

SÃO CARLOS - ABRIL/2008

DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - EESC
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

DISCIPLINA: SHS-0346 - OPERAÇÕES UNITÁRIAS E PROCESSOS NA ENGENHARIA
AMBIENTAL

AUTOR: MARCO ANTONIO PENALVA REALI

(NOTAS DE AULA)

TROCA IÔNICA

Modulo 12

TROCA IÔNICA

USOS EM TRATAMENTO DE ÁGUA

- * Abrandamento (principal uso)
- * Desmineralização e dessalinização
- * Remoção de flúor
- * Remoção de ~~amônio~~ NITRATO

Conceituação:

"A troca iônica consiste numa reação química entre íons de uma fase líquida com íons de uma fase sólida; certos íons em solução são preferencialmente adsorvidos pelo sólido trocador e, como a eletroneutralidade deve ser mantida, o sólido trocador libera outros íons de volta para a solução."
* As reações são estequiométricas e reversíveis e obedecem a lei da ação das massas.
Exemplo: Abrandamento \Rightarrow sólidos trocadores liberam íons Na^+ para repor os íons de Ca^{++} e Mg^{++} removidos

* Primeiros materiais trocadores: areias porosas "naturais" (alúmino-silicatos) chamados zeólitos, os quais possuem déficit de átomos positivos dentro de sua estrutura cristalina \Rightarrow resultando em "carga negativa" a qual é balanceada por cátions intercambiáveis presos dentro dos poros.
* Atualmente: zeólitos foram quase totalmente substituídos por resinas sintéticas que possuem capacidade de troca bem maiores que aqueles.

* Resinas sintéticas catiônicas são polímeros que possuem grupos reativos ionizáveis como:
- grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$): mais fortes, portanto removem rapidamente todos os cátions;
- grupos fenólicos;
- grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$): mais fracos, removem bem cátions de bases fracas tais como Ca^{++} e Mg^{++}

Tais grupos podem ser carregados com cátions intercambiáveis

* Resinas sintéticas aniônicas

grupos reativos: - amônio quaternário (mais fortes \Rightarrow removem rapidamente todos os ânions)
- grupos amina: (mais fracos \Rightarrow remo-vem principalmente ânions tais como SO_4 , Cl e NO_3)

USO DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA EM TRATAMENTO DE ÁGUA

a) Um dos usos mais frequentes é no abrandamento da água de abastecimento \Rightarrow troca de Na^+ (adsorvido nos sólidos) por Ca^{++} e Mg^{++} removidos da solução. Como não é desejável a remoção total da dureza, uma parcela da água sofre "by-pass" e mistura-se ao efluente do reator contendo a resina, resultando numa mistura contendo a dureza desejada. (A maioria dos retores / resinas)

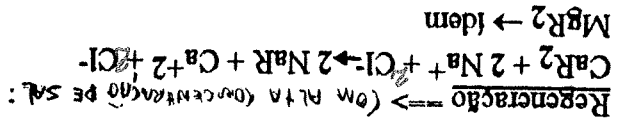
b) Desmineralização total da água (remoção de todos os cátions e ânions) \Rightarrow água ~~de~~ (contendo quase ~~de~~ OH^- e H^+) \Rightarrow por exemplo indústrias que empregam caldeiras de alta pressão.

Para resinas catiônicas usualmente $\Rightarrow Q_0 \approx 200$ a 500 meq por 100 g.
 * Durante a reação, a troca de cátions deve permanecer eletricamente neutra \Rightarrow portanto todos os sítios de troca devem ser ocupados por cátions suficientes para balancear a carga negativa do trocador. Portanto, em um sistema envolvendo Mg^{++} , Ca^{++} e Na^+ , a soma das concentrações desses íons na fase sólida deve, em qualquer tempo, ser igual à capacidade de troca de cátions (Q_0).

