Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Dissertação de Mestrado

Troca Iônica em Zeólita Y - Avaliação de Modelos de Curva de Ruptura

por

Ricardo Vinícius Correia Abrantes Silva

Rio de Janeiro

Outubro de 2015

TROCA IÔNICA EM ZEÓLITA Y – AVALIAÇÃO DE MODELOS DE CURVA DE RUPTURA

RICARDO VINÍCIUS CORREIA ABRANTES SILVA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientada por:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

Aprovada por:

Alexandre de Figueiredo Costa, D.Sc.

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

Rodolfo Eugênio Roncolatto, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2015

Silva, Ricardo Vinícius Correia Abrantes

Troca Iônica em Zeólita Y - Avaliação de Modelos de Curva de Ruptura/Ricardo Vinícius Correia Abrantes Silva - Rio de Janeiro, 2015.

88 fl.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ/EQ, 2015.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva
Ricardo Pires Peçanha

1. Zeólita Y. 2. Troca Iônica. 3. Curva de Ruptura 4. Engenharia Química - Dissertações I. Silva, Mônica Antunes Pereira (Orient.). II. Peçanha, Ricardo Pires (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais Vera Lúcia e Antônio Ricardo (em memória), por serem as maiores fontes de inspiração para meu crescimento pessoal e profissional. E a minha querida irmã Gisele, que está sempre presente na minha vida.

“Entrega o teu caminho ao Senhor, confia nele, e ele tudo fará.”
(Salmos 37:5)

AGRADECIMENTOS

À Deus que esteve sempre comigo, revigorando a minha fé e determinação durante essa difícil caminhada, e por ter concedido esta realização na minha vida.

À minha mãe Vera Lúcia Correia Abrantes Silva por ser o maior presente de Deus em minha vida, que com todo seu carinho e dedicação, faz renascer em mim o desejo de ser uma pessoa cada vez melhor.

Aos meus grandes e inúmeros amigos, em especial a José Ricardo Souto dos Santos que sempre esteve ao meu lado me incentivando e encorajando.

À professora Mônica Antunes Pereira da Silva, que direcionou a minha caminhada desde os primeiros passos, onde a dúvida surgiu inúmeras vezes em meus pensamentos sobre qual tema iria dissertar. Agradeço imensamente pela paciência, dedicação e orientação que a mim sempre foram dadas.

Ao professor Ricardo Pires Peçanha pela valiosa orientação e pelo apoio dispensado para o desenvolvimento deste trabalho. Sua participação e experiência foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

À Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. por servir de inspiração para o trabalho desenvolvido e aos seus funcionários que contribuíram diretamente para esta realização.

Aos meus gestores Alcir Camargo e Roberto Carvalho por terem me dado esta oportunidade de aprendizado e crescimento profissional. Pelas conversas no início e durante a realização do trabalho.

À Shirley Rocha que sempre acreditou na minha capacidade para a realização deste sonho, me apoiando e incentivando profissionalmente.

Ao laboratório da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. pela ajuda na parte experimental e nas análises desenvolvidas neste trabalho.

À equipe de engenharia de otimização da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. pelo apoio a mim dado.

À Júlia Athayde por ter tido uma participação essencial na condução do procedimento experimental em laboratório. Seu trabalho foi de extrema importância para este estudo.

À Karina Cortez pela realização das análises de MEV executadas no CENPES.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

TROCA IÔNICA EM ZEÓLITA Y – AVALIAÇÃO DE MODELOS DE CURVA DE RUPTURA

Ricardo Vinícius Correia Abrantes Silva

Outubro, 2015

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.
Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

Neste trabalho estudou-se a troca iônica da zeólita Y (SAR = 5,5) em leito fixo, empregando-se soluções aquosas de cloreto de amônio a 40 °C e pH 4,5 na vazão de 1,0 mL/min. Avaliaram-se os efeitos da concentração inicial de cloreto de amônio (300 a 1.200 ppm) e da altura do leito (1 a 5 cm) sobre a curva de ruptura (*breakthrough*) do sistema. Quatro modelos de curva de ruptura (Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams e Wolborska) foram avaliados com base nos dados obtidos. Os parâmetros dos modelos foram calculados a partir de suas formas linearizadas. Os modelos de Thomas e Bohart-Adams foram os que melhor descreveram as curvas de ruptura experimentais, seguidos pelo modelo de Yoon-Nelson. O modelo de Wolborska não ajustou os dados experimentais. A capacidade média de troca iônica obtida nos experimentos foi de 1,58 mmol NH_4^+/g de zeólita, típica do referido material.

Palavras Chave: troca iônica, adsorção, leito fixo, curva de ruptura, zeólita Y, cloreto de amônio.

Summary of thesis presented to Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos of Escola de Química/UFRJ as part of the requirements for the degree of Master in Science.

ION EXCHANGE IN Y ZEOLITE – EVALUATION OF BREAKTHROUGH CURVE MODELS

Ricardo Vinícius Correia Abrantes Silva

October, 2015

Advisors: Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.
Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

The ion exchange of the Y zeolite (SAR = 5.5) was studied in fixed-bed, using aqueous solutions of ammonium chloride 40 °C, pH 4.5 and flow rate 1.0 mL/min. The effects of initial concentration of ammonium chloride (300 - 1200 ppm) and bed height (1 - 5 cm) were evaluated. The larger capacity of ion exchange was obtained for bed heights of 1.0 and 1.5 cm. Four breakthrough curve models (Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams and Wolborska) were evaluated based on data obtained. Model parameters were calculated from their linearized forms. Thomas and Bohart-Adams were the best models to describe the experimental breakthrough curves, followed by Yoon-Nelson model. The Wolborska model didn't fit the data. The average ion exchange capacity obtained in the experiments was 1.58 mmol NH_4^+/g zeolite, typical for the zeolite.

Keywords: ion exchange, adsorption, fixed-bed, breakthrough curve, Y zeolite, ammonium chloride.

SUMÁRIO

1 Introdução 15

2 Revisão Bibliográfica 18

2.1 Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado 18

2.2 Zeólitas 19

2.2.1 Propriedades das Zeólitas 22

2.2.2 Zeólita Y 23

2.3 Troca Iônica 25

2.4 Adsorção 28

2.4.1 Isotermas 31

2.4.2 Curvas de Ruptura 35

2.4.3 Modelos de Curva de Ruptura para Troca Iônica 36

3 Materiais e Métodos 44

3.1 Pré-Tratamento da Zeólita Y Parcialmente Trocada 44

3.2 Caracterização da Zeólita $NaNH_4Y$ 44

3.3 Troca Iônica 46

3.4 Curvas de Ruptura 49

4 Resultados e Discussão 52

4.1 Caracterização da Zeólita $NaNH_4Y$ 52

4.2 Troca Iônica 56

4.3 Levantamento das Curvas de Ruptura 61

4.4 Modelos de Curva de Ruptura 67

5 Conclusões e Sugestões 80

5.1 Conclusões 80

5.2 Sugestões 81

6 Referências Bibliográficas 82

APÊNDICE A 86

APÊNDICE B 87

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

SIGLAS

CENPES	Centro de Pesquisas da Petrobras
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DTP	Distribuição de Tamanhos de Partículas
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FCCSA	Fábrica Carioca de Catalisadores Sociedade Anônima
FRX	Fluorescência de raios X
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SA	Surface Area
SAR	Silica-Alumina Ratio

Letras Latinas		**Dimensão**
C	Concentração de adsorbato em fase líquida	$[mol.L^{-3}]$
C_0	Concentração inicial de adsorbato em fase líquida	$[mol.L^{-3}]$
C_e	Concentração de adsorbato em fase líquida no equilíbrio	$[mol.L^{-3}]$
BV_s	Volume do leito no modelo de Bohart-Adams	$[L^3]$
D_{ax}	Coeficiente de difusão axial efetivo do adsorbato	$[L^2.T^{-1}]$
H	Altura do leito	$[L]$
K_{BA}	Parâmetro do modelo de Bohart-Adams	$[L^3.mol^{-1}.T^{-1}]$
K_f	Parâmetro da equação de Freundlich	$[L^3.mol^{-1}]$
K_L	Parâmetro da equação de Langmuir	$[L^3.mol^{-1}]$

K_{YN}	Parâmetro do modelo de Yoon-Nelson	$[T^{-1}]$
K_{TH}	Parâmetro do modelo de Thomas	$[L^3.mol^{-1}.T^{-1}]$
L	Grandeza fundamental – comprimento	
M	Grandeza fundamental – massa	
m	Massa do leito	[M]
mol	Grandeza fundamental – quantidade de matéria	
n	Parâmetro da equação de Freundlich	adimensional
Q	Vazão da solução	$[L^3.T^{-1}]$
q	Capacidade de troca iônica	$[mol_a.M_A^{-1}]$
q_{BA}	Parâmetro do modelo de Bohart-Adams	$[mol.L^{-3}]$
q_e	Concentração de adsorbato em fase sólida no equilíbrio	$[mol_a.M_A^{-1}]$
q_m	Concentração máxima possível de adsorbato em fase sólida	$[mol_a.M_A^{-1}]$
T	Grandeza fundamental – tempo	
t	Tempo de experimento	[T]
v	Velocidade do fluxo linear no leito	$[L.T^{-1}]$

Letras Gregas — Dimensão

β_a	Parâmetro do modelo de Wolborska	$[T^{-1}]$
ρ	Massa específica	$[M.L^{-3}]$
τ	Parâmetro do modelo de Yoon-Nelson	[T]

Sobrescritos

®	Marca registrada
™	Marca comercial
*	Equilíbrio

Subscritos

0	Inicial
1/2	Metade do valor inicial
BA	Modelo de Bohart-Adams
e	Equilíbrio
f	Final
i	Inicial
L	Fase líquida
m	Adsorção correspondente à monocamada na Eq. de Langmuir
TH	Modelo de Thomas
YN	Modelo de Yoon-Nelson

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Arranjo estrutural das zeólitas. **20**

Figura 2.2: Esquema ilustrativo das unidades básicas da zeólita. **20**

Figura 2.3: Esquema simplificado de unidades de construção de uma zeólita Y. **21**

Figura 2.4: Efeito do pH na adsorção dos íons NH_4^+ na zeólita Y. **30**

Figura 2.5: Avaliação das isotermas. **31**

Figura 3.1: Diagrama esquemático da unidade experimental em leito fixo. **49**

Figura 4.1: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita $NaNH_4Y$ **53**

Figura 4.2: Distribuição de tamanhos de partículas da zeólita $NaNH_4Y$ em função do percentual de volume acumulado. **54**

Figura 4.3: Micrografias da zeólita NaY a uma ampliação de 20.000 X e de 50.000 X..... **55**

Figura 4.4: Micrografias da zeólita $NaNH_4Y$ a uma ampliação de 20.000 X e de 50.000 X. **55**

Figura 4.5: Determinação do tempo de equilíbrio para concentrações inicias de 300 e 900 ppm de NH_4^+. **56**

Figura 4.6: Modelo de Langmuir (forma linear) **58**

Figura 4.7: Modelo de Freundlich (forma linear)..... **59**

Figura 4.8: Dados de equilíbrio de troca iônica e isotermas de Langmuir e Freundlich. **61**

Figura 4.9: Curvas de Ruptura - Efeito da altura do leito nos ensaios preliminares..... **62**

Figura 4.10: Curvas de Ruptura - Efeito da altura do leito para uma concentração de 450 ppm de NH_4^+ **63**

Figura 4.11: Curvas de Ruptura - Efeito da altura do leito para uma concentração de 300 ppm de NH_4^+ **63**

Figura 4.12: Curvas de Ruptura - Efeito da altura do leito para uma concentração de 1.200 ppm de NH_4^+. **64**

Figura 4.13: Curvas de Ruptura - Efeito da concentração de NH_4^+ para uma altura de leito de 1,0 cm. **65**

Figura 4.14: Curvas de Ruptura - Efeito da concentração de NH_4^+para uma altura de leito de 1,5 cm. **65**

Figura 4.15: Curvas de Ruptura - Efeito da concentração de NH_4^+para uma altura de leito de 5,0 cm. **66**

Figura 4.16: Curvas de ruptura – Dados experimentais *versus* modelos para concentração de 300 ppm de NH_4^+ e alturas de leito de 1,0 cm (A1), 1,5 cm (A2) e 5,0 cm (A3). **72**

Figura 4.17: Curvas de ruptura – Dados experimentais *versus* modelos para concentração de 450 ppm de NH_4^+ e alturas de leito de 1,0 cm (B1), 1,5 cm (B2) e 5,0 cm (B3). **73**

Figura 4.18: Curvas de ruptura – Dados experimentais *versus* modelos para concentração de 1.200 ppm de NH_4^+ e alturas de leito de 1,0 cm (C1), 1,5 cm (C2) e 5,0 cm (C3). **74**

Figura A.1: Calibração do espectrofotômetro para análises de concentração de NH_4^+. **86**

Figura B.1: Reprodutibilidade das análises de concentração de NH_4+ – Teste A **87**

Figura B.2: Reprodutibilidade das análises de concentração de NH_4+ – Teste B **88**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Acidez de cátions de compensação presentes na Zeólita Y. **26**

Tabela 2.2: Equações dos modelos de curva de ruptura e seus parâmetros..... **41**

Tabela 3.1: Condições dos experimentos preliminares em leito fixo..... **51**

Tabela 3.2: Condições experimentais de troca iônica do íonNH_4^+ em zeólita $NaNH_4Y$. **51**

Tabela 4.1: Composição química das amostras de zeólita. **52**

Tabela 4.2: Análise textural da zeólita $NaNH_4Y$..... **53**

Tabela 4.3: Distribuição de tamanhos de partículas da zeólita $NaNH_4Y$..... **54**

Tabela 4.4: Condições dos ensaios preliminares de troca iônica..... **56**

Tabela 4.5: Parâmetros dos ensaios de troca iônica **57**

Tabela 4.6: Parâmetros do modelo de Langmuir..... **58**

Tabela 4.7: Parâmetros do modelo de Freundlich **59**

Tabela 4.8: Parâmetros do modelo de Bohart-Adams..... **67**

Tabela 4.9: Parâmetros do modelo de Thomas..... **68**

Tabela 4.10: Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson **69**

Tabela 4.11: Parâmetros do modelo de Wolborska..... **70**

Tabela 4.12: Comparação dos tempos de saturação experimentais com os previstos pelos modelos para C/C_0 = 0,99..... **76**

Tabela 4.13: Comparação das capacidades de troca iônica experimentais com as previstas pelos modelos para C/C_0 = 0,99. ..... **77**

1 Introdução

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC, do inglês *Fluid Catalytic Cracking*) é uma das etapas mais importantes empregada nas indústrias de refino de petróleo. A principal característica deste processo é a conversão de frações pesadas do petróleo em produtos mais leves e, consequentemente, com maior valor agregado (p. ex., gasolina e GLP).

O processo de FCC emprega catalisadores zeolíticos para promover as reações de quebra molecular, sendo um exemplo de catálise heterogênea. Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituídas por tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ ligados entre si por átomos de oxigênio e cátions possuindo uma considerável mobilidade, tornando possível o fenômeno da troca iônica. Elas apresentam uma grande diversidade de formas e arranjos estruturais, que lhes confere seletividade, muito importante em reações de craqueamento. Seus sítios ácidos lhes permitem participar em reações como catalisadores.

A principal zeólita utilizada para o craqueamento catalítico de frações do petróleo é a do tipo Y, que possui propriedades tais como: estrutura cristalina e tamanho de poros bem definidos, elevada área específica e alto grau de acidez.

Inicialmente a zeólita Y é sintetizada sob a forma de NaY, a qual não possui atividade catalítica ácida. Através do processo de troca iônica, os cátions Na^+ são substituídos por NH_4^+. Durante a calcinação o NH_4^+ se decompõe em amônia e H^+, que permanece na estrutura sendo o responsável pela atividade catalítica da zeólita trocada.

Em unidades industriais, a configuração mais frequente para a troca iônica da zeólita NaY é a de reatores tanques de mistura seguidos de um sistema em leito fixo, adequada a operações em grande escala. Em média e pequena escalas, a troca iônica ocorre nos sistemas em batelada, onde o adsorvente é mantido em suspensão por meio de agitação mecânica.

Nos processos industriais em que a troca iônica ocorre em leito fixo, a zeólita é colocada num sistema de filtração do tipo esteira a vácuo, e após a formação de uma torta com certa porosidade, o sistema é alimentado com líquidos de troca iônica, normalmente soluções aquosas de cloreto de amônio e cloreto de terras raras. Os líquidos percolam a torta e, através da transferência de massa difusional nos poros, as espécies químicas de interesse são trocadas, removendo as espécies químicas indesejáveis, que no caso da NaY são os cátions Na^+. Através da aplicação de vácuo, remove-se o filtrado, e a zeólita trocada, permanece sob a forma de torta.

O processo de troca iônica depende de uma etapa prévia de adsorção dos cátions NH_4^+, como um processo essencial para a produção industrial. A compreensão da transferência de massa e da dinâmica do processo de troca iônica é de fundamental importância, principalmente em aplicações em grande escala onde se requer otimização do processo e/ou aumento da produção.

As características adsortivas das zeólitas são quantificadas por isotermas de adsorção. Estas podem ser obtidas tanto em batelada como em sistemas contínuos. Em sistemas batelada, o equilíbrio é obtido com um tempo longo de contato, que, muitas vezes, não consegue representar os dados dinâmicos das colunas. Os dados de equilíbrio dinâmicos estão sendo utilizados com sucesso em modelos matemáticos.

Uma das formas de representar um comportamento global de um sistema de adsorção seguido de troca iônica é pelo levantamento da curva de ruptura. Ela mostra a saturação progressiva de um leito fixo pelo adsorbato utilizado.

Para estudar a dinâmica de colunas de troca iônica recorre-se a modelos matemáticos que descrevem a curva de ruptura. Os modelos são de fundamental importância, pois permitem fazer otimizações no processo em escala industrial tais como: diminuição no consumo das matérias primas, utilizadas nas soluções de troca iônica, e aumento da produção. De fato a principal motivação deste trabalho relaciona-se à avaliação de tais modelos.

A validação dos modelos pode ser realizada por meio de levantamento de dados em escala laboratorial, preferencialmente em condições semelhantes às empregadas em plantas industriais.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos de variáveis de processo e operação durante a troca iônica em coluna de leito fixo, do íon amônio (NH_4^+), empregando-se a zeólita NaY parcialmente trocada ($NaNH_4Y$) em reatores tanques de mistura. O estudo foi desenvolvido nas seguintes etapas: obtenção das curvas de ruptura em condições similares as do processo industrial, levantamento das isotermas de adsorção e comparação entre as previsões dos modelos e os dados.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

O craqueamento é um dos processos mais utilizados na indústria do refino do petróleo. Seu objetivo é transformar hidrocarbonetos de alta massa molecular em hidrocarbonetos leves de baixo peso molecular. Na indústria do petróleo existem várias configurações para este processo, onde pode-se citar como a mais empregada o craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).

O processo de FCC é largamente difundido, o que pode ser justificado por dois fatores. O primeiro é a sua contribuição para a refinaria quanto ao ajuste de sua produção às reais necessidades do mercado consumidor. O segundo está relacionado ao aspecto econômico, pois transforma frações residuais, de baixo valor comercial, em derivados de elevado valor agregado, como a gasolina e o GLP.

As unidades de FCC são flexíveis podendo ser operadas de diversas maneiras, de modo que, mediante um tipo de catalisador adequado e alguns ajustes nas condições operacionais, é possível maximizar a produção de uma determinada fração do petróleo.

No processo industrial de craqueamento catalítico, a quebra das cadeias longas de hidrocarbonetos se dá tanto pelo efeito térmico, quanto pela ação de um catalisador, que atua diminuindo a energia de ativação, melhorando assim a seletividade a determinados produtos (Sugungun *et al.*, 1998).

O catalisador é usado na forma de pó fino, sendo aquecido, para então entrar em contato com a carga, promovendo a sua vaporização e craqueamento instantâneo. Há um contato de 1 a 4 segundos da carga de catalisador no "*riser*", sendo este tempo suficiente para converter praticamente todas as frações pesadas em leves. Os gases obtidos são separados do catalisador através de um ciclone e o catalisador é enviado a uma câmara de regeneração onde sai novamente ativo e na temperatura necessária para craquear uma nova carga (Nogueira *et al.*, 1984).

Catalisador de FCC

Os componentes ativos do catalisador de FCC são a zeólita Y e a alumina. Primeiramente a zeólita Y, material extremamente poroso e importante na atividade e seletividade do catalisador, compõe 15 a 50% (m/m) do catalisador fresco. A alumina, usualmente denominada matriz ativa e também porosa, está presente na faixa de 5 a 30% (m/m) no catalisador fresco. A matriz ativa promove a conversão dos hidrocarbonetos pesados que não acessam os pequenos poros da zeólita. Através do balanço entre o tipo e quantidade de zeólita e da qualidade e teor da matriz ativa, são alcançados os níveis de atividade e seletividade necessários para um catalisador de FCC.

O caulim, matriz inerte, é usado para suporte conferindo ao catalisador resistência mecânica e dureza, sem interferir nas reações de craqueamento. Devido ao seu baixo preço, diminui o custo do catalisador.

A matriz sintética, composta predominantemente por sílica, é responsável pela incorporação da zeólita, agindo como elemento aglutinador. Não possuindo atividade catalítica.

Também podem fazer parte da composição de um catalisador os chamados ingredientes funcionais. São aditivos inseridos ao catalisador com funções específicas, tais como: promotores de combustão, removedores de SO_2, "*trap*" para metais e "*booster"* de octanagem (Abadie, 1997).

2.2 Zeólitas

As zeólitas são constituídas por uma sequência de tetraedros TO_4, onde T são os átomos de Al e Si que ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices (SiO_4 ou AlO_4^-) em sua estrutura cristalina, conforme mostrado na Figura 2.1.

