S atribuídos à fase líquida.

Para a previsão do coeficiente de atividade para a fase líquida, utilizou-se os modelos de Debye-Huckel, a versão de Davies do modelo de Debye-Huckel estendido e o modelo de Bromley, com intuito de comparar os valores preditos para estas constantes pelos diferentes modelos.

Os coeficientes de atividade para a fase líquida, calculados pelo modelo de Debye-Huckel, são apresentados nas Equações 128 e 129.

$$\ln(\gamma_{HCrO_4^-}^S) = -A_\phi z_{HCrO_4^-}^2 \sqrt{I} \quad (128)$$

$$\ln(\gamma_{Cl^-}^S) = -A_\phi z_{Cl^-}^2 \sqrt{I} \quad (129)$$

A força iônica na solução é calculada diretamente pela Equação 29.

Para o modelo de Davies, os coeficientes de atividade na fase líquida são dados pelas Equações 130 e 131.

$$\ln(\gamma_{HCrO_4^-}^s) = \frac{A_\phi Z_{HCrO_4^-}{}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,46I \quad (130)$$

$$\ln(\gamma_{Cl^-}^s) = \frac{A_\phi Z_{Cl^-}{}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,46I \quad (131)$$

Para ambos os modelos, a constante A_ϕ assume valor igual à $1,1753 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ (BROMLEY,1973).

Para o modelo de Bromley, os coeficientes de atividade são dados pelas Equações 132 e 133.

$$\ln(\gamma_{HCrO_4^-}^s) = \frac{-A_\phi Z_{HCrO_4^-}{}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{HCrO_4^-} \quad (132)$$

$$\ln(\gamma_{Cl^-}^s) = \frac{-A_\phi Z_{Cl^-}{}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_{Cl^-} \quad (133)$$

A força iônica da fase líquida é calculada pela Equação 29.

As constantes para o $HCrO_4^-$ são calculadas por meio das Equações 32, 33 e 34, reescritas como:

$$F_{HCrO_4^-} = \dot{B}_{HCrO_4^-H^+} Z_{HCrO_4^-H^+}{}^2 m_{H^+} + \dot{B}_{HCrO_4^-K^+} Z_{HCrO_4^-K^+}{}^2 m_{K^+} \quad (134)$$

$$Z_{HCrO_4^-K^+} = \frac{Z_{HCrO_4^-} + Z_{K^+}}{2} \quad (135)$$

$$Z_{HCrO_4^-H^+} = \frac{Z_{HCrO_4^-} + Z_{H^+}}{2} \quad (136)$$

$$\dot{B}_{HCrO_4^-K^+} = \frac{(0,06 + 0,6B_{HCrO_4^-K^+}) |Z_{K^+} Z_{HCrO_4^-}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_{K^+} Z_{HCrO_4^-}|} I\right)^2} + B_{HCrO_4^-K^+} \quad (137)$$

$$\dot{B}_{HCrO_4^-H^+} = \frac{(0,06 + 0,6B_{HCrO_4^-H^+}) |Z_{H^+} Z_{HCrO_4^-}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_{H^+} Z_{HCrO_4^-}|} I\right)^2} + B_{HCrO_4^-H^+} \quad (138)$$

$$B_{HCrO_4^-H^+} = B_{HCrO_4^-} + B_{H^+} + \sigma_{HCrO_4^-} \sigma_{H^+} \quad (139)$$

Para o Cl⁻, as Equações 32, 33 e 34 são reescritas, como:

$$F_{Cl^-} = \dot{B}_{Cl^-H^+} Z_{Cl^-H^+}^2 m_{H^+} + \dot{B}_{Cl^-K^+} Z_{Cl^-K^+}^2 m_{K^+} \quad (140)$$

$$Z_{Cl^-K^+} = \frac{z_{Cl^-} + z_{K^+}}{2} \quad (141)$$

$$Z_{Cl^-H^+} = \frac{z_{Cl^-} + z_{H^+}}{2} \quad (142)$$

$$\dot{B}_{Cl^-K^+} = \frac{(0,06 + 0,6B_{Cl^-K^+})|z_{K^+}z_{Cl^-}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{K^+}z_{Cl^-}|}I\right)^2} + B_{Cl^-K^+} \quad (143)$$

$$\dot{B}_{Cl^-H^+} = \frac{(0,06 + 0,6B_{Cl^-H^+})|z_{H^+}z_{Cl^-}|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_{H^+}z_{Cl^-}|}I\right)^2} + B_{Cl^-H^+} \quad (144)$$

Onde o aparecimento dos termos com subscritos K⁺ e H⁺ referem-se aos cátions presentes nos precursores utilizados para confecção das soluções empregas da metodologia experimental descrita na seção 4.5.

A Tabela 12 apresenta os valores numéricos adotados para as constantes do modelo de Bromley. Devido à falta de dados experimentais disponíveis na literatura para as constantes envolvendo o íon HCrO₄⁻, adotou-se os valores das constantes para o íon CrO₄²⁻.

Tabela 12 – Valores numéricos para as constantes presentes no modelo de Bromley para determinação dos coeficientes de atividade na fase líquida para os íons HCrO₄⁻ e Cl⁻.

Parâmetro	Valor
B _{HCrO₄⁻,K⁺}	-0,0003
B _{HCrO₄⁻}	0,0190
B _{H⁺}	0,0875
σ _{HCrO₄⁻}	-0,3300
σ _{H⁺}	0,1030
B _{Cl⁻,K⁺}	0,0240
B _{Cl⁻,H⁺}	0,1433
A _φ	1,1753 kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}

Fonte: Bromley, 1973.

Para a fase sólida, os coeficientes de atividade são calculados por meio do modelo de Wilson, para o HCrO_4^- , reescrevendo a Equação 35 como:

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{\text{HCrO}_4^-}^R) = & 1 \\ & - \ln(y_{\text{HCrO}_4^-} + y_{\text{Cl}^-} \Lambda_{\text{HCrO}_4^- \text{Cl}^-}) \\ & - \left[\frac{y_{\text{HCrO}_4^-}}{y_{\text{HCrO}_4^-} + y_{\text{Cl}^-} \Lambda_{\text{HCrO}_4^- \text{Cl}^-}} + \frac{y_{\text{Cl}^-} \Lambda_{\text{Cl}^- \text{HCrO}_4^-}}{y_{\text{HCrO}_4^-} \Lambda_{\text{Cl}^- \text{HCrO}_4^-} + y_{\text{Cl}^-}} \right] \end{aligned} \quad (145)$$

Para o Cl^- :

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{\text{Cl}^-}^R) = & 1 - \ln(y_{\text{Cl}^-} + y_{\text{HCrO}_4^-} \Lambda_{\text{Cl}^- \text{HCrO}_4^-}) \\ & - \left[\frac{y_{\text{Cl}^-}}{y_{\text{Cl}^-} + y_{\text{HCrO}_4^-} \Lambda_{\text{Cl}^- \text{HCrO}_4^-}} + \frac{y_{\text{HCrO}_4^-} \Lambda_{\text{HCrO}_4^- \text{Cl}^-}}{y_{\text{Cl}^-} \Lambda_{\text{HCrO}_4^- \text{Cl}^-} + y_{\text{HCrO}_4^-}} \right] \end{aligned} \quad (146)$$

Para que o modelo possa ser utilizado para predição dos dados de equilíbrio, o mesmo deve ser ajustado com o conjunto de dados experimentais obtidos de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.5. A Figura 17 apresenta o algoritmo utilizado para ajuste dos dados, implementado em linguagem de programação Python. A função objetivo (F_{obj}) utilizada para otimização do modelo foi a Equação 39.

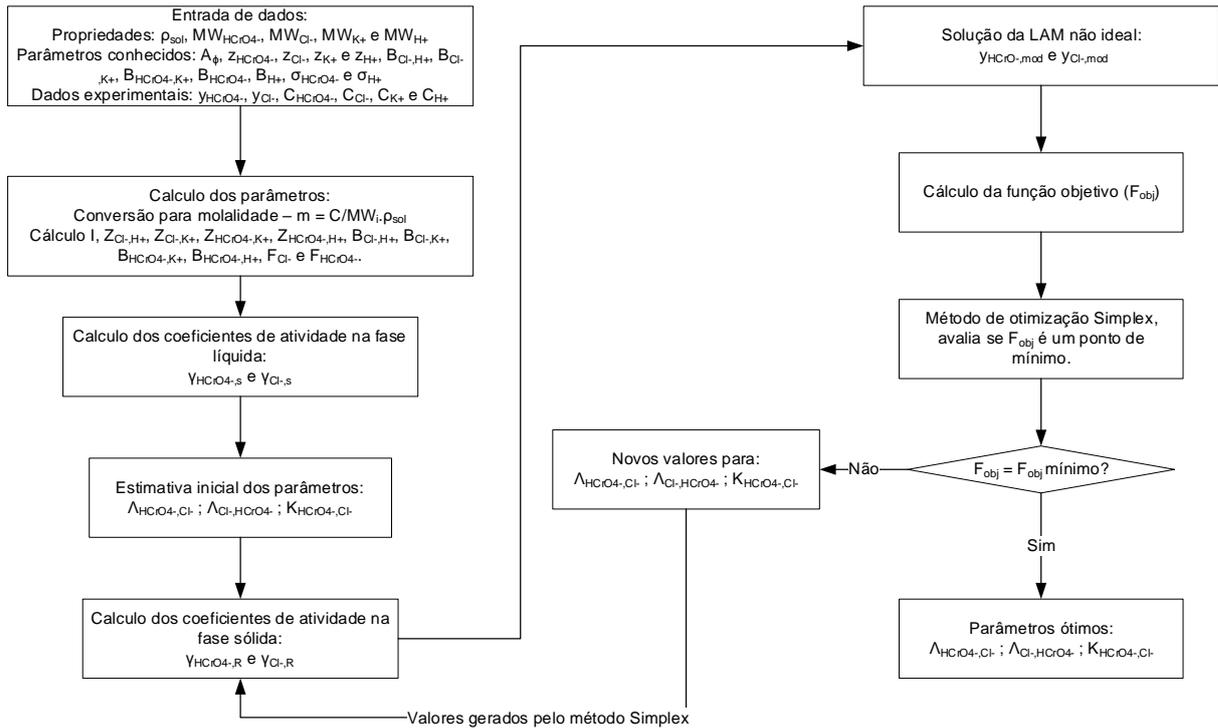
O código lê os dados de entrada, que podem ser divididos em dados experimentais (obtidos pela metodologia apresentada na seção 4.5), parâmetros conhecidos (constantes do modelo apresentados na Tabela 12 e carga dos íons) e propriedades físico-químicas das espécies e solução.

Em seguida, prossegue com o cálculo de todas as constantes utilizadas no modelo. Desta maneira, o código pode seguir com o cálculo dos coeficientes de atividade para fase líquida de acordo com o modelo escolhido. O cálculo dos coeficientes de atividade na fase sólida é feito mediante uma estimativa inicial dos parâmetros $\Lambda_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$; $\Lambda_{\text{Cl}^-, \text{HCrO}_4^-}$; $K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$. Desta maneira, é possível obter as razões iônicas na fase sólida, resolvendo a Equação 127.

Após o cálculo das razões iônicas da fase sólida pelo modelo da LAM não ideal, o algoritmo compara os valores calculados com os valores experimentais, por meio do cálculo da função objetivo (Equação 39). Se a função objetivo for um ponto de mínimo, o processo se encerra e os parâmetros $\Lambda_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$; $\Lambda_{\text{Cl}^-, \text{HCrO}_4^-}$; $K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$,

representam seus valores otimizados. Se F_{obj} não for um ponto de mínimo, novos valores são atribuídos às constantes $\Lambda_{HCrO4-,Cl-}$; $\Lambda_{Cl-,HCrO4-}$; $K_{HCrO4-,Cl-}$ pelo método Simplex (BORBA, 2009; OSTROSKI, 2009).

Figura 17 - Algoritmo de ajuste do modelo da LAM não ideal escrito em Python.



5.3. Isotermas de Adsorção

Os dados experimentais obtidos a partir da metodologia apresentada na seção 4.6 serviram como base para o ajuste dos modelos de isotermas de Langmuir (Equação 43) e Freundlich (Equação 48). Os parâmetros de ajuste dos modelos foram determinados a partir de regressão linear, utilizando a forma linearizada das isotermas, Equações 45 e 49, para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente. A regressão linear foi feita empregando software comercial Excel®.

5.4. Cinética em Batelada e Determinação da Difusividade

Os dados experimentais cinéticos obtidos em batelada foram ajustados aos modelos de cinética de pseudo primeira ordem (Equação 53) e pseudo segunda ordem (Equação 56). O ajuste foi feito empregando o método do Gradiente Reduzido Generalizado não linear (GRG não linear) implementado na ferramenta Solver[®], do software comercial Excel[®]. A Função objetivo utilizada no processo de otimização é representada pela Equação 147.

$$F = \sum_{i=1}^N [(q_j^{mod} - q_j^{exp})^2] \quad (147)$$

Inspecionando as Equações 52 e 90, é possível escrevermos:

$$K_1 = K_S \quad (148)$$

Desta maneira, substituindo-se o valor de K_1 obtido do ajuste do modelo cinético aos dados experimentais na Equação 91, pode-se calcular o valor da difusividade do HCrO_4^- nas resinas de troca iônica. Para este cálculo, desconsiderou-se o efeito do fator de correção da não linearidade das isotermas de troca iônica.

5.5. Cinética em Leito Fixo

O perfil da curva de ruptura, descrito de maneira fenomenológica, pode ser calculado pela Equação 70, juntamente com as correlações adequadas para representar os efeitos termodinâmicos e de transferência de massa. O Quadro 2 apresenta as equações utilizadas para compor o modelo fenomenológico de representação da curva de ruptura, sujeitas às seguintes hipóteses simplificadoras:

- I. Coluna isotérmica e isobárica;
- II. Espécies em equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido;
- III. Sítios de troca iônica distribuídos homogeneamente;
- IV. Transferência de massa descrita pela teoria FML;
- V. Propriedades da resina e da fase líquida constantes;
- VI. Efeitos de expansão e contração na fase sólida desprezíveis;
- VII. Dispersão radial desprezível;
- VIII. Transferência de massa no filme e difusão no sólido como etapas sequenciais, controladoras da taxa de troca iônica;

Quadro 2 - Equações utilizadas para a representação do perfil da curva de ruptura, a partir de uma abordagem fenomenológica.

Descrição	Equação	
B.M. Fase líquida	$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} = D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2}$	(70)
Transporte de massa	$\frac{\partial q_j}{\partial t} = K_{FML}(q_{je} - q_j)$	(149)
Coefficiente de transferência de massa	$\frac{1}{K_{FML}} = \frac{r_p q_{je}}{3k_f C_j \rho_p} + \frac{r_p^2}{15D_{j,s}}$	(100)
Equilíbrio Termodinâmico	$q_{je} = \frac{q_o K_L C_{je}}{1 + K_L C_{je}}$	(43)
B.M. Fase sólida	$\frac{\partial q_j}{\partial t} = K_{FML}(q_{je} - q_j)$	(149)
Dispersão axial	$\frac{D_{axj}}{D_{j,L}} = \gamma_1 + \gamma_2 \frac{(Re)(Sc)}{\varepsilon}$	(85)

As condições iniciais do sistema podem ser representadas por:

$$C_j(0, z) = 0 \quad (150)$$

$$C_i(0, z) = 0 \quad (151)$$

$$q_j(0, z) = 0 \quad (152)$$

$$q_i(0, z) = q_o \quad (153)$$

Onde j representa o HCrO_4^- e i o Cl^- .

Foram utilizadas condições de contorno sugeridas por Danckwerts (1953), para o topo da coluna em $z = 0$:

$$D_{axj} \frac{\partial C_j}{\partial z} = u_o (C_j(t, 0) - C_{jo}) \quad (154)$$

Para base da coluna, em $z = L$:

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} = 0 \quad (155)$$

5.5.1. Resolução do Modelo Matemático

O modelo matemático foi resolvido empregando o método das linhas. O método das linhas consiste na redução da equação diferencial parcial à um conjunto de equações diferenciais ordinárias, dependentes apenas do tempo (PETZOLD e ASCHER, 1998). As equações diferenciais ordinárias (ODE) resultantes foram integradas no tempo empregando a rotina numérica ODEINT. A biblioteca ODEINT é uma tradução da rotina LSODA, originalmente codificada em Fortran, para linguagem Python, e emprega o método *Backward Differentiation Formula* (BDF) para resolver sistemas de ODE's rígidas (SCIPY, 2021).

Para manter a generalidade do sistema, o modelo foi adimensionalizado no espaço e no tempo, relacionando a coordenada espacial z e o tempo t com as variáveis adimensionais:

$$X = \frac{z}{L} \quad (156)$$

$$\theta = \frac{u_o t}{L} \quad (157)$$

Onde X é a coordenada espacial adimensional e θ o tempo adimensional.

Substituindo as Equações 156 e 157 na Equação 70, retoma-se ao balanço de massa diferencial para fase líquida, na forma adimensional como:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \theta} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial \theta} + \frac{\partial C_j}{\partial X} = \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial^2 C_j}{\partial X^2} \quad (158)$$

$$Pe_j = \frac{Lu_o}{D_{ax_j}} \quad (159)$$

Onde Pe_j é o número adimensional de Peclet.

A taxa de transferência de massa na forma adimensional pode ser escrita como:

$$\frac{\partial q_j}{\partial \theta} = \alpha_{FML} (q_{je} - q_j) \quad (160)$$

$$\alpha_{FML} = \frac{LK_{FML}}{u_o} \quad (161)$$

Para as condições iniciais:

$$C_j(0, X) = 0 \quad (162)$$

$$C_i(0, X) = 0 \quad (163)$$

$$q_j(0, X) = 0 \quad (164)$$

$$q_i(0, X) = q_o \quad (165)$$

E para as condições de contorno, em $X = 0$:

$$\frac{\partial C_j}{\partial X} = Pe_j (C_j(\theta, X = 0) - C_{jo}) \quad (166)$$

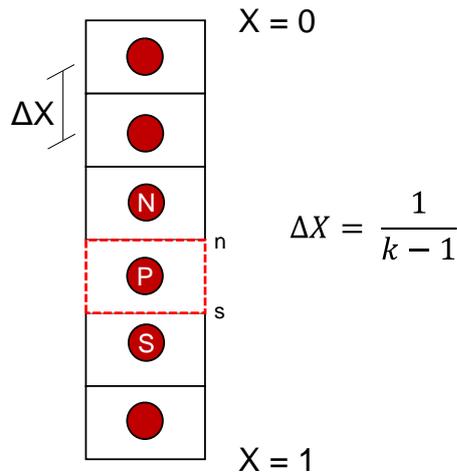
E para $X = 1$:

$$\frac{\partial C_j}{\partial X} = 0 \quad (167)$$

A redução do modelo matemático a um conjunto de ODE's foi realizado empregando o método dos volumes finitos. Este método consiste na integração das

equações de conservação para um volume de controle discreto no espaço (MALISKA, 2017). O número de ODE's resultantes depende do número de volumes finitos presentes na malha numérica. A Figura 18 apresenta a malha espacial em termos das variáveis adimensionais, com destaque para um volume finito no interior da malha.

Figura 18 - Malha espacial em termos das variáveis adimensionais, com destaque para um volume finito P no interior da malha.



Integrando a Equação 158 no intervalo entre “n” e “s”:

$$\int_n^s \frac{\partial C_j}{\partial \theta} dX + \int_n^s \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial \theta} dX + \int_n^s \frac{\partial C_j}{\partial X} dX - \int_n^s \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial^2 C_j}{\partial X^2} dX = 0 \quad (168)$$

Assumindo um valor médio para C_j entre “n” e “s”, retomamos a Equação 168 como:

$$\frac{\partial C_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + (C_{j,s} - C_{j,n}) - \left[\frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_j}{\partial X} \right]_s - \left[\frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_j}{\partial X} \right]_n = 0 \quad (169)$$

Adotando o esquema de interpolação *Upstream Differencing Scheme* (UDS) para os termos convectivos e *Central Differencing Scheme* (CDS) para os termos dispersivos, podemos escrever os fluxos nas interfaces como:

$$C_{j,n} = C_{j,P} \quad (170)$$

$$C_{j,s} = C_{j,S} \quad (171)$$

$$\left(\frac{\partial C_j}{\partial X}\right)_n = \frac{C_{j,P} - C_{j,N}}{\Delta X} \quad (172)$$

$$\left(\frac{\partial C_j}{\partial X}\right)_s = \frac{C_{j,S} - C_{j,P}}{\Delta X} \quad (173)$$

Substituindo-se as funções de interpolação na Equação 169, após manipulações algébricas, chega-se à:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{j,P}}{d\theta} = & \left(-\frac{1}{\Delta X} - \frac{2}{Pe_j \Delta X^2}\right) C_{j,P} + \left(\frac{1}{\Delta X} + \frac{1}{Pe_j \Delta X^2}\right) C_{j,N} + \left(\frac{1}{Pe_j \Delta X^2}\right) C_{j,S} \\ & - \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{dq_{j,P}}{d\theta} \end{aligned} \quad (174)$$

Identificando os termos entre parênteses:

$$A_P = -\frac{1}{\Delta X} - \frac{2}{Pe_j \Delta X^2} \quad (175)$$

$$A_N = \frac{1}{\Delta X} + \frac{1}{Pe_j \Delta X^2} \quad (176)$$

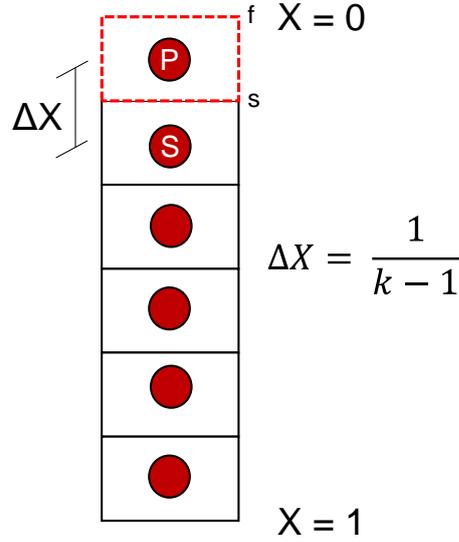
$$A_S = \frac{1}{Pe_j \Delta X^2} \quad (177)$$

Substituindo-se os coeficientes na Equação 174:

$$\frac{dC_{j,P}}{d\theta} = A_P C_{j,P} + A_S C_{j,S} + A_N C_{j,N} - \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{dq_{j,P}}{d\theta} \quad (178)$$

A Equação 178 é válida para os elementos internos da malha. Para os elementos nas extremidades, topo e base, deve-se incorporar as condições de contorno no procedimento de discretização. A Figura 19 apresenta o volume finito de topo da malha numérica.

Figura 19 - Volume de controle localizado na extremidade superior da malha numérica.