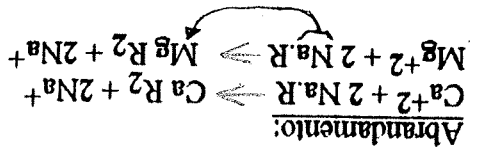
→ mesma parte de equivalente grama

CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DAS RESINAS: (Q_0)

* após regeneração os sólidos são "lavados" para retirar-se o excesso de sal

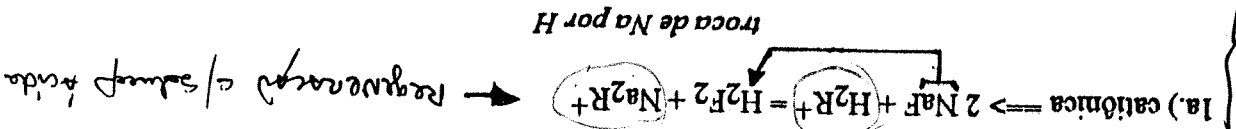


troca de Na por Mg e Ca

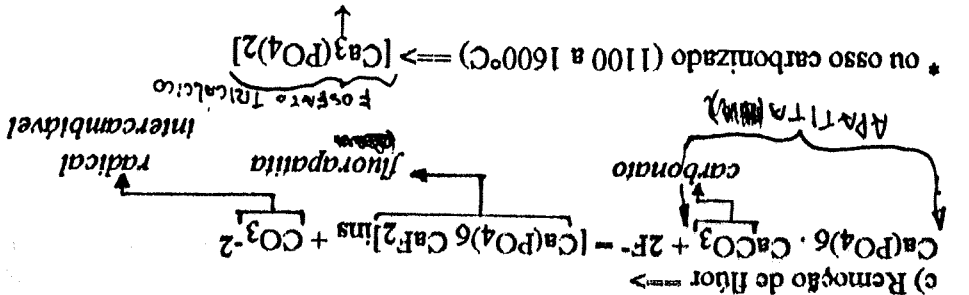
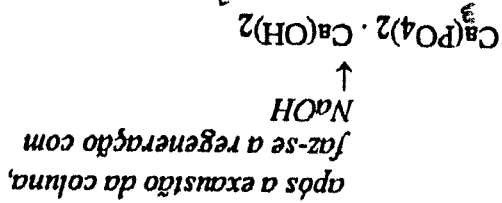


Resinas aniônicas ($RCl + NO_3^- \Rightarrow RNO_3 + Cl^-$)
 Regeneração: $RNO_3 + Na^+ + Cl^- \Rightarrow RCl + Na^+ + NO_3^-$

2a.) aniônica $\Rightarrow 2R + H_2F_2 = 2R-HF$ \leftarrow regeneração c/ *ácido*
 * Outra forma (removido de flova) \Rightarrow colunas contendo Alumina Ativada (Ver resina LERSB)
 d) Remoção de Nitrato ($RCl + NO_3^- \Rightarrow RNO_3 + Cl^-$)



* ou 2 colunas em série: contendo Resinas Catiônica e Aniônica:



Como trata-se de reação química \Rightarrow lei de ação das massas: $M_1^+ + ReM_2 \leftrightarrow M_2^+ + ReM_1$

onde M_1^+ e M_2^+ são cátions de diferentes espécies.

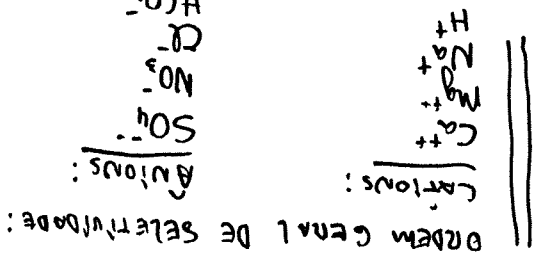
$$K_{M_1}^{M_2} = \frac{[Re \cdot M_1][M_2^+]}{[Re \cdot M_2][M_1^+]} = \left[\frac{M_1}{M_2} \right]_{\text{Sólido}} \times \left[\frac{M_2}{M_1} \right]_{\text{Solução}}$$

$K_{M_1}^{M_2}$ = constante de ação das massas ou "coeficiente de seletividade"

Maior $K \Rightarrow$ maior a preferência da resina em "adsorver" o cátions M_1 comparada ao M_2 .