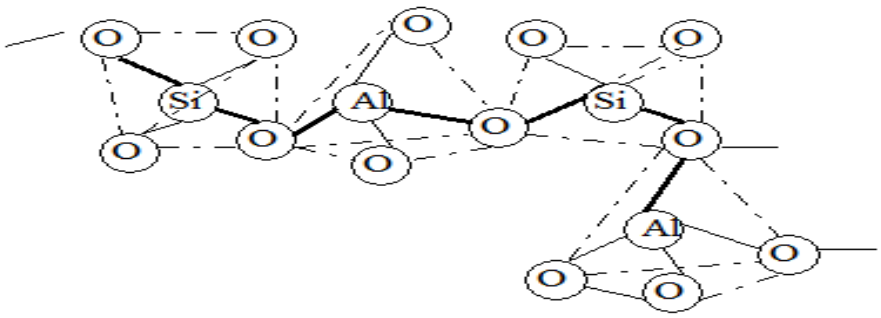


Figura 2.1: Arranjo estrutural das zeólitas (adaptada de Breck, 1974) .

Como o Al é trivalente, ocorre um desbalanceamento de carga que deve ser compensado por outros cátions, que possuem certa mobilidade e estão sujeitos à troca iônica.

A Figura 2.2 ilustra a substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} na rede que leva ao surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion, geralmente um metal alcalino ou alcalino terroso, cujos volumes sejam compatíveis com as cavidades das zeólitas (Breck, 1974).

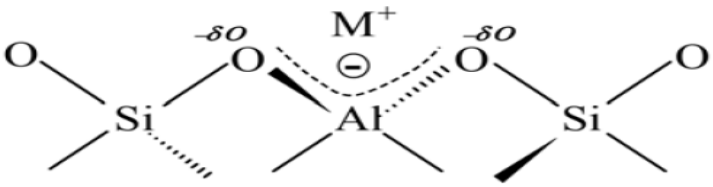


Figura 2.2: Esquema ilustrativo das unidades básicas da zeólita (adaptada de Martins e Cardoso, 2006).

A acidez de Brönsted surge quando um próton é utilizado como cátion compensador de carga do alumínio introduzido na rede. Os cátions podem ser trocados, sendo essa propriedade importante na aplicação das zeólitas como trocadores iônicos. As moléculas de água adsorvidas nas paredes de poros e cavidades são removidas reversivelmente por aquecimento, sem alterações significativas da estrutura cristalina (Flanigen, 2001).

A quantidade de alumínio presente na estrutura é um fator importante a ser considerado, pois afeta a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e a força dos sítios ácidos de Brönsted, assim como a estabilidade térmica (Braga e Morgon, 2007).

Estes aluminossilicatos caracterizam-se pela formação de um arranjo tridimensional, que se repete a distâncias regulares, originando uma série de poros intercomunicáveis. A estrutura básica tridimensional, denominada sodalita, é constituída por um octaedro formado por oito ciclos hexagonais de seis tetraedros e seis ciclos formados por quatro tetraedros. Conforme as unidades sodalíticas ligam-se entre si, vários tipos de zeólitas podem ser obtidas.

Uma representação esquemática das etapas básicas para construção da estrutura da zeólita Y é mostrada na Figura 2.3.

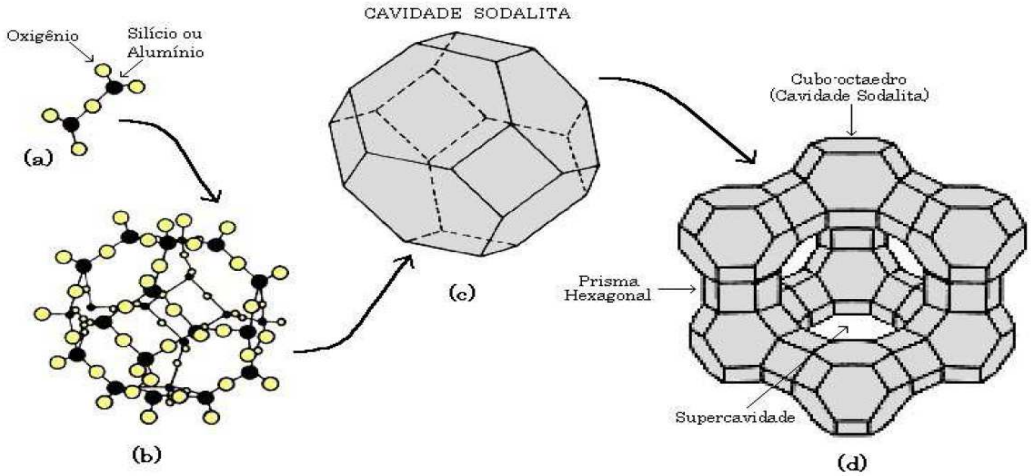


Figura 2.3: Esquema simplificado de unidades de construção de uma zeólita Y (adaptada de Payra e Dutta, 2003) .

A estrutura tridimensional da zeólita Y é gerada pela união de cavidades sodalitas através de prismas hexagonais resultando em grandes cavidades uniformes. É ilustrado um exemplo de uma estrutura de cavidade comum, isto é, a cavidade sodalita (cubo-octaedro ou β), constituída por 24 tetraedros de silício e alumínio ocupando os vértices, unidos por átomos de oxigênio. A supercavidade tem um diâmetro de 12,5 Å enquanto que a cavidade sodalita tem diâmetro de 6,6 Å acessível pelas faces hexagonais, através de aberturas de 2,2 Å. As mesmas faces hexagonais servem para unir os cubos octaedros e a pequena cavidade de comunicação (prisma hexagonal).

A cela unitária da zeólita Y pertence ao sistema tridimensional cúbico, com dimensões de 25 Å, e contém 192 tetraedros TO_4 (T = Si, Al). A união destes tetraedros forma octaedros truncados, cuja associação origina a célula unitária (Broussard e Shoemaker, 1960).

Cada cela unitária da zeólita Y contém oito supercavidades, cuja capacidade permite conter cerca de cinco moléculas de benzeno. Cada supercavidade está ligada a quatro outras, dispostas em tetraedros. Este tipo de zeólita tem a capacidade de preencher cerca de 50% do volume do cristal desidratado, ou seja, sua porosidade é próxima a 0,5 (Fitch *et al.*, 1985).

2.2.1 Propriedades das Zeólitas

- Seletividade de Tamanho e Forma

Sólidos com poros de dimensões entre 3 a 20 Å de diâmetro interno são denominados de peneiras moleculares. Neste grupo estão incluídas as zeólitas, materiais com estreita distribuição de tamanho de poros delineada por sua estrutura cristalina (Breck, 1974).

A seletividade de forma ocorre devido à impossibilidade de certas moléculas penetrarem nos poros, da dificuldade de difusão dos produtos formados ou da impossibilidade de formação de um intermediário volumoso.

A maioria dos centros ativos das zeólitas está localizada nas cavidades, nas interseções dos canais ou nos canais do sistema poroso, cujas dimensões são próximas daquelas moléculas. Esses poros podem ser considerados como pequenos reatores, onde a disposição e o número nos cristalitos, sua forma e tamanho determinam a velocidade, a estabilidade e a seletividade das reações (Chen *et al.*, 1996).

- Acidez

As propriedades ácidas das zeólitas estão ligadas à quantidade, natureza e distribuição dos átomos de alumínio presentes na rede cristalina tridimensional. Estas propriedades originam-se da presença de prótons que estabilizam o excesso de carga negativa associada ao alumínio nos sítios tetraédricos.

A acidez de Brönsted surge quando um próton é utilizado como cátion compensador de carga do alumínio introduzido na rede. A possibilidade de troca dos cátions faz as zeólitas serem amplamente utilizadas como trocadores iônicos.

2.2.2 Zeólita Y

Em 1964, a zeólita tipo Y, patenteada e produzida pela *Linde Union Carbide*, substituiu a zeólita tipo X, sendo a zeólita mais usada como catalisador de craqueamento na indústria de petróleo.

No Brasil, em 1989, através de um acordo firmado entre a Petrobrás e a *Akzo Chemicals*, atualmente *Albemarle Corporation*, foi iniciada a produção de catalisadores de FCC, consistindo basicamente de zeólita do tipo Y, alumina, caulim, sílica e frações de terras raras. A Fábrica Carioca de Catalisadores (FCCSA) é responsável por sua produção que atende tanto a Petrobras quanto a outras empresas da América Latina.

Natureza e Estrutura

Quimicamente, a zeólita Y é um aluminosilicato cristalino cuja estrutura corresponde a da zeólita natural faujasita e apresenta a seguinte fórmula para sua célula unitária:

$$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}].250H_2O$$

Este material pode ser classificado de acordo com a *Internacional Zeolite Association* (IZA) como D6R (*Double Six Ring*), o qual possui 12 tetraedros na abertura da cavidade principal (supercavidade) e 7,4 Å de abertura de canal.

As propriedades que tornam as zeólitas Y catalisadores seletivos são: elevada capacidade de troca iônica, possibilidade de introdução de cátions de compensação, grande número de sítios ácidos quando obtidas na forma protônica, diâmetros de poros menores que 10 Å e sistemas de canais bem definidos.

Os principais fatores que influenciam na seletividade de forma da zeólita Y são: tipos de cátions presentes, razão Si/Al, diâmetro de abertura dos canais, estrutura e polaridade das moléculas reagentes (Weisz, 1954).

Quanto à acidez, as zeólitas desidratadas se comportam como sólidos ácidos, tendo a tendência de doar prótons (acidez de Brönsted), ou aceitar pares de elétrons (acidez de Lewis) (Ward, 1968).

As zeólitas Y são produzidas com íons sódio, entretanto estes íons podem ser trocados. Dependendo da aplicação a qual ela se destina, estes íons serão removidos pela troca iônica com íons amônio, cátions alcalinos e alcalinos terrosos, cátions de metais de transição e íons de terras raras. Estes cátions influenciam nas propriedades das zeólitas.

Os metais alcalinos na zeólita podem ser trocados ionicamente por cátions di ou trivalentes. Estes são de grande importância na geração de acidez protônica, devido a um aumento no campo eletrostático da zeólita, promovendo uma maior separação de carga (Ward, 1969).

A modificação para a forma protônica pode ser feita através da troca iônica com íons amônio seguida por decomposição térmica da forma NH_4Y. Segundo Turkevich e Ono (1969), a 340 ºC, o íon amônio se decompõe, gerando um centro ácido de Brönsted na superfície da zeólita, representado pela hidroxila formada na interação dos prótons H^+ com o oxigênio da rede cristalina.

Acima de 480 ºC, os prótons na zeólita são removidos sob a forma de água, e dois centros ácidos de Brönsted são convertidos em um centro ácido de Lewis e um centro básico de Brönsted.

O tipo específico do cátion trocado ionicamente influencia na acidez total, força e distribuição dos centros ativos na zeólita Y. Usando cátions de elementos de terras raras em zeólitas, foi comprovada a existência de sítios ácidos de Brönsted e Lewis (Taarit *et al.*, 1971).

Cheetham *et al.* (1984) mostraram que ocorre hidrólise ácida do La^{3+} na zeólita Y após a troca iônica com Na^{+} seguida de tratamento térmico específico. A polarização do La^{3+} no interior da cavidade da zeólita Y origina um centro muito ácido, o que resulta em catalisadores de alta atividade catalítica, de fácil regeneração e de alta estabilidade térmica. A utilização destes catalisadores é viável em reações que só ocorrem através de sítios ácidos muito fortes.

2.3 Troca Iônica

A troca iônica na zeólita é uma reação química que pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa). Sua representação pode ser dada pela seguinte reação:

$$A_s^+ + B_z^+ \leftrightarrow A_z^+ + B_s^+$$

onde, A e B são cátions e S e Z representam a fase em solução e na zeólita, respectivamente. Nesta reação, o cátion A^{+} é adsorvido pela zeólita, enquanto que o cátion B^{+} é removido da fase sólida, sendo deslocado para a solução.

A seletividade para a troca iônica entre diferentes cátions depende dos seguintes fatores: estrutura da zeólita, natureza do cátion, tamanho e carga, ânion e solvente, concentração do cátion em solução e temperatura. Zeólitas com estruturas idênticas podem ter seletividades diferentes em função das condições físico-químicas e termodinâmicas a que são submetidas.

A zeólita NaY possui uma estrutura formada de sílica e alumina, ligada a átomos de sódio ao longo de sua cadeia. Isto ocorre devido ao Na^{+} atuar como agente direcionador da estrutura durante o processo de síntese da zeólita.

No entanto, na NaY não há sítios ácidos em sua estrutura. Conforme já citado, a presença de sítios ácidos é uma das principais propriedades da zeólita Y utilizada nas reações de craqueamento catalítico. A conversão dos hidrocarbonetos é catalisada pelos sítios, e ainda, a força, o número e a densidade dos mesmos determinam a atividade da zeólita (Dyer e Enamy, 1981).

A Tabela 2.1 mostra os valores de acidez de Brönsted de alguns cátions que podem estar presentes na estrutura zeolítica, ou seja, suas capacidades de doarem H^+, conferindo atividade à zeólita.

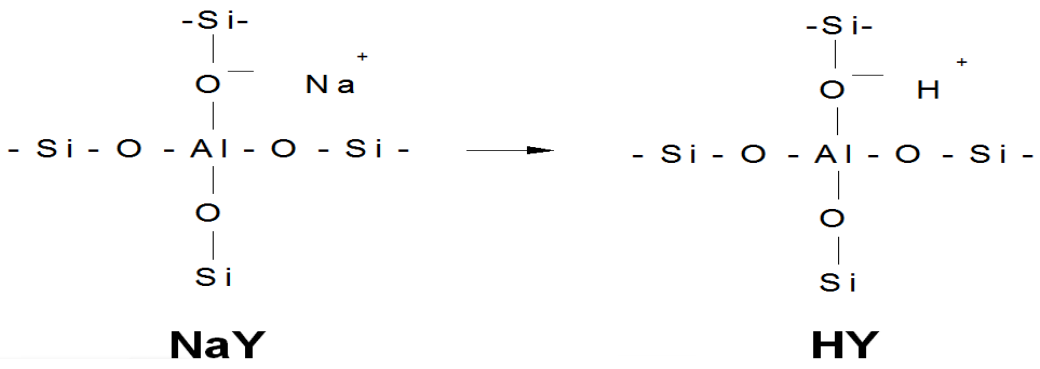
Tabela 2.1: Acidez de cátions de compensação presentes na Zeólita Y.

Cátion	Acidez de Brönsted (*)
Na	0
Mg	7
Terras Raras (La, Ce, Pr e Nd)	11
H	16

(*) Indicativo de Atividade

Como a presença de cátions Na^+ não confere atividade de catálise ácida, modificações na estrutura da zeólita são necessárias, e podem ser conseguidas através do processo de troca iônica seguido de calcinação, onde os íons Na^+ são removidos e cátions de compensação são inseridos, a fim de promover acidez aos sítios zeolíticos.

De modo geral, a troca iônica permite a síntese da zeólita Y ativa, ou seja, sob a forma HY, onde ocorre a substituição dos íons Na^+ por H^+. A reação a seguir ilustra o processo.



Uma das maneiras de realizar a troca iônica é através da reação da zeólita NaY com cloreto de amônio, onde este será o doador de H^+. As reações a seguir mostram a obtenção da forma protônica (HY) de maneira indireta, através da troca iônica de Na^+ por NH_4^+. A troca direta com ácido, que também é um doador de H^+, não é adequada, pois destruiria a estrutura da zeólita.

$$Na^+ Y^- + NH_4^+ Cl^- \longrightarrow Na^+ Cl^- + NH_4^+ Y^-$$

$$NH_4^+ Y^- \xrightarrow{\text{calcinação}} H^+ Y^- + NH_3$$

Outra forma de obtenção da acidez protônica é através da troca iônica com cloreto de terras raras. As terras raras são geralmente óxidos de lantânio, cério, neodímio e presodímio, que ao reagirem com ácido clorídrico formam cloretos de terras raras ($RECl_3$). A reação de cloretos de terras raras com a NaY e calcinação são apresentadas a seguir:

$$3\ Na^+ Y^- + RE(H_2O)_6^{3+} Cl_3^- \longrightarrow 3\ Na^+ Cl^- + RE(H_2O)_6^{3+} Y_3^-$$

$$RE(H_2O)_6^{3+} Y_3^- \xrightarrow{\text{calcinação}} RE(H_2O)_5 (OH)^{2+} H^+ Y_3^-$$

Em alguns processos de troca iônica, dependendo da atividade catalítica que se deseja obter, durante a síntese da zeólita Y, ocorrem trocas iônicas consecutivas da NaY com cloreto de amônio e cloreto de terras raras.

Segundo Yang (2003), a seletividade na troca iônica favorece aos cátions de maior valência e, para os cátions de mesma valência, são favorecidos os que possuem a maior massa atômica.

Walton e Abney (2006) realizaram trocas iônicas na NaY com íons de metais alcalinos (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ e Cs^+). A adsorção de CO_2 foi estudada, onde a capacidade de troca iônica da zeólita em ordem crescente foi: Cs > K ~ Rb > Li ~ Na. Os materiais com cátions maiores apresentaram maior inclinação nas isotermas a baixas pressões, indicando uma maior interação entre o CO_2 e a zeólita. Entretanto, esta maior interação não resultou em maior quantidade adsorvida a pressões mais elevadas devido ao impedimento estérico destes cátions. As maiores quantidades adsorvidas foram obtidas em zeólitas modificadas com cátions menores.

Sherry (2003) verificou através de isotermas de troca iônica que 32% de íons Na^+ não podem ser substituídos na zeólita NaY cuja razão molar de sílica-alumina (SAR) é de aproximadamente 5,6. Este resultado não é inesperado, porque os raios dos íons NH_4^+ são muito grandes para difundir através das entradas para as gaiolas de sodalita e prismas hexagonais.

2.4 Adsorção

Sabe-se que os processos envolvendo catalisadores porosos, como as zeólitas, são controlados pela difusão interna, isto é, nos poros do catalisador. A difusão culmina com a adsorção da espécie química na superfície do catalisador, a que se segue a reação química propriamente dita, no caso a troca iônica. Por essa razão os modelos cinéticos de troca iônica com sólidos porosos dependem das características adsortivas.

A adsorção é um processo de interfaces, onde há a transferência de uma ou mais espécies químicas (adsorbatos) de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

A distribuição de uma espécie química entre a fase líquida e a fase sólida é governada pelo equilíbrio entre as fases. As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a concentração da fase líquida à temperatura fixa (Ruthven, 1997).

Fatores que Influenciam na Adsorção

- Velocidade de agitação

A velocidade de agitação do sistema solução/adsorvente pode influenciar devido à redução da resistência difusiva da camada fluida externa à partícula do adsorvente, que diminui de espessura (Shaw, 1992).

- Concentração inicial do adsorbato

Quanto maior a concentração inicial do adsorbato, maior é a quantidade de moléculas disponíveis para serem adsorvidas na superfície do sólido. Para determinar a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida, é necessário realizar ensaios variando a concentração inicial das soluções, mantendo outras variáveis constantes, como pH, temperatura e velocidade de agitação.

- Área superficial do adsorvente

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, ela é proporcional à área superficial. Quanto maior a área total disponível por unidade de massa de sólido, maior a tendência a uma espécie química ser adsorvida. A quantidade adsorvida é maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente e, quanto mais poroso for o material (Hunter, 1993).

A influência da área superficial do adsorvente pode ser estudada variando o tamanho das partículas e mantendo a mesma massa de adsorvente. A diminuição do diâmetro das partículas proporciona um aumento da adsorção do adsorbato (Adamson, 1997).

- Temperatura

Para as soluções utilizadas como líquidos de troca iônica, o aumento da temperatura influencia na diminuição da viscosidade, aumentando a velocidade de difusão das moléculas a serem adsorvidas. Por conseguinte, a temperatura favorece ao aumento da difusão na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente.

Uma mudança na temperatura provoca alteração na capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorbato *(*Hunter*,* 1993*).*

- pH

O efeito do pH é o de modificar a concentração de NH_4^+, devido à existência do equilíbrio De acordo com as reações de equilíbrio de Brönsted-Lowry, representadas abaixo, a troca iônica envolvendo íon amônio deve ser superior a valores de pH mais baixos e inferior a valores de pH mais elevados, se ocorrer o mecanismo de troca de cátions apenas por meio dos íons amônio. Em pH básico, os íons amônio são transformados em solução aquosa de amônia *(*Englert, 2005*).*

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ \; OH^-$$

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$$

Segundo Koon e Kaufman (1975) e Yusof *et al* (2010), a eficiência de troca iônica dos cátions Na^+ é elevada em pH entre 4 e 6. A Figura 2.4 apresenta eficiência de troca iônica de amônio em zeólita Y.

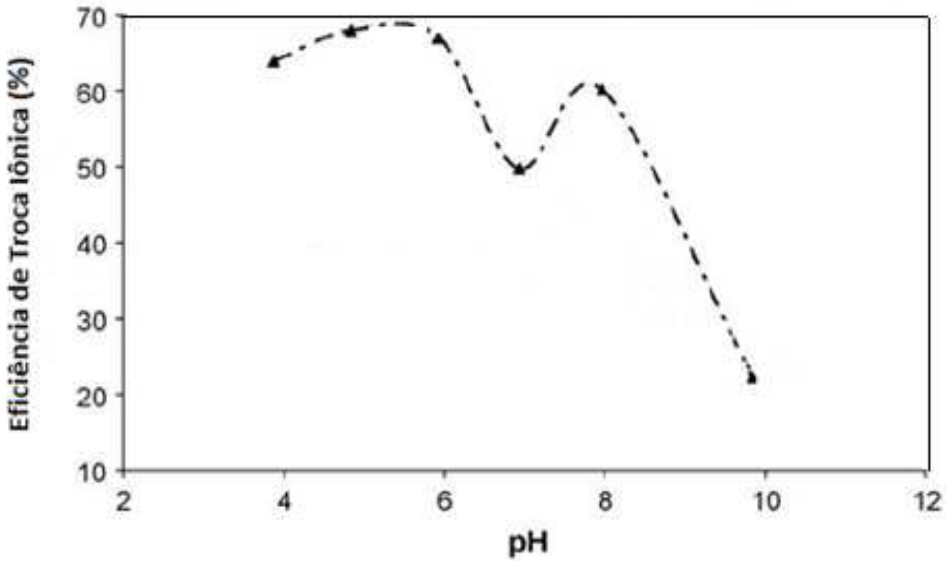


Figura 2.4: Efeito do pH na adsorção dos íons NH_4^+ na zeólita Y (adaptada de Yusof *et al.*, 2010).