Integrando a Equação 158 entre “f” e “s”, tem-se:

$$\int_f^s \frac{\partial C_j}{\partial \theta} dX + \int_f^s \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial \theta} dX + \int_f^s \frac{\partial C_j}{\partial X} dX - \int_f^s \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial^2 C_j}{\partial X^2} dX = 0 \quad (179)$$

Assumindo um valor médio para C_j entre “f” e “s”:

$$\frac{\partial C_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + (C_{j,s} - C_{j,f}) - \left[\frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_j}{\partial X} \right]_s - \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_j}{\partial X} \Big|_f = 0 \quad (180)$$

Aplicando a condição de contorno em $X = 0$:

$$\frac{\partial C_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + (C_{j,s} - C_{j,f}) - \left[\frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_j}{\partial X} \right]_s - (C_{j,f} - C_{j,o}) = 0 \quad (181)$$

Aplicando as funções de interpolação UDS para os termos convectivos e CDS para os termos dispersivos, agrupando os termos e após manipulações algébricas, tem-se:

$$\frac{dC_{j,P}}{d\theta} = A_{Pf} C_{j,P} + A_S C_{j,S} + \frac{C_{j,o}}{\Delta X} - \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{dq_{j,P}}{d\theta} \quad (182)$$

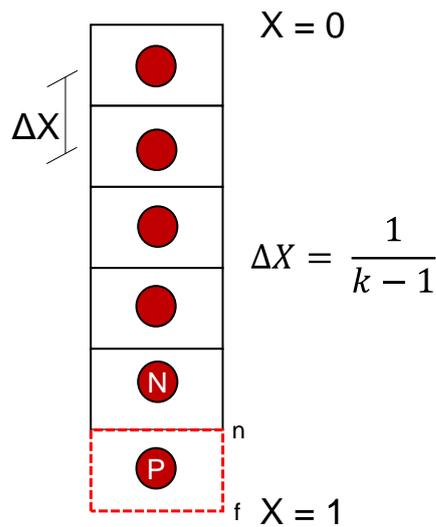
Onde:

$$A_{Pf} = -\frac{1}{\Delta X} - \frac{1}{Pe_j \Delta X^2} \quad (183)$$

$$A_s = \frac{1}{Pe_j \Delta X^2} \quad (184)$$

O mesmo procedimento pode ser feito para o volume finito na base da coluna, em $X = 1$. A Figura 20 apresenta a malha espacial, com destaque para o volume finito localizado na extremidade inferior da coluna.

Figura 20 - Volume de controle localizado na extremidade inferior da malha numérica.



Integrando a Equação 158 entre “f” e “s”, tem-se:

$$\int_n^f \frac{\partial C_j}{\partial \theta} dX + \int_n^f \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial \theta} dX + \int_n^f \frac{\partial C_j}{\partial X} dX - \int_n^f \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial^2 C_j}{\partial X^2} dX = 0 \quad (185)$$

Assumindo um valor médio para C_j entre “f” e “s”:

$$\frac{\partial C_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + (C_{j,f} - C_{j,n}) - \left[\frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_j}{\partial X} \right]_f - \left[\frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_j}{\partial X} \right]_n = 0 \quad (186)$$

Aplicando a condição de contorno em $X = L$:

$$\frac{\partial C_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_{j,P}}{\partial \theta} \Delta X + (C_{j,f} - C_{j,n}) - \left[-\frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_j}{\partial X} \right]_n = 0 \quad (187)$$

Aplicando as funções de interpolação UDS para os termos convectivos e CDS para os termos dispersivos, agrupando os termos e após manipulações algébricas, tem-se:

$$\frac{dC_{j,P}}{d\theta} = A_{Pf} C_{j,P} + A_N C_{j,N} - \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{dq_{j,P}}{d\theta} \quad (188)$$

Onde:

$$A_{Pf} = -\frac{1}{\Delta X} - \frac{1}{Pe_j \Delta X^2} \quad (189)$$

$$A_N = \frac{1}{\Delta X} + \frac{1}{Pe_j \Delta X^2} \quad (190)$$

A taxa de transferência de massa e a relação de equilíbrio termodinâmico para o volume finito “P” são apresentados pelas Equações 191 e 192.

$$\frac{dq_{j,P}}{d\theta} = \alpha_{FML} (q_{j,Pe} - q_{j,P}) \quad (191)$$

$$q_{j,Pe} = \frac{q_o K_L C_{jP}}{1 + K_L C_{jP}} \quad (192)$$

A constante de transferência de massa por convecção (k_f) foi determinada por diferentes correlações, apresentadas na Tabela 5, de modo a identificar qual melhor adequava as características do sistema. Para as difusividades do HCrO_4^- nas resinas, utilizou-se os valores calculados pela metodologia apresentada na seção 5.4. O valor da difusividade do HCrO_4^- no líquido ($D_{j,L}$) foi de $1,19 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (RIVERO *et al.*, 2004). Os valores experimentais de interesse para as simulações foram apresentados na Tabela 11, na seção 4.8.

5.5.2. Refino Malha Temporal e Espacial

O refino da malha temporal e espacial foi realizado para identificar a dependência da solução numérica com o tamanho do intervalo de tempo utilizado na integração das ODE's e com o número de volumes finitos utilizados na malha numérica.

O efeito da malha temporal foi avaliado utilizando como base o número adimensional de Courant (Co), apresentado pela Equação 193. Para metodologias explícitas o número de Courant deve ser mantido abaixo de 1, enquanto para metodologias implícitas de integração o número de Courant pode ser mantido entre 50 e 100 (ANSYS, 2013). Para malha espacial, variou-se o número de volumes finitos (k).

$$Co = \frac{u_o \Delta t}{\Delta z} \quad (193)$$

Em termos das variáveis adimensionais, o número de Courant é retomado como:

$$Co = \frac{\Delta \theta}{\Delta X} \quad (194)$$

5.6. Modelos Empíricos Aplicados à Leito Fixo

Os dados experimentais obtidos na seção 4.8 foram ajustados às Equações 112, 117 e 120 utilizando o método do Gradiente Reduzido Generalizado não linear (GRG não linear) implementado na ferramenta Solver[®], do software comercial Excel[®]. A Função objetivo utilizada no processo de otimização é representada pela Equação 195.

$$F = \sum_{i=1}^N \left[\left(\left(\frac{C}{C_o} \right)^{mod} - \left(\frac{C}{C_o} \right)^{exp} \right)^2 \right] \quad (195)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Equilíbrio de Troca Iônica

6.1.1. LAM ideal

A Tabela 13 apresenta o resumo dos parâmetros estatísticos do ajuste do modelo da LAM Ideal para as resinas de troca iônica, nas concentrações totais de 1,0 e 3,0 meq/L.

Tabela 13 - Parâmetros estatísticos e constante de equilíbrio referentes ao ajuste do modelo da LAM ideal aos dados experimentais para as resinas PFA300 e SSTPFA63 em diferentes concentrações totais da fase líquida.

Resina	Concentração total (meq/L)	$K_{\text{HCrO}_4\text{-Cl}^-}$	r	R ²
PFA300	1,0	145,49 ± 54,4	0,801	0,641
PFA300	3,0	103,60 ± 74,98	0,568	0,323
SSTPFA63	1,0	125,47 ± 51,95	0,734	0,538
SSTPFA63	3,0	137,62 ± 46,80	0,796	0,634

Analisando os dados apresentados na Tabela 13, nota-se que o ajuste não foi satisfatório em nenhum dos casos avaliados. As constantes de equilíbrio de troca iônica não apresentaram variação significativa entre os ajustes, permanecendo todas na mesma ordem de grandeza.

O Quadro 3 apresenta a relação de equilíbrio para os quatro casos ajustados. A relação de equilíbrio é obtida substituindo o valor da constante de equilíbrio de troca iônica na Equação 125.

Quadro 3 - Relações de equilíbrio de acordo com modelo da LAM ideal para o par binário HCrO_4^- e Cl^-

Relação de equilíbrio		Resina	C_0 (meq/L)
$y_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{145,49x_{\text{HCrO}_4^-}}{1 + 145,49x_{\text{HCrO}_4^-} - x_{\text{HCrO}_4^-}}$	(196)	PFA300	1,0
$y_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{103,60x_{\text{HCrO}_4^-}}{1 + 103,60x_{\text{HCrO}_4^-} - x_{\text{HCrO}_4^-}}$	(197)	PFA300	3,0
$y_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{125,47x_{\text{HCrO}_4^-}}{1 + 125,47x_{\text{HCrO}_4^-} - x_{\text{HCrO}_4^-}}$	(198)	SSTPFA63	1,0
$y_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{137,62x_{\text{HCrO}_4^-}}{1 + 137,62x_{\text{HCrO}_4^-} - x_{\text{HCrO}_4^-}}$	(199)	SSTPFA63	3,0

A Figura 21 apresenta os diagramas xy do sistema $\text{HCrO}_4^- - \text{Cl}^-$ para a resina PFA300, enquanto a Figura 22 apresenta os diagramas xy deste sistema para a resina SSTPFA63, calculados pela Equação 196 (Figura 21a), Equação 197 (Figura 21b), Equação 198 (Figura 22a) e Equação 199 (Figura 22b). As frações iônicas para o Cl^- podem ser calculadas pelas Equações 123 e 124.

Para ambas as resinas nas duas concentrações totais da fase líquida, nota-se um comportamento extremamente favorável para a remoção de HCrO_4^- pela fase sólida. Este fato também pode ser verificado pelos elevados valores da constante de equilíbrio $K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$. Mesmo com um ajuste pobre dos modelos, qualitativamente, os altos valores de $K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$ indicam elevada preferência da fase sólida pelo HCrO_4^- .

Ao comparar as Figuras 21 e 22, visualmente nota-se que a representação dos dados de equilíbrio pela LAM ideal foi melhor para a resina PFA300 em 3,0 meq/L. Para a resina SSTPFA63 nota-se um ponto de máximo nos dados experimentais, próximo à $x = 0,15$, para as duas concentrações totais da fase líquida. Este ponto de máximo, e posterior queda da fração iônica da fase sólida enquadra as isotermas apresentadas nas Figuras 23a e 23b na classe Hmx, relatada no trabalho de Giles *et al.* (1960). As isotermas apresentadas pelas Figuras 22a e 22b também podem ser classificadas na classe Hmx, seguindo a mesma metodologia de classificação de Giles *et al.* (1960). Contudo, o ponto de máximo para a resina PFA300 é mais sutil, e a queda da razão iônica na fase sólida menos pronunciada.

Figura 21- Diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina PFA300 a) concentração total de 1,0 meq/L, calculado pela Equação 196 b) concentração total de 3,0 meq/L, calculado pela Equação 197.

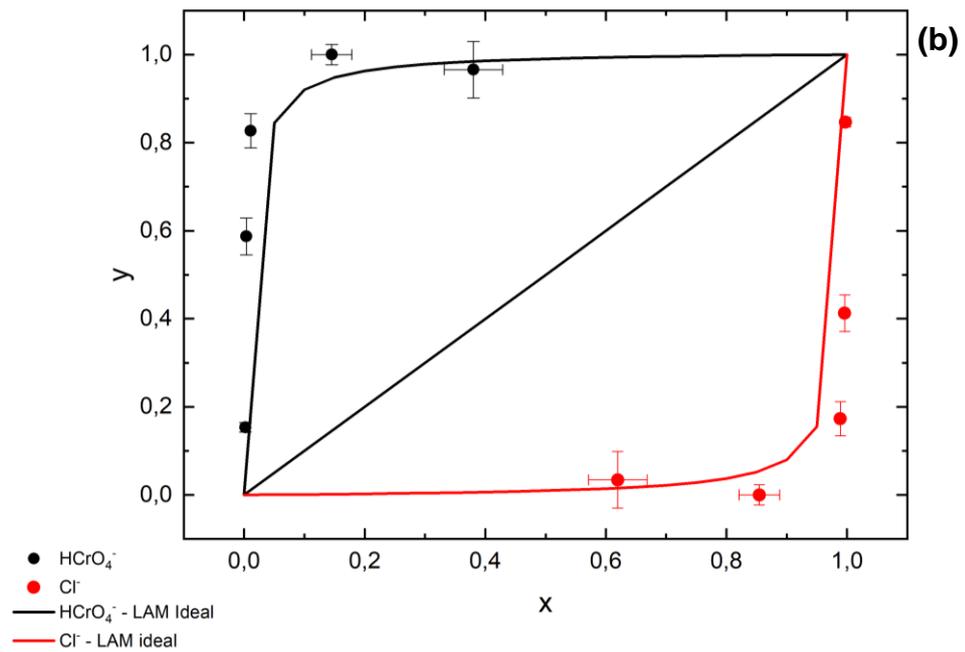
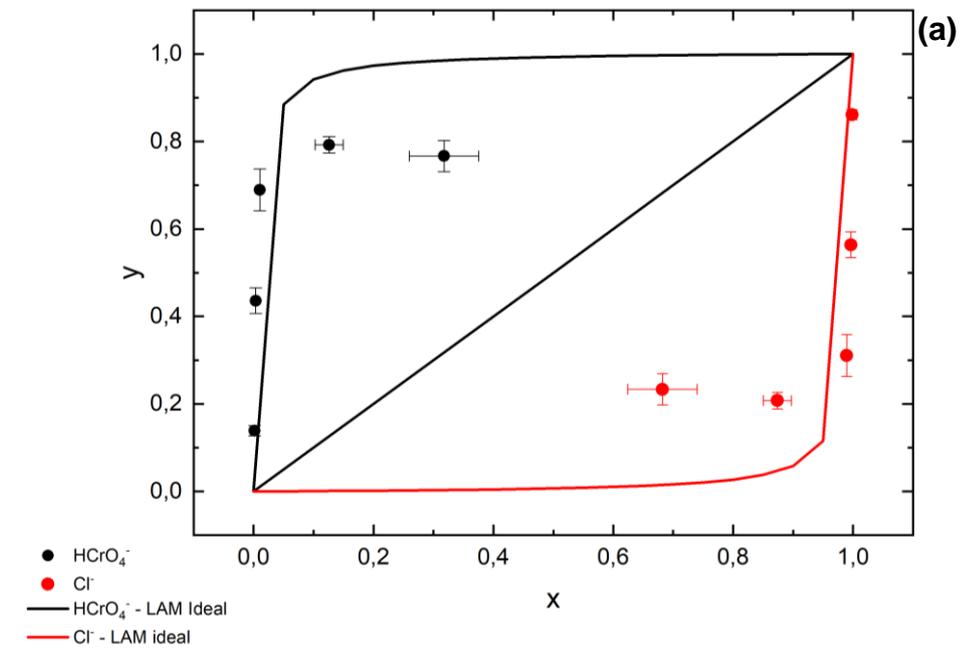
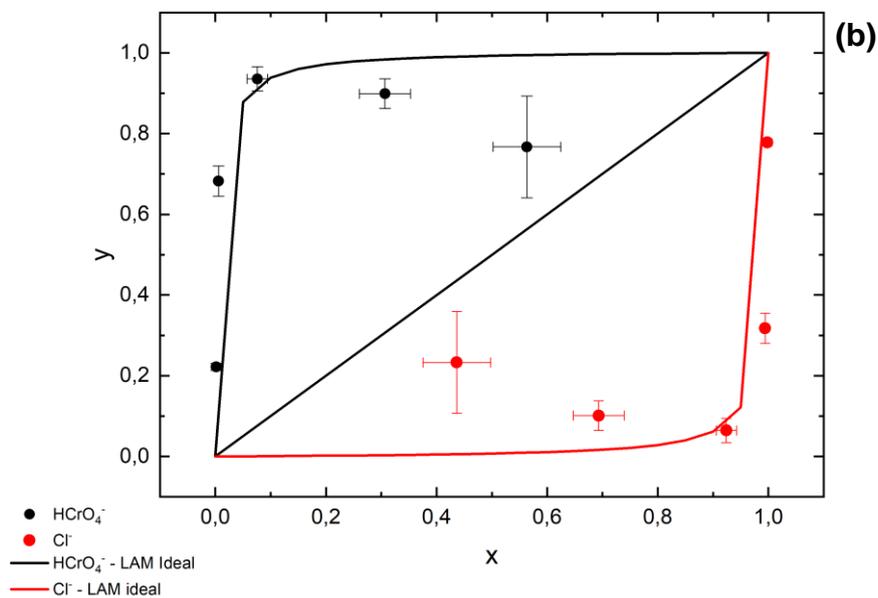
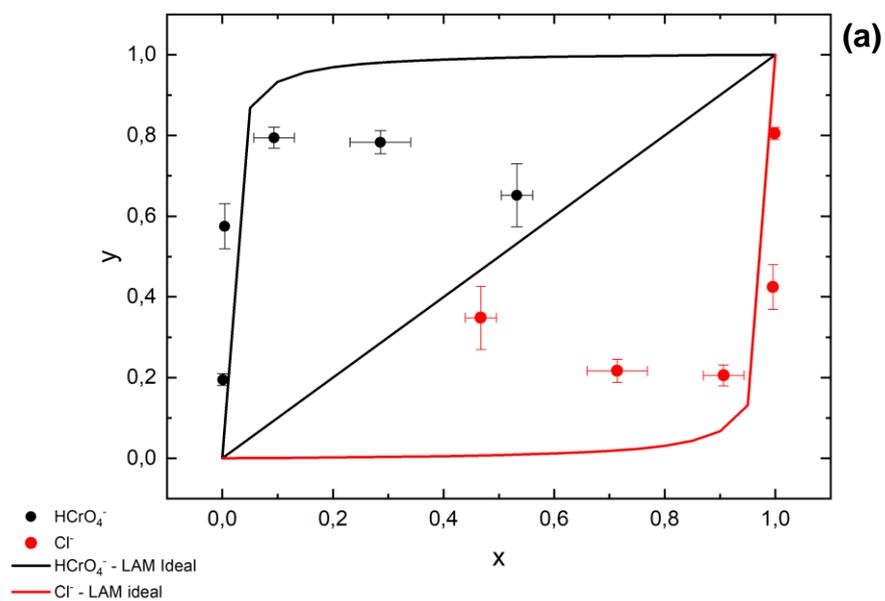


Figura 22 - Diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina SSTPFA63 a) concentração total de 1,0 meq/L, calculado pela Equação 198 b) concentração total de 3,0 meq/L, calculado pela Equação 199.



6.1.2. LAM Não-Ideal

A Tabela 14 apresenta o cálculo dos coeficientes de atividade do HCrO_4^- para as composições da fase líquida em equilíbrio com a fase sólida, obtidas a partir do procedimento experimental descrito na seção 4.5. Para o Cl^- , os valores numéricos do coeficiente de atividade calculados pelos modelos de Debye-Huckel e Davies são iguais aos apresentados na Tabela 14 para o HCrO_4^- , uma vez que são função apenas da força iônica da solução. Para o modelo de Bromley, os valores do coeficiente de atividade do Cl^- sofreram pequenas alterações se comparados aos valores para o HCrO_4^- . Nota-se que para todas as condições, a força iônica (I) foi menor que 0,01 molal. Segundo Zelmatis *et al.* (1986), o modelo pioneiro de Debye-Huckel pode ser aplicado com boa representatividade para forças iônicas menores que 0,01 molal.

O desvio de previsão do coeficiente de atividade na fase líquida para o HCrO_4^- entre os modelos de Debye-Huckel e Bromley, e entre os modelos de Davies e Bromley, foram de aproximadamente 7% para a concentração total de 1,0 meq/L e 11% para 3,0 meq/L. O desvio de previsão entre os modelos de Debye-Huckel e Davies ficaram menores que 0,2% para as duas concentrações totais da fase líquida.

Sugere-se que os desvios de previsão entre os modelos sejam pelo fato do modelo de Bromley levar em conta contribuições eletrostáticas para representar forças de longo alcance pelos pares de íons, enquanto os modelos de Debye-Huckel e Davies considerem apenas o efeito da força iônica (BROMLEY, 1973; PETRUS e WARCHOL, 2003).

Para este trabalho, manteve-se o modelo de Bromley para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida, devido aos bons resultados observados para este modelo nos trabalhos de Borba (2009), Ostroski (2009) e Canevesi *et al.* (2009).

Tabela 14 - Coeficientes de atividade do HCrO_4^- para fase líquida nas condições experimentais, para a concentração total de 1,0 e 3,0 meq/L, calculados pelos modelos de Debye-Huckel, Davies e Bromley.

PFA300 - 1,0 meq/L						
Razão iônica	Debye-Huckel	Davies	Bromley	Dif. DH - B	Dif. D-B	I (molal)
0,1	1,03771	1,03701	0,96513	7,0%	6,9%	0,00099
0,3	1,03731	1,03663	0,96545	6,9%	6,9%	0,00097
0,5	1,03691	1,03624	0,96578	6,9%	6,8%	0,00095
0,7	1,03650	1,03584	0,96610	6,8%	6,7%	0,00093
0,9	1,03609	1,03545	0,96644	6,7%	6,7%	0,00091
PFA300 - 3,0 meq/L						
0,1	1,06621	1,06414	0,94209	11,6%	11,5%	0,00297
0,3	1,06550	1,06347	0,94257	11,5%	11,4%	0,00291
0,5	1,06479	1,06280	0,94306	11,4%	11,3%	0,00285
0,7	1,06406	1,06212	0,94355	11,3%	11,2%	0,00279
0,9	1,06333	1,06143	0,94406	11,2%	11,1%	0,00272
SSTPFA63 - 1,0 meq/L						
0,1	1,03771	1,03701	0,96513	7,0%	6,9%	0,00099
0,3	1,03731	1,03663	0,96545	6,9%	6,9%	0,00097
0,5	1,03691	1,03624	0,96578	6,9%	6,8%	0,00095
0,7	1,03650	1,03585	0,96611	6,8%	6,7%	0,00093
0,9	1,03609	1,03545	0,96644	6,7%	6,7%	0,00091
SSTPFA63 - 3,0 meq/L						
0,1	1,06621	1,06414	0,94209	11,6%	11,5%	0,00297
0,3	1,06550	1,06347	0,94257	11,5%	11,4%	0,00291
0,5	1,06479	1,06280	0,94306	11,4%	11,3%	0,00285
0,7	1,06406	1,06212	0,94356	11,3%	11,2%	0,00279
0,9	1,06333	1,06143	0,94406	11,2%	11,1%	0,00272

A Figura 23 apresenta os diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina PFA300, enquanto a Figura 24 apresenta os diagramas xy para este sistema considerando a resina SSTPFA63, calculados pelo modelo da LAM Não Ideal. O método de otimização empregado encontra-se exemplificado na Figura 17. A função objetivo utilizada foi a Equação 39 devido aos bons resultados de ajuste obtidos por Borba (2009) e Ostroski (2009), ao aplicarem a LAM não ideal para previsão de dados de equilíbrio em trocadores catiônicos.

Figura 23 - Diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina PFA300 a) concentração total de 1,0 meq/L b) concentração total de 3,0 meq/L, calculados pelo modelo da LAM Não Ideal.