Uma resina trocadora tende a preferir:

- 1) Ions de maior valência
- 2) Ions com maior habilidade a polarizar
- 3) Ions que reagem fortemente com o sítio iônico do sólido
- 4) Ions que participam menos com outros ions para formar complexos.



* A melhor maneira de se obter a capacidade de uma resina para remover um determinado ion é efetuar-se um teste em coluna (obtenção da "curva de traspasse") ou efetuar-se um teste tipo "batch".

A taxa de troca iônica depende:

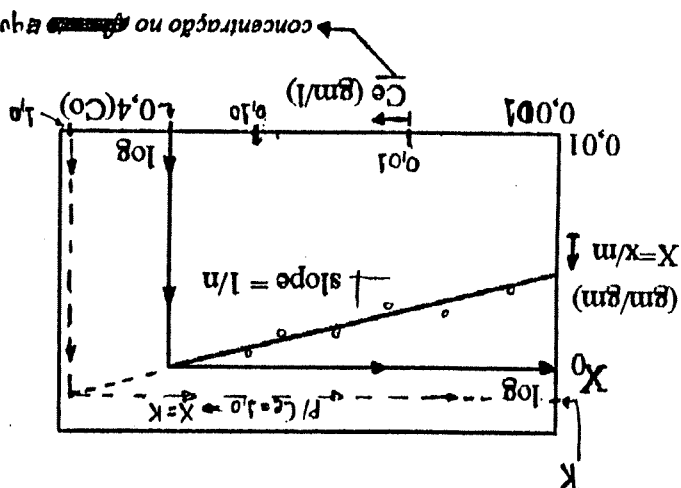
- 1) movimento dos ions da solução em direção ao filme que envolve os sólidos;
- 2) difusão dos ions no filme (difusão no filme);
- 3) difusão dos ions através dos poros em direção dos sítios de troca ("difusão nos poros");
- 4) troca dos ions pela reação;
- 5) difusão dos ions trocados para fora dos poros;
- 6) difusão dos ions trocados para fora do filme;
- 7) Movimento dos ions trocados na solução.

* Weber (1992) demonstrou que a taxa de troca é usualmente controlada pelo passo 2 (difusão do filme).

RECORDAÇÃO DE ADSORÇÃO

(* As columns de troca iônica apresentam comportamento análogo às colunas de adsorção com leito fixo)

Isoterma de Freundlich (válida para separar uma certa faixa de concentração de soluto)



* Papel B1-106

$$X = \frac{m}{l} = KC_e^{1/n}$$

massa de soluto adsorvido (adsorvente)
 massa de carvão ativado
 conc. de equilíbrio

obtem-se o gráfico fazendo-se teste "batch" em laboratório (deixar de 1 a 4 horas em contato)

(gm/l) m	(gm/l) C_e	(gm/l) C_0	$\Delta c = x$	$X = x/m$ (gm/gm)
0,4	0,4	0,4		
0,4	0,4	0,4		
0,4	0,4	0,4		
0,4	0,4	0,4		

Do gráfico ==> obtem-se $1/n$ ==> coloca-se $1/n$ na equação duas vezes e obtem-se $\log X = \log K + 1/n \log C_e$ (quando $C_e = 1,0; X = K$) ==> K ==> tendo-se a equação ==> pode-se obter x/m para quando $C_e = C_0$ (gráfico)

Conclusão: Quanto maior o valor de n e de x/m para $(C_e = C_0)$ ==> mais economicamente viável é o emprego do carvão ativado para adsorção [faixa usual $0,2 < x/m < 0,8$ (gm de DCO/gm de carvão)]

ISOTERMA DE LAGMUIR (também válida apenas para uma faixa de concentração de soluto)

Assume que:

1) Existe uma área limitada para adsorção

2) O material adsorvido (soluto) possui espessura de apenas 1 molécula

3) A adsorção é reversível e portanto atinge-se uma condição de equilíbrio entre adsorção e dessorção. Mas, no início a taxa de adsorção é maior que a taxa de dessorção, sendo que finalmente atinge-se uma igualdade entre as 2 taxas (condições de equilíbrio)

$$\frac{X}{m} = X_e = \frac{aKC_e}{1 + KC_e}$$

TIPOS DE REATORES

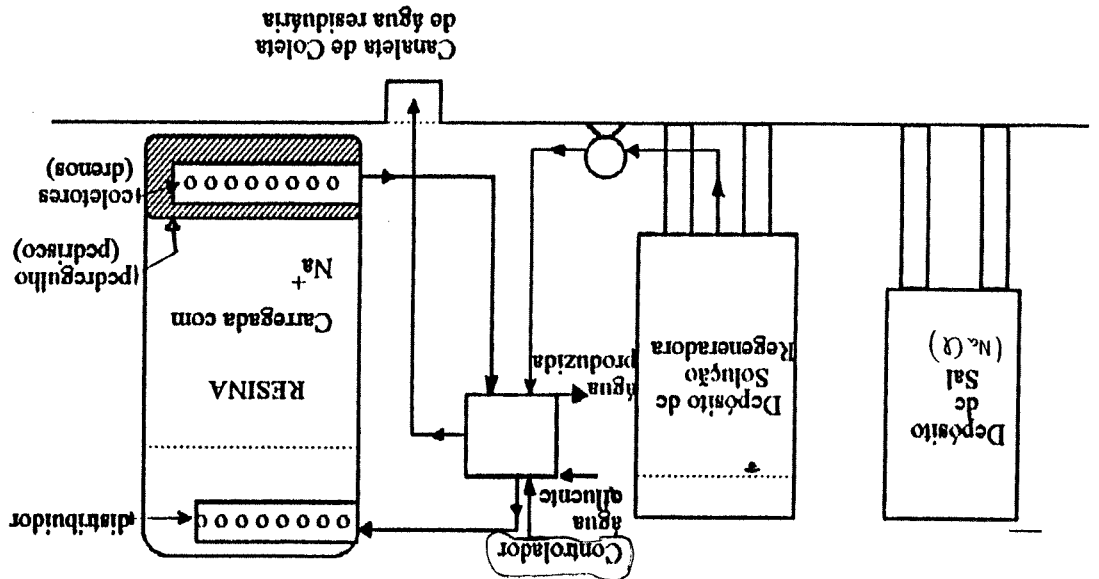
- a) Batch
- b) Colunas com leito fixo (mais comuns)
- c) Processos com leito fluidizado

Colunas com leito fixo Fluxo ascendente

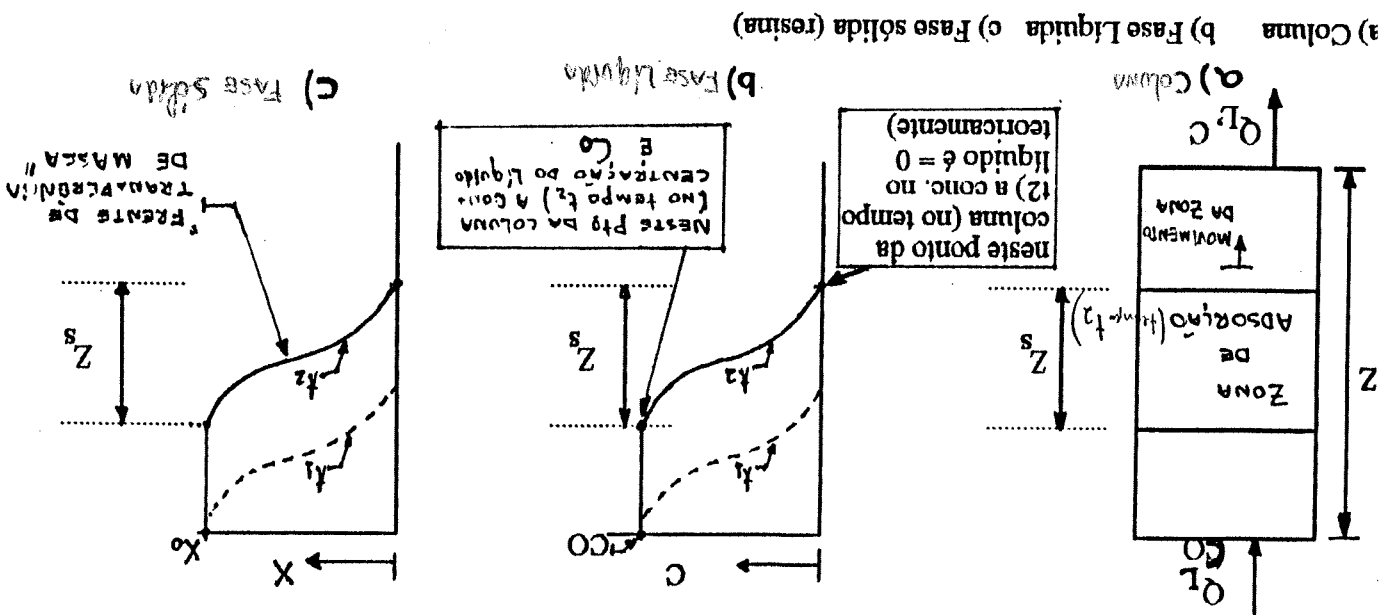
Fluxo descendente (mais comuns)