Du *et al*. (2005) investigaram os efeitos do pH sobre a troca de amônio em zeólita clinoptilolita na faixa entre 4 e 10 e observaram que o pH ótimo foi 6. Sarioglu (2005) considerou que o pH 4 foi o melhor valor para a remoção de amônio de águas residuais usando zeólita clinoptilolita e mordenita em experimentos empregando coluna de leito fixo.

2.4.1 Isotermas

Na adsorção a primeira etapa é a de seleção do sólido adsorvente. Seu desempenho é avaliado a partir dos dados de equilíbrio em dada temperatura, na forma das denominadas isotermas, que quantificam a capacidade de adsorção do adsorvente.

A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase líquida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorbato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original.

As isotermas são obtidas colocando-se em contato um volume conhecido da solução que contém a espécie química a ser adsorvida com a massa conhecida do sólido adsorvente. Várias concentrações iniciais do soluto (adsorbato) são testadas. Em cada ensaio, após o sistema atingir o equilíbrio, calculam-se as concentrações de adsorbato nas fases líquida e sólida. Algumas formas comuns de isotermas estão apresentadas na Figura 2.5, onde C_e é concentração de adsorbato em solução e q_e é a concentração de adsorbato na fase sólida.

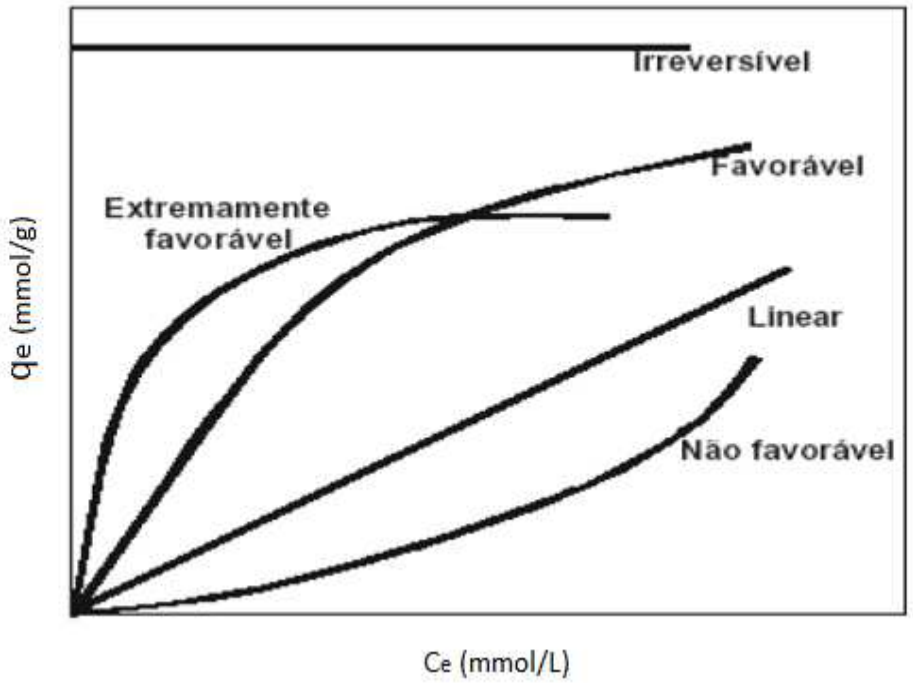


Figura 2.5: Avaliação de isotermas (adaptada de McCabe *et al.*, 1993).

As isotermas com concavidade para baixo são chamadas favoráveis por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorbato no líquido. As isotermas com concavidade para cima são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de adsorção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração do adsorvente, isto é, transferência de massa do adsorbato de volta para a fase líquida, quando a isoterma é favorável (McCabe *et al*., 1993).

As isotermas são frequentemente representadas por equações simples que relacionam q_e e C_e. As mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), Tóth, Redlich-Peterson, Radke-Prausnitz e Sips.

São apresentadas a seguir as isotermas de Langmuir e Freundlich, que foram utilizadas neste trabalho.

Isoterma de Langmuir

É válida para adsorção em monocamada numa superfície que contém sítios idênticos, ou seja, sua aplicação é adequada para processos de adsorção química.

O modelo assume que as forças que atuam na adsorção são similares àquelas que envolvem reação química, onde é considerado implicitamente que:

- O sistema é ideal e, as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados,

- Adsorção em monocamada em superfície homogênea,

- Apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas. A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras espécies nos sítios vizinhos (Langmuir, 1918).

A isoterma de Langmuir é definida por:

$$q_e = \frac{K_L\ q_m\ C_e}{1 + K_L\ C_e} \tag{2.1}$$

onde, q_e é a massa de adosrbato adsorvido por massa de adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida, K_L é a constante de equilíbrio e q_m é a constante que representa a cobertura de adsorbato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível. A constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorbato.

Observa-se que esta isoterma reproduz a isoterma de Henry para baixas concentrações, quando $K_LC_e << 1$, e assume um valor limite q_m de concentração na fase sólida para altas concentrações na fase líquida, quando $K_LC_e >> 1$. Este valor limite q_m representa um número fixo de sítios na superfície do adsorvente.

Invertendo os termos da Equação 2.1 e multiplicando em seguida por C_e, obtém-se a forma linearizada da equação de Langmuir, que está representada a seguir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L\ q_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{2.2}$$

Considerando C_e/q_e a variável dependente, e C_e variável independente, obtém-se os valores de K_L e q_m, onde $1/(K_Lq_m)$ é o coeficiente linear e $1/q_m$ é o coeficiente angular da reta. Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L, definido por:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \tag{2.3}$$

onde, C_o é a concentração inicial mais alta da espécie química a ser adsorvida e K_L é a constante de Langmuir. Para uma adsorção favorável, os valores de R_L devem estar entre 0 e 1, enquanto $R_L > 1$ representa uma adsorção desfavorável. Se $R_L=0$, o processo é característico de uma adsorção irreversível (Rangaraj e Moon, 2002).

Algumas hipóteses consideradas para a obtenção do modelo de Langmuir não são válidas para uma grande classe de adsorventes, principalmente a que se refere à homogeneidade dos sítios. Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta bem aos dados de muitos sistemas.

Isoterma de Freundlich

Freundlich desenvolveu uma isoterma empírica que considera a adsorção em multicamadas, útil para descrever o fenômeno em superfícies heterogêneas, não considerando as interações entre as moléculas.

Este modelo é bastante usado para descrever a isoterma de adsorção por sua relativa capacidade em se ajustar aos dados experimentais, aliada a simplicidade, o que facilita a estimativa de seus parâmetros.

A isoterma de Freundlich é representada por:

$$q_e = K_f . C_e^{1/n} \tag{2.4}$$

onde, K_f e n são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente, q_e é a massa de adsorbato adsorvido por massa de adsorvente e C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (massa de adsorbato por volume de fase líquida).

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato. Quando C_e tende ao infinito, q_e também tende ao infinito.

Aplicando as propriedades logarítmicas na Equação 2.4 obtém-se:

$$\log q_e = \frac{\log C_e}{n} + \log K_f \tag{2.5}$$

Portanto, construindo o gráfico de log q_e *versus* log C_e, obtém-se os valores de K_f e n, onde log K_f é o coeficiente linear e 1/n é o coeficiente angular.

A equação de Freundlich é, no entanto, uma equação empírica que se ajusta bem em uma faixa estreita de concentrações e não segue outras isotermas aplicáveis a concentrações mais baixas.

A principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros.

Zheng *et al*. (2008) e Yusof *et al*. (2010) aplicaram os modelos de Langmuir e Freundlich para descrever as isotermas de equilíbrio do íon amônio em zeólitas. Foram determinadas a quantidade da espécie química adsorvida (NH_4^+) e as concentrações das fases líquida e sólida nas condições de equilíbrio. As isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicadas para descrever os dados de equilíbrio, onde a de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados.

2.4.2 Curvas de Ruptura

A curva de ruptura (do inglês, *breakthrough curve*) mostra a saturação progressiva de um leito fixo de adsorvente pelo adsorbato. Tal conhecimento é essencial para avaliar se um dado adsorvente é ou não adequado a certa aplicação (Knaebel, 1999).

Estas curvas são representadas por diagramas cartesianos onde se plota a razão entre as concentrações do adsorbato na saída do leito e na alimentação (ordenada) *versus* tempo (abscissa). Em vez do tempo, é comum usar o volume total de líquido que percorre o leito (Ruthven, 1984).

Os pontos que merecem destaque na avaliação dessas curvas são: os de ruptura, estequiométrico e o de saturação.

O ponto de ruptura é definido quando o adsorbato é detectado na saída da coluna. A partir deste ponto, a concentração de adsorbato na saída é crescente. O ponto estequiométrico representa o instante em que o adsorvente se saturaria, caso a adsorção fosse infinitamente rápida. Já o ponto de saturação indica que o sólido chegou à sua capacidade máxima de adsorção para as condições empregadas.

Segundo McCabe *et al*. (1993), na prática, considera-se que o ponto de ruptura é alcançado quando a concentração de saída é de 5 a 10% da inicial, dependendo do adsorbato. O tempo de saturação ocorre quando a concentração de saída corresponde a 95 a 99% da inicial.

2.4.3 Modelos de Curva de Ruptura para Troca Iônica

Foram testados quatro modelos de curva de ruptura envolvendo troca iônica com zeólita NaY parcialmente trocada: Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska.

Modelo de Bohart-Adams

O modelo assume que a taxa de adsorção é proporcional tanto à capacidade do adsorvente quanto à concentração na fase líquida da espécie a ser adsorvida, determinada principalmente pela superfície de contato. Ele foi estabelecido tendo como base a teoria da reação em superfícies e assumindo que o equilíbrio não é instantâneo (Bohart e Adams, 1920).

Bohart e Adams consideram que a cinética de adsorção é a etapa controladora do processo, que é representado por uma isoterma retangular, típica de reações irreversíveis. São consideradas insignificantes as resistências de película e intrapartícula bem como a dispersão no interior da coluna em leito fixo (Chu, 2010).

Apesar do trabalho original de Bohart e Adams ter sido realizado para um sistema de adsorção gás-carvão, a sua abordagem global pode ser aplicada com sucesso na descrição quantitativa de outros sistemas.

Segundo Chu (2010), desprezando-se a dispersão axial, a versão simplificada deste modelo é dada por:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left(e^{\frac{K_{BA} \cdot q_{BA} \cdot H}{v}} - 1\right) - K_{BA}.C_0.t \qquad (2.6)$$

onde, C_0 é a concentração de alimentação de adsorbato (mmol/L), C é a concentração de adsorbato (mmol/L), K_{BA} é a constante cinética (L/mmol h), q_{BA} é a capacidade de troca (mmol/L), H é a altura do leito (m), v é a velocidade (m/h) e t é o tempo de experimento (h).

Devido ao termo exponencial ser normalmente muito maior que 1, a Equação 2.6 pode ser expressa por:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{BA} \cdot q_{BA} \cdot H}{v} - K_{BA}.C_0.t \qquad (2.7)$$

Os parâmetros K_{BA} e q podem ser determinados pelo gráfico de ln [(C_0/C)-1] *versus* t, uma vez que a Equação 2.7 pode ser reescrita como:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{K_{BA} \cdot q_{BA} \cdot H}{v}\right) - (K_{BA}.C_0.t)\right]} \qquad (2.8)$$

A capacidade de troca é calculada por:

$$q = \frac{q_{BA} \cdot BV_s}{m} = \frac{q_{BA}}{\rho} \qquad (2.9)$$

onde, q é a capacidade de troca (mmol/g), BVs é o volume do leito fixo (L), m é a massa do leito (g) e ρ é a densidade aparente do adsorvente no leito fixo (g/L) (Trgo *et al*., 2011).

Modelo de Thomas

Apesar de ter sido desenvolvido para representar a troca iônica em zeólitas, o modelo de Thomas é um dos mais gerais e amplamente utilizados para representar o desempenho de colunas de adsorção em leito fixo (Thomas, 1944). São adotadas as seguintes hipóteses:

- A difusão intrapartícula e a resistência externa à transferência de massa são desprezíveis,
- A adsorção no equilíbrio é descrita pela equação de Langmuir,
- Propriedades físicas constantes do adsorbato e do adsorvente,
- Condições isobáricas e isotérmicas no processo,
- As dispersões axial e radial são insignificantes na coluna de leito fixo.

Segundo Trgo *et al*. (2011), este modelo tem a vantagem de fornecer informação relativa à capacidade do adsorvente e a constante cinética do fenômeno. O modelo de Thomas pode ser representado por:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}.q.m}{Q} - K_{TH}.C_0.t\right]} \tag{2.10}$$

onde, K_{TH} é a constante de velocidade (L/mmol h), Q é a vazão (L/h), m é a massa do leito (g), q é a capacidade de troca (mmol/g) e t é o tempo do experimento (h). A Equação 2.10 pode ser reescrita como:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{TH}.q.m}{Q} - K_{TH}.C_0.t \tag{2.11}$$

A partir da dependência linear de ln [(C_0/C)-1] *versus* t, podem ser determinadas a capacidade de troca (q) e a constante cinética (K_{TH}).

A desvantagem deste modelo é sua derivação com base em cinética de segunda ordem. A adsorção pode não ser limitada pela cinética, e sim controlada pela transferência de massa na interface (Aksu e Gonen, 2004).

Chu (2010) mostrou que os modelos de Bohart-Adams e Thomas são matematicamente equivalentes. Portanto a mesma curva C/C_0 *versus* t é obtida para estes modelos.

A principal diferença entre esses modelos é a isoterma considerada. Enquanto o modelo de Thomas assume o comportamento da isoterma de Langmuir, Bohart-Adams assume uma isoterma irreversível. Quando a isoterma de adsorção é muito favorável, o modelo de Thomas converge de Bohart-Adams.

Modelo de Yoon-Nelson

Yoon e Nelson (1984) desenvolveram um modelo relativamente simples, para a adsorção e neutralização de gases utilizando carvão ativado. É baseado na suposição de que a taxa de adsorção do adsorbato é proporcional à concentração de adsorbato no tempo de ruptura.

A desvantagem deste modelo é que ele se restringe a sistemas monocomponente. Se A é a fração de adsorbato sendo adsorvida no leito, e P é a fração de adsorbato que permanece na solução, a taxa de adsorção pode ser expressa por:

$$\frac{dA}{dt} = K_{YN}.(t - \tau) \qquad (2.12)$$

onde, K_{YN} é a constante de velocidade (h^{-1}). Com a substituição de P =1-A, e se A = 0,5, no tempo τ a integração da Equação 2.12 fornece:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN}.(t - \tau) \qquad (2.13)$$

onde, τ é o tempo onde $C/C_0 \approx 0{,}5$ (Trgo *et al.*, 2011). Os parâmetros K_{YN} e τ podem ser determinados a partir da dependência linear de $\ln[C/(C_0-C)]$ *versus* tempo t, uma vez que a Equação 2.13 pode ser reescrita como:

$$t = \tau + \frac{1}{K_{YN}}.\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) \qquad (2.14)$$

Se C/C_0 = 0,5 no tempo t = τ, o leito será saturado em um tempo t = 2τ. Para uma curva de ruptura simétrica, a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo τ é igual à metade da capacidade de troca iônica, e é calculada relativamente à concentração inicial e vazão, conforme segue:

$$q = \frac{C_0 \,.\, Q \,.\, \tau}{m} \tag{2.15}$$

Segundo Trgo *et al*. (2011), conhecendo-se os parâmetros do modelo de Yoon-Nelson, a dinâmica em leito fixo é descrita de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_0 \,.\exp[K_{YN}.(t-\tau)]}{1 + \exp[K_{YN}.(t-\tau)].C_0} \tag{2.16}$$

Este modelo não só é mais simples do que os outros modelos como também não exige dados detalhados relativos às características do adsorbato, ao tipo de adsorvente e às propriedades físicas do leito.

Modelo de Wolborska

O modelo de Wolborska tem como base equações de difusão de massa do adsorbato. Ele se aplica a sistemas que operam com baixas concentrações iniciais de adsorbato (Wolborska, 1989).

Para altas concentrações este modelo não dá bom ajuste, sendo utilizado apenas para representar a parte inicial da curva de ruptura e para determinar o coeficiente cinético da transferência de massa (Aksu e Gonen, 2004).

Segundo Trgo *et al*. (2011), a transferência de massa no leito fixo de adsorção é descrita por:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + v\frac{\partial C_b}{\partial H} + \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ax}\frac{\partial^2 C_b}{\partial H^2} \tag{2.17}$$

onde, C_b é a concentração de adsorbato na interface com a solução (mmol/L) e D_{ax} é o coeficiente de difusão axial (m^2/h).

A derivação da Equação 2.17 resulta em:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -v_m \frac{\partial q}{\partial H} = \beta_a (C_b - C_i) \tag{2.18}$$

onde, C_i é a concentração de adsorbato na interface sólido/líquido (mmol/L), v_m é a taxa de migração do adsorbato através do leito fixo (m/h) e β_a é o coeficiente cinético da transferência de massa externa (h^{-1}). Para a solução da Equação 2.18 é assumido que: $C_i << C_b$, $v_m << v$, a difusão axial é desprezível ($D_{ax} \rightarrow 0$) quando $t \rightarrow 0$, e $C_b = C$ (Trgo *et al.*, 2011). Por conseguinte, a Equação 2.18 se reduz a:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta_a . C_0 . t}{q} - \frac{\beta_a . H}{v} \tag{2.19}$$

A dependência linear de ln [(C/C_0)] *versus* t permite determinar os parâmetros do modelo, β_a e q, a partir de experimentos. Portanto o comportamento do modelo de Wolborska pode ser descrito por:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[\frac{\beta_a . C_0 . t}{q} - \frac{\beta_a . H}{v}\right] \tag{2.20}$$

A Tabela 2.2 mostra resumidamente as equações dos modelos matemáticos que foram abordados nesta seção.

Tabela 2.2: Equações dos modelos de curva de ruptura e seus parâmetros (adaptada de Trgo *et al.*, 2011).

Modelo	Equação	Parâmetros	Curva de Ruptura
Bohart-Adams	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{BA} . q_{BA} . H}{v} - K_{BA} . C_0 . t$	K_{BA}, q_{BA}	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{K_{BA} q_{BA} H}{v}\right) - (K_{BA} . C_0 . t)\right]}$
Thomas	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{TH} . q . m}{Q} - K_{TH} . C_0 . t$	K_{TH}, q	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH} . q . m}{Q} - K_{TH} . C_0 . t\right]}$
Yoon-Nelson	$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN} . (t - \tau)$	K_{YN}, τ	$\frac{C}{C_0} = \frac{C_0 . \exp[K_{YN} . (t - \tau)]}{1 + \exp[K_{YN} . (t - \tau)] . C_0}$
Wolborksa	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta_a . C_0 . t}{q} - \frac{\beta_a . H}{v}$	β_a, q	$\frac{C}{C_0} = \exp\left[\frac{\beta_a . C_0 . t}{q} - \frac{\beta_a . H}{v}\right]$

Aksu e Gonen (2004) estudaram a remoção de fenol em soluções aquosas, utilizando resina Mowital®B30H em leito fixo. Os efeitos da vazão volumétrica e da concentração de fenol foram investigados em pH 1,0. Os dados confirmaram que a capacidade de fenol adsorvido diminuiu com o aumento da vazão e aumentou com o aumento da concentração de fenol na alimentação. Os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska foram avaliados e seus respectivos parâmetros de transferência de massa determinados. Todos os modelos foram considerados adequados para descrever o comportamento dinâmico da coluna na remoção de fenol, merecendo destaque os modelos de Thomas e Yoon-Nelson por apresentarem melhores ajustes aos dados. O modelo de Wolborska só representou bem os dados nas regiões de menores concentrações normalizadas ($C/C_0<0,5$).

Zheng *et al*. (2008) avaliaram os efeitos da vazão volumétrica, da altura do leito e da concentração inicial de amônio no processo de troca iônica em leito fixo utilizando zeólita 13X. A capacidade de troca da zeólita foi obtida a partir das curvas de ruptura. O modelo de Thomas apresentou um bom ajuste aos dados, descrevendo adequadamente o comportamento dinâmico da saturação do leito.

Ostroski *et al*. (2009) avaliaram o mecanismo de troca iônica e regeneração da zeólita NaY em leito fixo, utilizando cloreto de zinco a 0,85 meq/L para a troca e solução de NaCl a 0,5 mol/L para regeneração. Todos os ensaios foram realizados empregando uma vazão de 8 mL/min e partículas de NaY com diâmetro médio de 0,180 mm, totalizando 3 ciclos de troca/regeneração para ambos ensaios. As soluções foram utilizadas em pH 4, temperatura de 30 °C e a alimentação do leito era em fluxo ascendente. Os resultados obtidos mostraram que a regeneração prolonga a vida útil da coluna e que o modelo de Bohart-Adams representou satisfatoriamente os processos estudados.

Trgo *et al*. (2011) estudaram a remoção de chumbo de soluções aquosas de nitrato de chumbo, usando zeólita clinoptilolita em leito fixo. Os modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Wolborska e Bohart-Adams foram avaliados e determinadas as capacidades de troca iônica. Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson apresentaram os melhores ajustes para as curvas de ruptura. Também foram estudados os efeitos da altura do leito, da vazão e da concentração da solução de nitrato de chumbo.

Farajpourlar *et al*. (2013) investigaram a remoção de nitrato em águas residuais para serem utilizadas como água potável, usando uma resina aniônica comercial. Os ensaios foram realizados tanto em leito fixo quanto fluidizado. Os autores avaliaram os efeitos da altura do leito, da vazão e da concentração de nitrato. Conforme esperado, maiores tempos de ruptura e saturação foram obtidos ao aumentar a altura do leito e diminuir a vazão e concentração de nitrato. O modelo de Thomas apresentou um bom ajuste aos dados experimentais para as duas configurações de leito. Os experimentos em leito fixo alcançaram os pontos de ruptura e saturação antes dos experimentos em leito fluidizado.