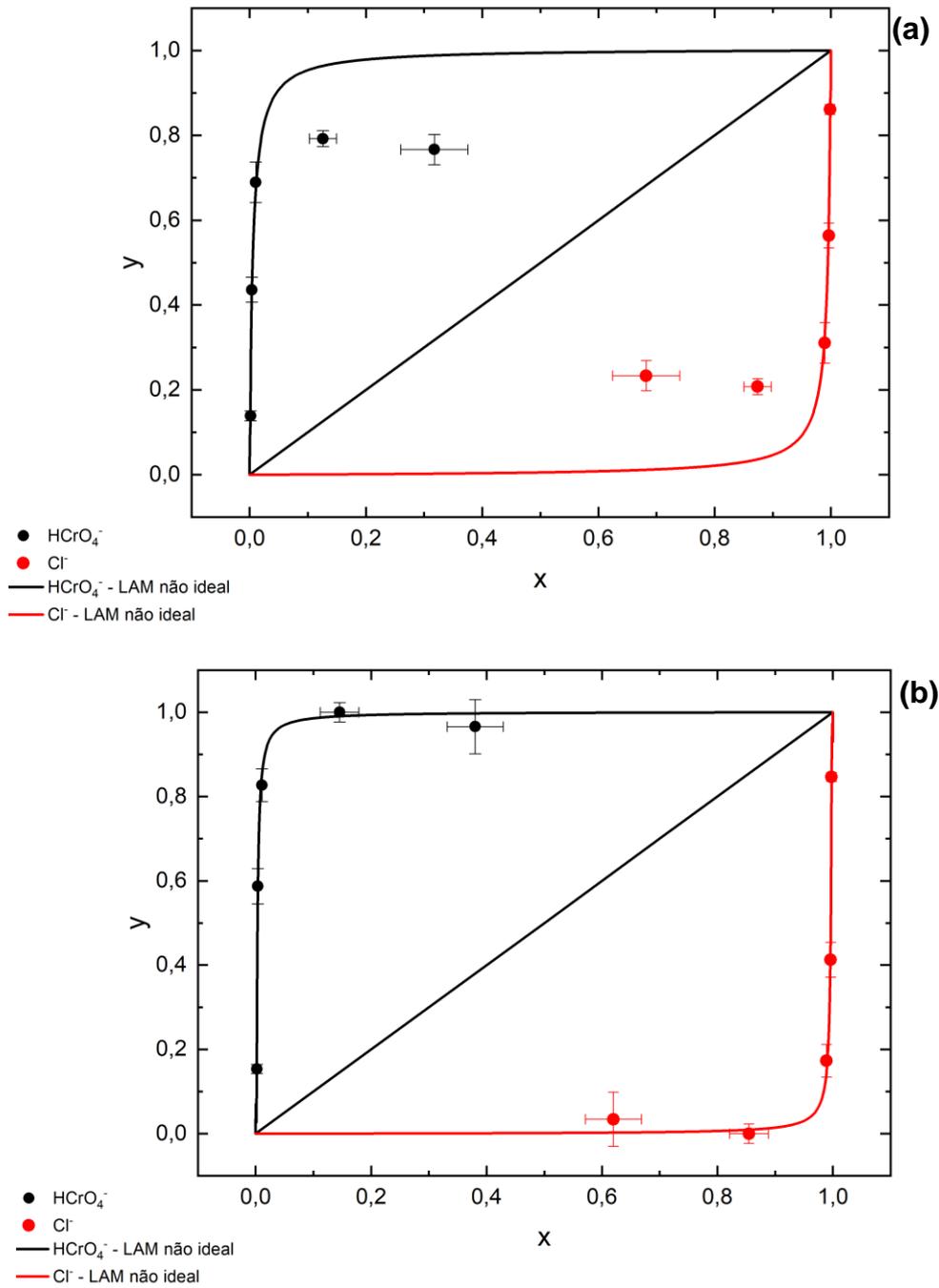
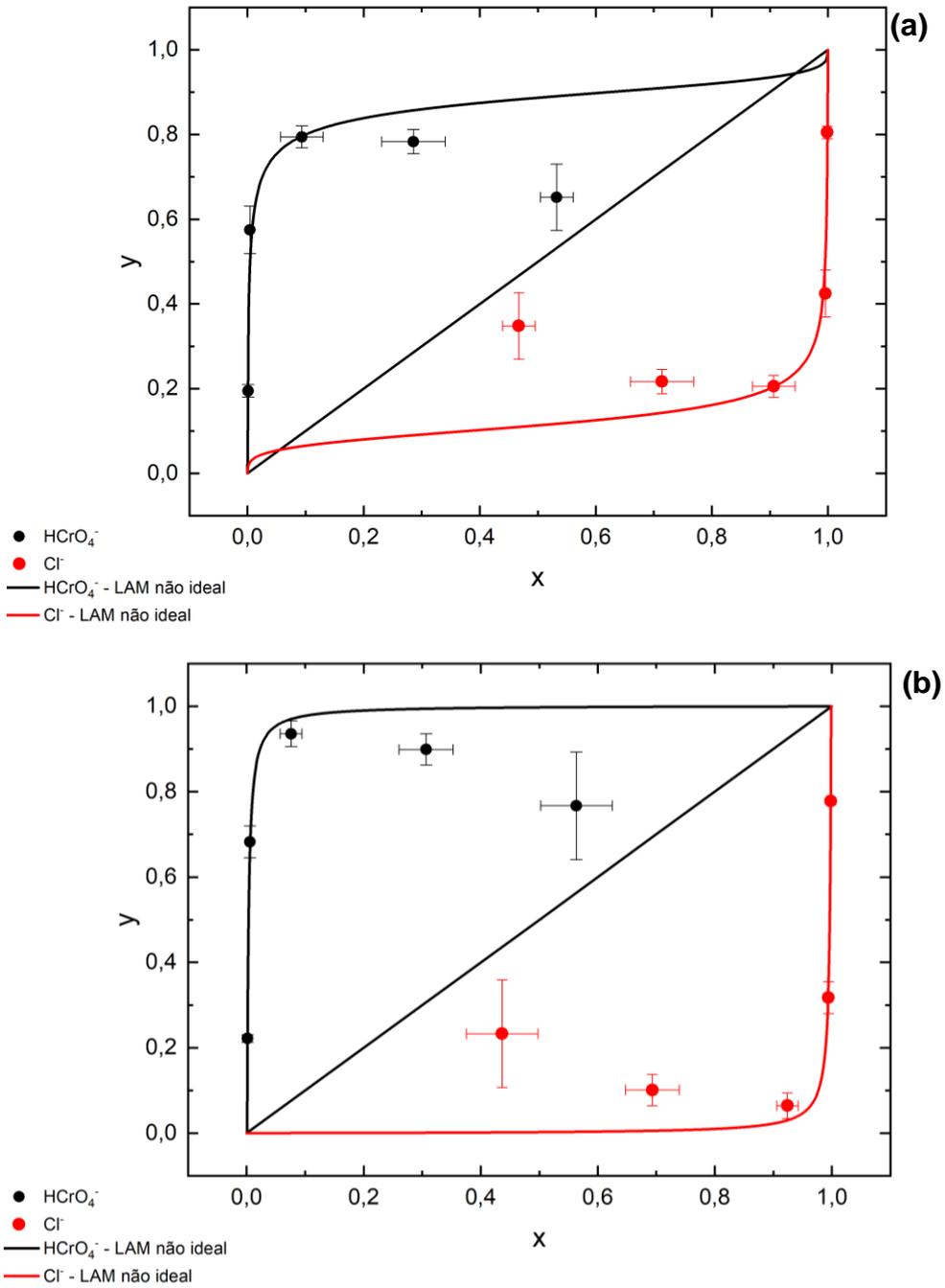


Figura 24 - Diagramas xy do sistema HCrO_4^- - Cl^- para a resina SSTPFA63 a) concentração total de 1,0 meq/L b) concentração total de 3,0 meq/L, calculados pelo modelo da LAM Não Ideal.



A Tabela 15 apresenta os valores numéricos para as constantes $\Lambda_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$; $\Lambda_{\text{Cl}^-, \text{HCrO}_4^-}$; $K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$, e o valor da função objetivo após a otimização do modelo com os dados experimentais, para as resinas PFA300 e SSTPFA63.

Tabela 15 - Valores para as constantes de interação binária entre o par iônico $\text{HCrO}_4^- - \text{Cl}^-$ ($\Lambda_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$; $\Lambda_{\text{Cl}^-, \text{HCrO}_4^-}$), constante de equilíbrio para reação de troca iônica ($K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$) e função objetivo (F_{obj}).

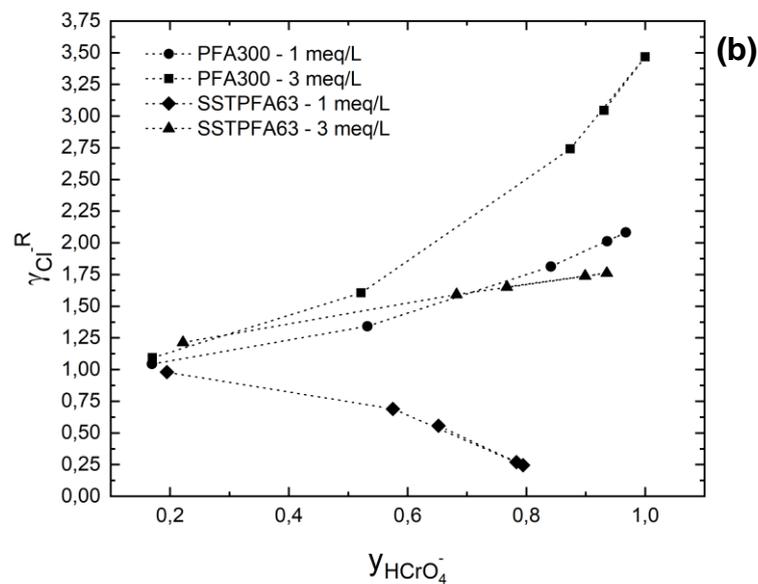
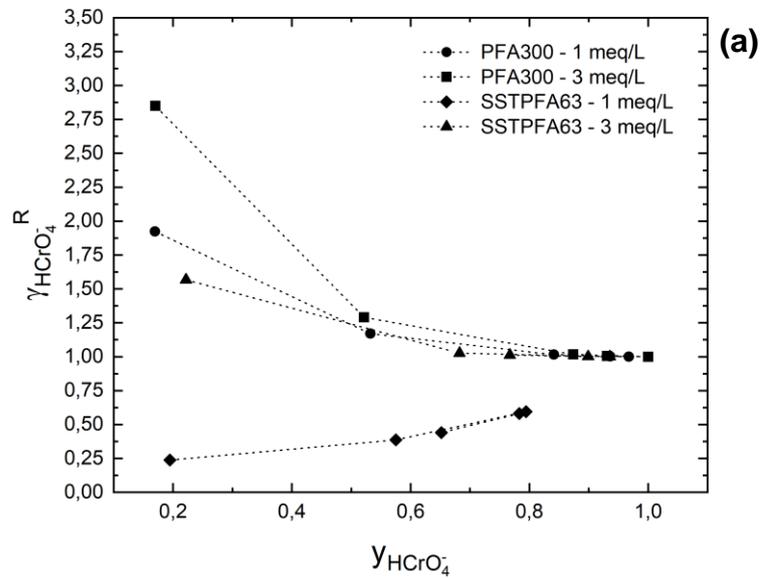
Resina	C_o (meq/L)	$K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$	$\Lambda_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$	$\Lambda_{\text{Cl}^-, \text{HCrO}_4^-}$	F_{obj}
PFA300	1	48,26	0,000	2,352	0,1607
PFA300	3	64,99	0,000	0,926	0,0038
SSTPFA63	1	28,49	12,652	0,079	0,3669
SSTPFA63	3	66,86	0,000	1,511	0,1273

Visualmente, ao comparar o ajuste obtido pelo modelo da LAM Ideal, para a resina PFA300 (Figuras 21a e 21b), com o ajuste obtido pelo modelo da LAM Não Ideal (Figuras 23a e 23b), nota-se que o segundo representa com maior fidelidade os dados experimentais. O melhor ajuste sugere que a inserção de termos no modelo que corrigem não idealidades melhora a representação do fenômeno da troca iônica. Analisando os coeficientes de atividade na fase líquida, apresentados na Tabela 14, percebe-se um desvio de aproximadamente 6% e 11% da condição ideal para fase líquida nas concentrações de 1,0 e 3,0 meq/L, respectivamente. Desta maneira, sugere-se que a fase sólida contribui em maior grau para os desvios da idealidade do sistema.

Para a resina SSTPFA63, o modelo da LAM Não Ideal representou melhor o comportamento dos dados que o modelo ideal. Contudo, a representação dos dados de equilíbrio foi pobre para frações iônicas na fase líquida acima de 0,2. Uma vez que o desvio da idealidade na fase líquida é baixo, entre 6% e 11%, atribui-se à fase sólida a razão pelo desvio da idealidade do sistema. Segundo Giles *et al.* (1960), quando a isoterma assume o perfil Hmx, apresentando um ponto de máximo, é porque ocorrem interações soluto-soluto na fase líquida, fator este que também pode interferir nos desvios de predição do modelo, uma vez que o mesmo não contempla interações entre os íons em fase líquida.

As Figuras 25a e 25b apresentam os coeficientes de atividade para a resina PFA300 e SSTPFA63, respectivamente, calculados em termos da fração de HCrO_4^- na fase sólida (Figura 25a), e com relação à Cl^- (Figura 25b), para ambas as concentrações totais avaliadas experimentalmente.

Figura 25 - Coeficientes de atividade para a resina PFA300 e SSTPFA63 a) para o íon HCrO_4^- e b) para o íon Cl^- .



Para a resina PFA300, com baixa ocupação de seus sítios ativos pelo HCrO_4^- , o coeficiente de atividade na fase sólida para o HCrO_4^- apresenta elevado desvio da idealidade. À medida que a resina remove o HCrO_4^- da fase líquida, o coeficiente de atividade tende à 1, ou seja, aproximando-se da condição de idealidade. Para o Cl^- , o comportamento é reverso. Este fato indica que para ambas as formas iônicas da

resina existem desvios da idealidade presentes durante o fenômeno, justificando o melhor ajuste do modelo.

Para a resina SSTPFA63, a tendência não foi a mesma para as duas concentrações totais avaliadas, quando comparado aos resultados da resina PFA300. Acredita-se que este desvio possa ser atribuído à deficiência do modelo em representar o mecanismo de troca iônica nesta resina.

Analisando os valores da constante de equilíbrio termodinâmico apresentados na Tabela 14, nota-se que para todos os casos a troca iônica é favorável para o HCrO_4^- . Para as resinas, não houve variação significativa na constante de troca iônica ajustada para a concentração de 3 meq/L. Os parâmetros de alteração binária não se mantiveram constantes e apresentaram dependência da concentração total da fase líquida. Allen *et al.* (1990), em suas investigações sobre a aplicabilidade do modelo de Wilson para prever o comportamento não ideal da fase sólida, relatam que para sistemas binários os valores dos parâmetros ajustados podem variar para diferentes concentrações totais da fase líquida.

Mehabia *et al.* (1994) atribuíram este comportamento à dificuldade em se realizar otimizações multivariáveis. Os autores justificam que durante o processo de otimização pode-se chegar em regiões da curva onde a variação do valor resultante da função objetivo é baixo, dificultando o ajuste do modelo. Outro fator é a presença de mínimos locais na superfície, dificultando o procedimento matemático.

Para a resina SSTPFA63, mesmo que os valores das constantes de equilíbrio tenham sentido físico, a incapacidade de prever a composição da fase sólida para razões iônicas na fase líquida acima de 0,2 elevam o erro atribuído ao modelo, prejudicando sua capacidade de predição do equilíbrio de troca iônica. Desta maneira, o melhor ajuste para a LAM não ideal foi obtido para as resinas na concentração total de 3,0 meq/L, onde a resina PFA300 apresentou melhor ajuste.

A disponibilidade de trabalhos na literatura com aplicação do modelo da LAM ao sistema $\text{HCrO}_4^- - \text{Cl}^-$ são escassos. Rivero *et al.* (2004) empregaram uma formulação semi-ideal da LAM, incluindo apenas o cálculo dos coeficientes de atividade na fase líquida para prever o equilíbrio de troca iônica para resina aniônica forte e macroporosa, modelo Lewatit MP-64. Os autores obtiveram o valor de 44,902 para a constante de equilíbrio de troca iônica, valor este próximo aos obtidos neste trabalho.

6.1.3. Modelos de Equilíbrio de Fases

A Tabela 16 apresenta o coeficiente de correlação linear obtido para os modelos de Langmuir e Freundlich ajustados para as resinas PFA300 e SSTPFA63. A Tabela 16 também apresenta o valor dos coeficientes obtidos pelo ajuste dos modelos para outras resinas de troca iônica aplicadas para remoção do HCrO_4^- , disponíveis na literatura.

Tabela 16 - Coeficiente de correlação linear para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados para a remoção de HCrO_4^- considerando diferentes resinas de troca iônica.

Referência	Resina	Modelo	R ²
Rivero <i>et al.</i> , 2004.	Lewatit MP-64**	Langmuir	0,8750
Rivero <i>et al.</i> , 2004.	Lewatit MP-64**	Freundlich	0,9870
Edbali e Pehlivan, 2010.	Amberlite IRA96**	Langmuir	0,9980
Edbali e Pehlivan, 2010.	Amberlite IRA96**	Freundlich	0,9120
Edbali e Pehlivan, 2010.	Dowex 1x8***	Langmuir	0,9980
Edbali e Pehlivan, 2010.	Dowex 1x8***	Freundlich	0,9490
Gode e Pehlivan, 2005.	Lewatit MP-62**	Langmuir	0,9400
Gode e Pehlivan, 2005.	Lewatit M-610*	Langmuir	0,9900
Neagu e Mikhalovsky, 2010.	PyR1+	Langmuir	0,9973
Neagu e Mikhalovsky, 2010.	PyR1+	Freundlich	0,9998
Neagu e Mikhalovsky, 2010.	PyR2+	Langmuir	0,9989
Neagu e Mikhalovsky, 2010.	PyR2+	Freundlich	0,9998
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D301**	Langmuir	0,9973
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D301**	Freundlich	0,9493
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D314-	Langmuir	0,9995
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D314-	Freundlich	0,8920
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D354**	Langmuir	0,9999
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D354**	Freundlich	0,8981
Este trabalho	PFA300***	Langmuir	0,9712
Este trabalho	PFA300***	Freundlich	0,9756
Este trabalho	SSTPFA63***	Langmuir	0,8793
Este trabalho	SSTPFA63***	Freundlich	0,9413

* - Resina aniônica fortemente básica, macroporosa e matriz estirênica; ** - Resina aniônica fracamente básica, macroporosa e matriz estirênica; *** - Resina aniônica fortemente básica, tipo gel e matriz estirênica; + - Resina aniônica fortemente básica, grupo funcional piridinico; - - Resina aniônica fracamente básica, macroporosa e matriz acrílica.

Os valores para R^2 apresentados na Tabela 16 mostram que os modelos de Langmuir e Freundlich ajustam bem os dados de equilíbrio para resinas aniônicas aplicadas na remoção de HCrO_4^- em condições ácidas. O pior ajuste foi obtido por Rivero *et al.* (2004) e para a resina SSTPFA63, para o modelo de Langmuir, seguidos do ajuste feito por Shi *et al.* (2009) para a resina D354, empregando o modelo de Freundlich. Para os demais sistemas o valor de R^2 foi maior que 0,90, indicando boa representatividade dos dados, reforçando o bom desempenho dos modelos de equilíbrio de fases adaptados para a teoria de troca iônica.

A Tabela 17 apresenta os valores dos parâmetros ajustáveis para os modelos de Langmuir e Freundlich usados no presente estudo e para os sistemas disponíveis na literatura. Os valores das constantes para a isoterma de Langmuir tiveram suas unidades convertidas, de maneira a equalizar a apresentação dos dados. Para a isoterma de Freundlich, as unidades não foram convertidas devido sua dependência com o valor de n .

O valor de K_L pode ser interpretado como uma medida da afinidade do adsorvente pelo adsorbato, adaptando para a troca iônica a afinidade da resina aniônica ao HCrO_4^- (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Ao analisar os dados da Tabela 17 para o modelo de Langmuir, nota-se elevados valores de K_L encontrados por Edbali e Pehlivan (2010) e Gode e Pehlivan (2005) para as resinas Amberlite IRA96, Dowex 1x8, Lewatit MP-62 e Lewatit M-610. Contudo, ao analisar os valores de q_0 , o qual reflete a máxima retenção de HCrO_4^- , verifica-se que os valores estão muito abaixo da capacidade máxima de troca iônica reportada pelos fabricantes da resina. Este fato ocorre devido ao uso de um excesso de resina para uma baixa concentração de HCrO_4^- na fase líquida, durante a obtenção dos dados experimentais. Outro indicativo da inconsistência destes dados pode ser notada ao fazer-se um comparativo do valor reportado para a resina Lewatit MP-62 com a resina Lewatit MP-64, utilizada no estudo de Rivero *et al.* (2004). Para estruturas semelhantes das resinas, e em condições experimentais parecidas, esperava-se resultados na mesma ordem de grandeza.

Para as resinas avaliadas neste estudo, nota-se que a maior afinidade do HCrO_4^- ocorreu para a resina SSTPFA63. A menor capacidade de troca para a resina SSTPFA63 pode ser explicada devido à tecnologia utilizada na sua síntese. A tecnologia SST[®] é exclusividade patenteada pela Purolite[®], onde a resina apresenta

seu interior inativo para troca iônica. Desta maneira, possui menos sítios ativos disponíveis, tornando sua capacidade de troca menor se comparada às resinas da grade convencional. Comparadas com as resinas Lewatit MP-64, PyR1 e PyR2, as resinas PFA300 e SSTPFA63 apresentaram maior afinidade pelo HCrO_4^- .

Tabela 17 - Parâmetros ajustáveis para os modelos de Langmuir e Freundlich para diferentes resinas aniônicas aplicadas para o processo de remoção de HCrO_4^- .

Referência	Resina	Langmuir		Freundlich	
		K_L (L/mg HCrO_4^-)	q_0 (meq/g)	K_f ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{(1/n)} \text{g}^{-1}$)	n
Rivero <i>et al.</i> , 2004.	Lewatit MP-64**	0,209	2,405	1,815	5,160
Edbali e Pehlivan, 2010.	Amberlite IRA96**	51,894	0,491	4,301	2,399
Edbali e Pehlivan, 2010.	Dowex 1x8***	81,924	0,481	6,059	2,207
Gode e Pehlivan, 2005.	Lewatit MP-62**	1092,948	0,400	-	-
Gode e Pehlivan, 2005.	Lewatit M-610*	1519,837	0,410	-	-
Neagu e Mikhalovsky, 2010.	PyR1+	0,032	2,187	33,110	3,180
Neagu e Mikhalovsky, 2010.	PyR2+	0,050	2,750	45,480	4,020
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D301**	2,064	2,917	79,086	6,094
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D314-	1,126	2,319	58,036	5,903
Shi <i>et al.</i> , 2009.	D354**	3,517	3,008	88,328	6,627
Este trabalho	PFA300***	0,776	4,278	1,633	4,131
Este trabalho	SSTPFA63***	1,275	3,113	1,418	5,074

* - Resina aniônica fortemente básica, macroporosa e matriz estirênica; ** - Resina aniônica fracamente básica, macroporosa e matriz estirênica; *** - Resina aniônica fortemente básica, tipo gel e matriz estirênica; + - Resina aniônica fortemente básica, grupo funcional piridinico; - - Resina aniônica fracamente básica, macroporosa e matriz acrílica.

Ao comparar a capacidade máxima de troca iônica obtida pelo ajuste do modelo de Langmuir para as resinas PFA300 e SSTPFA63, com a capacidade máxima reportada pelo fabricante de 3,54 e 2,60 meq/g, respectivamente, nota-se um desvio de 20,8% para a PFA300 e 16,5% para resina SSTPFA63. Este desvio pode ser causado devido a mecanismos paralelos envolvendo o HCrO_4^- e a resina de troca iônica, ou então, devido a não idealidades presentes no sistema. Uma vez que os dados foram gerados em triplicata, descartam-se erros experimentais que possam ter

ocasionado estes desvios. Possíveis mecanismos da troca iônica para o HCrO_4^- em resinas aniônicas serão discutidos na Seção 6.1.5.