Ex: Coluna com leito fixo (desfloculante para abrandamento (Ciclo do Na⁺))

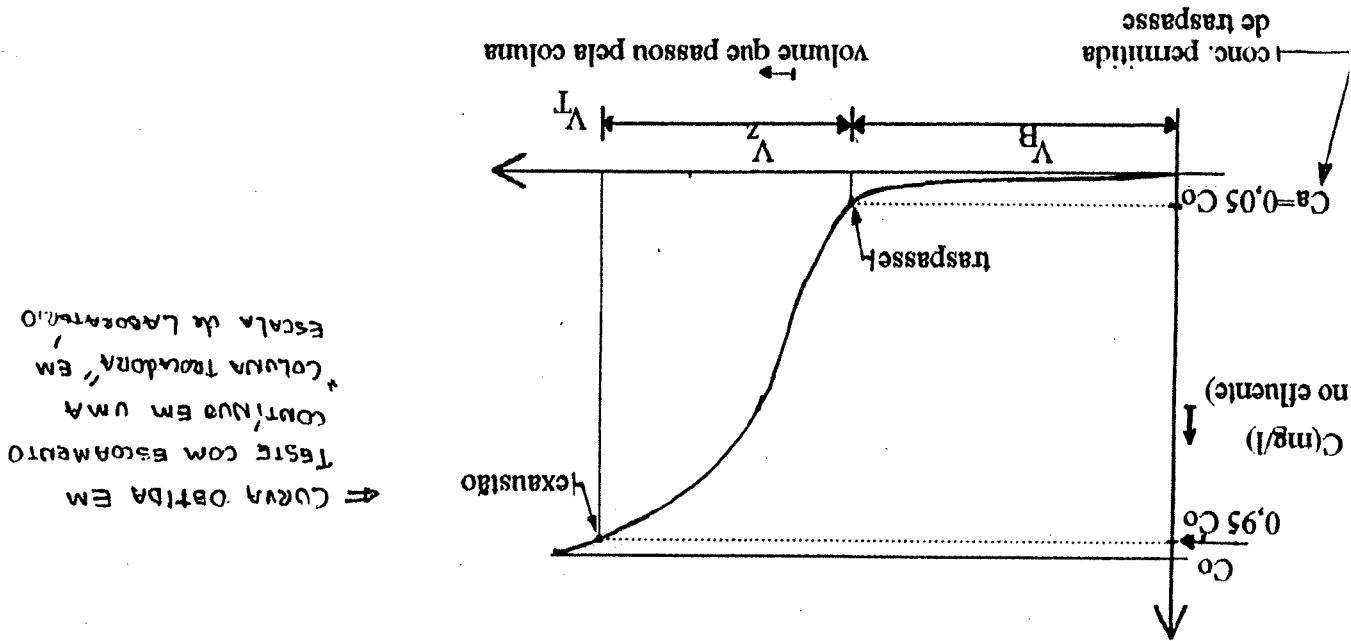
* Colunas podem ser monitoradas (2 a 5 kg/m²) ou mais.