3 Materiais e Métodos

3.1 Pré-Tratamento da Zeólita Y Parcialmente Trocada

A zeólita utilizada no presente trabalho foi gentilmente cedida pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. (FCCSA) Rio de Janeiro – RJ. Trata-se de uma zeólita do tipo Y oriunda do processo de troca iônica parcial realizada em reatores de mistura, representando uma diminuição de 40% em sua capacidade disponível de troca, ou seja, aproximadamente 28% da capacidade total. Neste trabalho representaremos tal zeólita por $NaNH_4Y$.

Inicialmente a zeólita $NaNH_4Y$ foi lavada com água destilada para remoção de íons amônios residuais da primeira etapa de troca iônica. O sólido recolhido foi levado à estufa a 105 ºC durante 30 minutos para secagem.

Cerca de 70 g de zeólita $NaNH_4Y$ foram suspensas em 1 L de água destilada (com aproximadamente 6,5 % sólidos) e submetidas a agitação constante de 80 rpm a 60 ºC, durante 21 h. A seguir, a suspensão foi filtrada em funil de *Buchner* e o filtrado obtido analisado em espectrofotômetro *Spectroquant*® NOVA 60 (Merck), resultando um teor de 0,31 ppm de NH_4^+.

Para diminuir ainda mais a concentração de íons amônio, a torta foi lavada novamente empregando-se 200 mL de água destilada a 60 ºC. Após cinco lavagens sucessivas obteve-se uma concentração de amônio de 0,07 ppm no filtrado, que foi considerada desprezível.

3.2 Caracterização da Zeólita $NaNH_4Y$

As seguintes técnicas de caracterização foram empregadas: fluorescência de raios X (FRX), adsorção de N_2, distribuição de tamanhos de partículas (DTP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Essas análises foram realizadas no laboratório de controle de qualidade da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A., com exceção da MEV, que foi realizada no Centro de Pesquisas da Petrobras – CENPES.

Fluorescência de Raios X

A composição química da $NaNH_4Y$ foi determinada por fluorescência de raios X empregando um aparelho FRX *Axios da Panalytical*, operando a 50 kV e 125 mA.

Usou-se 1,5 g de amostra e 6,0 g de uma mistura de metaborato e tetraborato de lítio (proporção de 1:3), após moagem conjunta com gral e pistilo, a mistura foi fundida em forno *VULCAN* a 1.200 °C para vitrificação. A composição foi determinada por meio de curvas de calibração para os diversos elementos.

Adsorção de N_2

Para a determinação das propriedades texturais da zeólita $NaNH_4Y$, empregou-se o método de adsorção de nitrogênio a -195,8 °C, em equipamento TRISTAR II *Micromeritics*. As amostras em pó foram pré-tratadas a vácuo (6,7 Pa), a 300 °C por 1 h, para a remoção de possíveis contaminantes adsorvidos.

A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), o tamanho de poros pelo método BJH (Barret-Joyner- Halenda) e o volume de microporos pelo método *t-plot*.

Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)

A distribuição de tamanhos de partículas foi obtida em difratômetro a laser da marca *Malvern*, modelo *Mastersizer* 2000, que caracteriza as partículas pelo diâmetro da esfera de mesmo volume que elas.

A zeólita era ressuspensa a uma concentração de 20% de sólidos e submetida à dispersão ultrassônica, sendo em seguida analisada no equipamento

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu obter informações morfológicas e de tamanho de cristalitos e de aglomerados.

As amostras foram selecionadas e fixadas em fita condutora dupla face, que por sua vez estava fixada em um suporte de alumínio. A seguir foram recobertas com Au/Pd, através do “metalizador” Quorum modelo Q150TES a fim de torná-las condutoras. As análises foram feitas no equipamento Jeol modelo JSM-6510 LV, com filamento de LaB_6 no modo alto vácuo, voltagem de aceleração de elétrons de 20kV e com distância de trabalho em torno de 10 mm, usando os detectores de elétrons secundários.

As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura *Philips* modelo XL3, com filamento de tungstênio, equipado com EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X).

3.3 Troca Iônica

A adsorção, que é uma etapa intermediária do processo de troca iônica, foi estudada através das chamadas isotermas de adsorção. Estas são comumente representadas por diagramas cartesianos de C_e versus $q_{e,}$ em dada temperatura. Antes de cada experimento, as amostras de $NaNH_4Y$ previamente lavadas foram secas em estufa a 105 °C durante 30 min e armazenadas em dessecador.

Equilíbrio de Troca Iônica

O método de imersão em volume finito, mais conhecido como banho finito, foi utilizado para obter as concentrações de equilíbrio. Os ensaios foram realizados em banho termostático (40 °C), usando-se o equipamento *IKA®TS2 TEMPERIERBAD.* A suspensão foi agitada manualmente a cada 30 minutos.

O procedimento experimental consistiu em secar e pesar a zeólita $NaNH_4Y$ e suspendê-la na solução de NH_4Cl. As concentrações de NH_4^+ foram 300 e 900 ppm.

As alíquotas para análise espectrofotométrica eram retiradas em intervalos de tempo de 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 28 horas após o início do experimento.

As soluções foram preparadas a partir do cloreto de amônio P.A (Merck, Alemanha), com 99,8% de pureza. As quantidades de massa do sal foram pesadas em balança analítica *Mettler* AE 200 e depois transferidas para balões volumétricos de 1 L, ao qual se acrescentou água destilada até completar 1 L. A seguir, o pH das soluções foram corrigidos para 4,5 com ácido clorídrico P.A (Merck, Alemanha).

Em seguida, pesou-se em duplicata 1,0 g da zeólita $NaNH_4Y$, retirada do dessecador, e transferiu-se para balões volumétricos de 100 mL. Sob as mesmas condições, adicionou-se 100 mL das soluções de cloreto de amônio, em cada balão volumétrico. Após este procedimento, foi pesado o balão volumétrico para ser registrada a quantidade exata de solução de cloreto de amônio e zeólita em cada balão.

Os balões foram colocados em banho termostático, e registrou-se o tempo inicial do experimento para serem feitas as amostragens em intervalos de tempo já pré-determinados. As amostragens foram realizadas usando-se pipeta de 100 µL.

As amostras eram então diluídas para concentrações menores que 3,5 ppm, limite superior de concentração do espectrofotômetro. Em seguida, as amostras secundárias eram transferidas para cubetas. Procedia-se a leitura da absorbância e, mediante uma curva de calibração (Apêndice A), obtinha-se a concentração de amônio na amostra secundária. A partir da diluição, calculava-se a concentração de amônio na amostra primária. Após dois meses do início dos ensaios, foi feita uma nova calibração do espectrofotômetro.

Todas as soluções de cloreto de amônio, preparadas em diferentes concentrações, assim como as soluções utilizadas na adsorção foram analisadas em espectrofotômetro *Spectroquant*® NOVA 60 (Merck) para confirmar a concentração de amônio desejada. Inicialmente pensou-se em analisar todos os ensaios em triplicata, e usar os valores médios de concentração correspondentes. Porém, ensaios preliminares (Apêndice B) mostraram excelente concordância dos dados obtidos, não havendo a necessidade de repetir as análises.

Levantamento das Isotermas

As isotermas de adsorção foram realizadas nas concentrações de 150, 300, 400, 600, 900, 1.200 e 1.600 ppm de amônio, usando a zeólita $NaNH_4Y$, conforme segue.

Para cada concentração inicial de cloreto de amônio a ser testada, colocou-se 1g da zeólita previamente seca em balão de 100 mL e completou-se, o volume com a respectiva solução. O pH foi ajustado para 4,5 usando HCl. Os balões foram então selados para prevenir perdas por evaporação e colocados em banho termostático a 40 °C por 18 horas, tempo previamente determinado como suficiente para o estabelecimento do equilíbrio. Alíquotas foram então retiradas dos balões para análise espectrofotométrica.

As concentrações de equilíbrio nas fases líquida e sólida, plotadas em diagrama cartesiano constituem a isoterma de adsorção.

A concentração de amônio na fase sólida (q_e) em equilíbrio com o líquido era determinada a partir das concentrações inicial e de equilíbrio de amônio, a partir do balanço material para o amônio pela seguinte expressão:

$$q_e = (C_0 - C_e).\frac{V_{L,i}}{M} \tag{3.1}$$

q_e: Concentração de amônio na fase sólida, no equilíbrio.
C_e: Concentração de amônio na fase líquida, no equilíbrio.
C_0: Concentração inicial de amônio na fase líquida
$V_{L,i}$: Volume inicial de líquido
M: Massa de zeólita NaY

Uma vez obtida a curva de equilíbrio experimental, procedeu-se ao ajuste dos dados aos modelos de isotermas apresentadas na seção 2.4.

3.4 Curvas de Ruptura

Os ensaios em coluna de leito fixo de zeólita $NaNH_4Y$ tinham como objetivo determinar sua capacidade de troca iônica bem como avaliar os efeitos da altura do leito e da concentração de amônio sobre o processo.

Procedimento Experimental - Coluna de Leito Fixo

A unidade de laboratório utilizada para levantamento das curvas de ruptura é mostrada esquematicamente na Figura 3.1.

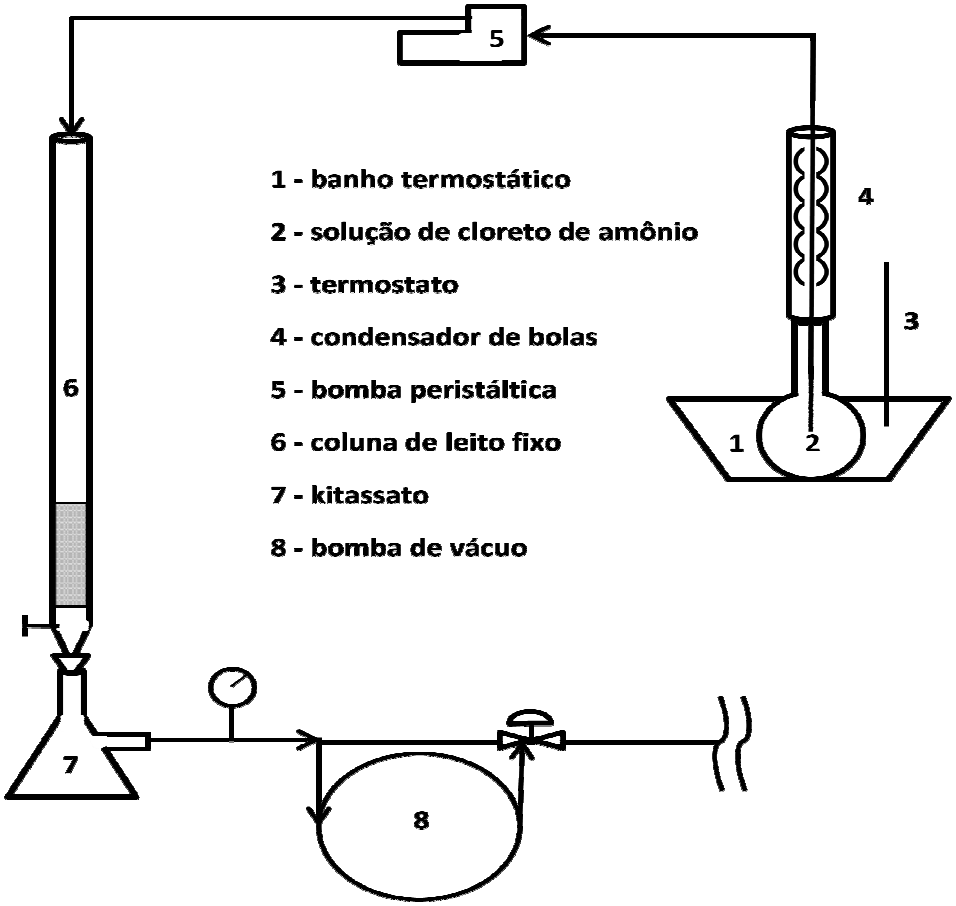


Figura 3.1: Diagrama esquemático da unidade experimental em leito fixo.

A coluna utilizada foi uma bureta graduada, de 50 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro interno, com alimentação pelo topo e amostragem pelo fundo, ou seja, fluxo descendente.

A solução de cloreto de amônio foi alimentada à coluna por meio de uma bomba peristáltica modelo *Watson Marlow Pumps,* 120 U. Os experimentos foram realizados com uma vazão aproximadamente constante de 1 mL/min.

As amostras para análise eram retiradas de tempos em tempos na saída inferior da bureta. Elas eram recolhidas em intervalos de tempo conhecidos, para determinação da concentração de amônio. Ao final de cada experimento, o volume total de líquido escoado através do leito era registrado, e o adsorvente era retirado do interior da coluna e era inserido um novo para o próximo experimento.

O leito de zeólita $NaNH_4Y$ foi suportado sobre meio filtrante comercial de polipropileno TETEX DLW 05-8000-SK012 (igual ao utilizado no filtro de troca iônica da planta industrial), fixado na coluna por meio de anel de borracha do tipo *o' ring*.

Antes de realizar o preenchimento da coluna, o adsorvente sob a forma de torta foi lavado com água destilada, tratado termicamente e pesado conforme já citado anteriormente. O preenchimento da coluna com o adsorvente é uma etapa importante já que dela depende da porosidade do leito.

O leito da zeólita $NaNH_4Y$ para troca iônica foi formado no interior da coluna, filtrando-se uma suspensão aquosa da zeólita sob vácuo. Posteriormente, com auxílio de um pissete, aspergia-se uma pequena quantidade de água destilada nas paredes da coluna, para evitar que partículas da zeólita ficassem retidas. O vácuo inicialmente era moderado (~10 cmHg) a fim de evitar rachaduras durante a formação da torta, o que resultaria em escoamentos preferenciais do líquido ao atravessar o leito fixo. Após a formação da torta, fechava-se a válvula de vácuo e era registrada a altura do leito.

Alimentava-se o sistema pelo topo com a solução de cloreto de amônio através da bomba peristáltica e, simultaneamente, aplicava-se um vácuo de 40 cmHg ao sistema. Este foi considerado o instante inicial (t = 0) dos experimentos.

O efluente do leito era então amostrado em intervalos pré-determinados até que a saturação da zeólita fosse conseguida e a solução na saída da coluna atingisse a concentração da alimentação. As amostras eram coletadas em cubetas de plástico com selo, para posteriores análises. Quando não era possível realizar a análise logo após a amostragem, as amostras eram armazenadas sob refrigeração.

Para ganharmos experiência com o sistema foram realizados ensaios preliminares a 40 °C com concentração de amônio de 450 ppm e pH 4,5. As condições operacionais em cada ensaio são mostradas na Tabela 3.1. Os parâmetros comuns a todos os experimentos foram a concentração inicial de NH_4^+, pH (4,5) e temperatura (40 °C).

Tabela 3.1: Condições dos experimentos preliminares em leito fixo.

	Corrida			
	1	2	3	4
Altura do leito, cm	1,0	1,3	1,5	1,7
Vazão, mL/min	1,13	1,06	1,04	1,10
Massa de zeólita $NaNH_4Y$, g	0,9	1,0	1,2	1,5

A partir desses ensaios decidiu-se avaliar os efeitos da altura do leito e da concentração de NH_4^+ na troca iônica em leito fixo. Os experimentos foram divididos em três conjuntos, denominados de corridas A, B e C, conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições experimentais de troca iônica do íonNH_4^+ em zeólita $NaNH_4Y$.

	Corrida A			Corrida B			Corrida C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Concentração, ppm NH_4^+	300	300	300	450	450	450	1.200	1.200	1.200
Altura do leito, cm	1,0	1,5	5,0	1,0	1,5	5,0	1,0	1,5	5,0
Vazão, mL/min	1,13	1,18	0,97	1,13	1,04	1,02	1,01	1,14	0,95
Massa de zeólita, g	0,8	1,2	4,0	0,9	1,2	4,1	0,8	1,3	4,2

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da zeólita $NaNH_4Y$

Fluorescência de Raios X

A composição química e a razão molar SiO_2/Al_2O_3 das zeólitas NaY (não trocada) e $NaNH_4Y$ (parcialmente trocada) obtidas por FRX estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química das amostras de zeólita.

Composição Química % (m/m)						
Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Na_2O/Al_2O_3 (molar)	NH_4/Al_2O_3 (molar)	SiO_2/Al_2O_3 (molar)
NaY	67,0	20,7	12,3	0,98	0,00	5,5
$NaNH_4Y$	69,9	21,4	8,8	0,68	0,30	5,6

Como o teor de sódio na zeólita original era de 12,3% e a capacidade real de troca nos reatores de mistura, antes da coluna em leito fixo, é cerca de 28% (dado do fabricante), o teor de sódio nominal para esta zeólita era de 8,9%, similar ao valor medido (8,8%). Esses resultados são importantes para a determinação da capacidade de troca iônica avaliada a partir dos modelos de curva de ruptura.

Adsorção de N_2

As propriedades texturais da zeólita $NaNH_4Y$ são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Análise textural da zeólita $NaNH_4Y$.

	Análise Textural			
Amostra	Área BET (m^2/g)	Área de Mesoporos (m^2/g)	Volume de Microporos [a] (cm^3/g)	Tamanho Médio dos Poros [b] (Å)
$NaNH_4Y$	708	32	0,32	15

(a) Determinado pelo método "t-plot".
(b) Determinado pelo método BJH.

O diâmetro médio dos poros resultou maior que a abertura das cavidades para a zeólita Y (7,4 Å). Cabe ressaltar que o método BJH supõe poros cilíndricos.

A isoterma de adsorção de N_2 obtida para a zeólita $NaNH_4Y$ é apresentada na Figura 4.1. A curva indica uma isoterma do tipo I, que é característica da condensação capilar de materiais microporosos (IUPAC, 1972).

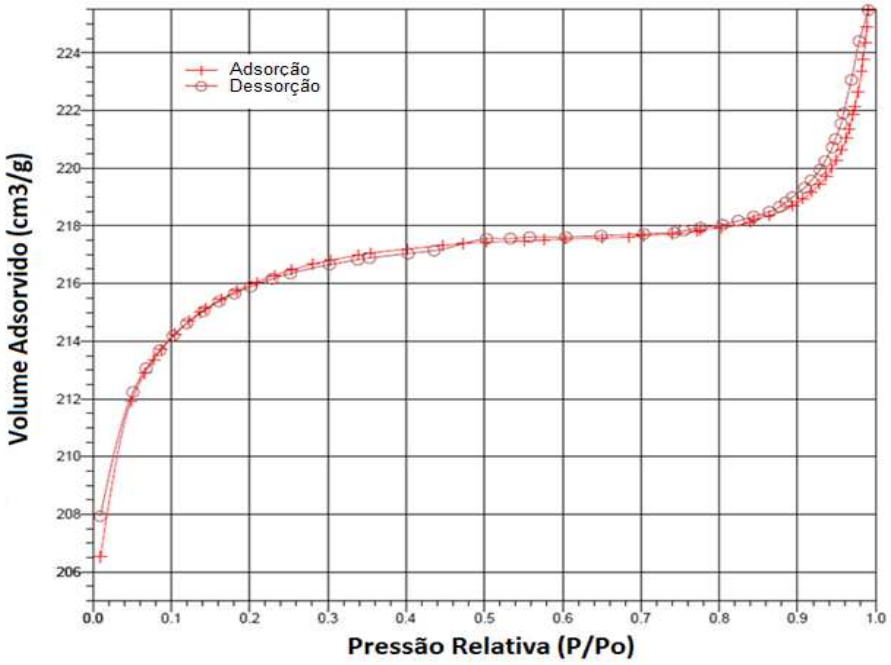


Figura 4.1: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita $NaNH_4Y$.

Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)

A Figura 4.2 apresenta a distribuição de tamanhos de partículas da zeólita $NaNH_4Y$.

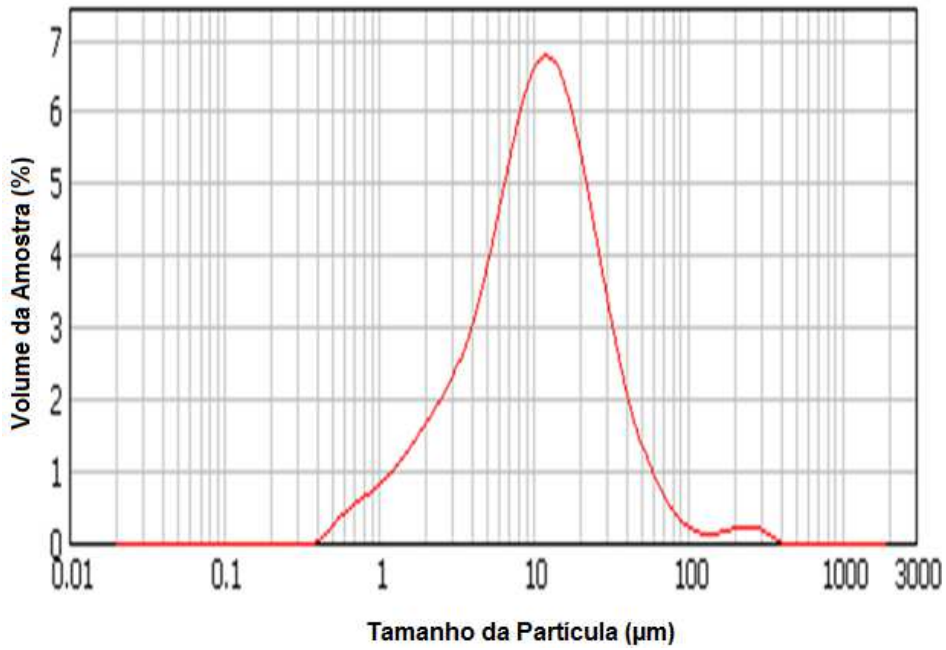


Figura 4.2: Distribuição de tamanhos de partículas da zeólita $NaNH_4Y$ em função do percentual de volume acumulado.

A Tabela 4.3 fornece as percentagens cumulativas para três tamanhos de partículas da amostra.

Tabela 4.3: Distribuição de tamanhos de partículas da zeólita $NaNH_4Y$.

Distribuição de Tamanhos de Partículas	
Valores acumulativos	Tamanho médio (µm) $NaNH_4Y$
10% das partículas menor que	2,4
50% das partículas menor que	10,8
90% das partículas menor que	33,6

Verifica-se que na zeólita $NaNH_4Y$ predominam partículas maiores que 1 µm, sendo que 50% do volume total das partículas encontra-se menor que 10 µm, visto que o d(0,5) = 10,8 µm.