O valor de $1/n$, calculado a partir da constante n do modelo de Freundlich representa o grau de linearidade do processo de adsorção. Como é um parâmetro adimensional, pode-se comparar os valores reportados na literatura com os valores obtidos para as resinas PFA300 e SSTPFA63. Segundo Nascimento *et al.* (2014), isotermas favoráveis tendem a apresentar valores de n entre 1 e 10. Nota-se que os valores de n encontrados no presente estudo estão na mesma ordem de grandeza dos valores reportados na literatura, e podem ser enquadrados como isotermas favoráveis. Os valores de $1/n$ calculados são de 0,2421 para a resina PFA300 e 0,1971 para a resina SSTPFA63, indicando forte atração das resinas pelo HCrO_4^- (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O Quadro 4 apresenta os modelos de Langmuir e Freundlich escritos para as resinas PFA300 e SSTPFA63, aplicando as constantes listadas na Tabela 17. A Figura 26 apresenta as isotermas calculadas através dos modelos em comparação com os dados experimentais para a resina PFA300, enquanto a Figura 27 mostra as isotermas calculadas para a resina SSTPFA63.

Quadro 4 - Modelos de equilíbrio de fases aplicados à remoção de HCrO_4^- pelas resinas aniônicas PFA300 e SSTPFA63.

Resina	Langmuir	Freundlich
PFA300	$q_e = \frac{3,32C_e}{1 + 0,7759C_e}$ (200)	$q_e = 1,6333C_e^{0,2421}$ (202)
SSTPFA63	$q_e = \frac{3,97C_e}{1 + 1,2751C_e}$ (201)	$q_e = 1,4182C_e^{0,1971}$ (203)

Figura 26 - Isotermas calculadas pelo modelo de Langmuir e Freundlich para remoção de HCrO_4^- , empregando a resina aniônica forte PFA300.

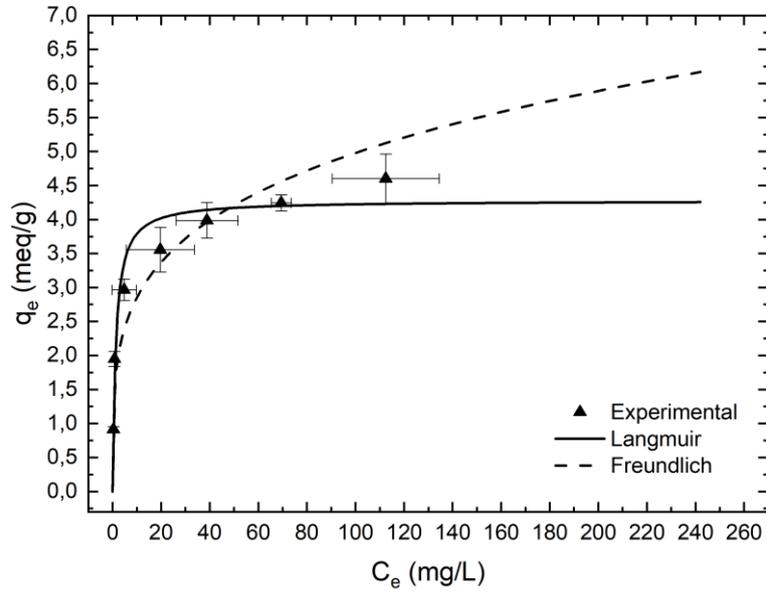
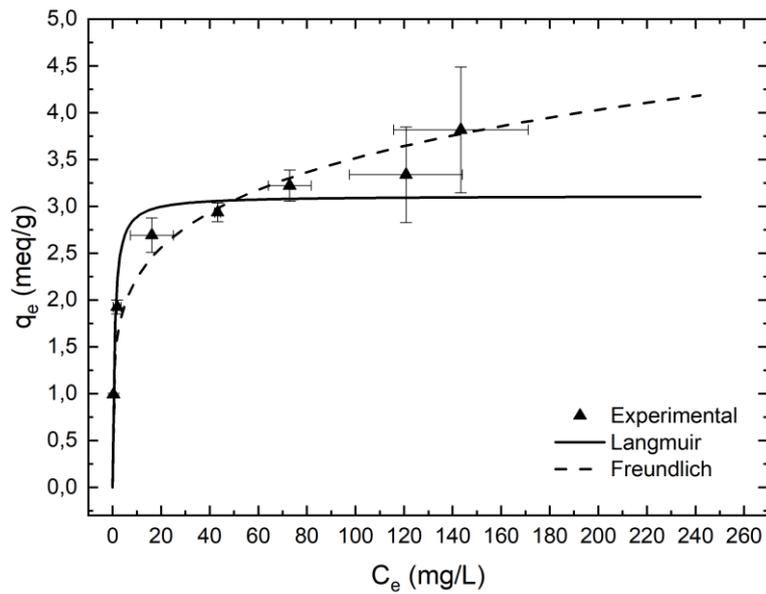


Figura 27 - Isotermas calculadas pelo modelo de Langmuir e Freundlich para remoção de HCrO_4^- , empregando a resina aniônica forte SSTPFA63.



6.1.4. Comparativo Entre os Modelos Termodinâmicos

Para possibilitar a comparação entre os diferentes modelos empregados na representação dos dados de equilíbrio, calculou-se o erro médio quadrático, com base na função objetivo representada pelas Equações 39 e 147. A Tabela 18 apresenta os valores da função objetivo para os modelos avaliados. Quanto menor o valor de F_{obj} , menor o erro atribuído à predição da fração iônica na fase sólida pelo modelo empregado.

Tabela 18 - Valores da função objetivo, calculada pelas Equações 39 e 147, para os modelos termodinâmicos utilizados na representação dos dados de equilíbrio para as resinas PFA300 e SSTPFA63.

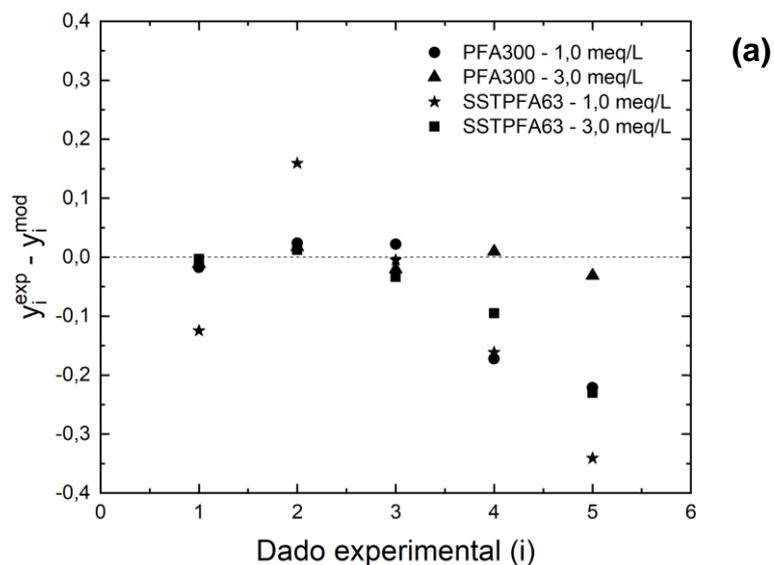
Resina	Modelo	F_{obj}
PFA300	LAM ideal - 1,0 meq/L	0,1800
	LAM ideal - 3,0 meq/L	0,2240
	LAM não ideal - 1,0 meq/L	0,1607
	LAM não ideal - 3,0 meq/L	0,0038
	Langmuir	0,0778
	Freundlich	0,1257
SSTPFA63	LAM ideal - 1,0 meq/L	0,4582
	LAM ideal - 3,0 meq/L	0,2290
	LAM não ideal - 1,0 meq/L	0,3669
	LAM não ideal - 3,0 meq/L	0,1273
	Langmuir	0,1129
	Freundlich	0,0436

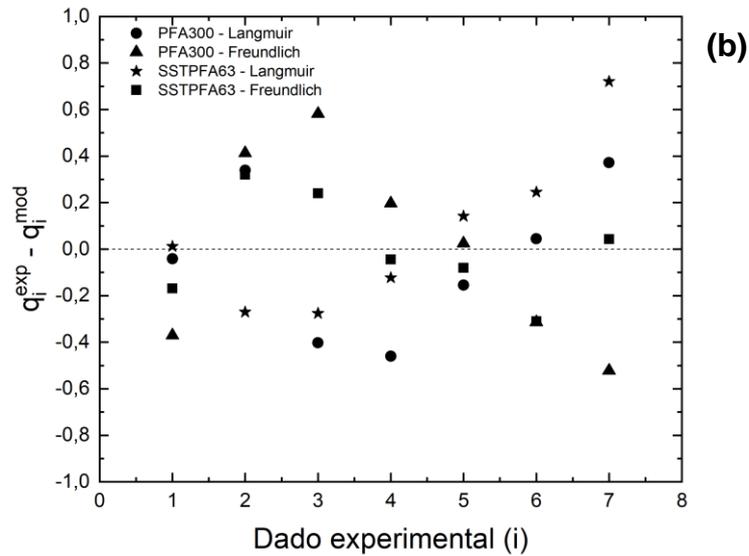
Para a resina PFA300, o melhor ajuste ocorreu para o modelo da LAM Não Ideal e pelo modelo de Langmuir. Para baixas concentrações na fase líquida, nota-se que a LAM Ideal representa de maneira satisfatória os dados, corroborando com os estudos de Sengupta e Clifford (1986) que aplicaram o modelo da LAM Ideal para prever os dados de equilíbrio do sistema $\text{HCrO}_4^- - \text{Cl}^-$ para baixas concentrações de HCrO_4^- .

Para a resina SSTPFA63 o menor erro de predição ocorreu para o modelo de Freundlich, seguido do modelo de Langmuir. Os modelos da LAM (ideal e não ideal) não apresentaram um bom desempenho para este modelo de resina. Acredita-se que o fator predominante que tenha dificultado o ajuste dos dados seja a forma da isoterma. Para os testes experimentais realizados para obtenção dos dados para uso nos modelos da LAM a forma da isoterma obtida pode ser classificada como Hmx, seguindo a classificação de Giles *et al.* (1960), enquanto para os dados obtidos para uso nos modelos de equilíbrio de fases a forma da isoterma pode ser enquadrada na classe H2, seguindo o mesmo sistema de classificação. Sugere-se que a diferença no perfil da isoterma seja ocasionado devido à concentração do íon competidor, uma vez que para os dados obtidos para a LAM sua concentração foi controlada de forma a entender sua interferência nos dados de equilíbrio.

Outro aspecto importante a ser observado são os resíduos entre o valor experimental e o valor previsto pelo modelo. Segundo Borba (2009), os dados experimentais são bem representados pelo modelo quando a distribuição dos resíduos é aleatória, ou seja, valores positivos e negativos, sem tendências, e próximos de zero. A Figura 28 apresenta os resíduos para o modelo da LAM Não Ideal (Figura 28a) e para os modelos de Langmuir e Freundlich (Figura 28b).

Figura 28 - Distribuição dos resíduos para os modelos a) LAM não ideal, b) isotermas de Langmuir e Freundlich.





Uma vez que o modelo da LAM Não Ideal e os modelos de equilíbrio de fases geraram resíduos aleatórios (Figuras 28a e 28b), pode-se dizer que os modelos representam bem os dados, sendo que para a resina PFA300 os resíduos do modelo da LAM Não Ideal se aproximam de zero na concentração de 3,0 meq/L, enquanto para a resina SSTPFA300, os menores resíduos são atribuídos ao modelo de Freundlich, corroborando com os valores calculados para função objetivo. Para os modelos da LAM Não Ideal na concentração de 1,0 meq/L, nota-se que os resíduos se aproximam de zero para valores até 0,20 de razão iônica na fase líquida, e depois tendem a aumentar.

6.1.5. Seletividade e Mecanismo de Troca Iônica

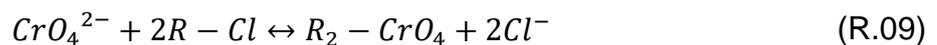
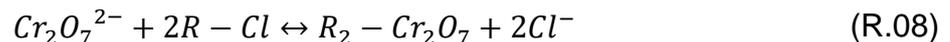
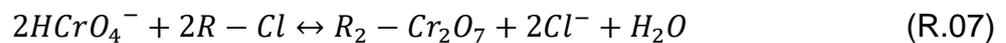
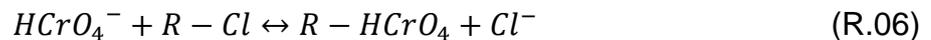
O mecanismo de troca iônica para as espécies de Cr^{6+} em resinas aniônicas pode ser separado em: I) reações na fase líquida e II) reações de troca na fase sólida (MUSTAFA *et al.*, 1997; SENGUPTA e CLIFFORD, 1986b). As reações de fase líquida envolvem as reações de especiação dos oxiânions que compõem as espécies de Cr^{6+}

apresentadas no Quadro 1. As reações em fase líquida são função da concentração total de Cr⁶⁺ e do pH na solução.



Sengupta e Clifford (1986), em seus trabalhos sobre a remoção de Cr⁶⁺ da água de sistemas de resfriamento empregando trocadores aniônicos, construíram o diagrama de fases para as espécies de Cr⁶⁺, representado pela Figura 2, com base no equilíbrio entre as reações R.01-R.04. O diagrama delimita as áreas de predominância entre as espécies H₂CrO₄, HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ e CrO₄²⁻, como função da concentração total de Cr⁶⁺ e do pH da fase líquida. Em pH's ácidos e faixa de concentração do presente estudo, temos o HCrO₄⁻ como espécie predominante.

Mustafa *et al.* (1997) sugerem que o mecanismo para remoção de Cr⁶⁺ em trocadores aniônicos seja representado de acordo com as reações R.06 – R.09. A reação R.09 é relevante apenas em pH acima de 6, podendo ser descartada das condições avaliadas neste estudo. A Reação R.07 é conhecida como dimerização do HCrO₄⁻ em fase sólida, e foi inicialmente reportada nos trabalhos de Sengupta e Clifford (1986b)

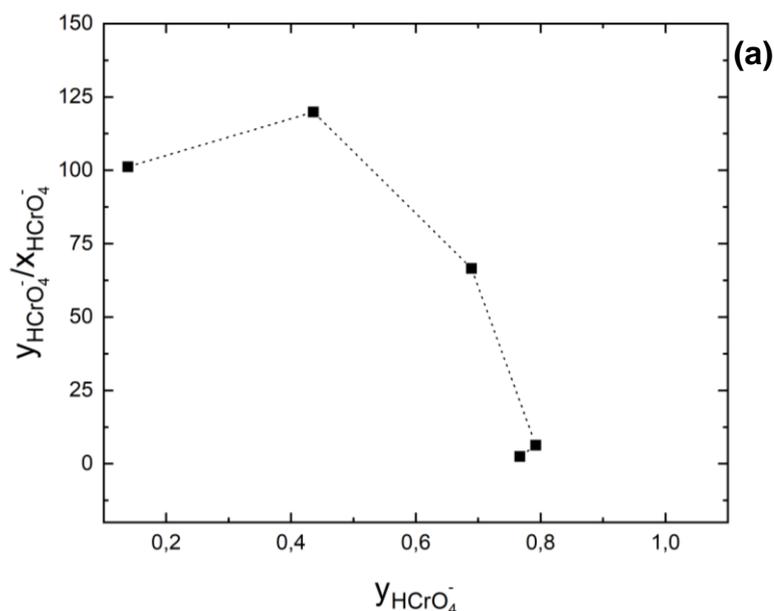


Ye *et al.* (2019) avaliaram o equilíbrio entre as reações de especiação do Cr⁶⁺ empregando o software PHREEQC, e constataram que em pH igual à 3,0 e concentração de Cr⁶⁺ de 100 mg/L, a espécie predominante foi o HCrO₄⁻,

representando 90% do Cr^{6+} total, sendo os outros 10% dados por $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Mesmo em menor quantidade, a presença de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ faz com que a reação R.08 seja significativa, uma vez que as resinas apresentam maior seletividade para espécies com maior carga eletrônica.

Sengupta e Clifford (1986b) sugerem que a ocorrência da reação R.07 na fase sólida possa ser comprovada plotando os dados de seletividade da resina para HCrO_4^- ($y_{\text{HCrO}_4^-}/x_{\text{HCrO}_4^-}$) versus a composição na fase sólida ($y_{\text{HCrO}_4^-}$). Se espécies de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ estiverem presentes no trocador iônico, os autores afirmam que deverá ocorrer um ponto de máximo na curva resultante. A ocorrência da Reação R.07 foi comprovada mais tarde por Mustafa *et al.* (1997). Os autores realizaram um estudo espectroscópico para a resina IRA-400, após a remoção de espécies de Cr^{6+} em pH igual à 3, e observaram bandas características do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em 760 e 940 cm^{-1} , confirmando a dimerização do HCrO_4^- na fase sólida. A Figura 29 apresenta o perfil de seletividade para a resina PFA300, enquanto a Figura 30 apresenta o perfil de seletividade para a resina SSTPFA63, ambos calculados com os dados experimentais obtidos para os modelos da LAM.

Figura 29 - Perfis de seletividade para o HCrO_4^- para a resina PFA300 nas concentrações totais da fase líquida: a) $1,0\text{ meq/L}$, b) $3,0\text{ meq/L}$.



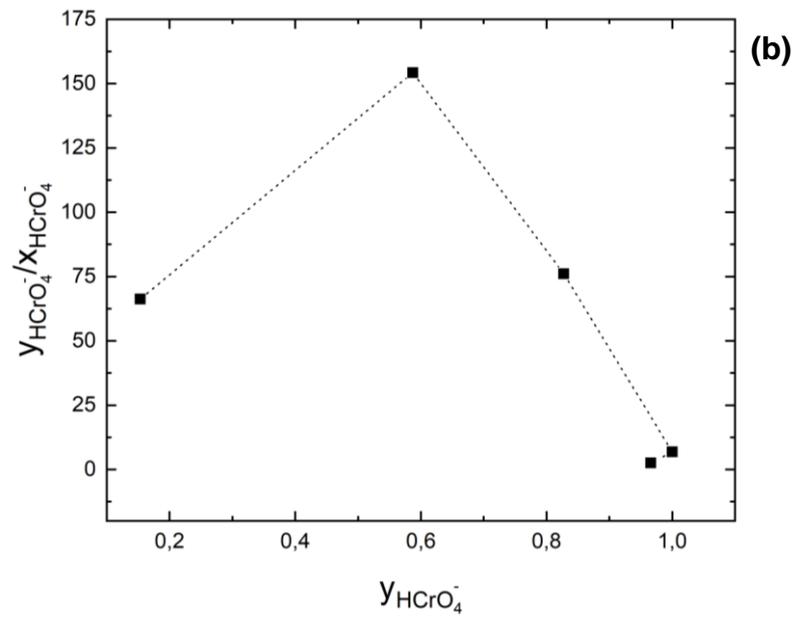
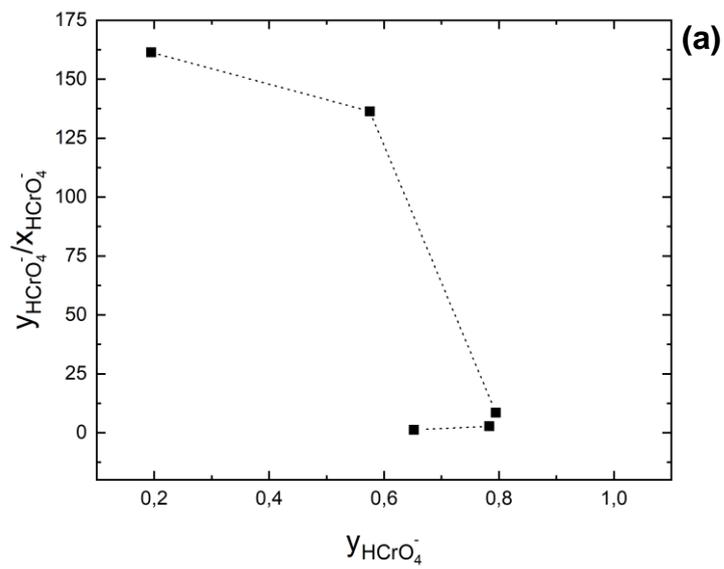
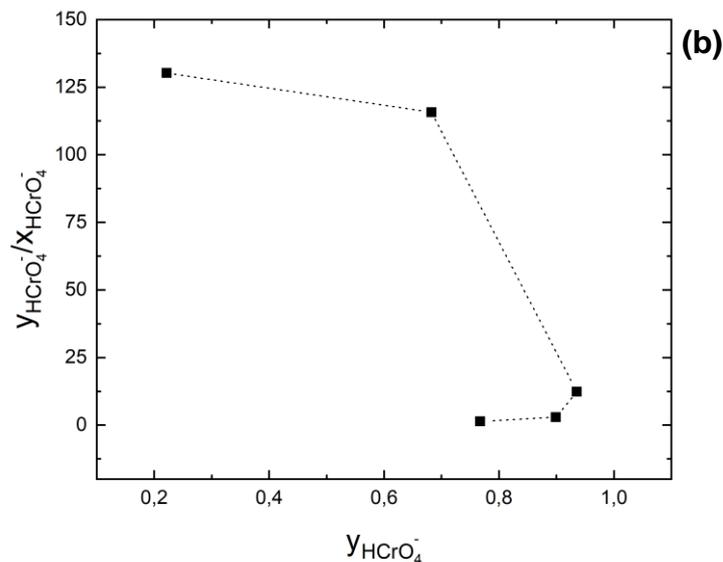


Figura 30 - Perfis de seletividade para o HCrO_4^- para a resina SSTPFA63 nas concentrações totais da fase líquida: a) 1,0 meq/L, b) 3,0 meq/L.





Observando as Figuras 29a e 29b, nota-se pontos de máximo em ambas as concentrações totais da fase líquida na curva de seletividade para $HCrO_4^-$, indicando que espécies de $Cr_2O_7^{2-}$ estão presentes na fase sólida, sejam elas devido a reação R.07 ou R.08. Para a resina SSTPFA63 não se observou ponto de máximo para a seletividade.

Sugere-se que a ausência de $Cr_2O_7^{2-}$ para resina SSTPFA63 possa ser explicada devido a suas características de melhor regenerabilidade, em função da tecnologia SST®. Desta maneira, a espécie divalente de Cr^{6+} formada na resina, é trocada pelo Cl^- na solução, fato este que faz com que $y_{HCrO_4^-}$ apresente um ponto de máximo, caracterizando a isoterma como do tipo Hmx. Para a resina PFA300, o perfil Hmx é mais suave devido a sua maior seletividade para espécies divalentes e menor facilidade de regeneração.

A capacidade de troca iônica superestimada pelos modelos de equilíbrio de fases e as maiores capacidades obtidas para estes conjuntos de experimentos podem ser atribuída às reações de condensação das espécies de $HCrO_4^-$ na fase sólida, as quais são potencializadas devido a menor hidratação da fase sólida comparada com a fase líquida (SENGUPTA e CLIFFORD, 1986b).