CURVA DE TRASPASSE EM COLUNAS COM LEITO FIXO



Z_s => zona de adsorção: ocorre transferência de massa/soluto
 Acima de Z_s : zona de equilíbrio onde a concentração de soluto é igual a C_0 (na fase líquida)
 Acima de Z_s : a concentração de equilíbrio na fase sólida é igual a X_0 => valor este igual ao obtido em estes batch para x/m (quando $C_e = C_0$)
 A zona de adsorção move-se para baixo da coluna até que a "frente de transferência" atinge o final da coluna, então a concentração no efluente começa a crescer até desaparecer a "frente", quando a concentração atinge o valor de C_0 . Então a coluna encontra-se "exaustida", resultando numa "curva de transpasse":



=> CURVA OBTIDA EM
 TESTE COM ESQUEMAMENTO
 CONTÍNUO EM UMA
 "COLUNA TEORICA" EM
 ESCALA DE LABORATÓRIO

Para curvas de traspasse simétricas (usual):

$$Z_s = Z \left[\frac{V_T - 0,05 V_Z}{V_Z} \right]$$

onde $\left\{ \begin{array}{l} V_Z = V_T - V_B \\ Z = \text{altura da coluna de resina} \end{array} \right.$

comprimento de zona de adsorção

* A quantidade de soluto adsorvida pela coluna é igual a :

$$M_{sol}^{ads} = \int_0^V (C_0 - C) dv \quad (\text{área sobre a curva de traspasse})$$

* Para projetar-se uma coluna trocadora com segurança => fazer teste de laboratório (ou piloto) com coluna para obtenção da curva de traspasse

Passos para o projeto de uma Coluna trocadora (leito fixo)

[Formwalt e Hutchins (1966)]

- 1) Fixa-se a taxa hidráulica de escoamento :

$$Q_b = \frac{\text{no. de volumes de leito}}{\text{unidade de tempo}} = \frac{\text{no. de BV}}{h} \quad \left(\frac{1/hora} \right)$$

Usualmente $Q_b = 0,2$ a $3,0$ BV/hora e fixa-se uma concentração admissível de início de traspasse ($C_a \approx 0,05 C_0$) e efetua-se o teste (de laboratório) na coluna.

2) O volume do leito (BV) na coluna real será:

$$BV_{real} = \frac{Q_b \text{ adotado}}{Q_{real}} \quad (m^3)$$

$\frac{m^3/hora}{m^3/hora}$

3) A massa de resina (M) para a coluna real será:

$$M_{real} = BV_{real} \cdot \rho_s \quad (kg)$$

densidade da resina (kg/m^3)

ou sendo:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{K_1(q_0M - C_0V)}{1 + e^{\frac{K_1}{Q}V}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \text{constante} \\ q_0 = \text{máx. conc. de soluto na resina (gm/gm)} \\ M = \text{massa de resina (gm)} \\ V = \text{volume tratado (l)} \\ Q = \text{vazão (l/h)} \\ C_0 = \text{Concentração inicial de soluto} \end{array} \right. \quad (7)$$

Método de projeto com emprego de Equação Cinética: [Thomas (1948)]

• este procedimento de projeto é interessante devido ao pequeno número de dados experimentais requeridos.

Na prática apenas 1, ou no máximo 2, testes são suficientes.

(8) Se os valores encontrados de T ou V_{Breal} não forem satisfatórios, deve-se adotar um novo valor de " Q_p " (10. passo) e recalcular novos valores de T e V_B (* nova curva de traspasse deve ser obtida em laboratório com novo valor de Q_p).

(7) Como $T_{Lab} = T_{real}$, acha-se o volume de traspasse real estimado = $V_{Breal} = Q_{real} \cdot T$ (6)

Volume tratado antes do traspasse
Volume tratado após o traspasse

6) Tempo de traspasse = $T = \frac{M_t}{M_{real}}$ (hora) (5)