Nota-se que a distribuição de tamanhos de partículas da zeólita $NaNH_4Y$ é relativamente simétrica com uma moda estatística centrada em 11 µm.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tanto para a zeólita NaY não trocada quanto para a $NaNH_4Y$ parcialmente trocada.

Observa-se que o processo de troca iônica não modificou significativamente a estrutura morfológica da zeólita. Nota-se a predominância de aglomerados de cristalitos de formato irregular de cerca de 10 µm.

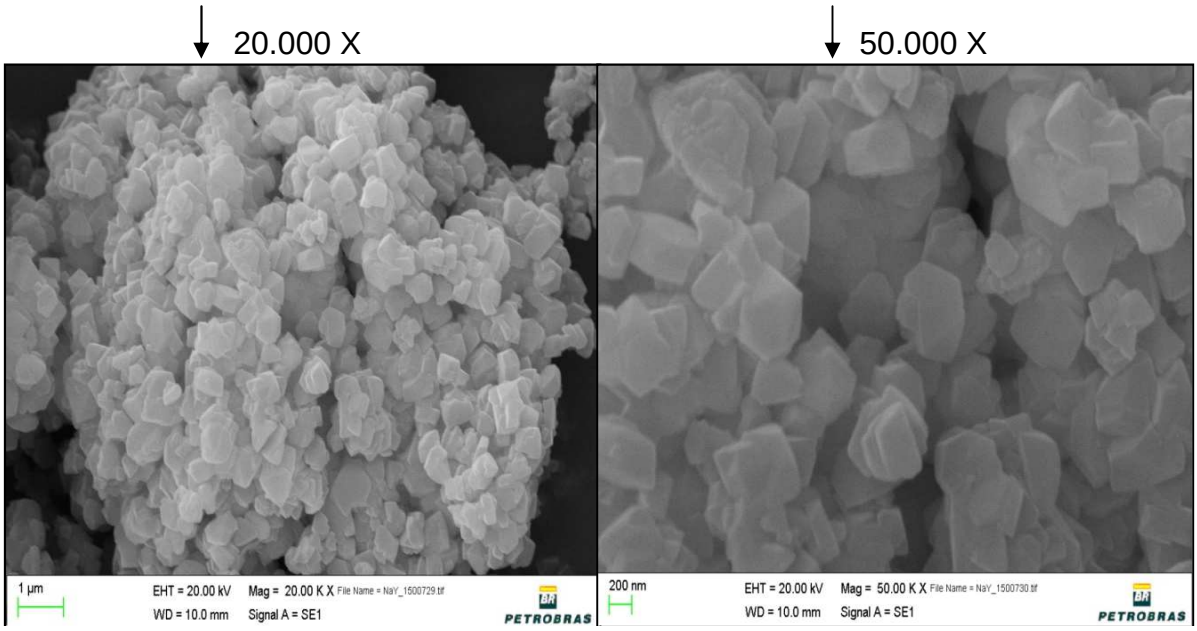


Figura 4.3: Micrografias da zeólita NaY a uma ampliação de 20.000 X e de 50.000 X.

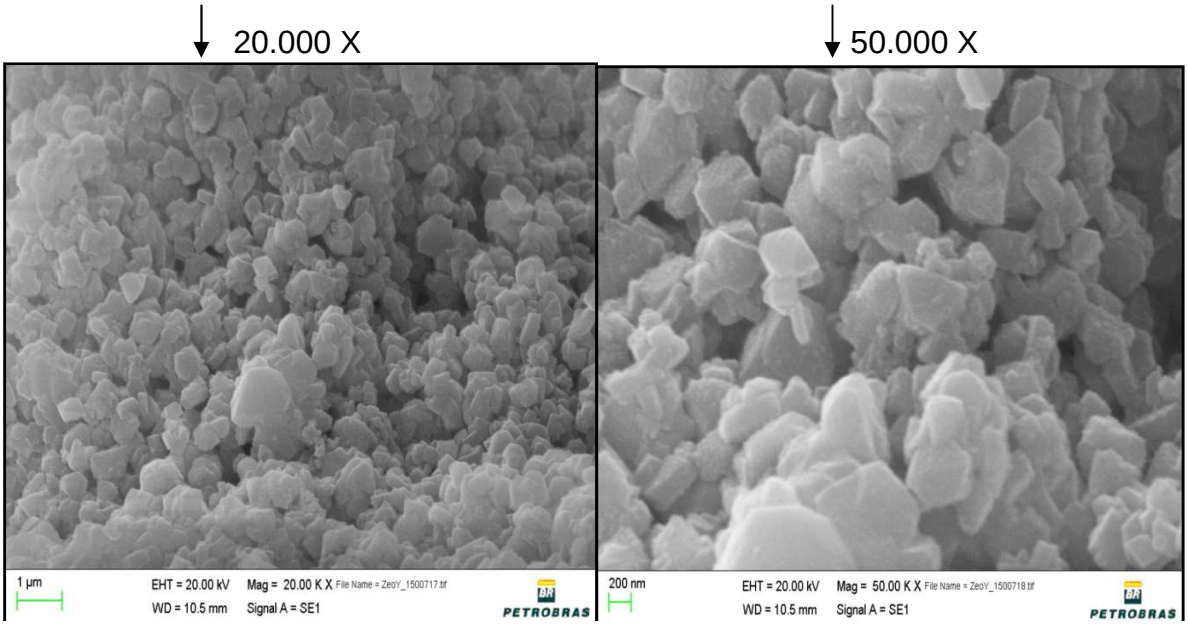


Figura 4.4: Micrografias da zeólita $NaNH_4Y$ a uma ampliação de 20.000 X e de 50.000 X.

4.2 Troca Iônica

Equilíbrio de Troca Iônica

Dados de equilíbrio de troca iônica entre a zéolita $NaNH_4Y$ e soluções aquosas de NH_4Cl foram obtidos utilizando a técnica de banho finito conforme descrito na seção 3.2. As condições iniciais dos ensaios preliminares encontram-se listadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Condições dos ensaios preliminares de troca iônica.

Ensaios Preliminares do Equilíbrio de Troca Iônica a 40 °C		
	Corridas	
	A	B
Conc. Inicial da Solução (ppm NH_4^+)	300	900
Massa Específica a 25 ºC (g/mL)	1,055	1,072

As curvas foram obtidas coletando-se amostras em intervalos de tempo de 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 28 horas após o início do experimento e determinando as suas concentrações na fase líquida. Ilustra-se na Figura 4.5 dois exemplos da dependência temporal da concentração de amônio na fase líquida, para concentrações iniciais de 300 e 900 ppm de NH_4^+.

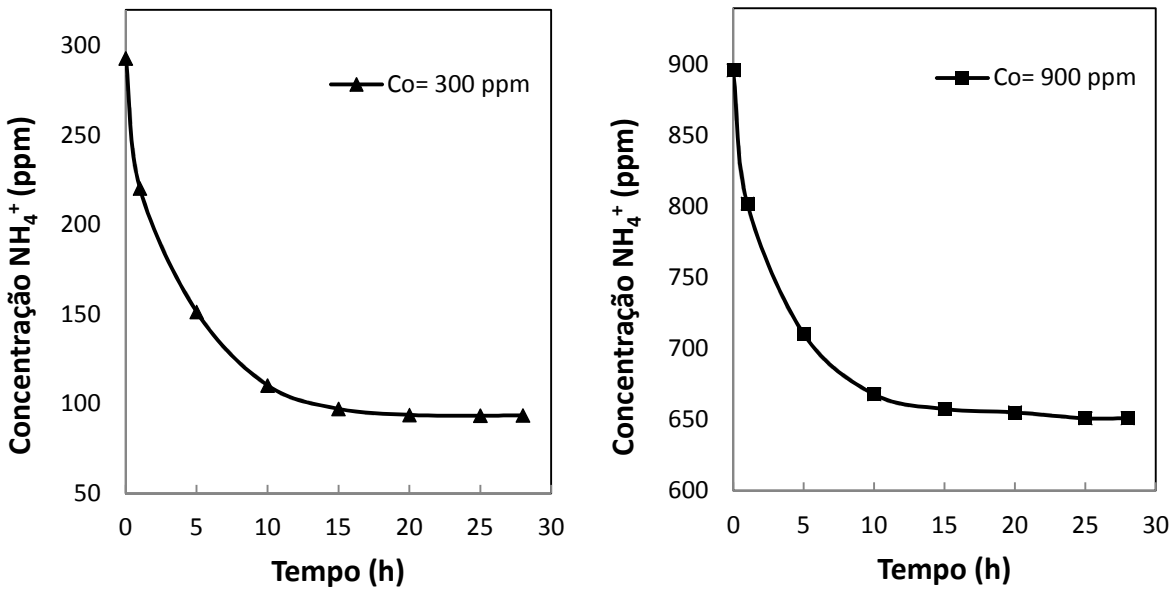


Figura 4.5: Determinação do tempo de equilíbrio para concentrações iniciais de 300 e 900 ppm de NH_4^+.

Observa-se que houve um rápido processo de troca iônica nas primeiras cinco horas. Para a solução com concentração inicial de 300 ppm de amônio (base mássica), a concentração de equilíbrio foi de 93 ppm, enquanto para a solução com concentração inicial de 900 ppm de amônio a concentração de equilíbrio foi de 651 ppm. Houve uma redução de concentração na fase líquida de 68% e 27,4%, respectivamente, em relação à inicial.

Após 15 horas de experimento em ambos os casos o equilíbrio foi alcançado, ou seja, chegou-se a concentração mínima na fase líquida. Esta condição de equilíbrio foi verificada até as últimas análises, que foram feitas 28 horas após o início do experimento.

Levantamento das Isotermas

Os ensaios preliminares mostraram que um tempo em torno de 18 horas era suficiente para alcançar o equilíbrio de troca iônica. As condições experimentais dos ensaios de equilíbrio de troca iônica estão descritas na Tabela 4.5, onde a concentração de equilíbrio no sólido foi calculada através da Equação 3.1.

Tabela 4.5: Parâmetros dos ensaios de troca iônica.

Ensaios de Equilíbrio de Troca Iônica em Zeólita $NaNH_4Y$							
	Corridas						
	A	B	C	D	E	F	G
Conc. inicial da solução (mmol NH_4^+/L)	8,45	16,24	22,94	33,36	49,68	66,35	88,09
Conc. da solução após 18 h (mmol NH_4^+/L)	1,74	5,19	11,71	19,04	36,10	51,13	73,60
Conc. inicial no sólido (mmol NH_4^+/g zeo)	0,83	1,67	2,22	3,33	5,00	6,67	8,89
Conc. de equilíbrio no sólido (mmol NH_4^+/g zeo)	0,67	1,12	1,13	1,44	1,36	1,52	1,45

Dentre os modelos de isoterma apresentados na seção 2.4, as isotermas de Langmuir e Freundlich foram escolhidas para representar o equilíbrio de troca iônica do sistema estudado.

A Figura 4.6 mostra a forma linear da equação de Langmuir usada no cálculo dos parâmetros do referido modelo.

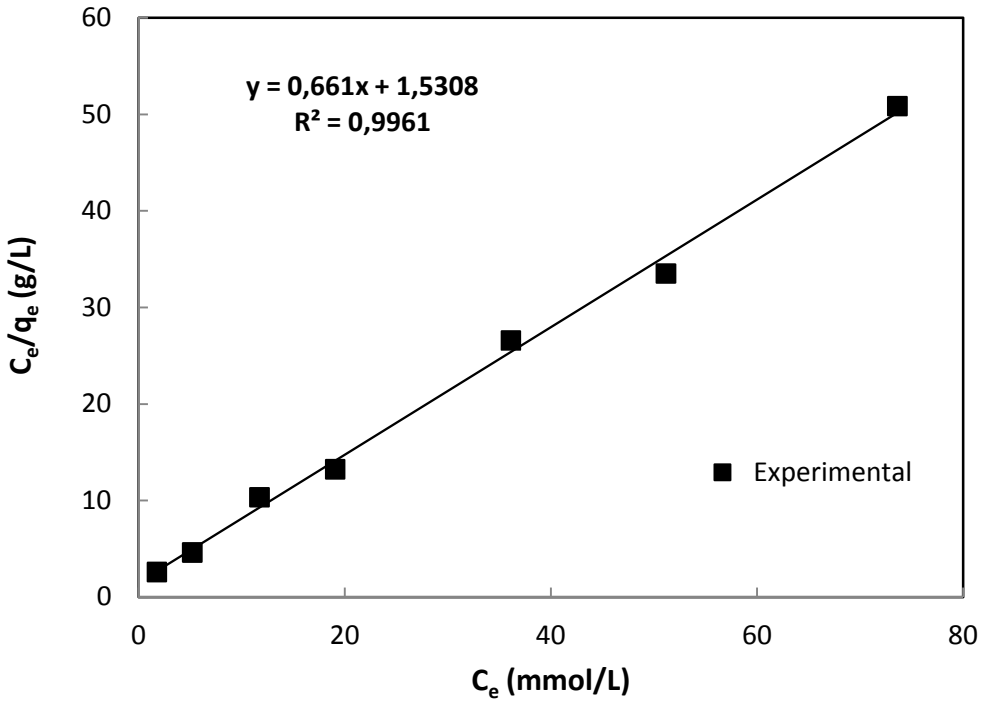


Figura 4.6: Modelo de Langmuir (forma linear).

A Tabela 4.6 mostra os parâmetros do modelo de Langmuir e o coeficiente de determinação associado ao ajuste.

Tabela 4.6: Parâmetros do modelo de Langmuir.

Parâmetros	Isoterma de Langmuir a 40 °C
K_L (L/mmol)	0,432
q_m (mmol/g)	1,51
R^2	0,996

A boa qualidade do ajuste é comprovada pelo elevado valor do coeficiente de determinação, R^2.

Observa-se que o q_m calculado pelo modelo foi próximo à quantidade máxima trocada obtida experimentalmente. O valor da constante K_L igual a 0,432 L/mmol (0,024 L/mg), indica a afinidade do íon amônio pela zeólita.

A Figura 4.7 mostra a forma linear da equação de Freundlich usada no cálculo dos parâmetros do referido modelo.

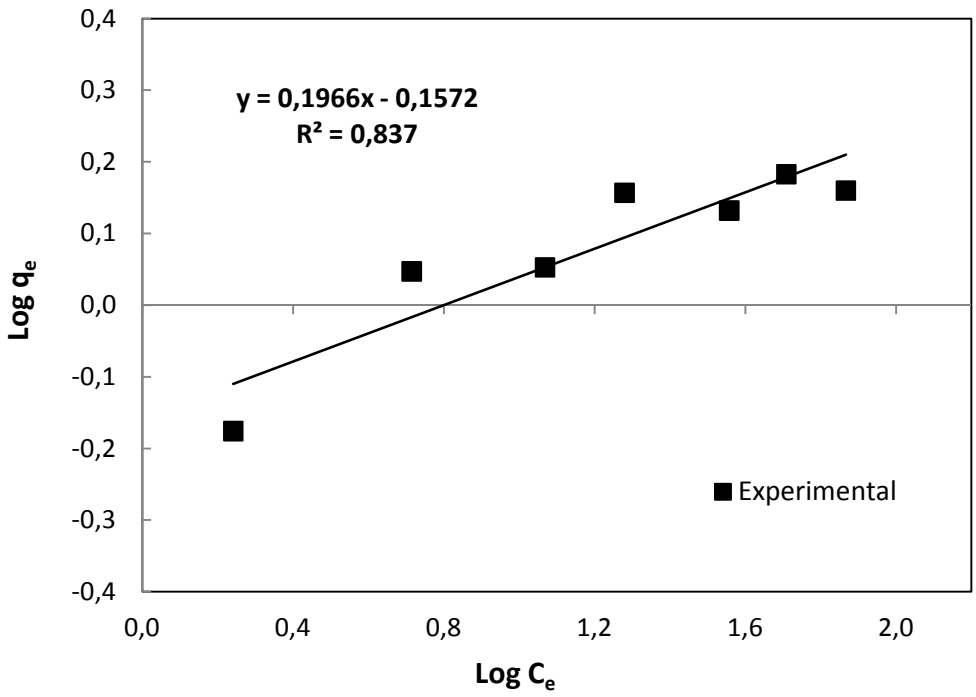


Figura 4.7: Modelo de Freundlich (forma linear).

A Tabela 4.7 mostra os parâmetros do modelo de Freundlich e o coeficiente de determinação associado ao ajuste.

Tabela 4.7: Parâmetros do modelo de Freundlich.

Parâmetros	Isoterma de Freundlich a 40 °C
K_F (L/mmol)	0,696
n (adimensional)	5,09
R^2	0,837

Nota-se que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste do que o de Freundlich. Este resultado corrobora as conclusões de Zheng *et al*. (2008) e Yusof *et al*. (2010), sobre o melhor ajuste proporcionado por Langmuir para descrever o equilíbrio de adsorção na fase líquida.

Segundo Zheng *et al*. (2008), a isoterma de Freundlich não é termodinamicamente consistente, já que não obedece à lei de Henry no limite de diluição infinita, ou seja, para baixas concentrações de NH_4^+ em equilíbrio na fase líquida.

Segundo McCabe *et al*. (1993), se o valor de n for maior que 1, a isoterma é do tipo favorável e se for menor que 1 é não favorável. Portanto, como o valor de n foi igual a 5,09 a adsorção é extremamente favorável.

O parâmetro n também está relacionado à heterogeneidade energética dos sítios adsorventes, ou seja, quanto mais próximo de zero estiver o valor de 1/n mais energeticamente heterogênea é a superfície do adsorvente (Ruthven, 1984, McCabe *et al*., 1993). Este comportamento foi verificado devido ao valor de 1/n ser 0,19 para a adsorção estudada.

O fato de que o modelo de Langmuir teve um excelente desempenho para toda a faixa de concentrações envolvida, evidencia que as hipóteses do referido modelo, apresentadas na seção 2.4.1, são verificadas nos experimentos de troca iônica deste trabalho.

A Figura 4.8 apresenta os dados de concentrações do íon amônio em equilíbrio na fase sólida (q_e) e na fase líquida (C_e) a 40 °C, e os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich.

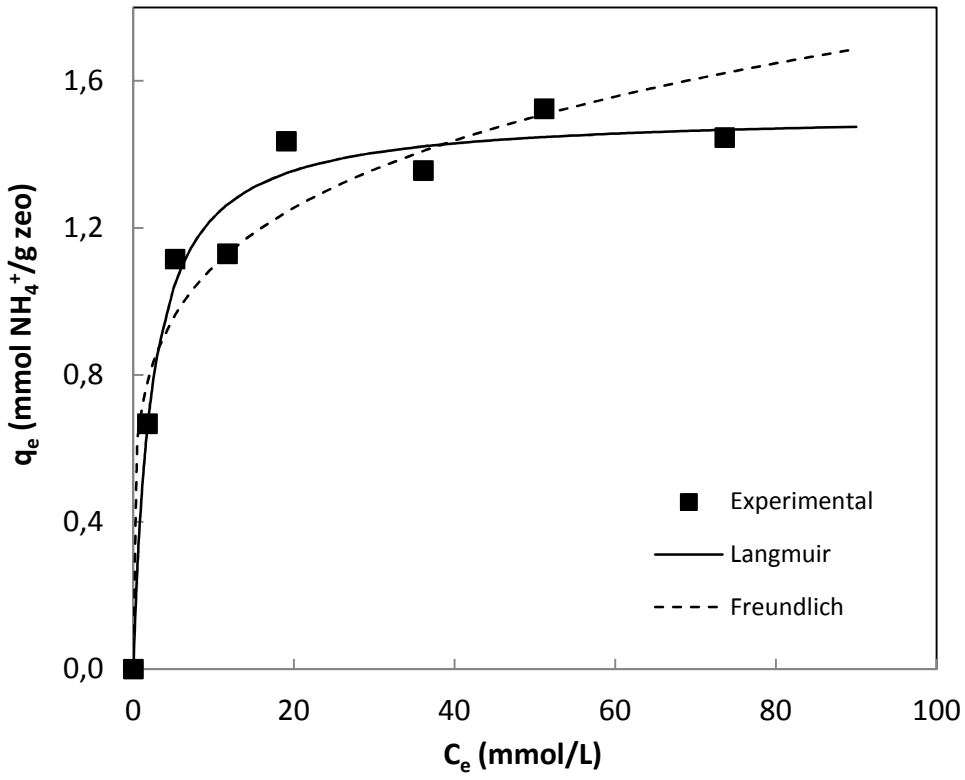


Figura 4.8: Dados de equilíbrio de troca iônica e isotermas de Langmuir e Freundlich.

A Figura 4.8 reitera a conclusão anterior que o modelo de Langmuir ajustou melhor os dados experimentais

A capacidade máxima de troca iônica obtida foi de 1,52 mmol NH_4^+/g zeólita, o que equivale a 27,5 mg NH_4^+/g zeólita.

4.3 Levantamento das Curvas de Ruptura

O desempenho da coluna de troca iônica em leito fixo é descrito por meio das curvas de ruptura. O levantamento das curvas foi realizado utilizando a zeólita $NaNH_4Y$, seguindo o procedimento descrito no capítulo 3.

Com a finalidade de verificar a influência das variáveis de processo na capacidade de troca iônica, foram realizados ensaios modificando-se a altura do leito (1 - 5 cm) e a concentração inicial de NH_4^+ na alimentação do sistema (300 - 1.200 ppm).

Efeito da Altura do Leito

A Figura 4.9 mostra as curvas de ruptura dos ensaios preliminares, para alturas entre 1,0 e 1,7 cm com concentração de alimentação de 450 ppm de NH_4^+ e vazões praticamente constantes entre 1,0 e 1,1 mL/min. As demais características desses experimentos constam da Tabela 3.1. Cabe ressaltar que sob vácuo a altura do leito não variou com tempo.