Mustafa *et al.* (1997), em seu trabalho com a resina aniônica fortemente básica, estirênica tipo gel, IRA-400 investigaram a razão molar entre os íons Cl^- e as espécies

de Cr^{6+} sob diferentes concentrações de Cr^{6+} e pH entre 3 e 11. Os autores explicam que para uma razão igual à 1, tem-se a ocorrência das reações R.06 e R.07, e para uma razão igual à 2, as reações R.08 e R.09. Para pH entre 2 e 3, os dados revelam que à medida que a concentração de Cr^{6+} aumenta, a razão molar diminui até atingir valores iguais à 0,84. O fato de a razão molar entre as espécies ser menor que 1 indica que mais Cr^{6+} foi retido pela fase sólida do que Cl^- foi liberado para fase líquida. Os autores atribuem este fato as reações de adição do HCrO_4^- , as quais formam $\text{Cr}_3\text{O}_{11}^{2-}$ e $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ na fase sólida. Desta maneira, a capacidade de troca superestimada se deve ao fato de o mecanismo combinar a troca iônica com reações de condensação na fase sólida. Uma vez que a concentração de Cl^- para os experimentos de equilíbrio de fases não foi controlada, acredita-se que não houve ocorrência significativa do processo reverso para troca iônica, explicando o formato H2 para as isotermas.

6.2. Cinética em Batelada

A Figura 31 apresenta e compara a variação da quantidade de HCrO_4^- na fase sólida de acordo com o tempo de contato com a fase líquida para as resinas PFA300 (Figura 31a) e SSTPFA63 (Figura 31b), com os dados simulados pelos modelos cinéticos em batelada de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, Equações 53 e 56, respectivamente. A Tabela 19 apresenta os valores da função objetivo, calculados pela Equação 147, resultantes do procedimento de ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Analisando os valores de F_{obj} apresentados na Tabela 19 nota-se que o melhor ajuste ocorreu para resina PFA300 pelo modelo de pseudo primeira ordem. Contudo, os valores da função objetivo estão todos na mesma ordem de grandeza, e são satisfatórios para ambos os modelos e resinas.

Figura 31 - Variação da quantidade de HCrO_4^- na fase sólida de acordo com o tempo de contato com a fase líquida, e comparativo entre modelos cinéticos para a) resina PFA300 e b) resina SSTPFA63, agitação 180 rpm, temperatura 25°C e concentração inicial 461,95 mg/L.

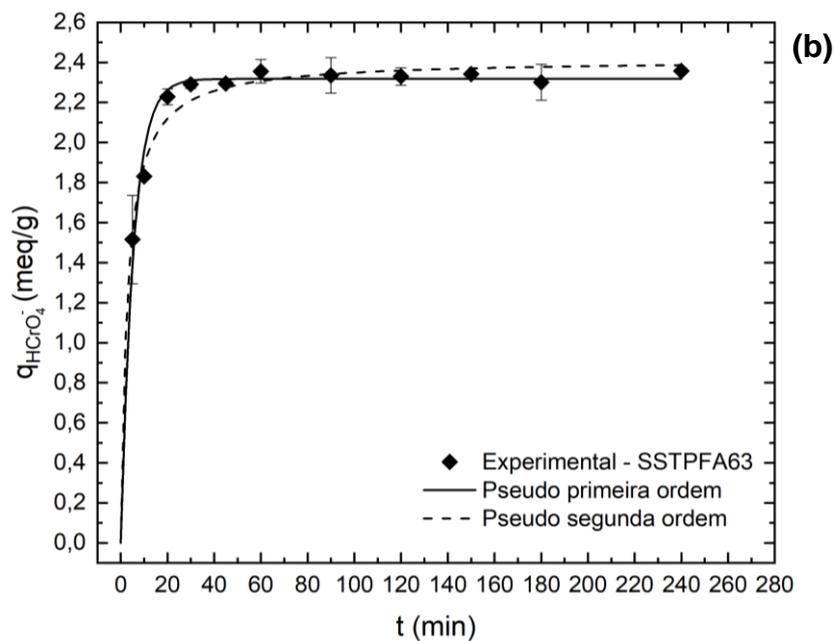
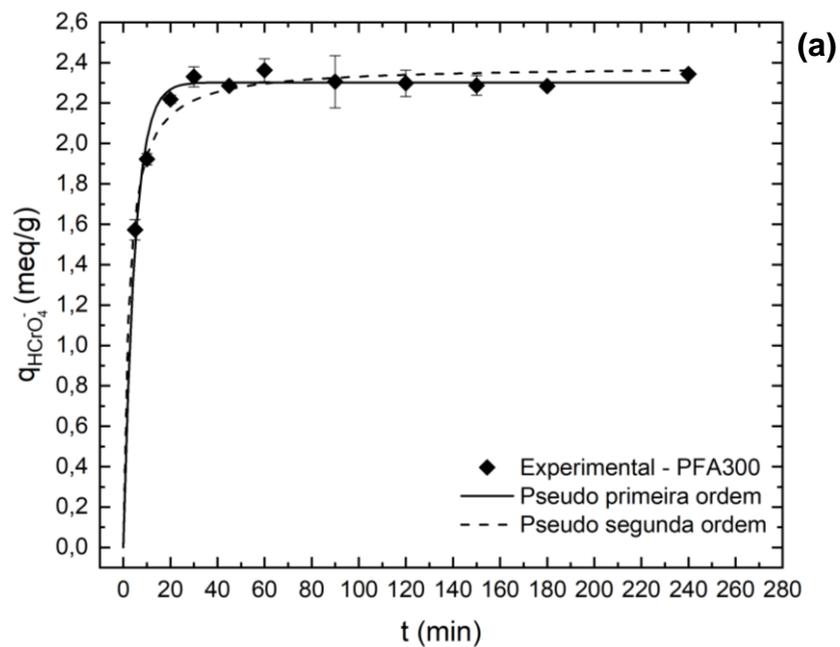


Tabela 19 - Valores da função objetivo resultantes do ajuste dos dados experimentais de cinética em batelada aos modelos de pseudo primeira ordem (1°) e pseudo segunda ordem (2°).

Modelo	Resina	F _{obj}
1°	PFA300	0,025
1°	SSTFA63	0,035
2°	PFA300	0,039
2°	SSTPFA63	0,034

Analisando o comportamento das linhas contínuas e tracejadas apresentadas na Figura 31, nota-se que ambos os modelos cinéticos representam de forma adequada o processo de remoção do HCrO_4^- em batelada pelas resinas PFA300 e SSTPFA63. O processo apresentou cinética rápida, com remoção de 92% do HCrO_4^- da fase líquida nos primeiros 20 min de experimento. Após 45 min de experimento a remoção foi estabilizada em 99% para a resina PFA300 e após 60 min para a resina SSTPFA63. Comportamentos cinéticos semelhantes foram reportados nos trabalhos de Bhatti *et al.* (2013), Shi *et al.* (2009) e Edebalı e Pehlivan (2010) para diferentes resinas aniônicas.

O perfil das curvas apresentadas na Figura 31 revela também que não há diferença significativa de cinética entre as duas resinas avaliadas. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Arar (2016), referente a aplicação das resinas C100 e SSTC60 para remoção de Cu^{2+} . A resina de grade convencional, C100, e a resina SST apresentaram comportamentos cinéticos semelhantes. A diferença de comportamento foi notada apenas nos testes de regeneração das resinas, onde a SSTC60 apresentou melhor desempenho.

A Tabela 20 apresenta os valores dos coeficientes K_1 e K_2 obtidos do ajuste dos modelos, comparando-os com valores reportados na literatura para diferentes resinas de troca iônica. A Tabela 20 também apresenta os valores da difusividade do HCrO_4^- na resina ($D_{s,j}$), calculados pela metodologia apresentada na Seção 5.4.

Tabela 20 - Constantes cinéticas dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem e difusividades no sólido para as resinas PFA300 e SSTPFA63, e comparativo com valores obtidos na literatura.

Resina	K_1 (min ⁻¹)	K_2 (meq/g.min)	d_p (m)	$D_{s,j}$ (m ² /s)	Referência
PFA300***	0,210	0,182	5,70E-04	1,89E-11	Este trabalho
SSTPFA63***	0,187	0,149	5,70E-04	1,68E-11	Este trabalho
Bioadsorvente*	0,00045	4,28775E-05	NA	-	Marandi, 2011.
Bioadsorvente - HCl*	0,00075	7,7208E-05	NA	-	Marandi, 2011.
4VP-DVB-EVP+	0,045	-	2,71E-06	9,18E-17	Casarrubias <i>et al.</i> , 2017.
AmberliteXAD-4 modificada*	0,1602	-	8,41E-04	3,15E-11	Bhatti <i>et al.</i> , 2013
Amberlite IRA96**	0,0373	-	5,95E-04	3,67E-12	Edebali e Pehlivan, 2010.
Dowex 1x8***	0,0418	-	2,10E-04	5,12E-13	Edebali e Pehlivan, 2010.
KC31-	0,07	8,54701E-05	-	-	Lee <i>et al.</i> , 2017.
PyrR1+	0,202	-	6,00E-04	2,02E-11	Neagu e Mikhalovsky, 2010.
PyrR2+	0,208	-	6,00E-04	2,08E-11	Neagu e Mikhalovsky, 2010.

* - Adsorventes, bioadsorventes ou resinas não iônicas; ** - Resina aniônica fracamente básica, macroporosa e matriz estirênica; *** - Resina aniônica fortemente básica, tipo gel e matriz estirênica; + - Resina aniônica fortemente básica, grupo funcional piridinico; - - Trocador iônico do tipo fibroso. NA – Não analisado.

Os valores das constantes cinéticas K_1 e K_2 demonstram que a velocidade de remoção do HCrO_4^- é levemente superior para a resina PFA300, comparado à resina SSTPFA63. Os valores de K_1 e $D_{s,j}$ ficaram próximos para as resinas PFA300 e SSTPFA63 quando comparados às resinas PyrR1, PyrR2 e Amberlite XAD-4 modificada. O valor de $D_{s,j}$ para a resina Amberlite IR96, $3,67 \times 10^{-12}$ m²/s é próximo do valor reportado por Rivero *et al.* (2004) para resina Lewatit MP-64 de $1,43 \times 10^{-12}$ m²/s, demonstrando que a difusão em resinas macroporosas é mais lenta. Para as resinas Dowex 1x8 e 4VP-DVB-EVP, os valores de $D_{s,j}$ foram abaixo dos demais, decorrentes dos baixos valores de K_1 reportados pelos autores.

Esperava-se que o valor da difusividade para a resina Dowex 1x8 fosse semelhante aos reportados neste estudo, devido a classe das resinas serem iguais. Uma possível explicação para os desvios nos valores é o pH de condução dos experimentos. Para resina Dowex 1x8, o pH dos testes cinéticos foi ajustado em 5,0, fora da faixa ideal de 3,0, reportada pelos próprios autores. Casarrubias *et al.* (2017)

constatarem em seu estudo que o pH exerce forte influência no valor de K_1 . Os autores verificaram um aumento de 61% em K_1 ao alterarem o pH de 2 para 6.

Os valores de $D_{s,j}$ reportados no presente estudo foram utilizados para alimentar os modelos fenomenológicos de leito fixo, para representação das curvas de ruptura.

6.3. Cinética em Leito Fixo

6.3.1. Refino Malha

A Figura 32 apresenta o perfil da curva de ruptura, em função do tempo adimensional, para diferentes refinamentos de malha espacial. Nestas simulações o número de Courant foi mantido constante, a fim de avaliar apenas o efeito da malha espacial na precisão do modelo.

Nota-se que a partir de 100 elementos na malha numérica a resposta simulada de C/C_0 não apresenta variações significativas. Logo, pode-se dizer que a partir de 100 elementos atinge-se a convergência da malha espacial. Para o restante das simulações apresentadas neste trabalho a malha espacial foi mantida em 100 elementos.

A Figura 33 apresenta a influência do passo temporal no perfil da curva de ruptura, representado através de simulações com diferentes números de Courant. Para as três condições o tamanho da malha espacial foi mantido em 100 elementos.

Figura 32 - Influência do número de elementos discretos na malha numérica no perfil da curva de ruptura. Condições experimentais Exp 03, utilizando correção de Dwivedi e Upadhyay para cálculo de k_f .

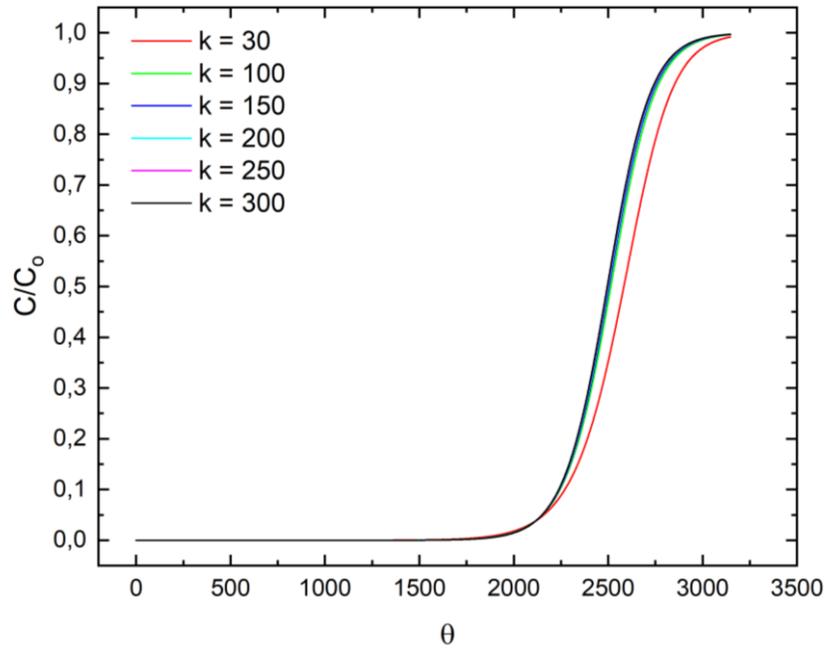
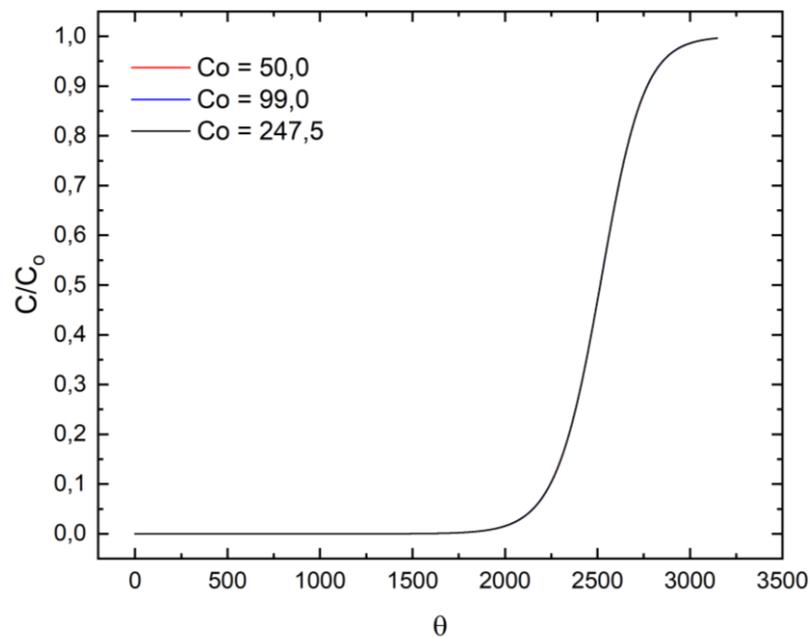


Figura 33 - Dependência do passo temporal no perfil da curva de ruptura simulada. Condições experimentais Exp 03, utilizando correção de Dwivedi e Upadhyay para cálculo de k_f , $k = 100$.



A inspeção da Figura 33 revela que o modelo não sofre influência do passo temporal utilizado, uma vez que a solução numérica foi igual para os número de Courant de 50, 99,9 e 247,5. Este comportamento é explicado devido ao desacoplamento das variáveis espaciais e temporais que ocorre ao empregar o método das linhas, fator esse que restringe o uso deste método numérico para problemas físicos onde o desacoplamento das variáveis não seja possível (PETZOLD e ASCHER, 1998). Para o restante das simulações apresentadas neste trabalho o número de Courant foi mantido em 99,0 visando diminuir o número de iterações e aumentar a velocidade de processamento do algoritmo.

6.3.2. Avaliação das Correlações para Cálculo k_f

O significado do coeficiente de transferência de massa por convecção é complexo, o valor expresso por ele traz com si, subjetivamente, informações referentes a geometria do sistema, propriedades termodinâmicas e de transporte do fluido (CREMASCO, 2015). Esta complexidade em se entender os fenômenos que regem a convecção deram origem às correlações empíricas para o cálculo deste coeficiente para diversos sistemas, sob diferentes condições de fluxo. A fim de identificar qual a melhor correlação de transferência de massa para cada curva de ruptura obtida no laboratório (Exp 01, Exp 02, Exp 03 e Exp 04) diferentes correlações foram avaliadas para o cálculo de k_f no sistema de leito empacotado de resina.

A Figura 34 apresenta as curvas de ruptura calculadas para a resina PFA300, para a condição experimental Exp 01 (Figura 34a) e Exp 03 (Figura 34b), enquanto a Figura 35 apresenta as curvas de ruptura para a resina SSTPFA63, para a condição experimental Exp 02 (Figura 35a) e Exp 04 (Figura 35b). Algumas correlações apresentadas na Tabela 5 não foram utilizadas por não atender aos critérios de validade de Re , enquanto outras foram descartadas devido a sua similaridade com as correlações selecionadas.

Figura 34 - Curvas de ruptura simuladas utilizando diferentes correlações para o cálculo de k_f para a resina PFA300 sob as condições experimentais a) Exp 01 e b) Exp 03.

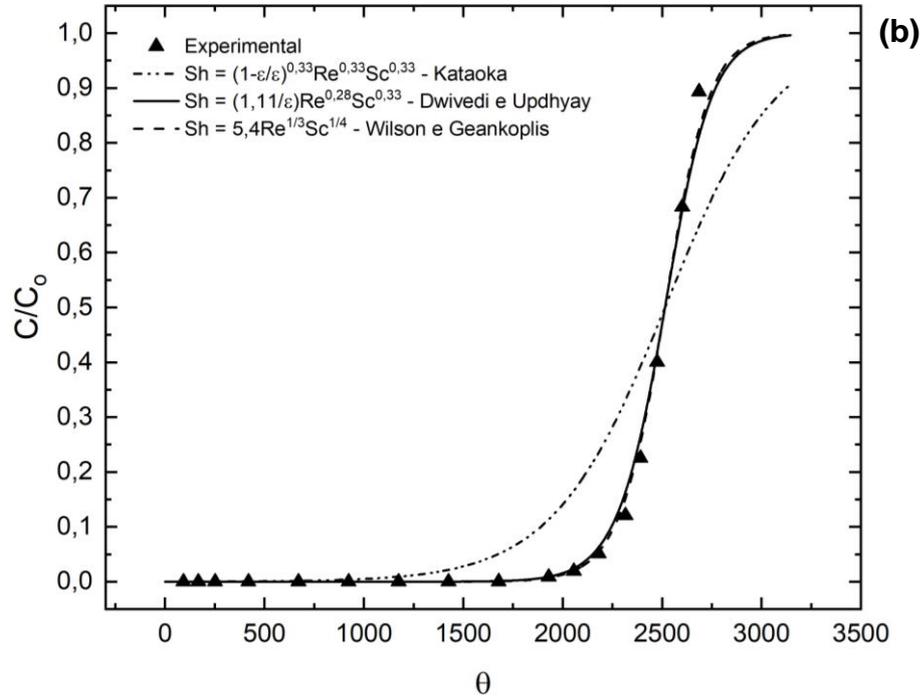
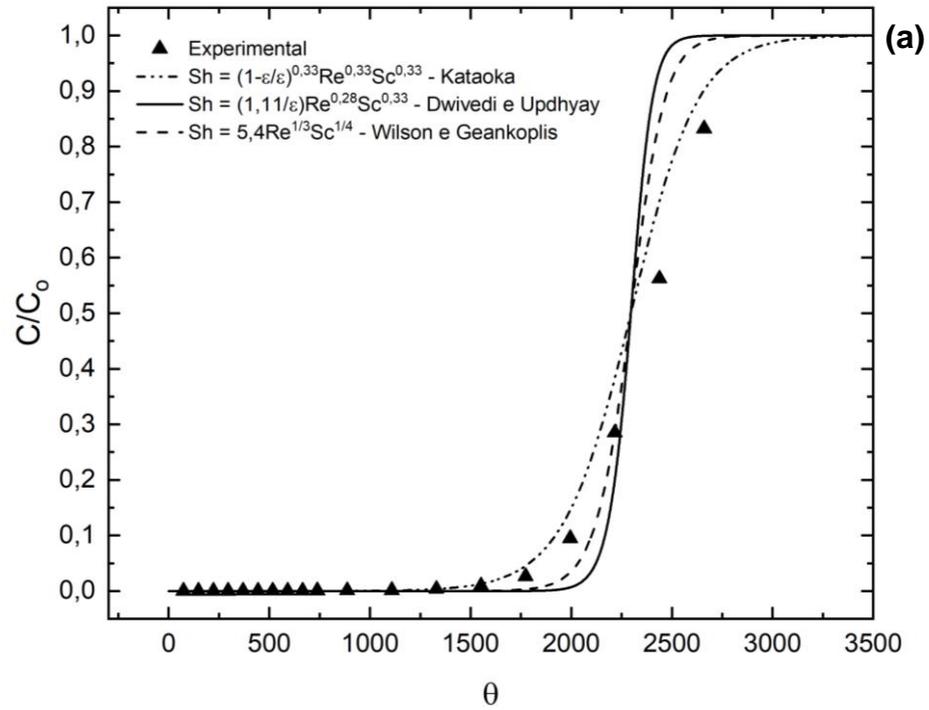
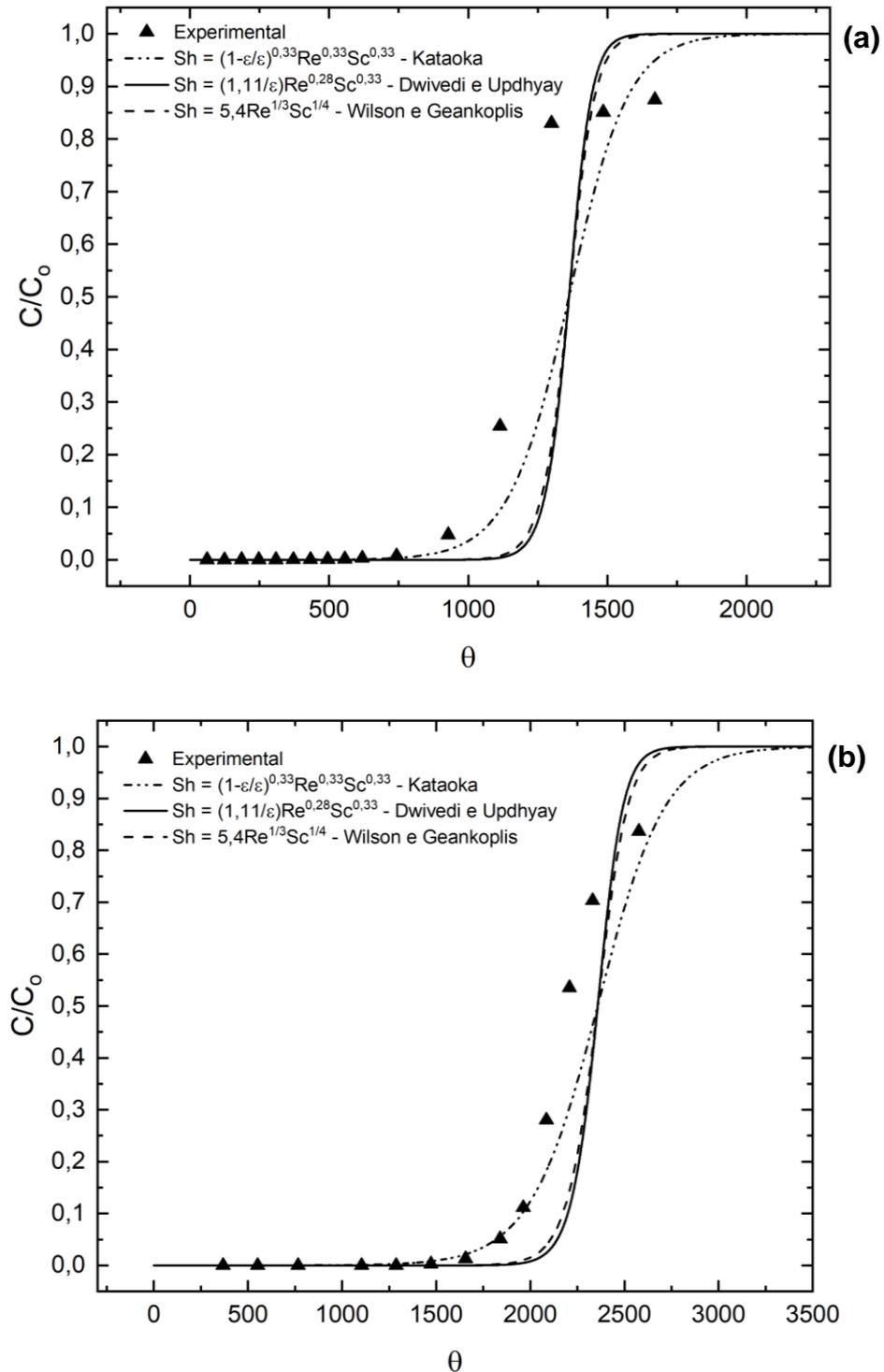


Figura 35 - Curvas de ruptura simuladas utilizando diferentes correlações para o cálculo de k_f para a resina SSTPFA63 sob as condições experimentais a) Exp 02 e b) Exp 04.