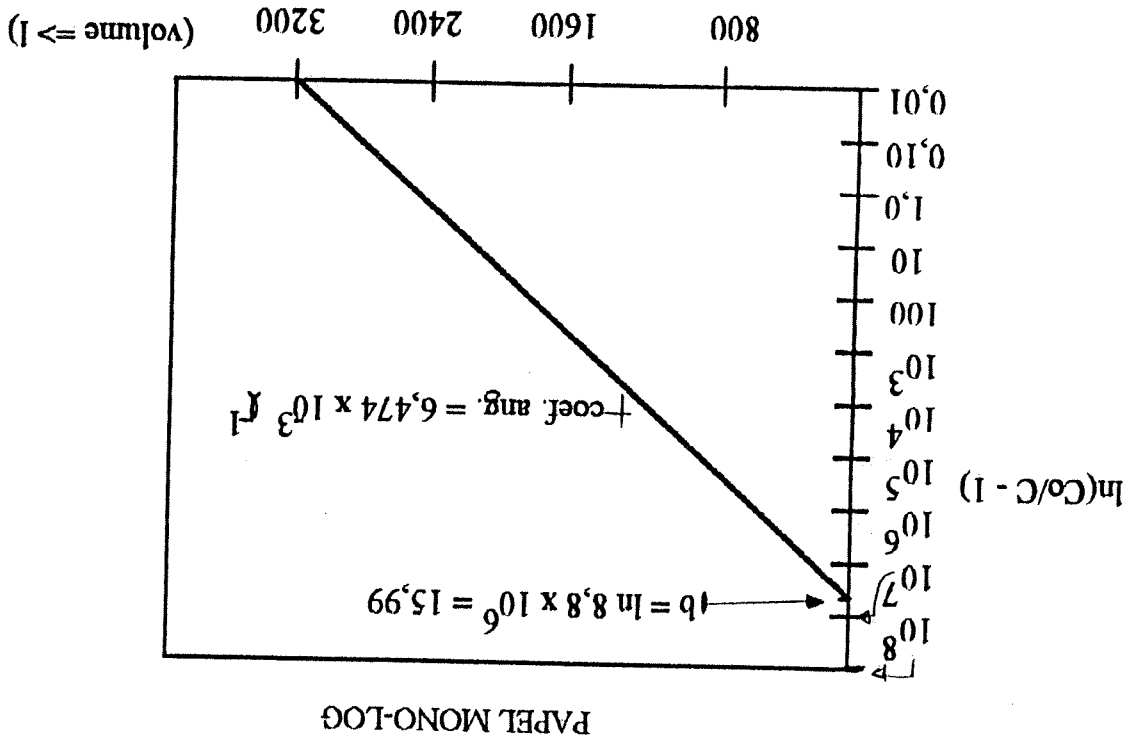
5) $\frac{\text{Massa de resina exaurida}}{\text{hora}} = M_t = \frac{V_B}{Q_{real}}$ (kg/h) (4)

$V_B = \frac{\text{volume tratado}}{V_B} = \frac{M_{lab}}{V_B}$ (m³/kg) (3)

igual a (BV)lab.ps
vars na curva de laboratório
B_{lab} = B_{vars}
B_{vars} = B_{lab}
B_{vars} = B_{lab} = B_{vars} no 10. passo

4) Do teste de laboratório (curva de traspasse) tira-se V_B (volume total tratado antes do traspasse). Então obtém-se:

30.) Tomando-se, além da curva de traspasse, os dados concernentes à coluna piloto => diâmetro interno, comprimento, massa de resina, vazão de líquido (l/h) e vazão aplicada por unidade de área = taxa (m³/m² dia ou m/h) e densidade da resina (gm/l). Pode-se então:



obtidos na curva traspasse		calcular estes dados	
V (l)	C (gm/l)	C/C0	C0/C
1324	0,008	--	--
1930	0,009	0,045	22,1
2272	0,030	0,150	6,67
2520	0,100	0,500	2,00
2740	0,165	0,825	1,21
2930	0,193	0,965	1,036
3126	0,200	1,000	1,00

$C_0 = 0,200$

10.) Traçar a "curva de traspasse" obtida em laboratório (idêntico ao método anterior)
 20.) Tomar os dados de V e C, ao longo do tempo, da curva de traspasse.