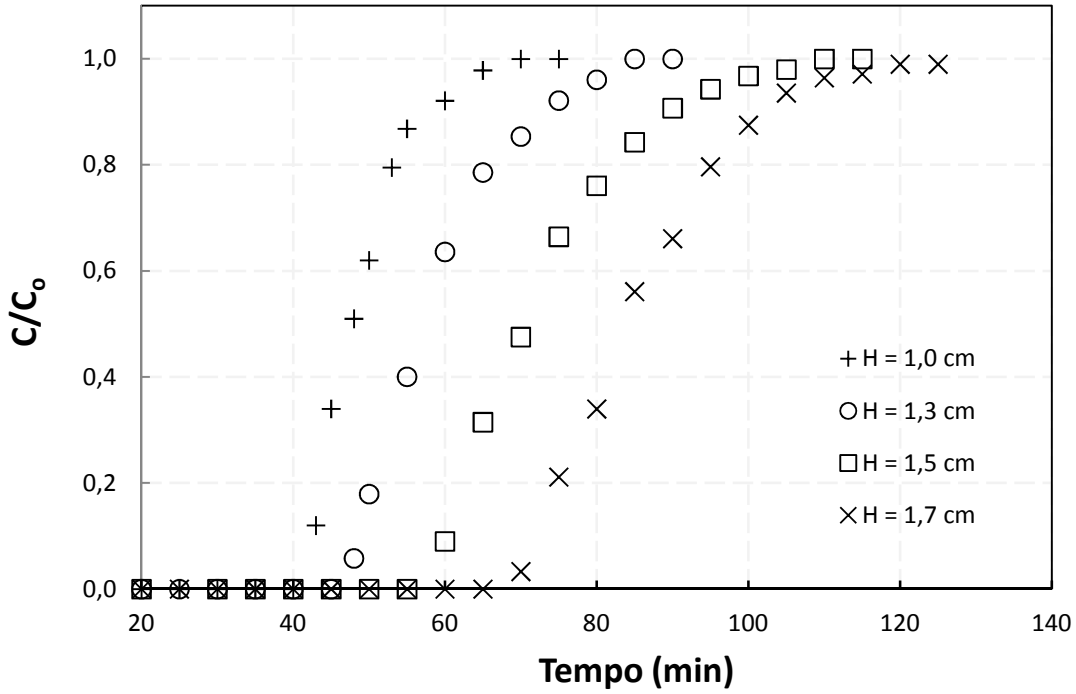


Figura 4.9: Curvas de Ruptura - Efeito da altura do leito nos ensaios preliminares.

Conforme esperado, o tempo de saturação aumentou com o aumento da altura do leito. Leitos mais altos demoraram mais tempo para atingir a saturação.

Ensaios adicionais foram realizados com leito de altura de 5,0 cm na mesma concentração de alimentação.

A Figura 4.10 compara as curvas de ruptura para as alturas 1,0, 1,5 e 5,0 cm.

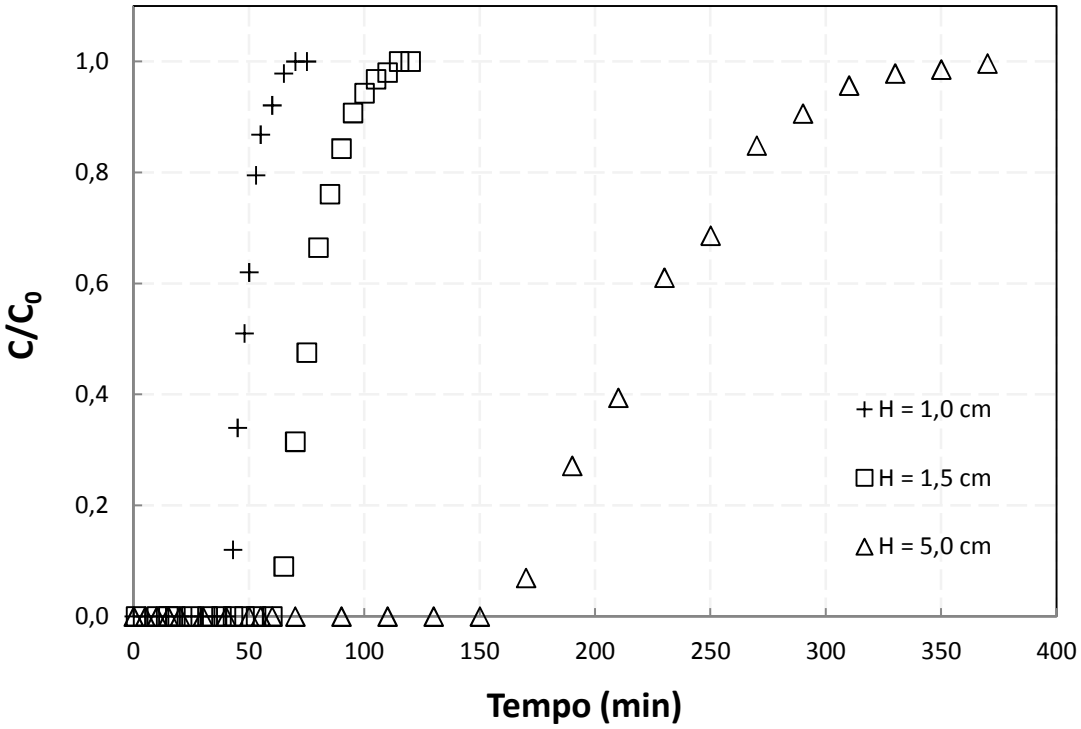


Figura 4.10: Curvas de Ruptura - Efeito da altura do leito para uma concentração de 450 ppm de NH_4^+.

O leito de 5,0 cm, conforme esperado, resultou no maior tempo de saturação.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os efeitos da altura do leito para as concentrações de 300 e 1.200 ppm, respectivamente.

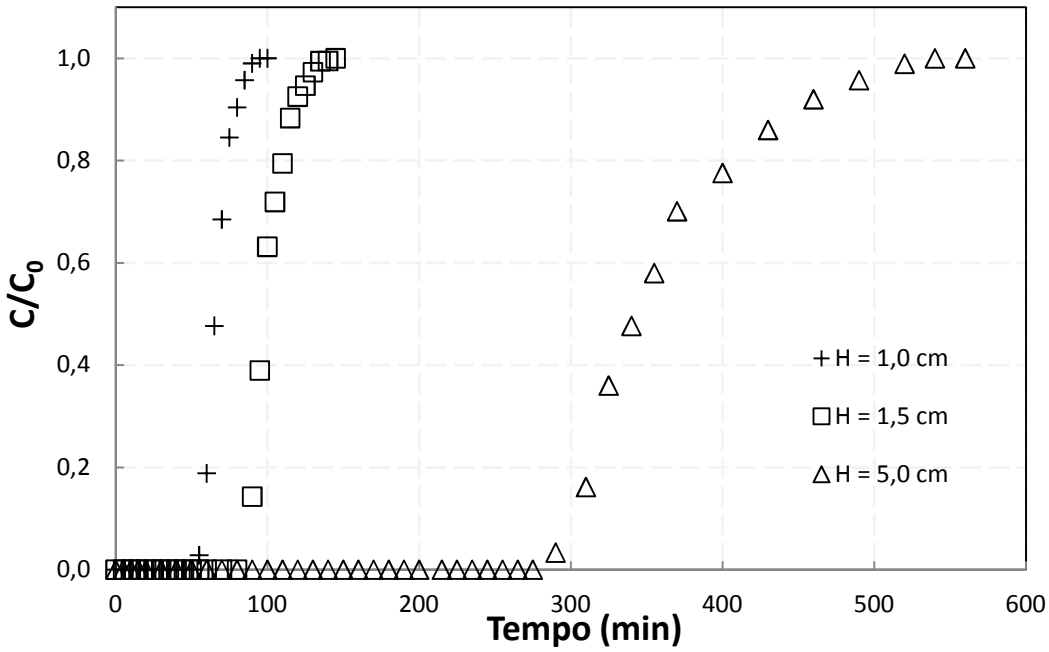


Figura 4.11: Curvas de Ruptura - Efeito da altura do leito para uma concentração de 300 ppm de NH_4^+.

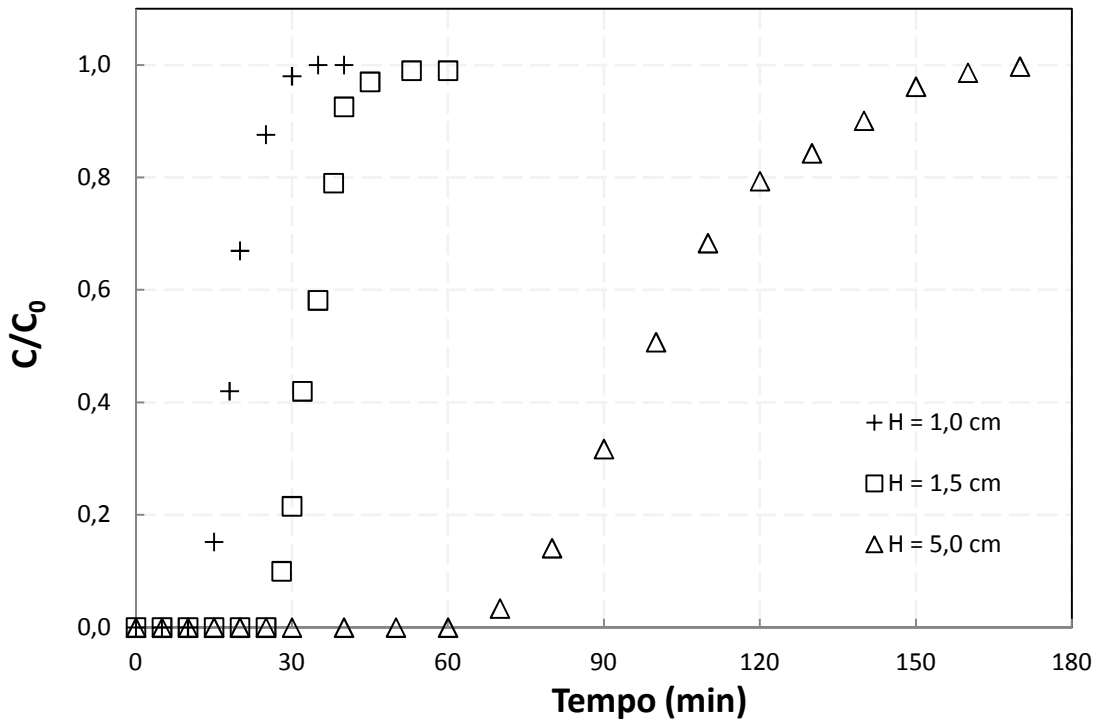


Figura 4.12: Curvas de Ruptura - Efeito da altura do leito para uma concentração de 1.200 ppm de NH_4^+.

Tais resultados são semelhantes aos de Zheng *et al.* (2008) e Farajpourlar *et al.* (2013).

Efeito da Concentração de NH_4^+

As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostram os efeitos da concentração inicial de NH_4^+ sob as curvas de ruptura para leitos de 1,0, 1,5 e 5,0 cm de altura, respectivamente. As concentrações de amônio utilizadas, variaram para cada caso em 300, 400 e 1.200 ppm.

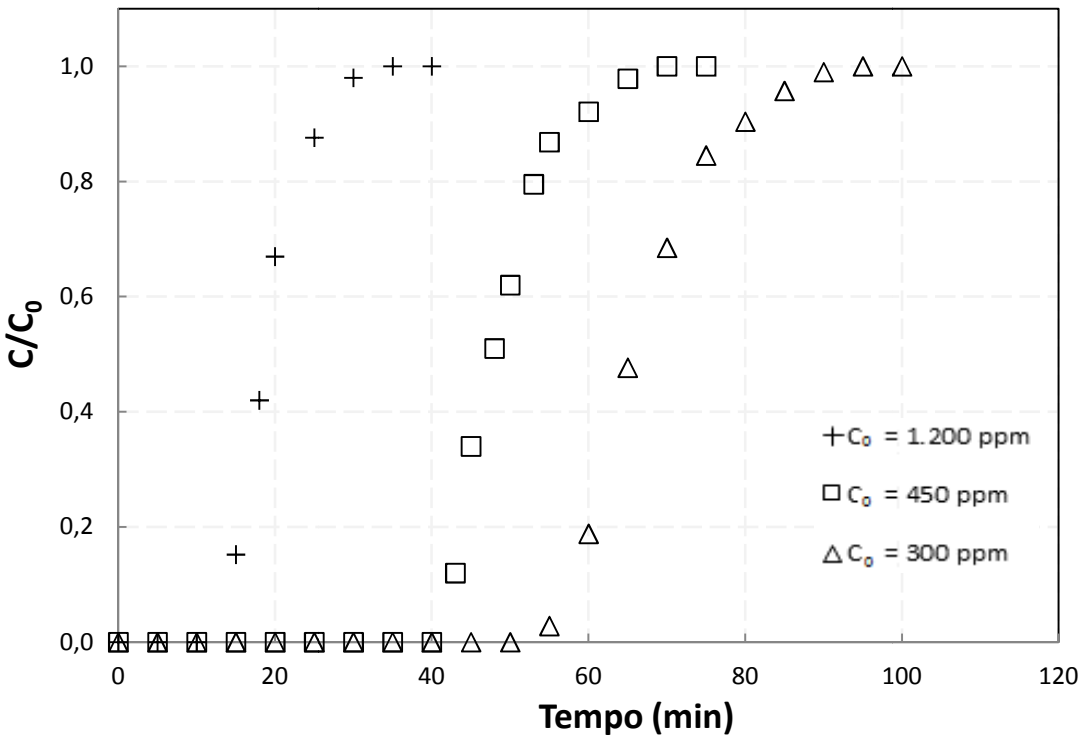


Figura 4.13: Curvas de Ruptura - Efeito da concentração de NH_4^+ para uma altura de leito de 1,0 cm.

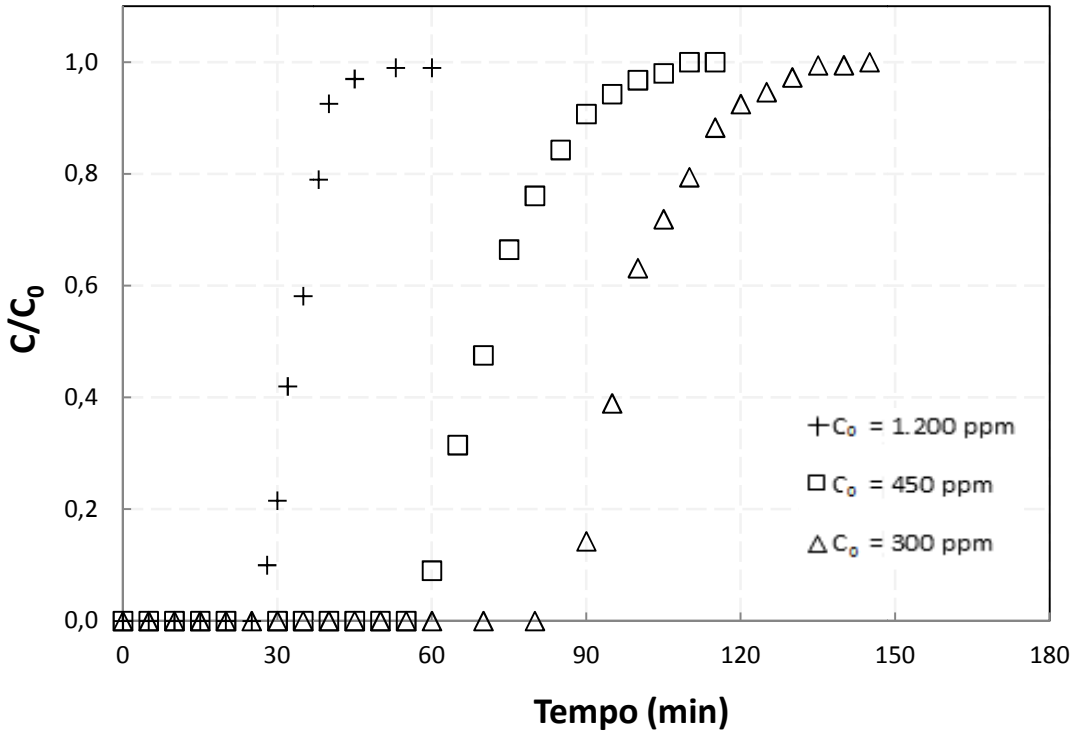


Figura 4.14: Curvas de Ruptura - Efeito da concentração de NH_4^+para uma altura de leito de 1,5 cm.

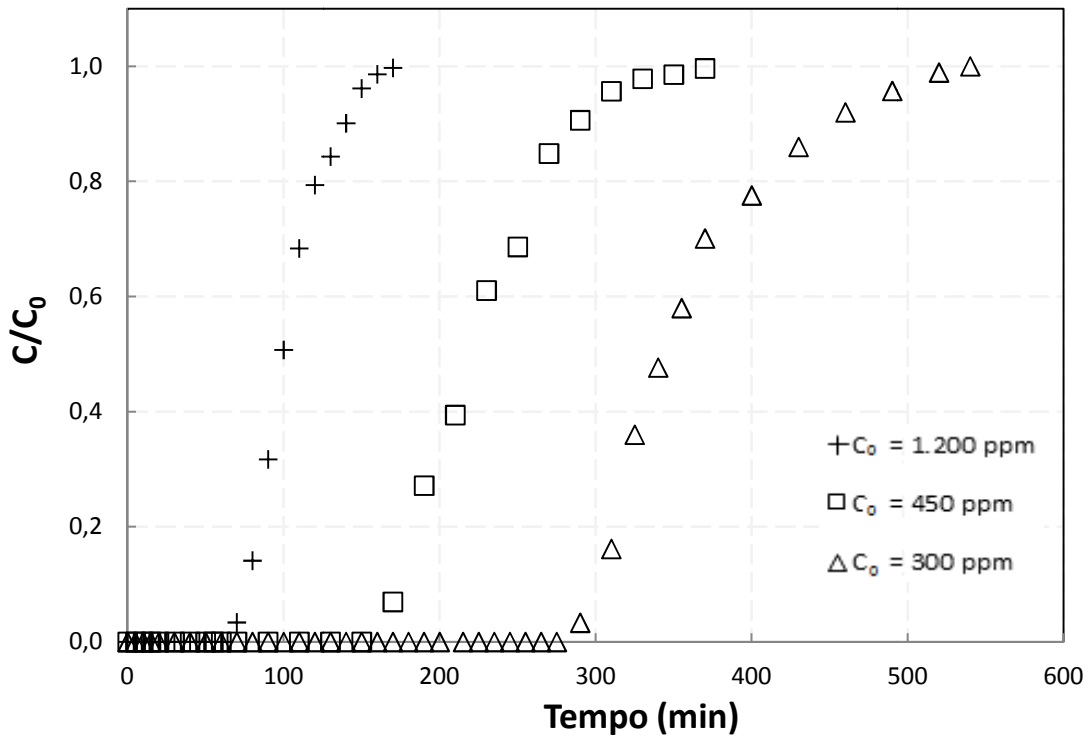


Figura 4.15: Curvas de Ruptura - Efeito da concentração de NH_4^+ para uma altura de leito de 5,0 cm.

Para dada altura de leito quanto maior for a concentração de NH_4^+ na alimentação menor é o tempo de ruptura associado e mais íngremes são as curvas, de modo semelhante aos resultados de Silva *et al*. (2002).

Os efeitos da concentração de NH_4^+ foram mais intensos para leito de altura de 5,0 cm, onde o tempo de saturação foi de aproximadamente 520 min para uma concentração inicial de amônio de 300 ppm. Para uma concentração de amônio de 1.200 ppm o tempo foi de 170 min, correspondendo a uma redução de 68% do tempo de saturação. Para as alturas de leito de 1,0 e 1,5 cm, quando houve o aumento da concentração inicial de amônio de 300 ppm para 1.200 ppm, a redução do tempo de saturação foi de 60% e 55%, respectivamente.

Conforme já mencionado, curvas de ruptura mais íngremes foram obtidas a medida que a concentração de amônio na entrada do leito foi maior. O aumento da concentração inicial corresponde a um aumento da força motriz responsável pela transferência de massa de NH_4^+ para a superfície (Goel *et al*., 2005).

Ostroski *et al*. (2011) obtiveram resultados semelhantes a esses estudando a remoção do íon Fe^{2+} em colunas de leito fixo utilizando zeólita NaY.

Segundo McCabe *et al*. (1993), com o aumento da concentração inicial de adsorbato, o tempo de ruptura decresce, da mesma forma que diminui o tempo de saturação da coluna. O tempo de ruptura é definido como, o instante onde a concentração de saída do leito atinge 5 a 10% da concentração da alimentação.

4.4 Modelos de Curva de Ruptura

Quatro modelos de curva de ruptura (Bohart- Adams, Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska) foram avaliados com base nos dados obtidos neste trabalho.

A partir das curvas de ruptura experimentais e das formas linearizadas dos referidos modelos (Equações 2.7, 2.11, 2.13 e 2.19), foram determinados os seus parâmetros. A curva de ruptura prevista por cada modelo pôde então ser plotada e comparada à curva experimental.

Na Tabela 4.8 estão apresentados as condições experimentais dos ensaios em leito fixo e os parâmetros obtidos no ajuste do modelo de Bohart-Adams, e seus coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 4.8: Parâmetros do modelo de Bohart-Adams.

Corrida	C_0 (ppm)	H (cm)	Q (mL/min)	K_{BA} (L/mmol.h)	q_{BA} (mmol/L)	ρ (g/mL)	q (mmol/g)	R^2
A1	300	1,0	1,13	0,609	1.383,3	842,2	1,64	0,952
A2	300	1,5	1,18	0,381	1.357,2	856,3	1,59	0,989
A3	300	5,0	0,97	0,094	1.224,1	842,2	1,45	0,969
B1	450	1,0	1,13	0,565	1.561,4	928,6	1,68	0,944
B2	450	1,5	1,04	0,300	1.338,4	842,2	1,59	0,977
B3	450	5,0	1,02	0,088	1.215,3	867,5	1,40	0,988
C1	1.200	1,0	1,01	0,378	1.336,5	842,2	1,59	0,981
C2	1.200	1,5	1,14	0,395	1.509,9	912,4	1,65	0,988
C3	1.200	5,0	0,95	0,063	1.351,4	884,4	1,53	0,984

A constante cinética (K_{BA}) decresce com o aumento da altura do leito e da concentração inicial de amônio. Não houve diferença significativa nos valores de capacidade de troca iônica cujo valor médio foi 1,57 mmol/g.