As Figuras 34 e 35 demonstram a melhor representação de k_f pela correlação de Kataoka *et al.* (1972) para as condições do Exp 01, Exp 02 e Exp 04. O Exp 03 foi

melhor representado pelas correlações de Dwivedi e Upadhyay (1977) e Wilson e Geankoplis (1966), sendo estas com desempenho semelhante.

A inclinação da curva de ruptura traduz informações da zona de transferência de massa no sistema de leito fixo. Curvas com menores inclinações refletem em zonas de transferência de massa maiores. Além da inclinação da curva, a alteração da correlação causa variação no momento de ruptura (θ_b) do leito fixo. A alteração do ponto de ruptura é atribuída ao aumento do valor de k_f calculado por diferentes correlações (LV *et al.*, 2008). A Tabela 21, apresenta os valores de k_f calculados para cada simulação, nas diferentes condições experimentais, onde é possível observar que o uso das correlações de Dwivedi e Upadhyay (1977) e Wilson e Geankoplis (1966) tendem a resultar em maiores valores para k_f .

Tabela 21 - Valores de k_f calculados para as diferentes condições experimentais, empregado as correlações de Kataoka, Wilson e Geankoplis e Dwivedi e Upadhyay.

Correlação	k_f (m/s)			
	Exp 01	Exp 02	Exp 03	Exp 04
Kataoka et al., 1972.	4,24E-05	3,66E-05	3,28E-05	3,65E-05
Wilson e Geankoplis, 1966.	8,62E-05	8,62E-05	8,53E-05	8,49E-05
Dwivedi e Upadhyay, 1977.	1,39E-04	9,92E-05	8,04E-05	1,01E-04

O bom desempenho da correlação de Kataoka *et al.* (1972) pode ser atribuído às condições nas quais ela foi derivada. Para sua derivação, os autores assumiram transferência de massa da fase fluida com as paredes de um cilindro contínuo, para escoamentos laminares, de modo a aproximar os caminhos formados nos interstícios do meio poroso. Desta maneira, a correlação apresenta excelente desempenho para sistemas com $Re < 10$. Os valores apresentados na Tabela 21 estão dentro da ordem de grandeza reportados na literatura para outros sistemas de leito fixo (CASARRUBIAS, 2017; RIVERO, 2004; LV *et al.*, 2008).

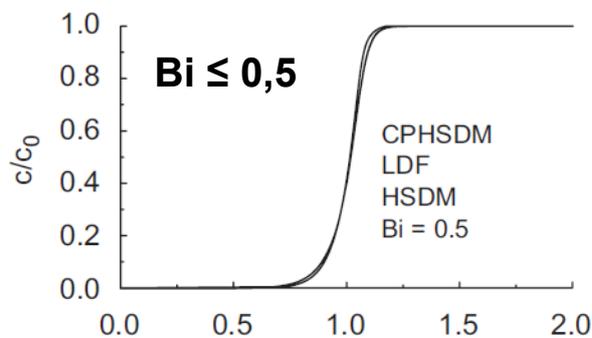
Segundo Sperlich *et al.* (2008), outra forma de classificar as curvas de ruptura quanto ao seu mecanismo controlador de transferência de massa é através da análise do número adimensional de Biot. Contudo, os autores sugerem uma alteração no modo de cálculo de Biot de maneira a incluir os efeitos da concentração na fase líquida e sólida. Desta maneira, a Equação 101 é reescrita como:

$$Bi = \frac{k_f r_p C_o}{D_{s,j} \rho_p q_o} \quad (204)$$

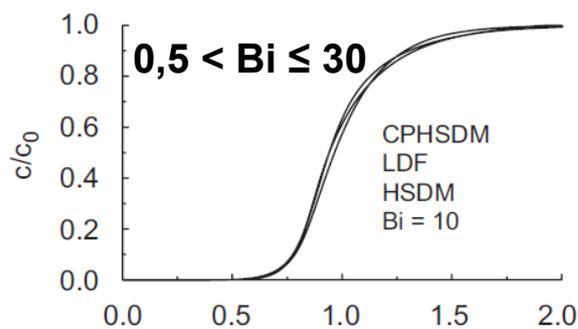
Onde C_o é a concentração inicial introduzida no leito fixo e q_o a concentração na fase sólida calculada por meio da relação de equilíbrio adotada, para a concentração C_o .

A alteração do modo de cálculo do número de Biot, e sua respectiva interpretação e classificação do perfil da curva de ruptura quanto as características de transferência de massa está representada na Figura 36 (SPERLICH *et al.*, 2008).

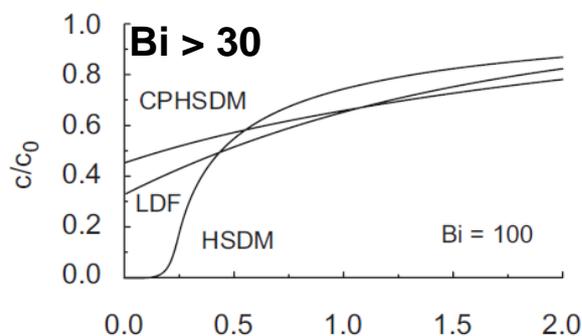
Figura 36 - Identificação do mecanismo predominante de transferência de massa em leito fixo de acordo com o perfil da curva de ruptura e número de Biot, calculado pela Equação 204.



Transferência de massa na fase líquida controla o processo de adsorção.



Transferência de massa na fase líquida e na fase sólida são importantes no controle do processo de adsorção.



Transferência de massa na fase sólida controla o processo de adsorção.

Fonte: Adaptado de Sperlich *et al.* (2008).

A Tabela 22 apresenta os números de Biot calculados, por meio das Equações 204 e 101, para as curvas de ruptura simuladas, utilizando k_f calculado pela correlação que melhor representou o perfil da curva de ruptura, para cada condição experimental.

Tabela 22 - Números de Biot calculados para as curvas de ruptura simuladas nas diferentes condições experimentais, empregando as melhores condições de cálculo para k_f .

Parâmetro	Exp 01	Exp 02	Exp 03	Exp 04
Bi (Eq. 204)	0,61	0,68	0,43	0,40
Bi (Eq. 101)	1277	1240	2413	1239

A análise dos valores para o número de Biot expressos na Tabela 22, calculados pela Equação 204, em comparação com o sistema de classificação proposto por Sperlich *et al.* (2008), apresentado na Figura 36, sugere que para os Exp 01 e Exp 02 o processo é limitado pela ação conjunta dos mecanismos de transferência de massa no líquido e no sólido, enquanto para os Exp 03 e Exp 04, o mecanismo controlador é a transferência de massa no líquido. Esta classificação nos permite fazer as seguintes observações:

- I. $ZTM_{exp03} < ZTM_{exp01}$: A zona de transferência de massa (ZTM) desenvolvida no Exp 03 é menor, se comparada ao Exp 01.
- II. $ZTM_{exp04} < ZTM_{exp02}$: A zona de transferência de massa (ZTM) desenvolvida no Exp 04 é menor, se comparada ao Exp 02.
- III. A ZTM diminuiu com a diminuição de C_o (mantendo aproximadamente constante a profundidade de resina, massa de resina e vazão volumétrica, ver Tabela 11).
- IV. O uso da Equação 101 para o cálculo do número de Biot aplicado a sistemas de adsorção e/ou troca iônica em sistema de leito fixo limita a interpretação dos dados e dos mecanismos de transporte que influenciam no fenômeno.

As observações realizadas sobre os tamanhos das ZTM's fundamentam-se nas maiores inclinações relacionadas às curvas de ruptura associadas a números de $Bi < 0,5$ (ver Figura 36). Segundo LV *et al.* (2008), a difusividade no sólido é o principal fator que contribui com a inclinação da curva de ruptura e, desta maneira, contribui

para determinar o tamanho da ZTM. Sendo assim, como as curvas de ruptura dos Exp 03 e Exp 04 foram classificadas na classe onde o controle de transferência de massa por difusão no sólido exerce menor influência, espera-se que suas ZTM's sejam menores. O cálculo quantitativo da ZTM e outros parâmetros importantes das curvas de ruptura será apresentado e discutido na Seção 6.3.3.

A relação com a concentração total na fase líquida pode ser explicada pelo perfil extremamente favorável das isotermas de adsorção do HCrO_4^- para ambas as resinas PFA300 e SSTPFA63. Ao diminuir a concentração total C_o , o número resultante no numerador da Equação 204 diminui. Porém, mesmo com a diminuição de C_o , q_o permanece praticamente inalterado (observar perfis das isotermas Figuras 26 e 27), fazendo com que o número de Biot diminua. Fisicamente, esta condição pode ser entendida da seguinte maneira: a diminuição de C_o faz com que o gradiente na fase líquida para transferência de massa diminua, diminuindo a eficácia do processo. Contudo, para a fase sólida, o gradiente de transferência de massa permanece inalterado, fazendo com que o processo seja mais efetivo e que a curva de ruptura seja enquadrada na classe correspondente ao controle devido a transferência de massa na fase líquida. A dependência dos parâmetros de transferência de massa com as características das isotermas de adsorção e troca iônica podem ser constatadas no livro texto de Perry e Green, 2008.

Comparando os valores para o número de Biot calculados pelas Equações 101 e 205, nota-se que o uso da Equação 101 para a análise do mecanismo predominante de transferência de massa delimita a interpretação dos resultados. Segundo Cremasco (2015), para valores de $Bi > 50$, calculados pela Equação 101, pode-se desprezar as interferências dos mecanismos de transporte por convecção, neste caso, no filme líquido. Desta maneira, de acordo com os valores apresentados na Tabela 22, empregando a Equação 101, todos os experimentos teriam seu mecanismo de transferência de massa controlado pela difusão no sólido, diferenciando da classificação realizada empregando os valores de Biot calculados pela Equação 204. Isto demonstra a importância de se utilizar análises adimensionais desenvolvidas e /ou adaptadas para o processo em estudo.

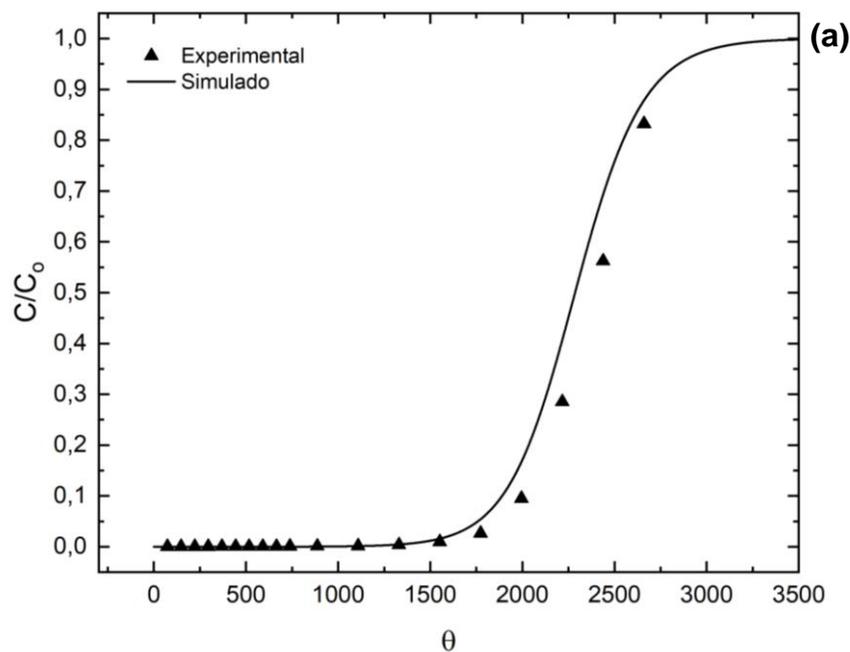
As curvas de ruptura apresentadas nas seções subsequentes foram calculadas empregando as correlações de transferência de massa que melhor adequaram o perfil

da curva de ruptura para cada condição experimental. Para o Exp 03, adotou-se a correlação de Dwivedi e Upadhyay (1977).

6.3.3. Validação Modelo Leito Fixo

A Figura 37 apresenta as simulações das curvas de ruptura para a resina PFA300, na condição experimental Exp 01 (Figura 37a) e Exp 03 (Figura 37b), enquanto a Figura 38 apresenta as simulações da curva de ruptura para a resina SSTPFA63, para as condições experimentais Exp 02 (Figura 38a) e Exp 04 (Figura 38b). As simulações apresentadas nas Figuras 37 e 38 foram realizadas utilizando as correlações de transferência de massa que melhor ajustaram o perfil da curva de ruptura, de acordo com a discussão apresentada na Seção 6.3.2.

Figura 37 - Curvas de ruptura simuladas através do modelo fenomenológico para resina PFA300 nas condições experimentais a) Exp 01 e b) Exp 03.



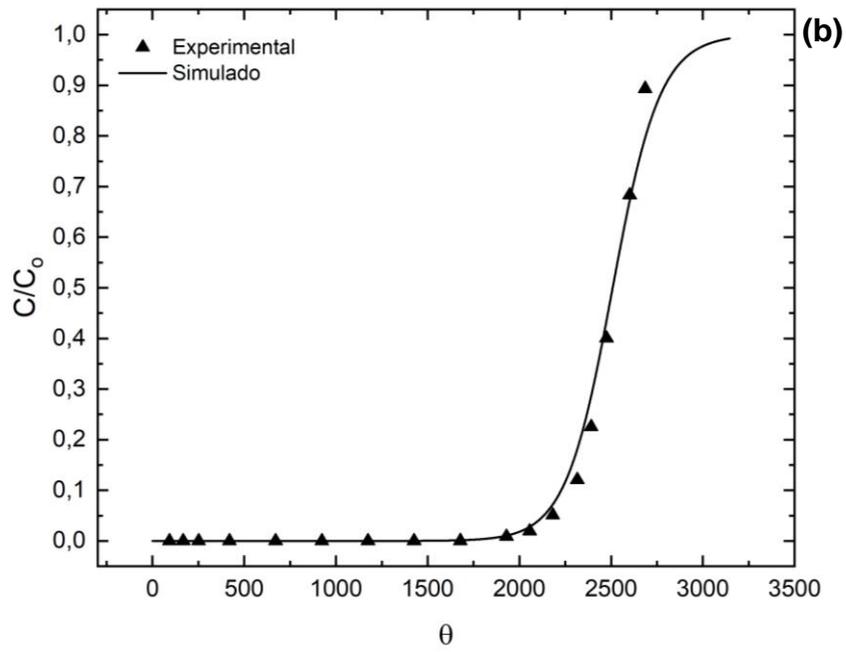
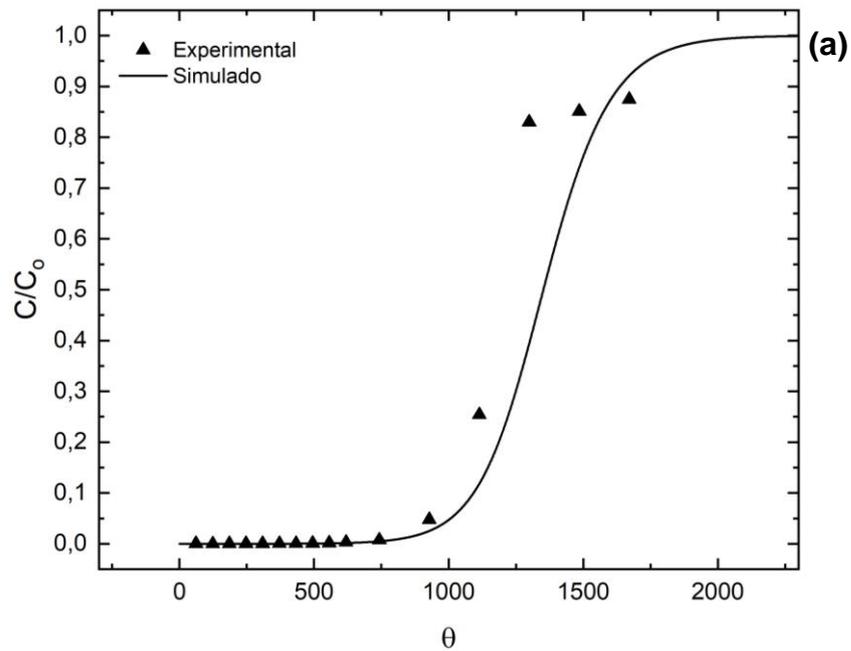
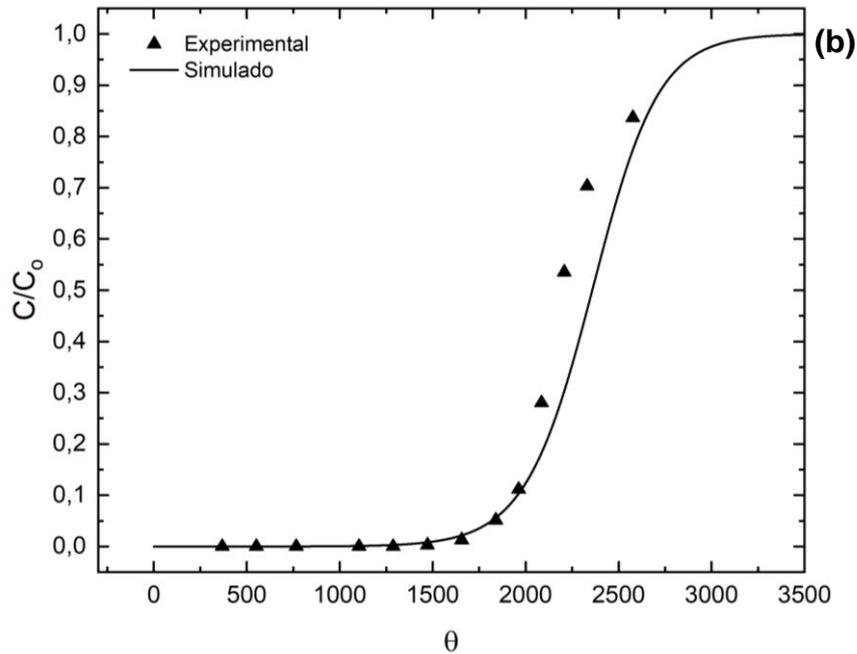


Figura 38 - Curvas de ruptura simuladas através do modelo fenomenológico para resina SSTPFA63 nas condições experimentais a) Exp 02 e b) Exp 04.





Visualmente nota-se que o modelo é capaz de representar o perfil da curva de ruptura para ambas as resinas, nas diferentes condições experimentais, uma vez que os resultados simulados (linha contínua) ficaram próximas aos pontos experimentais. Com intuito de validar o modelo fenomenológico, comparou-se sua capacidade de predição dos principais pontos avaliados em uma curva de ruptura, destacados na Figura 8.

A Tabela 23 apresenta um comparativo entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo fenomenológico para t_b , t_{50} , t_s , H_u , TPR e ZTM, para as quatro curvas de ruptura experimentais. O momento de ruptura foi adotado quando a concentração do efluente da coluna atingiu 1% da concentração de Cr^{6+} inicial, enquanto o tempo de saturação foi avaliado como sendo o momento qual o efluente da coluna atingiu 99% do valor inicial. No cálculo dos parâmetros empregou-se as Equações 59 – 64. A Tabela 24 compara o erro de predição entre os parâmetros calculados a partir dos dados experimentais e dos dados calculados a partir das simulações numéricas.

Tabela 23 - Parâmetros de relevância avaliados nas curvas de ruptura para as resinas PFA300 e SSTPFA63, calculados a partir dos dados experimentais e simulados. Tempo de ruptura avaliado quando $C/C_0 = 0,01$ e tempo de saturação avaliado quando $C/C_0 = 0,99$.

Parâmetro	Exp 01		Exp 02		Exp 03		Exp 04	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
θ_b	1551,00	1532,00	805,00	835,00	1926,00	1964,00	1527,00	1514,00
θ_{50}	2391,00	2288,00	1196,00	1355,00	2513,00	2513,00	2217,00	2368,00
θ_s	3281,00	3311,00	2266,00	2276,00	2967,00	3187,00	2934,00	3195,00
t_b (min)	209,91	207,34	130,11	134,96	459,05	468,11	248,96	246,84
t_{50} (min)	323,59	309,65	193,30	219,00	598,96	598,96	361,46	386,08
t_s (min)	444,04	448,10	366,24	367,85	707,17	759,60	478,36	520,91
TPR	0,65	0,67	0,67	0,62	0,77	0,78	0,69	0,64
τ	0,57	0,57	0,57	0,49	0,78	0,74	0,63	0,57
H_u (cm)	11,15	11,05	9,41	8,15	14,82	14,07	10,31	9,48
H_t (cm)	19,5	19,5	16,6	16,6	19,1	19,1	16,5	16,5
ZTM (cm)	8,35	8,45	7,19	8,45	4,28	5,03	6,19	7,02
q_{opr} (meq/g)	3,33	3,29	1,64	1,84	2,66	2,71	2,13	1,95

Onde: t_b – Tempo de ruptura; t_{50} – Tempo onde $C/C_0 = 0,50$; t_s – Tempo para saturação do leito; TPR – Razão de utilização do leito; H_u – Altura útil; H_t – Altura total; ZTM – Zona de transferência de massa; q_{opr} – Capacidade operacional de troca iônica;

Tabela 24 - Erros de predição entre os dados experimentais e os dados calculados empregando o modelo fenomenológico para representação da curva de ruptura.