Como obter os dados:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \underbrace{\left(\frac{K_1 q_0 M}{Q}\right)}_y = \underbrace{\left(\frac{K_1 C_0 V}{Q}\right)}_x + \underbrace{b}_{m \cdot x} + mx \quad (8)$$

- para um trapasse de 5% de $C_0 \Rightarrow$ usualmente cerca de 65 a 85% da capacidade de troca iônica é usada para remover dureza.
- pressão na coluna: 2 a 6 kgf/cm² (melhor no máximo 5,0 kgf/cm²)
- diâmetro máximo usual: 3,5m

(em série)
 (para alturas maiores, divide-se em duas ou mais colunas)
 - altura máxima total da coluna é cerca de 3,5 m
 zeólitos expandem aproximadamente 25% da altura
 resinas expandem 75 a 100% da altura
 - prever altura para expansão do leito durante lavagem

- razão entre altura coluna/diâmetro coluna = 1,5:1 a 3:1
 - Altura do leito \Rightarrow de 0,60m a 2,5m operando com taxas entre 2,5 a 20 m³/m².hora

$$\frac{\text{Vazão na coluna (m}^3\text{/h)}}{\text{Área da coluna (m}^2\text{)}} = \text{taxa de aplicação superficial}$$

CONSIDERAÇÕES DE PROJETO (COLUNAS PARA ABRANDAMENTO)

* Vantagem deste Método: o volume de trapasse real pode ser escolhido, sem que seja necessária a obtenção de nova curva de trapasse em laboratório.
 Adotando-se um valor para V^{real} (volume a ser tratado entre 2 regenerações) tira-se o valor de M (massa necessária de resina em kg):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = K_1 \cdot q_0 \frac{V^{real}}{M} - \left(K_1 \cdot C_0\right) \cdot V^{real}$$

5o.) Tendo-se achado K_1 e q_0 , obtém-se o valor de M da Equação (8):

do gráfico $\Rightarrow b = 15,99 = \frac{Q_{lab}}{K_1 \cdot q_0 \cdot M_{lab}}$ ou $q_0 = \frac{15,99 \cdot Q_{lab}}{K_1 \cdot M_{lab}}$ (10)

Portanto $\Rightarrow K_1 = \frac{C_0}{(6,474 \times 10^{-3}) \times Q_{lab}}$ (9) $\left(\frac{g}{h \cdot gm}\right)$ $\left(\frac{gm}{l}\right)$

(9) $\left(\frac{gm}{h \cdot gm}\right)$ $\left(\frac{gm}{l}\right)$ $\left(\frac{gm}{l}\right)$
 (10) $\left(\frac{gm}{h \cdot gm}\right)$ $\left(\frac{gm}{l}\right)$ $\left(\frac{gm}{l}\right)$

4o.) Tira-se do gráfico (mono-log) \Rightarrow coeficiente angular = $m = K_1 C_0 / Q = 6,474 \cdot 10^{-3}$ (1-1)

- CULP/WESNER/CULP (1986) - "Ion Exchange". In: Handbook of Public Water Systems. Van Nostrand Reinhold Company. N. York.
- REYNOLDS, T.D. (1982) - "Ion Exchange". In: Unit Operations and Process in Environmental Engineering. PWS Publishers - B/C Engineering Division, Boston, Massachusetts.
- RICH, L.G. (1963) - "Ion Exchange". In: Unit Process of Sanitary Engineering. John Wiley and Sons. N. York.

BIBLIOGRAFIA

- temperatura máxima admissível para resina catiônica: normalmente 100° C.
- vida útil da resina ~ 1000 regenerações (4 a 6 anos)
- após regeneração
 - a) mensagem lenta com água } volume de água ~ 4,0 a 20,0
 - b) mensagem rápida } (m³ de água/m³ de resina)
- quantidade de NaCl \Rightarrow 80 kg/m³ de resina a 320 kg/m³ (80 a 160 é mais comum)
- taxa de aplicação de solução regeneradora: 2,5 a 5,0 m³/m².hora
- densidades úmidas das resinas aproximadamente 690 a 865 gm/l (40 a 60% de umidade)
- regeneração de resinas de Na⁺ é feita com solução (NaCl) 5 a 25% (5 a 10% é mais comum)
- resinas catiônicas (fortes) possuem capacidade de troca iônica ~ 350 a 500 meq (100 gm de resina seca)