Na Tabela 4.9 estão apresentados as condições experimentais dos ensaios em leito fixo e os parâmetros obtidos no ajuste do modelo Thomas e seus coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 4.9: Parâmetros do modelo de Thomas.

Corrida	C_0 (ppm)	H (cm)	Q (mL/min)	K_{TH} (L/mmol.h)	q (mmol/g)	R^2
A1	300	1,0	1,13	0,609	1,64	0,952
A2	300	1,5	1,18	0,381	1,59	0,989
A3	300	5,0	0,97	0,094	1,45	0,969
B1	450	1,0	1,13	0,565	1,68	0,944
B2	450	1,5	1,04	0,300	1,59	0,977
B3	450	5,0	1,02	0,088	1,40	0,988
C1	1.200	1,0	1,01	0,378	1,59	0,981
C2	1.200	1,5	1,14	0,395	1,65	0,988
C3	1.200	5,0	0,95	0,063	1,53	0,984

A constante de velocidade do modelo de Thomas (K_{TH}) decresceu com o aumento da concentração inicial de NH_4^+, porém as maiores capacidades de troca foram em concentração mais elevada. Quando a concentração inicial de amônio foi fixa e a altura do leito variou em 1,0, 1,5 e 5,0 cm, houve uma diminuição dos valores de K_{TH} com o aumento da altura. Ao aumentar a concentração de amônio, os valores de K_{TH} tiveram uma pequena redução.

Zheng *et al.* (2008) e Trgo *et al.* (2011) obtiveram comportamentos semelhantes ao avaliaram a troca iônica em zeólita.

As capacidades de troca iônica (q) ficaram entre 1,40 a 1,68 mmol NH_4^+/g de zeólita, uma faixa relativamente estreita de valores. Foram obtidos bons coeficientes de determinação, entre 0,95 e 0,99.

Chu (2010) mostrou que os modelos de Bohart-Adams e Thomas são matematicamente equivalentes. Isso explica a semelhança dos valores dos parâmetros K_{BA} e K_{TH} bem como q_{BA} e q.

Na Tabela 4.10 estão apresentados as condições experimentais dos ensaios em leito fixo e os parâmetros obtidos no ajuste do modelo Yoon-Nelson e seus coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 4.10: Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson.

Corrida	C_0 (ppm)	H (cm)	Q (mL/min)	K_{YN} (h^{-1})	t (h)	q (mmol/g)	R^2
A1	300	1,0	1,13	10,33	1,14	1,64	0,952
A2	300	1,5	1,18	7,82	1,66	1,63	0,974
A3	300	5,0	0,97	1,81	6,07	1,50	0,944
B1	450	1,0	1,13	12,13	0,83	1,61	0,969
B2	450	1,5	1,04	6,73	1,17	1,54	0,993
B3	450	5,0	1,02	2,12	3,69	1,37	0,992
C1	1.200	1,0	1,01	23,17	0,32	1,58	0,983
C2	1.200	1,5	1,14	20,44	0,47	1,63	0,923
C3	1.200	5,0	0,95	4,79	1,74	1,56	0,973

A maior constante de velocidade do modelo de Yoon-Nelson (K_{YN}) obtida foi para a menor altura de leito (1,0 cm) e a maior concentração de amônio (1.200 ppm). Para uma determinada concentração inicial de amônio, quanto maior a altura do leito menor o valor de K_{YN}. Para uma mesma altura de leito, quanto maior a concentração de amônio na alimentação maior o valor de K_{YN}.

Outro parâmetro importante determinado pelo modelo de Yoon-Nelson é o τ, tempo no qual $C/C_0 \approx 0,5$. Através deste parâmetro é possível determinar quando o leito alcança à metade da sua saturação. Quanto maior a altura do leito maior foi o valor de τ.

Os valores da capacidade de troca iônica ficaram entre 1,37 a 1,64 mmol NH_4^+/g de zeólita. Os coeficientes de determinação dos ajustes para o modelo de Yoon-Nelson foram elevados, com valor médio de 0,97.

Trgo *et al.* (2011) ao aplicarem o modelo de Yoon-Nelson no estudo de remoção de ferro em leito fixo utilizando zeólita, encontraram as mesmas tendências para τ, K_{YN} e q em função da concentração de alimentação.

As capacidades de troca estimadas pelos modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson são semelhantes àquela do equilíbrio na mesma temperatura.

Na Tabela 4.11 estão apresentados as condições experimentais dos ensaios em leito fixo e os parâmetros obtidos no ajuste do modelo de Wolborska, respectivamente e seus coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 4.11: Parâmetros do modelo de Wolborska.

Corrida	C_0 (ppm)	H (cm)	Q (mL/min)	β_a (h^{-1})	q (mmol/L)	ρ (g/mL)	q (mmol/g)	R^2
A1	300	1,0	1,13	136,9	1.816,7	842,2	2,16	0,757
A2	300	1,5	1,18	137,2	1.754,5	856,3	2,05	0,783
A3	300	5,0	0,97	21,7	1.707,1	842,2	2,03	0,792
B1	450	1,0	1,13	269,0	1.886,4	928,6	2,03	0,799
B2	450	1,5	1,04	121,6	1.756,1	842,2	2,09	0,827
B3	450	5,0	1,02	35,0	1.662,9	867,5	1,92	0,859
C1	1.200	1,0	1,01	208,3	1.937,7	842,2	2,30	0,770
C2	1.200	1,5	1,14	184,1	1.997,4	912,4	2,19	0,857
C3	1.200	5,0	0,95	36,3	1.913,8	884,4	2,16	0,767

O coeficiente cinético de transferência de massa externa (β_a) diminuiu com o aumento da altura do leito para a mesma vazão e concentração de amônio. Isto está associado a um aumento da resistência à transferência de massa na fase líquida, diminuindo a taxa de difusão nos poros da zeólita.

Os coeficientes de determinação mostram que o modelo de Wolborska não ajustou os dados. Segundo Aksu e Gonen (2004), o modelo é adequado apenas para valores de $C/C_0 < 0,5$.

Uma das possíveis causas para o modelo de Wolborska não ajustar os dados pode estar relacionada à existência de dispersão axial de massa associada aos valores altos do parâmetro β_a. A dispersão axial pode ser negligenciada em leitos muito curtos e ou altas vazões de alimentação (Wolborska, 1989).

Hamdaoui (2010) utilizou o modelo de Wolborska para troca iônica de Cu^{2+} em resina Purolite. Para baixos valores de C/C_0, o modelo ajustou bem os dados experimentais. Nas demais regiões da curva de ruptura o modelo teve um desempenho inferior a de outros modelos testados pelo autor.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam as curvas de ruptura obtidas com modelos estudados neste trabalho para concentrações de amônio de 300, 450 e 1.200 ppm, respectivamente. Em cada caso, três alturas de leito foram testadas: 1,0, 1,5 e 5,0 cm.

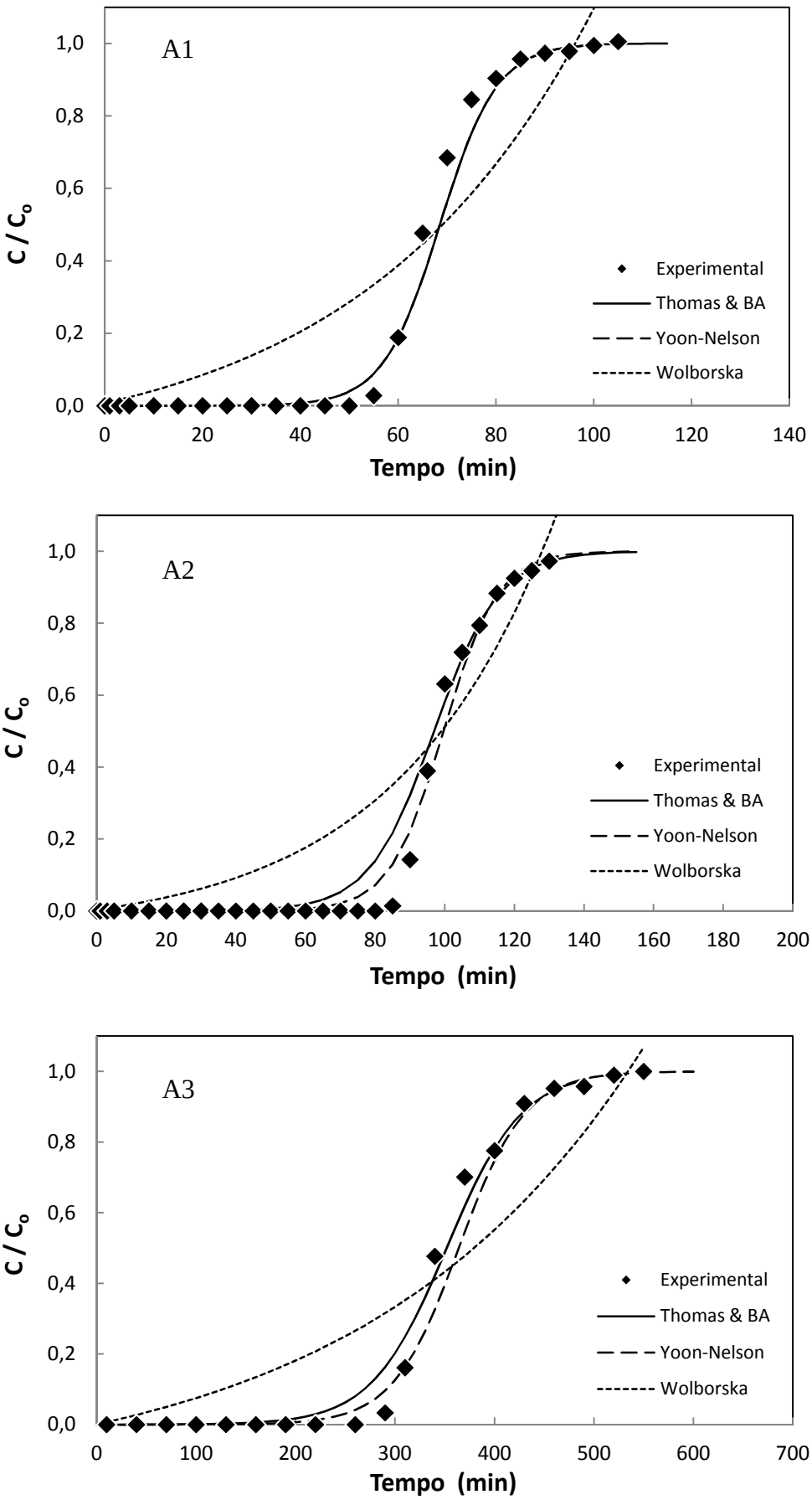


Figura 4.16: Curvas de ruptura – dados experimentais *versus* modelos para concentração de 300 ppm de NH_4^+ e alturas de leito de 1,0 cm (A1), 1,5 cm (A2) e 5,0 cm (A3).

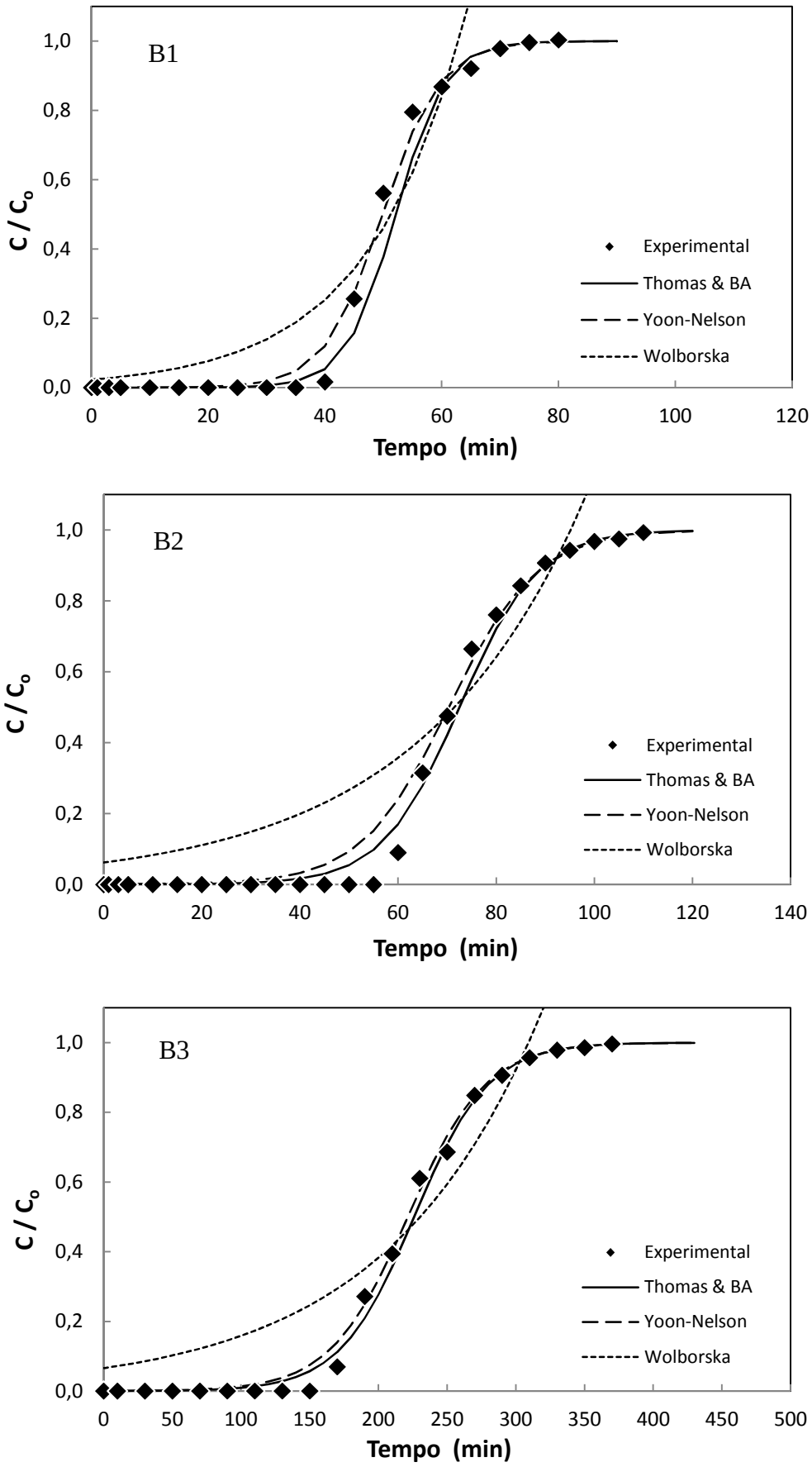


Figura 4.17: Curvas de ruptura – dados experimentais *versus* modelos para concentração de 450 ppm de NH_4^+ e alturas de leito de 1,0 cm (B1), 1,5 cm (B2) e 5,0 cm (B3).

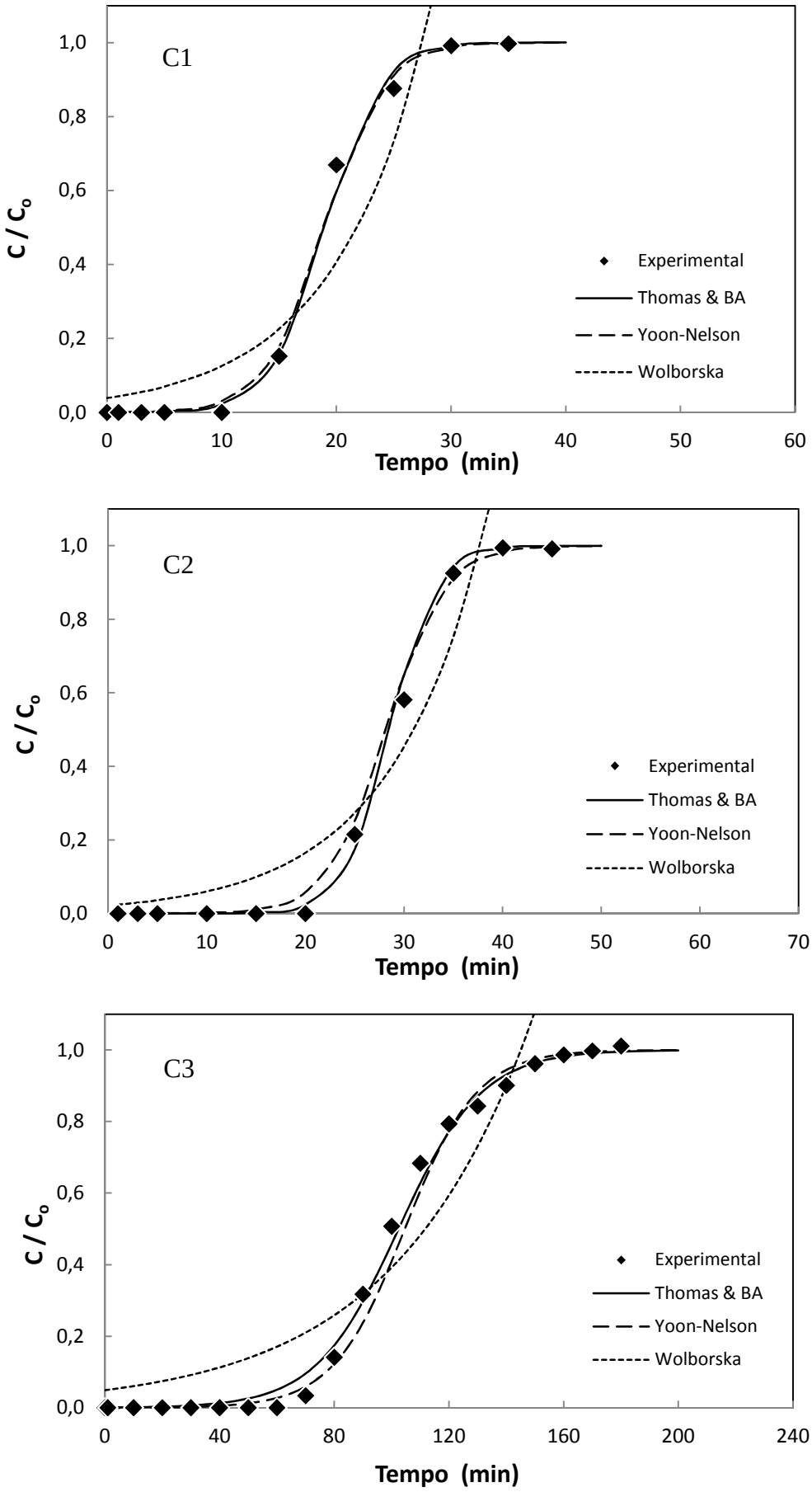


Figura 4.18: Curvas de ruptura – dados experimentais *versus* modelos para concentração de 1.200 ppm de NH_4^+ e alturas de leito de 1,0 cm (C1), 1,5 cm (C2) e 5,0 cm (C3).

Os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson forneceram um bom ajuste aos dados experimentais para toda curva de ruptura. As melhores previsões foram para a altura de 1,0 cm possivelmente associada a uma dispersão axial de massa desprezível. Note-se que a curva contínua representa os modelos de Bohart-Adams e Thomas nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18, o que confirma a equivalência matemática dos modelos, já comentada anteriormente (Chu, 2010).

Ressalta-se que o modelo de Thomas pressupõe isoterma de Langmuir, enquanto que o de Bohart-Adams assume isoterma irreversível. Quando a isoterma de adsorção é muito favorável, como é o caso da adsorção do íon amônio em zeólita $NaNH_4Y$, os modelos de Thomas e Bohart-Adams convergem.

Entretanto, os modelos não conseguiram representar bem a região do ponto de ruptura, onde começa a saturação do leito. Na maioria das condições avaliadas, os modelos previram tempos de ruptura menores que os experimentais. Cabe ressaltar que a diferença nos tempos foi inferior a 15 min para alturas de leito de 1,0 e 1,5 cm, e 40 min para a altura de 5,0 cm.

Diversos trabalhos na literatura utilizaram os modelos de Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska para representar processos de troca iônica.

Observa-se que os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram usados com sucesso na troca iônica de Pb^{2+} em leito fixo utilizando zeólita natural. As capacidades de troca previstas foram similares às experimentais (Trgo *et al.*, 2011).

Zheng *et al.* (2008) também obtiveram um bom ajuste usando o modelo de Thomas na troca do íon amônio com zeólita 13X.

Ostroski *et al.* (2009) usaram com sucesso o modelo de Bohart-Adams para descrever a dinâmica de remoção de zinco em leito fixo de zeólita NaY.

O modelo de Thomas foi o mais adequado para prever a curva de ruptura no processo de troca de nitrato em resina aniônica em leitos fixo e fluidizado (Farajpourlar *et al.,* 2013).

A Tabela 4.12 compara os tempos de saturação obtidos experimentalmente com os previstos pelos modelos de Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska.

Tabela 4.12: Comparação dos tempos de saturação experimentais com os previstos pelos modelos para C/C_0 = 0,99.

	Tempos de Saturação (min)				
Corrida	Experimental	Bohart-Adams	Thomas	Yoon-Nelson	Wolborska
A1	100	93	93	93	96
A2	135	136	136	132	128
A3	520	510	510	504	532
B1	75	70	70	71	63
B2	110	106	106	108	95
B3	350	340	340	340	308
C1	30	30	30	30	28
C2	40	39	39	41	37
C3	160	163	163	158	145

Todos os modelos matemáticos testados, com exceção de Wolborska, representaram bem os tempos de saturação. Os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson mostraram um desvio médio em relação aos dados de 2,9%, enquanto o de Wolborska foi de 8,5%.

Conforme esperado, os menores tempos de saturação foram na maior concentração de amônio na alimentação (1.200 ppm) e a menores alturas de leito (1,0 e 1,5 cm). Para a mesma concentração de alimentação, ao diminuir de 5,0 para 1,0 cm a altura do leito, o tempo de saturação diminuiu entre 78 a 81%.

Ao fixar a altura do leito, foi observado que ao quadruplicar a concentração de amônio na alimentação (de 300 para 1.200 ppm), houve uma redução no tempo de saturação, em média, de 70%. Os resultados mostram que o tempo de saturação do leito é mais sensível a variações de altura do que de concentração de alimentação.