Parâmetro	Erro predição (%)			
	Exp 01	Exp 02	Exp 03	Exp 04
t_b	1,23	-3,73	-1,97	0,85
t_{50}	4,31	-13,29	0,00	-6,81
t_s	-0,91	-0,44	-7,41	-8,90
TPR	-3,22	8,44	-1,97	7,17
H_u	0,86	13,43	5,07	8,05
ZTM	-1,15	-17,57	-17,56	-13,43
q_{opr}	1,27	-12,47	-1,76	8,58

Os processos de troca iônica em leito fixo são conduzidos até o tempo de ruptura, representado por t_b . Neste tempo, encerra-se a etapa de operação para se iniciar a regeneração das resinas de troca iônica. Desta maneira, a predição deste parâmetro é de suma importância nos processos de leito fixo, pois permitem que se pare o processo no momento ideal, evitando gastos desnecessários com regenerantes e maximizando o uso da resina. Observando os valores dos erros na predição de t_b percebe-se que o modelo fenomenológico foi eficaz para o cálculo deste parâmetro em todas as condições operacionais e resinas avaliadas neste estudo.

Além do tempo de ruptura, os erros para a predição da capacidade operacional de troca iônica (q_{opr}) ficaram todos abaixo de 13%, sendo a melhor predição associada as curvas de ruptura da resina PFA300. A predição da capacidade operacional é de suma importância para aplicações e projetos de engenharia.

Para o tempo avaliado em $C/C_o = 0,50$, a melhor predição ocorreu para o Exp 03, seguido do Exp 01, Exp 04 e por fim o Exp 02. Nota-se um melhor ajuste do modelo fenomenológico à resina PFA300. A estimativa de t_{50} é útil para o cálculo da razão de resina utilizada no leito (TPR). À medida que TPR tende a unidade o sistema tende a idealidade, com uso completo da capacidade da resina entre as etapas de operação. Os valores calculados para o TPR ficaram na mesma ordem de grandeza para todos os experimentos, com exceção do Exp 03 que atingiu 77% de uso do leito. Os erros atribuídos à predição do TPR ficaram todos abaixo de 10%, sendo o modelo fenomenológico satisfatório para a predição deste parâmetro.

Avaliando os valores calculados para ZTM observa-se que $ZTM_{\text{exp03}} < ZTM_{\text{exp01}}$ e $ZTM_{\text{exp04}} < ZTM_{\text{exp02}}$, corroborando com as observações feitas na Seção 6.3.2, referentes a transferência de massa. Com relação ao erro de predição, o cálculo da ZTM foi o parâmetro com maior erro percentual quando comparado os valores calculados a partir dos dados experimentais com os valores calculados a partir do modelo fenomenológico. Apesar do maior erro associado a este parâmetro, o modelo foi capaz de prever a menor ZTM do Exp 03 comparado ao Exp 01, assim como a menor ZTM do Exp 04 comparado ao Exp 02.

Comparando os valores de altura total (H_t), altura útil (H_u) e ZTM, apresentados na Tabela 23, percebe-se que em média utiliza-se apenas 60% da resina empacotada no leito antes de sua ruptura. Este fato está associado aos valores elevados da ZTM, a qual ocupa cerca de 42%, 43%, 22% e 37% do leito empregado nas condições Exp 01, Exp 02, Exp 03 e Exp 04, respectivamente. Sendo os melhores parâmetros cinéticos atribuídos à condição Exp 03, devido a sua menor ZTM.

A Figura 39 apresenta foto da condição Exp 01, após decorrido o processo e estabelecimento da ZTM. A alteração de cor da resina ao mudar sua forma iônica de Cl^- para HCrO_4^- é perceptível pelo tom alaranjado. Apesar de perceptível a formação de uma ZTM, é difícil estabelecer os limites de início e fim, devido a transição de cor difusa na resina. Segundo Sengupta (2017), é característico que em processos de troca iônica ocorra formação de ZTM com tonalidades de cor difusas, de difícil delimitação experimental. Desta maneira, o cálculo do tamanho da ZTM através da curva de ruptura é a melhor maneira de eliminar erros de medição e comparar diferentes resinas e condições operacionais.

Existem poucos trabalhos publicados disponíveis na literatura que empregaram o modelo de fenomenológico de transporte dispersivo para representar as curvas de ruptura do HCrO_4^- em resinas aniônicas. Rivero *et al.* (2004) utilizaram o modelo de transporte dispersivo, aplicando a LAM Semi Ideal para previsão do equilíbrio, para representar a curva de ruptura do HCrO_4^- para resina Lewatit MP-64. Os autores avaliaram diferentes condições de concentração, profundidade de leito e velocidade intersticial. Contudo, os parâmetros não foram variados de maneira separada, de modo a verificar sua influência isolada, dificultando a comparação dos resultados. Casarrubias *et al.* (2017) fizeram uso do modelo de transporte dispersivo, empregando

a isoterma de Langmuir para representar os dados de equilíbrio, para prever as curvas de ruptura do HCrO_4^- em resina piridinica. As curvas simuladas foram avaliadas em diferentes condições de pH, apresentando resultados satisfatórios.

Ambos os estudos citados fizeram otimização dos dados preditos pelo modelo de transporte dispersivo com os dados experimentais, empregando funções objetivo similares à Equação 196, ajustando os valores de K_s para adequar a representação dos dados.

Figura 39 – Foto da coluna de leito fixo experimental durante obtenção dos dados do experimento Exp 01.



As curvas de ruptura simuladas e apresentadas pelas Figura 37 e 38 e os valores de erro de predição apresentados na Tabela 24 comprovam a aplicabilidade do modelo de transporte dispersivo na predição de dados cinéticos em leitos fixos, aplicados à remoção de HCrO_4^- de soluções aquosas empregando resinas aniônicas.

6.3.4. Modelos Empíricos

Os modelos empíricos de Thomas (Equação 112), Bohart-Adams (Equação 117) e Clark (Equação 120) foram ajustados aos dados experimentais (Exp 01, Exp 02, Exp 03 e Exp 04) para comparativo com a predição do modelo de transporte dispersivo. Os parâmetros ajustáveis dos modelos empíricos foram obtidos por meio de regressão não linear, empregando método GRG não linear, implementado no Excel®. Optou-se pelo ajuste não linear de modo a melhorar a predição dos modelos empíricos, uma vez que o ajuste realizado por regressão linear não apresentou desempenho satisfatório na representação dos dados experimentais, como mostrado na Figura 40. A Tabela 25 apresenta as funções objetivo resultantes dos ajustes não lineares das Equações 112, 117 e 120.

Figura 40 - Comparativo entre as curvas de ruptura simuladas pelo modelo de Thomas, para constantes ajustáveis obtidas por diferentes metodologias numéricas.

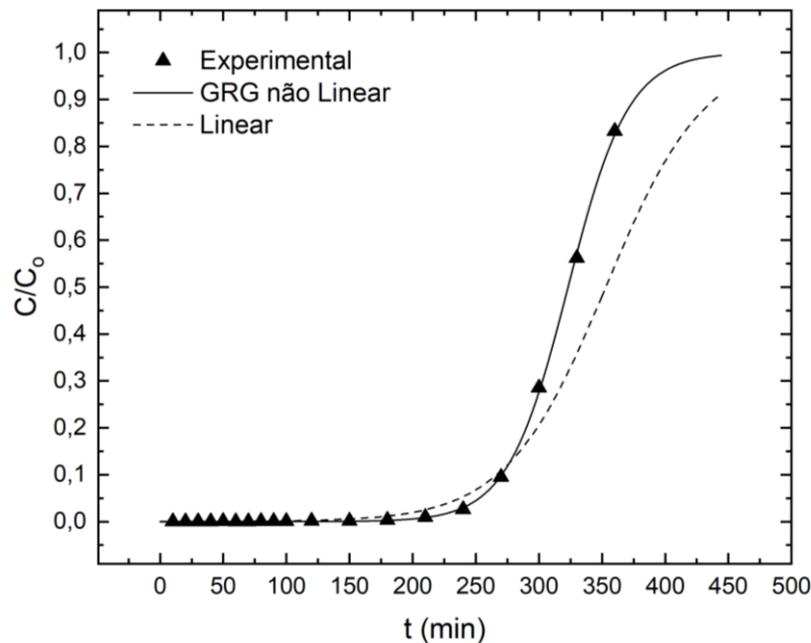


Tabela 25 - Funções objetivo calculadas pela Equação 196 após o ajuste dos modelos empíricos aos dados experimentais de curva de ruptura.

Experimento	Resina	F_{obj}		
		Thomas	Bohart-Adams	Clark
Exp 01	PFA300	0,00028	0,00028	0,00459
Exp 03	PFA300	0,00294	0,00294	0,00296
Exp 02	SSTPFA63	0,03223	0,03223	0,03795
Exp 04	SSTPFA63	0,01191	0,01191	0,03644

Analisando os valores de F_{obj} apresentados na Tabela 25, se nota o melhor ajuste dos modelos às curvas de ruptura atribuídas à resina PFA300. Os valores das funções objetivo calculados para o modelo de Thomas e Bohart-Adams são iguais devido as similaridades dos modelos cinéticos. Mesmo para os maiores valores de F_{obj} para a resina SSTPFA63, considera-se que o ajuste dos modelos aos dados é satisfatório. Bons ajustes para modelos cinéticos empíricos para sistemas de remoção de Cr^{6+} foram obtidos por Marandi (2011) para bioadsorventes, por Dai *et al.* (2015) e Lee *et al.* (2017) para trocadores iônicos fibrosos, por Singh *et al.* (2017) para géis adsorventes e por Lin e Kiang (2003) para resinas de troca iônica.

A Tabela 26 apresenta as constantes cinéticas ajustadas para os modelos cinéticos empíricos. Para a resina PFA300, a maior constante cinética K_{th} e K_{BA} para o Exp 03 corrobora com os dados apresentados para a ZTM, indicando que a transferência de massa foi mais efetiva nestas condições operacionais, enquanto para a resina SSTPFA63 os valores das constantes permaneceram na mesma ordem de grandeza, sem alteração significativa, sugerindo que o comportamento cinético foi semelhante em ambos os experimentos. O mesmo comportamento foi observado para os valores de TPR e ZTM da resina SSTPFA63, os quais apresentaram valores semelhantes.

Os valores reportados de q_0 para a resina SSTPFA63 se aproximam da capacidade máxima reportada pelo fabricante da resina, enquanto para a resina PFA300 apenas o valor reportado para o Exp 03 corrobora com o valor teórico presente na ficha técnica da resina. Uma vez que os modelos empíricos são adaptações da teoria de adsorção aplicados a troca iônica, e não possuem sentido físico, deve-se ter cautela ao analisar os valores das constantes ajustadas, uma vez que apenas estes dados cinéticos não fornecem informações suficientes para

discussão de características de transferência de massa e outros mecanismos envolvidos no processo de troca iônica.

Tabela 26 - Valores das constantes cinéticas ajustadas para os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Clark.

Experimento	Resina	Thomas		Bohart-Adams		Clark	
		K_{th} (L/meq.min)	q_0 (meq/g)	K_{BA} (L/meq.min)	q_0 (meq/L)	A	r (min ⁻¹)
Exp 01	PFA300	0,0095	5,13	0,0095	2388,15	9,16E+11	0,0781
Exp 03	PFA300	0,0260	3,47	0,0260	1450,93	2,17E+20	0,0743
Exp 02	SSTPFA63	0,0194	2,64	0,0194	1301,16	7,45E+16	0,1843
Exp 04	SSTPFA63	0,0188	2,85	0,0188	1386,67	4,77E+17	0,1046

As Figuras 41a e 41b apresentam a comparação entre as curvas de ruptura simuladas pelos modelos empíricos com a curva de ruptura simulada pelo modelo fenomenológico de transporte dispersivo, para a resina PFA300 na condição Exp 01 (Figura 41a) e Exp 03 (Figura 41b), enquanto as Figuras 42 apresentam as curvas para resina SSTPFA63, na condição experimental Exp 02 (Figura 42a) e Exp 04 (Figura 42b).

Para a resina PFA300 os resultados do modelo de transporte dispersivo foram mais próximos dos modelos empíricos, se comparada a predição para a resina SSTPFA63. Contudo, de maneira geral nota-se que ambos os modelos são capazes de reproduzir a curva de ruptura de maneira adequada.

O uso do modelo de transporte dispersivo é vantajoso devido a sua capacidade de predizer a característica da curva de ruptura em ambas as condições operacionais, sob diferentes concentrações iniciais e tipos de resina, apenas através da alteração de parâmetros físico-químicos e geométricos do sistema em estudo. Esta característica não pode ser alcançada ao utilizar-se modelos empíricos, devido a sua aplicabilidade restrita à apenas as condições experimentais às quais foi ajustado. Essa característica impede que os modelos empíricos sejam utilizados para otimização de processos e condições operacionais (BORBA, 2009; HAMADOUI, 2009).

Figura 41 - Comparação entre as curvas de ruptura simuladas pelos modelos empíricos de Thomas, Bohart-Adams e Clark com modelo fenomenológico de transporte dispersivo para resina PFA300 nas condições experimentais a) Exp 01 e b) Exp 03.

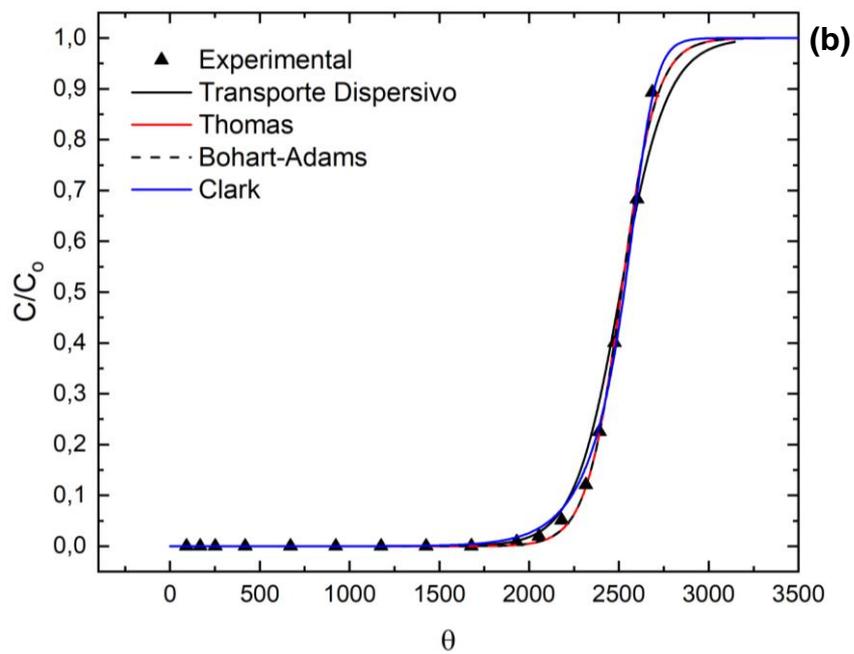
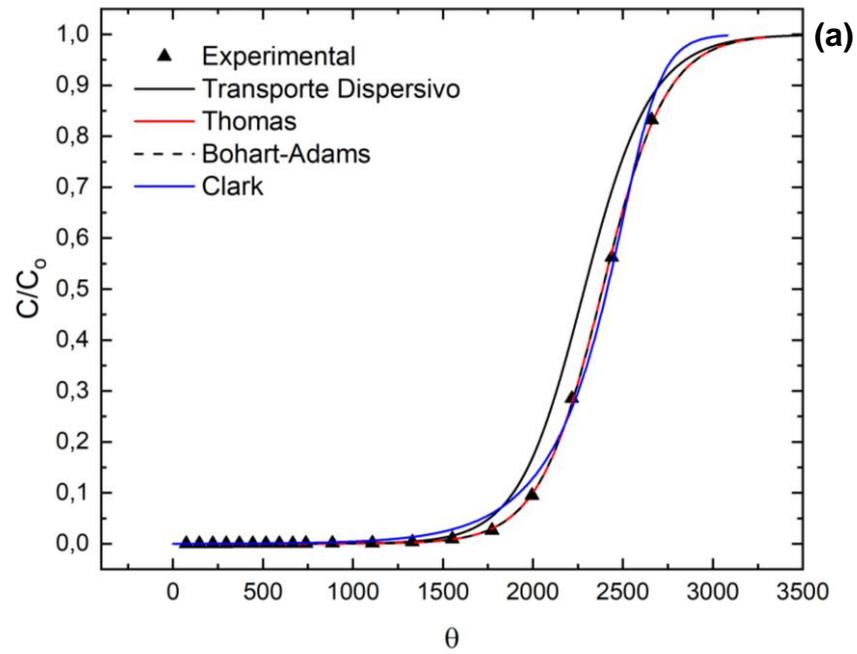
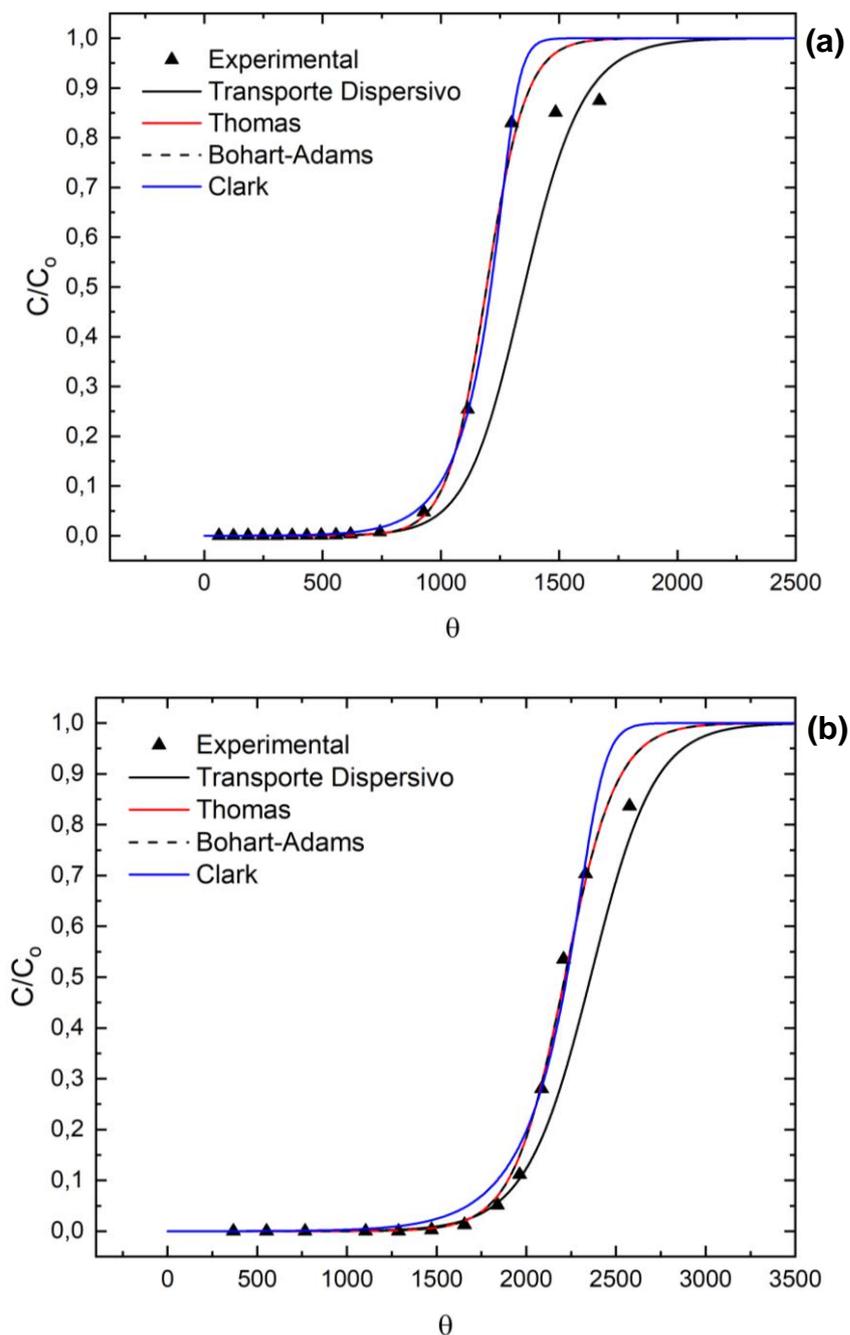


Figura 42 - Comparação entre as curvas de ruptura simuladas pelos modelos empíricos de Thomas, Bohart-Adams e Clark com modelo fenomenológico de transporte dispersivo para resina SSTPFA63 nas condições experimentais a) Exp 02 e b) Exp 04.



Como pode-se observar nas Figuras 41 e 42 o modelo fenomenológico é capaz de prever o comportamento da curva de ruptura com resultados próximos dos fornecidos pelos modelos empíricos, demonstrando seu potencial de uso. Hamadoui (2009) justifica em seu trabalho o uso dos modelos empíricos visto a sua simplicidade, argumentando sobre a complexidade na resolução do modelo de transporte

dispersivo. Contudo, nos dias atuais e com a evolução das ferramentas computacionais a resolução das equações que representam o perfil da curva de ruptura fenomenológico são mais acessíveis, resultando em baixos tempo computacionais e potencialidade de aplicação para predição dos perfis das curvas de ruptura.

7. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido buscou representar matematicamente os fenômenos envolvidos no processo de troca iônica aplicado à remoção de Cr^{6+} de um efluente sintético em meio aquoso, visando a possível aplicação no tratamento de efluentes de indústrias galvânicas. A modelagem matemática se dividiu em dois blocos distintos, porém complementares, o termodinâmico e o cinético de troca iônica.

Os modelos termodinâmicos avaliados foram a LAM Ideal e Não Ideal e as isotermas de Langmuir e Freundlich, ambos em pH iguais à 3,0 e 25 °C. Para ajuste dos modelos e verificação da sua capacidade de prever o equilíbrio entre as fases, dados experimentais em laboratório foram obtidos, por meio da técnica em batelada. A LAM Ideal e os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados por regressão linear. Para o modelo da LAM Não Ideal, desenvolveu-se um código em Python para ajuste multivariável das equações. Para a área de termodinâmica de troca iônica, as principais conclusões obtidas foram:

- O modelo da LAM Ideal não ajustou satisfatoriamente os dados de equilíbrio binário entre os íons HCrO_4^- e Cl^- , apresentando valores de R^2 longe da unidade. Qualitativamente, o modelo reproduziu o comportamento extremamente favorável das resinas para a retenção do íon HCrO_4^- .
- A análise dos coeficientes de atividade calculados pelas correlações de Debye-Huckel, Davies e Bromley demonstraram tendência de idealidade na fase líquida para todas as condições avaliadas.
- Os coeficientes de atividade calculados pelo modelo de Wilson para fase sólida indicam não idealidades na resina em ambas as formas iônicas.
- Os ajustes realizados pelo modelo da LAM Não Ideal foram superiores aos ajustes feitos pela LAM Ideal. A inspeção dos valores de F_{obj} demonstram que o melhor ajuste ocorreu para resina PFA300 na condição de 3,0 meq/L.
- Para resina SSTPFA63, o modelo da LAM Não Ideal ajustou satisfatoriamente os dados até razões iônicas na fase líquida iguais à 0,20, perdendo precisão em razões iônicas superiores à 0,20, não sendo capaz de capturar o perfil H_{mx} da isoterma.

- Os valores das constantes de equilíbrio $K_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cl}^-}$ calculados pela LAM Não Ideal estão na mesma ordem de grandeza dos valores reportados na literatura, para ajustes feitos com modelos da LAM Semi-Ideal.
- Os modelos de isotermas foram capazes de representar adequadamente o equilíbrio de fases, todos com ajustes superiores à $R^2 > 0,90$, exceto para isoterma de Langmuir para a resina SSTPFA63. Os valores de ajuste reportados neste trabalho situaram-se na faixa reportada pela literatura.
- Os valores de K_L obtidos neste estudo estão na faixa reportada na literatura, e indicaram maior afinidade do HCrO_4^- pela resina SSTPFA63. Os valores de n indicaram adsorção favorável, corroborando com o observado nos modelos da LAM.
- A capacidade máxima de troca iônica prevista pelo modelo de Langmuir para as resinas foi maior que a relatada pelo fabricante das resinas, provavelmente pela formação de espécies com mais de um átomo de cromo na estrutura da resina, porém, com a mesma equivalência em carga.
- A análise dos resultados e comportamentos das isotermas sugeriu que o sistema $\text{HCrO}_4^- - \text{Cl}^-$ sofre influência de outros íons que possam estar presentes na fase líquida, devido à especiação do Cr^{6+} . Outro fator que pode influenciar o fenômeno são as reações de fase sólida.

Para os modelos cinéticos, incluiu-se na modelagem os fenômenos de transferência de massa na fase líquida, na fase sólida e os fenômenos de dispersão axial no leito empacotado, além da inclusão dos balanços materiais na fase líquida e sólida. Na interface entre as fases, admitiu-se equilíbrio termodinâmico. A inclusão dos fenômenos mencionados classifica o modelo fenomenológico como um modelo de transporte dispersivo. Selecionou-se a isoterma de Langmuir para representação do equilíbrio de maneira a contornar as dificuldades numéricas introduzidas no uso da LAM Não Ideal. As etapas de transferência de massa sequenciais foram modeladas utilizando a hipótese da FML, e empregando correlação conjunta para o cálculo de K_{FML} , a qual englobava os fenômenos de transferência de massa no líquido e no sólido. As hipóteses admitidas simplificaram a solução numérica das equações resultantes, por evitar a introdução de um sistema DAE.

As constantes do modelo fenomenológico não foram otimizadas aos dados experimentais para manter a generalidade e aplicabilidade do modelo à diferentes

resinas. Para determinação da constante de transferência de massa por convecção empregou-se correlações estabelecidas na literatura. Para a difusividade no sólido, empregou-se procedimentos experimentais em batelada, de rápida execução e simplicidade no aparato requisitado. As curvas cinéticas em batelada foram utilizadas para ajuste de modelos disponíveis na literatura e, em seguida, por relação de similaridade $D_{s,j}$ foi determinado para ambas as resinas. O ajuste dos modelos empíricos aos dados experimentais de curva de ruptura foi realizado para comparar e confrontar a aplicabilidade do modelo fenomenológico, e realçar os benefícios do seu uso. As principais conclusões foram:

- Cinética de troca iônica rápida para o íon HCrO_4^- , resultando em remoções de 92% nos primeiros 20 minutos de contato e 99% de remoção após 45 minutos. Os perfis de remoção de HCrO_4^- foram semelhantes para ambas as resinas, resultando em valores de $D_{s,j}$ de $1,89 \times 10^{-11}$ e $1,68 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.
- Convergência da malha espacial discretizada em 100 volumes finitos. A solução numérica não sofreu interferência para os números de Courant avaliados, que variaram apenas com o passo de tempo selecionado, demonstrando o desacoplamento das variáveis resultantes do método das linhas.
- Os perfis das curvas de ruptura simuladas foram representados de maneira satisfatória por correlações disponíveis na literatura para o cálculo de k_f . A correlação de Kataoka representou melhor os fenômenos para os Exp 01, Exp 02 e Exp 04. Para o Exp 03, a melhor representação foi realizada pelas correlações de Dwivedi e Upadhyay e Wilson e Geankoplis.
- A análise de transferência de massa revelou diferentes mecanismos controladores entre as condições experimentais. Além disso, os resultados demonstram que o uso do número de Biot modificado é mais adequado para a classificação das resistências a transferência de massa em processos de leito fixo.
- O t_b calculado pelo modelo de transporte dispersivo apresentou erros de predição na ordem de 1,23%, -3,73%, -1,97% e 0,85% para as condições experimentais Exp 01, Exp 02, Exp 03 e Exp 04, demonstrando a capacidade do modelo em capturar os fenômenos em leito fixo.

- Os parâmetros t_{50} e ZTM apresentarem erros maiores para sua predição, sendo os maiores erros de -13,29% e -17,57%, respectivamente, para a condição experimental Exp 02. Apesar dos erros, o modelo conseguiu capturar a tendência de alteração no tamanho da ZTM com a alteração das condições de processo.
- A predição de H_u e TPR foram satisfatórias, apresentando erros de 0,86%, 13,43%, 5,07% e 8,05% e -3,22%, 8,44%, -1,97% e 7,17%, respectivamente, para as condições experimentais Exp 01, Exp 02, Exp 03 e Exp 04.
- A formação da ZTM experimental acompanhada e apresentada na Figura 39 corroboram qualitativamente com os valores reportados para as ZTM's calculadas.
- A comparação das curvas de ruptura calculadas pelo modelo fenomenológico com os modelos empíricos demonstra o potencial de predição do modelo. Apesar de representarem de maneira adequada os perfis das curvas de ruptura, os modelos empíricos são válidos apenas nas condições em que foram ajustados, sendo incapazes de serem utilizados para otimização de processo. Este fato mostra os benefícios do uso do modelo de transporte dispersivo.

As principais contribuições deste trabalho foram o estudo e aplicação da LAM Não Ideal à remoção de HCrO_4^- empregando resinas aniônicas, o uso do modelo fenomenológico para modelar a remoção de HCrO_4^- e a abordagem experimental para determinação da difusividade na fase sólida. É importante destacar que não foram encontrados trabalhos na literatura que utilizaram o modelo da LAM Não Ideal para prever o equilíbrio de sistemas de remoção de HCrO_4^- e nem trabalhos que utilizaram abordagem alternativa na determinação da difusividade, e depois validando seu valor com as simulações em leito fixo. E para a modelagem fenomenológica de sistemas de leito fixo para remoção de HCrO_4^- , apenas dois trabalhos foram encontrados até o momento da conclusão do presente estudo, explorando esta alternativa. Desta maneira, espera-se que o presente estudo possa contribuir com o estado da arte, e forneça importantes dados para o desenvolvimento desta possível aplicação.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Toda pesquisa de mestrado deve ser delimitada, contendo um início, meio e fim, e por muitas vezes, não somos capazes de investigar todas as condições desejadas. Desta maneira, as seguintes sugestões são dadas para elaboração de novos trabalhos:

- Investigar o uso do modelo de Freundlich e da LAM Não Ideal para prever o equilíbrio termodinâmico no modelo fenomenológico de transporte dispersivo, e investigar se há melhora de predição;
- Utilizar modelo de difusão baseado na segunda lei de Fick para prever a composição da fase sólida e transferência de massa no sólido;
- Propor novos modelos termodinâmicos que sejam capazes de contemplar as reações de fase líquida;
- Propor novos modelos termodinâmicos que sejam capazes de contemplar as reações de fase sólida;
- Investigar experimentalmente os perfis de regeneração das resinas após seu uso, além de investigar se há perda de capacidade após as regenerações;
- Analisar se há alteração nos modelos termodinâmicos para a etapa de regeneração;
- Modelagem matemática da etapa de regeneração das resinas aniônicas;
- Desenvolvimento de novos Solver's para uso em linguagem Python, os quais sejam capazes de resolver sistemas DAE;
- Realizar estudo experimental com unidade piloto;
- Realizar estudo de retorno de investimento, de modo a verificar aplicabilidade da tecnologia em indústrias galvânicas instaladas no Brasil;

9. REFERÊNCIAS

ADRIANO, W. S. *et al.* Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. **Biochemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 27, p. 132-137, 2005.

ALEXANDRATOS, S. D. *et al.* Sustaining Water Resources: Environmental and Economic Impact. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 3, p. 2879 – 2888, 2019.

ANSYS. Ansys Fluent Theory Guide: Release 15.0. 2013.

AL OSMAN, M. *et al.* Exposure routes and health effects of heavy metals on children. **Biometals**, Springer, v. 32, p. 563-573, 2019.

ALLEN, R. M. *et al.* The Characterization of Binary and Ternary Ion Exchange Equilibria. **The Chemical Engineering Journal**, v. 40, p. 151 – 158, 1989.

ALLEN, R. M., ADDISON, A., “Ion Exchange for Ternary Systems from Binary Exchange Data”, **The Chemical Engineering Journal**, v. 44, p. 113-118, 1990.

ARAR, O. Shallow Shell Resin versus Traditional Resin: A Case Study for Cu(II) Removal. **Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering**, v. 17. n. 3, p. 530-542, 2016.

BHATTI, A. A. *et al.* Evaluation of chromium(IV) sorption efficiency of modified Amberlite XAD-4 resin. **Arabian Journal of Chemistry**, King Saud University, v.10, 2013.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 523-544, 1920.

BORBA, C. E. **ESTUDO DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA DO SISTEMA MULTICOMPONENTE COBRE-ZINCO-SÓDIO UTILIZANDO A RESINA AMBERLITE IR 120**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Curso de Pós-graduação em engenharia química, Campinas, 2009.

BOYD, G. E.; SOLDANO, B. A. Self-diffusion of Cations in and through Sulfonated Polystyrene Cation-exchange Polymers¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 24, p. 6091-6099, 1953.

BOYER, W. D. A. *et al.* Ion Exchange Equilibria in Binary and Ternary Systems. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 77, 1999.

BRASIL, E. *et al.* Remediation of hexavalent chromium contaminated water through zero-valent iron nanoparticles and effects on tomato plant growth performance. **Scientific Reports**, Nature Research, v. 10, n. 1920, 2020.

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

CANEVESI, R. L. S. *et al.* Modelagem do processo de troca iônica pela Lei da Ação das Massas e redes neurais artificiais. **Estudos Tecnológicos**, v.5, n.3, p. 389 – 403, 2009.

CASARRUBIAS, J. A. A. *et al.* Chromium adsorption into a macroporous resin based on vinylpyridine-divinylbenzene copolymers: Thermodynamics, kinetics, and process dynamic in a fixed bed column. **Adsorption**, v. 24, p. 105 – 120, 2017.

CARBERRY, James J. A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds. **AIChE Journal**, v. 6, n. 3, p. 460-463, 1960.

CAVACO, S. A. *et al.* Removal of Chromium from electroplating industry effluents by ion Exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 114. P. 634 – 638, 2007.

CHMIEL, W. S.; KOLODYNSKA, D. Application of ion exchangers for the purification of galvanic wastewater from heavy metals. **Separation Science and Technology**, Taylor & Francis Online, v. 53, 2018.

CLARK, Robert M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. **Environmental science & technology**, v. 21, n. 6, p. 573-580, 1987.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos da Transferência de Massa**. 3.ed. São Paulo: Blucher, 2015.

DABROWSKI, A. *et al.* Selective removal of heavy metal ions from Waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, Elsevier, v. 56, p. 91 – 106, 2004.

DAI, L. *et al.* Resource Recovery of Cr(IV) from electroplating wastewater: Laboratory and pilot-scale investigation using weak fibrous anion exchange. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 1-8, 2015.

DULLIEN, **Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure**, Academic Press, NY, 1979.

DRANOFF, J., LAPIDUS, L., Multicomponent ion exchange column calculations, **Ind. Eng. Chem.**, v. 50 (11), p.1648-1653, 1958.

DWIVEDI, P. N.; UPADHYAY, S. N. Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, n. 2, p. 157-165, 1977.

EDEBALI, S; PEHLIVAN, E. Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1x8 ion-exchange resins for the removal of Cr(IV) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 161, p. 161-166, 2010.

EDWARDS, M. F.; RICHARDSON, J. F. Gas dispersion in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 23, n. 2, p. 109-123, 1968.

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.

FERNÁNDEZ, J. C. T., **Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos**, São Carlos: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de São Carlos, 2004, 152 p. Tese (Doutorado).

GAINES, G. L. Jr. e THOMAS, H. C. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 721, p. 714 – 718, 1953.

GEANKOPLIS, C. **Transport Processes and Unit Operations**. Prentice Hall International, 1993.

GORBACH, A. *et al.* Measurement and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A – Equilibria and Kinetics. **Adsorption**, v.10, p. 29-46, 2004.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., SMITH, D., “A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids”, **Journal Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.

GODE, F.; PEHLIVAN, E. Removal of Cr(IV) from aqueous solution by two Lewatit-anion Exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. B119, p. 175-182, 2005.

HAMDAOUI, O. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 161, p. 737 – 746, 2009.

HARSCOET, E. FROELICH, D. Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA). **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v.16, p. 1294 – 1305, 2008.

HUTCHINS, R. A. New method simplifies design of activated system. **Chem. Eng**, v. 80, p. 138, 1973.

JAIN, J. S., SNOWYINK, V. L., "Adsorption from Biosolute Systems on Active Carbon", **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 45, p. 2463-2479, 1973.

KATAOKA, TAKESHI; YOSHIDA, HIROYUKI; UEYAMA, KORETSUNE. Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 5, n. 2, p. 132-136, 1972.

KOCH, Donald L.; BRADY, John F. Dispersion in fixed beds. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 154, p. 399-427, 1985.

KUMAR, Surendra; UPADHYAY, S. N.; MATHUR, V. K. Low Reynolds number mass transfer in packed beds of cylindrical particles. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, n. 1, p. 1-8, 1977.

KUREK, A. P; DOTTO, M. E. R.; ARAÚJO, P. H. H.; SELLIN, N. Evaluation of the etching and chrome plating on the ABS, PVC and PVC/ABS blends surface. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 44571-44581, 2016.

KUREK, A. P; RANZAN, T.; CARDOSO, I. N., DOTTO, M. E. R.; BALZER, P. S.; SELLIN, N. Recycling by injection and chrome plating of acrylonitrile-butadiene-styrene parts pickled in hydrochloric and nitric acids. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, p. 48372, 2020.

KOWALSKY, Z. *et al.* Life cycle assessment of different variants of sodium chromate production in Poland. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 15, p. 28-37, 2007.

KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Nanoadsorbents for pollutant's removal: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 203, p. 159–168, 2015.

LANGER, G. et al. Heat and mass transfer in packed beds—III. Axial mass dispersion. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 21, n. 6, p. 751-759, 1978.

LEE, S. C. *et al.* Modacrylic anion-exchange fibers for Cr(VI) removal from chromium-plating rinse water in batch and flow-through column experiments. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**. Taylor & Francis, v. 0. n. 0, p. 1 – 9, 2017.

LEE, C. G. *et al.* Removal and Recovery of Cr(IV) from Industrial Plating Wastewater Using Fibrous Anion Exchanger. **Water, Air & Soil Pollution**, Springer, v. 227, n. 287, 2017.

LIMA, L. C. C. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica.** Dissertação (Mestrado), Universidade de Brasília, Curso de Pós-Graduação em Química, Brasília, 2013.

LIN, S. H.; KIANG, C. D. Chromic acid recovery from waste acid solution by an ion Exchange process: equilibrium and column ion exchange modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 92, p. 193-199, 2003.

LIU, C. *et al.* A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 143-151, 2016.

LV, L. *et al.* Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of Pb²⁺ in a fixed bed of ETS-10 adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 325, p. 57 – 63, 2008.

MACKIE, J. S.; MEARES, P. The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane I. Theoretical. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 232, n. 1191, p. 498-509, 1955.

MAKISHA, N.; YUNCHINA, M. Methods and solutions for galvanic waste water treatment. **MATEC Web of Conferences**, SPbWOSCE, v. 106, 2017.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. 2. Ed. LTC, 2017.

MARANDI, R. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Dead Fungal Biomass of *Phanerochaete chrysosporium*: Batch and Fixed Bed Studies. **Canadian Journal on Chemical Engineering & Technology**, v.2, n.2, 2011.

McCABE *et al.* **Unit Operations of Chemical Engineering**. Mc Hill, 1993.

MEHABLIA, M.A., SHALLCROSS, D.C., STEVENS, G.W., Prediction of multicomponent ion exchange equilibria, **Chem. Eng. Sci.**, v. 49(14), p. 2277-2286, 1994.

MEHABLIA, M.A., SHALLCROSS, D.C., STEVENS, G.W., Ternary and Quaternary ion exchange equilibria, **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 14(2), p. 309-322, 1996.

Ministério da Saúde; Portaria de Consolidação N° 5, Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema único de Saúde; Brasília, 2017.

MUSTAFA, S. *et al.* Selectivity reversal and dimerization of chromate in the exchanger Amberlite IRA-400. **Reactive & Functional Polymers**, v. 34, p. 135-144, 1997.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEAGU, V.; MIKHALOVSKY, S. Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines). **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 183, p. 533-540, 2010.

NGUYEN, N. V. *et al.* Comparative studies on the adsorption of Au(III) from waste rinse water of semiconductor industry using various resins. **Hydrometallurgy**, Elsevier, v. 105. P. 161-167, 2010.

NUR, T. *et al.* Nitrate Removal using Purolite A520E ion Exchange resin. Batch and fixed-bed column adsorption modelling. **Int. J. Environ. Technol.**, v.12 p. 1311 – 1320, 2015.

OLIVEIRA, S. *et al.* Plating on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastic: a review. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 56, p. 3657-3674, 2016.

OSTROSKI, I. C. **ESTUDO DA TROCA IÔNICA MULTICOMPONENTE PELA ZEÓLITA NaY em COLUNAS DE LEITO FIXO**. Tese (Doutorado), Universidade

Estadual de Maringá, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maringá, 2009.

PADMAVATHY, K. S. *et al.* A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial, concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. **Procedia Technology**, Elsevier, v. 24, p. 585-594.

PASQUALINI, A. **Estudo de caso aplicado a galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Florianópolis, 2004.

PETRUS, R., WARCHOL, J., Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of Na⁺/Cu²⁺, Na⁺/Cd²⁺ and Na⁺/Pb²⁺, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, p. 137–146, 2003.

PERRY, R. H; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 8. Ed. McGraw-Hill, 2008.

PETZOLD, L. R.; ASCHER, U. M. **Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations**. Siam, Philadelphia, 1998.

PITZER, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, **J. Physical Chemistry**, v. 77, p. 268 - 277, 1973.

PITZER, K.S.; KIM, J., Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 5701-5707, 1974.

PITZER, K.S., **Activity Coefficients in Electrolyte Solutions**, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.

PRAUSNTIZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G.; **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**, 3 Ed., Cap. 9, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

RAGHAVAN, N.S., RUTHVEN, D.M. Numerical Simulation of a Fixed-Bed Adsorption Column by the Method of Orthogonal Collocation. **AIChE Journal**, 29(6), 922-925, 1983.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398–414, 2014.

RICHARDSON, J. F. *et al.* **Particle Technology & Separation Process**. 5. Ed. v. 2. Butterworth Heinemann, 2002.

RIVERO, M. J. *et al.* Modeling of Cr(IV) removal from polluted groundwaters by ion exchange. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 822-829, 2004.

SATTERFIELD, C. **Heterogeneous Catalysis in Practice**, McGraw-Hill, 1980.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores Aplicação na Engenharia Química: Teoria e Exercícios**. Synergia Editora, 2 ed, 2013.

SCIPY. SciPy Reference Guide: Release 1.71., 2021.

SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2002.

SENGUPTA, A. K. **Ion Exchange in Environmental Processes: Fundamentals, Applications and Sustainable Technology**. Wiley, 2017.

SENGUPTA, A. K., CLIFFORD, D. Important Process Variables in Chromate Ion Exchange. **Environmental Science Technology**, v. 20, p. 149-155, 1986.

SENGUPTA, A. K., CLIFFORD, D. Some Unique Characteristics of Chromate Ion Exchange. **Reactive Polymers**, v.4, p. 113-130, 1986b.

SHALLCROSS, D.C., HERRMANN, C.C., McCOY, B.J., An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria, **Chem. Eng. Sci.**, v. 43 (2), p. 279- 288, 1988.

SHI, T. *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 161, p. 900-906.

SINGH, D. K. *et al.* Breakthrough curve modeling of graphene oxide aerogel packed fixed bed column for the removal of Cr(VI) from water. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, v. 18, p. 150-158, 2017.

SMITH, M. J., NESS, H. C. V., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7.ed. LTC, 2007.

SMITH, R. P., WOODBURN, E. T., Prediction of Multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system SO_4^{--} - NO_3^- - Cl^- from data of Binary Systems, **AIChE J.**, v. 24 (4), p.577-586, 1978.

SNYDER, D. L. Decorative Chromium Plating Basics. **Technically speaking**, 2012.

SUZUKI, Motoyuki; SMITH, J. M. Axial dispersion in beds of small particles. **The Chemical Engineering Journal**, v. 3, p. 256-264, 1972.

SPERLICH, A. *et al.* Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. **Water Research**, v. 42, p. 2073-2082, 2008.

THOMAS, Henry C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

TSENG, C. H. *et al.* Evaluation of hexavalent chromium concentration in water and its health risk with a system dynamics model. **Science of the Total Environment**, Elsevier, v. 669, p. 103 – 111, 2019.

TRUEDELL, A. H., JONES, B. F., Wateq-A Computer programme for calculating chemical equilibria of natural waters, U.S. **Geological Surveys**, Washington, D.C., (1973).

U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2003. National Primary Drinking Water Regulations 40CFR14162. U.S. EPA, Washington, DC Disponível em: http://edocket.access.gpo.gov/cfr_2003/julqtr/40cfr141.62.htm. Acesso: 14 agosto de 2020.

VIDAL, R. *et al.* LCA to Evaluate the Environmental Impact for Chemical Pre-treatment in Plastics Metallization. **Journal of Polymers and the Environment**, Springer, v. 25, p. 961-972, 2017.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of Sherwood numbers. **Chemical engineering science**, v. 33, n. 10, p. 1375-1384, 1978.

WAKAO, Noriaki; SMITH, J. M. Diffusion in catalyst pellets. **Chemical Engineering Science**, v. 17, n. 11, p. 825-834, 1962.

WILLIAMSON, J. E.; BAZAIRE, K. E.; GEANKOPLIS, C. J. Liquid-phase mass transfer at low Reynolds numbers. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 2, n. 2, p. 126-129, 1963.

WILSON, E. J.; GEANKOPLIS, C. J. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 1, p. 9-14, 1966.

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

WITT, K. LENARCIK, E. R. The recovery and the separation of metal ions from galvanic wastewaters. **Desalination and Water Treatment**, v. 128, p. 148-154, 2018.

WONG, C. *et al.* Kinetics and Equilibrium studies for the removal of cádmium ions by ion Exchange resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2013.

YE, Z. *et al.* An integrated process for removal and recovery of Cr(IV) from electroplating wastewater by ion Exchange and reduction-precipitation based on a sílica-supported pyridine resin. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, p. 1 – 10, 2019.

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

Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo a Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) a disponibilizar em ambiente digital institucional, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/IBICT) e/ou outras bases de dados científicas, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 01/04/2022.

1. Identificação do material bibliográfico: () Tese (X) Dissertação () Relatório Técnico

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Autor: Heuro Edson da Silva Júnior

Orientador: André Lourenço Nogueira Coorientador: Abeli Sellin

Data de Defesa: 11/03/2022

Título: Modelagem matemática e simulação numérica do processo de troca iônica aplicado à remoção de Cr^{6+} de efluentes galvanicos.

Instituição de Defesa: Universidade da Região de Joinville - Univille

3. Informação de acesso ao documento:

Pode ser liberado para publicação integral (X) Sim () Não

Havendo concordância com a publicação eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese, dissertação ou relatório técnico.


Assinatura do autor

Joinville, 01/04/2022
Local/Data