A capacidade de troca iônica do leito de zeólita pôde ser obtida através do balanço de massa de NH_4^+ na coluna, a partir do monitoramento da concentração de saída em função do tempo. Para efetuar este cálculo é necessário garantir que a coluna esteja saturada, isto é, a concentração na saída da coluna deve ser igual a concentração de alimentação (Ostroski *et al.*, 2011).

A capacidade de troca iônica da coluna é dada por:

$$q = \frac{C_0\,Q}{1000\,m} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \qquad (4.1)$$

onde, q é a concentração de equilíbrio dos íons amônio na zeólita (mmol/g), m é a massa seca de zeólita (g), Q é a vazão volumétrica da solução em mL/min, t_{sat} é o tempo de saturação em minutos, C é a concentração de amônio na saída da coluna (mmol/L) e C_0 é a concentração de amônio na alimentação da coluna (mmol/L).

A Tabela 4.13 apresenta as capacidades de troca iônica (q) dos experimentos e as previstas pelos modelos. Devido ao ajuste ruim do modelo de Wolborska, o mesmo não teve sua capacidade de troca comparada aos demais.

Tabela 4.13: Comparação das capacidades de troca iônica experimentais com as previstas pelos modelos para C/C_0 = 0,99.

	Capacidades de Troca Iônica (mmol/g)			
Corrida	Experimental	Bohart-Adams	Thomas	Yoon-Nelson
A1	1,61	1,64	1,64	1,64
A2	1,64	1,59	1,59	1,63
A3	1,48	1,45	1,45	1,50
B1	1,63	1,68	1,68	1,61
B2	1,60	1,59	1,59	1,54
B3	1,42	1,40	1,40	1,37
C1	1,59	1,59	1,59	1,58
C2	1,68	1,65	1,65	1,63
C3	1,54	1,53	1,53	1,56

As capacidades de troca obtidas pelos modelos ficaram próximas das experimentais, calculadas através da Equação 4.1. Enquanto que os modelos de Thomas e Bohart-Adams resultaram em um desvio médio em relação aos dados de 1,6%, o desvio médio para o modelo de Yoon-Nelson foi de 2,0%.

A capacidade troca da coluna expressa em mmol de NH_4^+/ g de zeólita deveria, em princípio, dar valores muito próximos para todos os experimentos. Entretanto, conforme mostra a Tabela 4.13, foi observado que aumentando a altura do leito de 1,0 para 5,0 cm, houve uma redução na capacidade de troca de aproximadamente 8% (C_0 = 300 ppm), 13% (C_0 = 450 ppm) e 3% (C_0 = 1.200 ppm). A explicação para tais diferenças possivelmente está relacionada a problemas na amostragem da zeólita e das alíquotas para análise espectrofotométrica bem como, à existência de caminhos preferenciais e/ou não inundação completa do leito durante os ensaios.

Os valores médios de q foram de 1,61, 1,64 e 1,48 mmol/g para alturas de 1,0, 1,5 e 5,0 cm, respectivamente. Estes valores ficaram próximos da capacidade máxima de troca (q_m) obtida pela isoterma de Langmuir, que foi de 1,51 mmol/g.

Baseado no teor de alumínio, a CTC (capacidade de troca catiônica) da zeólita NaY é 3,90 meq/g, onde a composição molar da cela unitária em base seca é $Na_{51.}$ $[(AlO_2)_{51}.(SiO_2)_{141}]$ (Giannetto *et al*., 2000). Portanto, foi possível comparar os valores obtidos nos experimentos com o valor teórico. Tal dado serviu para comparar os valores de CTC experimentais e dos modelos com o teórico.

Segundo Sherry (2003), pode ser verificado através de isotermas que 32% de íons Na^+ não podem ser substituídos na zeólita NaY cuja razão molar sílica-alumina (SAR) é de 5,6. Por conseguinte, a capacidade prevista de troca iônica para a zeólita NaY utilizada é de 2,65 meq/g (68% de 3,9 meq/g), o que representa 2,65 mmol/g quando a troca na zeólita ocorre com íons NH_4^+.

Yusof *et al.* (2010) ao estudarem a adsorção do íon amônio em zeólita NaY, encontraram uma capacidade máxima de troca iônica de 2,35 mmol/g, valor este obtido a partir da isoterma de Langmuir.

Conforme citado no capítulo 3, cerca de 40% do Na^+ disponível para a troca na zeólita NaY foi trocado em reatores de mistura, a montante do ponto onde foram obtidas as amostras de zeólita, designada neste trabalho por $NaNH_4Y$. Assim, a capacidade de troca da zeólita utilizada é de 3,9 x (1 - 0,32) x 0,6 = 1,59 mmol/g.

Estes resultados mostram que os modelos de curva de ruptura avaliados neste trabalho (Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson) são, com pequenas diferenças, adequados à representação do processo de troca iônica com zeólita em leito fixo.

5 Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

As conclusões que se seguem bem como as sugestões para sua eventual continuidade baseiam-se inteiramente em dados experimentais e operacionais de ensaios realizados em equipamento de bancada especialmente construído para esse trabalho.

- Os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson mostraram-se os mais adequados a representação da curva de ruptura na troca iônica da zeólita $NaNH_4Y$.

- Os modelos de Bohart-Adams e Thomas são matematicamente equivalentes e, por essa razão geraram curvas de ruptura superpostas. Além disso, esses modelos também são algebricamente mais simples do que o modelo de Yoon-Nelson.

- Os dados de equilíbrio de troca iônica obtidos neste trabalho foram bem descritos pela isoterma de Langmuir que é uma das premissas do modelo de Thomas.

- Os dados de equilíbrio de troca iônica também foram ajustados pela isoterma de Freundlich, porém os resultados foram piores que os da isoterma de Langmuir.

- O modelo de Wolborska não se ajustou aos dados, o que é explicado em termos dos altos valores de C/C_0 utilizados neste trabalho.

- Para as faixas de concentração de NH_4^+ na alimentação e altura de leito estudadas, o tempo de saturação do leito de zeólita é mais sensível a variações de altura do que de concentrações de alimentação.

- Para os experimentos em leito fixo, as capacidades médias de troca de Na^+ por NH_4^+ foram de 1,61, 1,64 e 1,48 mmol/g para alturas de leito de 1,0, 1,5 e 5,0 cm, respectivamente. Estes valores além de estarem próximos ao da capacidade de troca obtida no levantamento das isotermas (equilíbrio), corroboram que cerca de 28% da troca iônica da zeólita NaY utilizada já havia sido realizada.

5.2 Sugestões

As sugestões que se seguem visam complementar a investigação deste trabalho.

- Avaliar os efeitos de variáveis de operação com potencial para afetar o desempenho de troca iônica da zeólita Y. Sendo sugeridos:

(a) Verificar, através de curvas de ruptura, os efeitos da vazão da solução de cloreto de amônio que alimenta o sistema de troca iônica;

(b) Estudar o efeito do pH da solução do cloreto de amônio na troca iônica; e

(c) Avaliar a influência do tamanho de partícula da zeólita NaY.

Outros aspectos relevantes a serem estudados seriam:

- Levantar as curvas de ruptura da troca iônica em leito fixo do íon amônio, utilizando zeólita NaY sem ter sido previamente trocada.

- Realizar estudo similar utilizando soluções de cloretos de terras raras (La, Ce, Nd e Pr) e zeólitas NaY e $NaNH_4Y$.

6 Referências Bibliográficas

ABADIE, E., **Apostila sobre Processos de Refinação**, Petrobras/Universidade Corporativa/DTA. 1997.

ADAMSON, A. W., Gast, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**, 6ª Ed., New York: A Wiley Interscience Publication, p.784, 1997.

AKSU, Z., GONEN, F. **Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves**, Process Biochemistry, v.39, p.599-613, 2004.

BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances**, Journal of the American Chemical Society, v.73, p.373-380, 1951.

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, p.523-544, 1920.

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H.; **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos,** Química Nova, v.30, p.178-188, 2007.

BRECK, D. W., **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use,** John Wiley & Sons, New York, 1974.

BROUSSARD, L.; SHOEMAKER, D. P.; **The structures of synthetic molecular sieves.** Journal of American Chemical Society, v.82, p.1041-1051, 1960.

BRUNAUER. S., EMMETT, P. H., TELLER, E., **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**, Journal of the American Chemical Society, v.60, p.309-319, 1938.

CHEETHAM, A. K., EDDY, M. M. e THOMAS, J. M.,**The direct observation of cation hydrolysis in lanthanum zeolite-Y by neutron diffraction**, Journal of the American Chemical Society, v.20, p.1337-1338, 1984.

CHEN, N. Y., GARWOOD, W. E., DWYER, F. G., **Shape Selective Catalysis in Industrial Applications**, 2ª Ed., Marcel Dekker, New York, 1996.

CHU, K. H., Fixed bed sorption: **Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models,** Journal of Hazardous Materials, v.177, p.1006-1012, 2010.

DU,Q., LIU, S., CAO, Z., WANG Y., **Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite**, Separation and Purification Technology, v.44, p.229-234, 2005.

DYER, A., ENAMY, H. **Ion exchange studies in the synthetic zeolites,** Zeolites, Butterworth-Heinemann, v.1, p.66-68, 1981.

ENGLERT, A.H., RUBIO J., **Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite,** International Journal of Mineral Processing, v.75, p.21-29, 2005.

FARAJPOURLAR, M., RAO, S. R. M., RAO, V. V. B., **Studies on Fixed and Fluidized Bed Ion Exchange Column to Treat Wastewater,** Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology, v.6, p.01-06, 2013.

FITCH, A. N., JOBIC, J., RENOUPREZ, A., **The localization of benzene in a Y-zeolite,** Journal Chemical Society, Chemical Communications, Issue 5, p.284-286,1985.

FLANIGEN, E.M., **Zeolites and molecular sieves: An historical perspective,** Studies in Surface Science and Catalysis, v.137, p.11-35, 2001.

GIANNETTO, G. P., MONTES, A., RODRIGUEZ, G., **Zeólitas: características, propriedades y aplicaciones industriales**, Ed. Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería – UCV, Caracas, 2000.

GOEL, J., KADIRVELU, K., RAJAGOPAL, C., GARG, V.K., **Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies,** Journal Hazard Mater, v.125, p.211-220, 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, v.161, p.737-746, 2009.

HUNTER, R. J., **Introduction to modern colloid science**, Oxford University Press, New York, 1993.

IUPAC, **Manual of symbols and Terminology**. Appt. 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure & Applied Chemical, v.31, p.578, 1972.

KNAEBEL, K. S., **The basics of adsorber design**, Chemical Engineering, v.106, p.92-103, 1999.

KOON, J. H., KAUFMAN, W. J., **Ammonia removal from municipal wastewater by ion exchange,** Journal Water Pollution Control Federation, v.47, p.448-465, 1975.

LANGMUIR, I., **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**, Journal of the American Chemical Society, v.40, p.1362-1403, 1918.

LEE, T. Y., LU, T. S., CHEN, S. H. and CHAO, K. J., **Lanthanum – NaY Zeolite Ion Exchange,** Industrial and Engineering Chemistry Research, v.29, p.2024-2027, 1990.

MARTINS, L.; CARDOSO, D., **Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas,** Química Nova, v.29 (2), p.358-364, 2006.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, McGraw Hill International, 5ª Ed., New York, 1993.

NOGUEIRA, L, SCHMAL, M., LAM, Y. L., SCHUCHARDT, U. F. **Manual de Catálise**, IBP, Rio de Janeiro, 1984.

OSTROSKI, I. C., DANTAS, J. H., MARTINS, T. D., SIVA, E. A., BARROS, M. A. S. D., **Avaliação do mecanismo de troca-regeneração de coluna de leito fixo da zeólita NaY**, Anais do I Seminário Internacional de Ciência e Tecnologia e Ambiente, Cascavel, PR – Brasil, 2009.

OSTROSKI, I. C., BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., DANTAS, J. H., ARROYO, P. A., **Estudo da remoção do íon Fe(II) em colunas de leito fixo utilizando-se a zeólita NaY**, Acta Scientiarum Technology, v.33, p.305-312, 2011.

PAYRA, P., DUTTA, P. K., **Zeolites: A Primer,** Handbook of Zeolite Science and Technology. Ed. Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado & Prabir K. Dutta, New York, 2003.

RANGARAJ, S. MOON, S. H., **Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins**, Water Research, v.36, p.1783-1793, 2002.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, 1ª Ed., John Wiley & Sons, New York, 1984.

RUTHVEN, D. M, **Encyclopedia of Separation Technology**, A Kirk-Othmer Encyclopedia. 1ª Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.

SARIOGLU, M., **Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite**, Separation and Purification Technology, v.41, p.01-11, 2005.

SHAW, D. J., **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 4ª Ed., London: Butterworth-Heinemann, 1992.

SHERRY, H.S, **Ion Exchange,** Handbook of Zeolite Science and Technology. Ed. Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado & Prabir K. Dutta, New York, 2003.

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

SUGUNGUN, M. M., KOLESNIKOV, I. M., KOLESNIKOV, S.I., **Kinetic modeling of FCC process,** Catalysis Today, Amsterdam: Elsevier, v.43, p.315-325, 1998.

TAARIT, Y. B., MATHIEU, M. V., NACCACHE, C., **Acid and oxidizing properties of rare earth exchanged Y zeolites**, Advanced Chemistry Series, v.102, p.362-373, 1971.

THOMAS, H. C., **Heterogeneous ion exchange in a flowing system**, Journal of the American Chemical Society, v.66, p.1664-1666, 1944.

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

TURKEVICH, J., ONO, Y., **Catalytic Research on Zeolites**, Advances in Catalysis, Academic Press, New York, v.20, p.135, 1969.

WALTON, K. S., ABNEY, M.B., **CO_2 adsorption in Y and X zeolities modified by cation exchange,** Microporous and Mesoporous Materials, v.91, p.78-84, 2006.

WARD, J. W., **The influence of calcination temperature on the structural hydroxyl groups and acidity of stabilized hydrogen Y zeolite**, Journal of Catalysis, v.11, p.251-258, 1968.

WARD, J. W., **The nature of active sites on zeolites: Rare earth Y zeolite**, Journal of Catalysis, v.13, p.321-327, 1969.

WEISZ, P. B, PRATER, D., **Interpretation of Measurement in Experimental Catalysis,** Advances in Catalysis, v.6, p.143-196, 1954.

WOLBORSKA, A., **Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution**, Water Research, v.23, p.85-91, 1989.

YANG, R. T., **Adsorbents: Fundamentals and Applications,** John Wiley & Sons, New York, 2003.

YOON, Y. H., NELSON, J. H., **Application of gas adsorption kinetics. Part 1**. American Industrial Hygiene Association Journal, v.45, p.509-516, 1984.

YUSOF, A. M., KEAT, L. K., IBRAHIM, Z., MAJID, Z. A., NIZAM, N. A., **Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ion from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite.** Journal of Hazardous Materials, v.174, p.380-385, 2010.

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

APÊNDICE A

Calibração do Espectrofotômetro

A concentração de amônio das soluções foi determinada mediante diluição prévia das amostras de modo a enquadrá-las na faixa de concentrações específicas do equipamento. As análises foram realizadas usando kit Merck®. As alíquotas diluídas eram tratadas imediatamente pelos reagentes do kit segundo o método colorimétrico selecionado (com azul de indofenol). A intensidade da cor gerada é proporcional a concentração de amônio em solução (Lei de Beer-Lambert).

A calibração do espectrofotômetro *Spectroquant*® NOVA 60 (*Merck*) citado neste trabalho, forneceu uma excelente relação linear entre a absorbância e a concentração de amônio em solução aquosa. A faixa de concentração das amostras sempre se situou entre 0,1 e 3,4 ppm. A Figura A.1 apresenta os resultados da calibração efetuada.

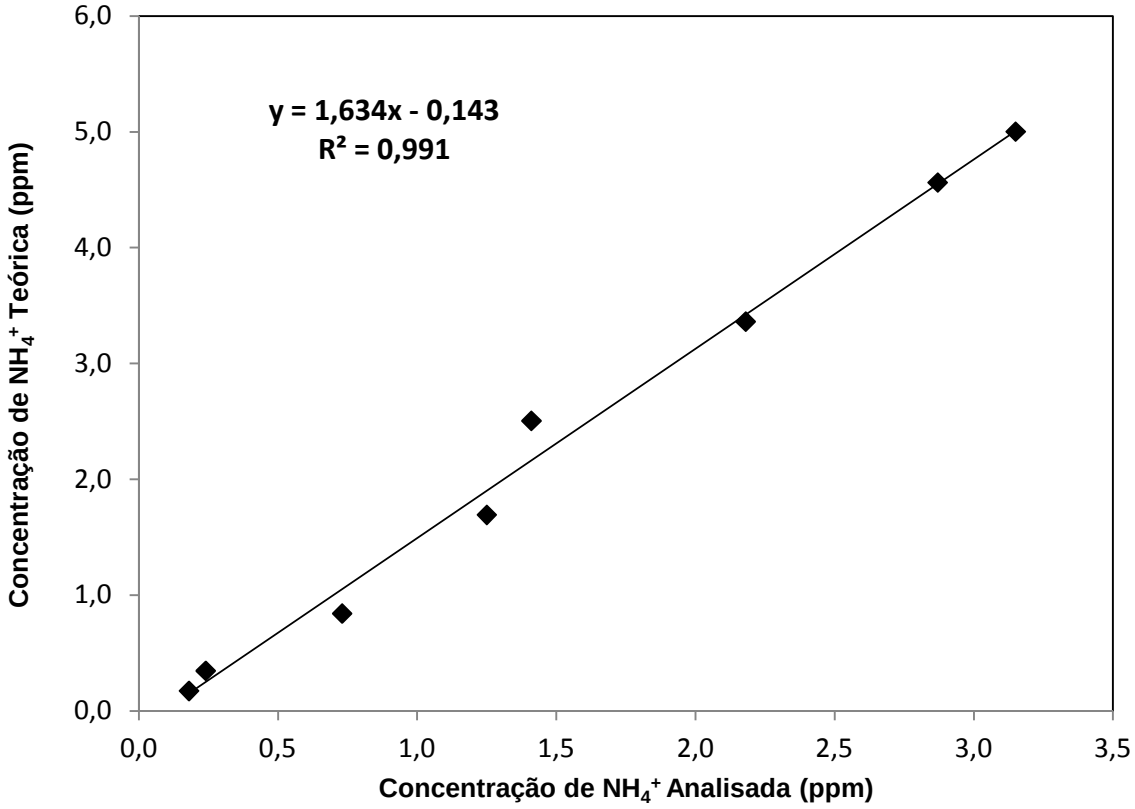


Figura A.1: Calibração do espectrofotômetro para análises de concentração de NH_4^+.

APÊNDICE B

Reprodutibilidade das Análises de NH_4^+

Nos primeiros ensaios em colunas de leito fixo, foi avaliada a necessidade de analisar em triplicata a concentração de NH_4^+ das amostras coletadas nos procedimentos experimentais. Para estes ensaios foi adotado o mesmo procedimento descrito na seção 3.3. No primeiro ensaio (Teste A), a concentração de NH_4^+ era de 450 ppm, vazão de 1,1 mL/min, temperatura da solução de 40 °C, pH 4,5, vácuo de 40 cmHg e altura do leito de 1 cm. O segundo ensaio (Teste B) foi feito com os mesmos parâmetros que o primeiro, com exceção da altura do leito que foi de 1,3 cm.

Conforme pode ser visto pelas curvas de ruptura dos testes A e B, ilustradas nas Figuras B.1 e B.2, respectivamente, os resultados de C/C_0 mostraram excelente concordância dos dados obtidos, não havendo a necessidade de realizar a triplicata nas análises de concentração de NH_4^+ nem repetição de experimentos.

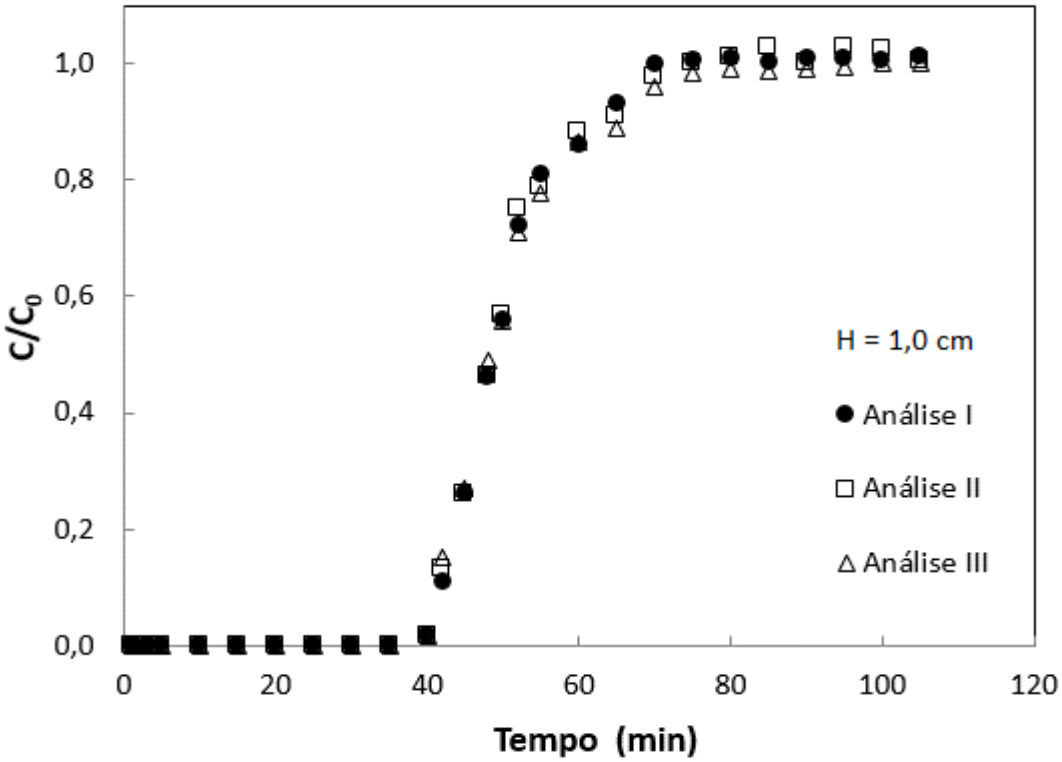


Figura B.1: Reprodutibilidade das análises de concentração de NH_4^+ – Teste A.

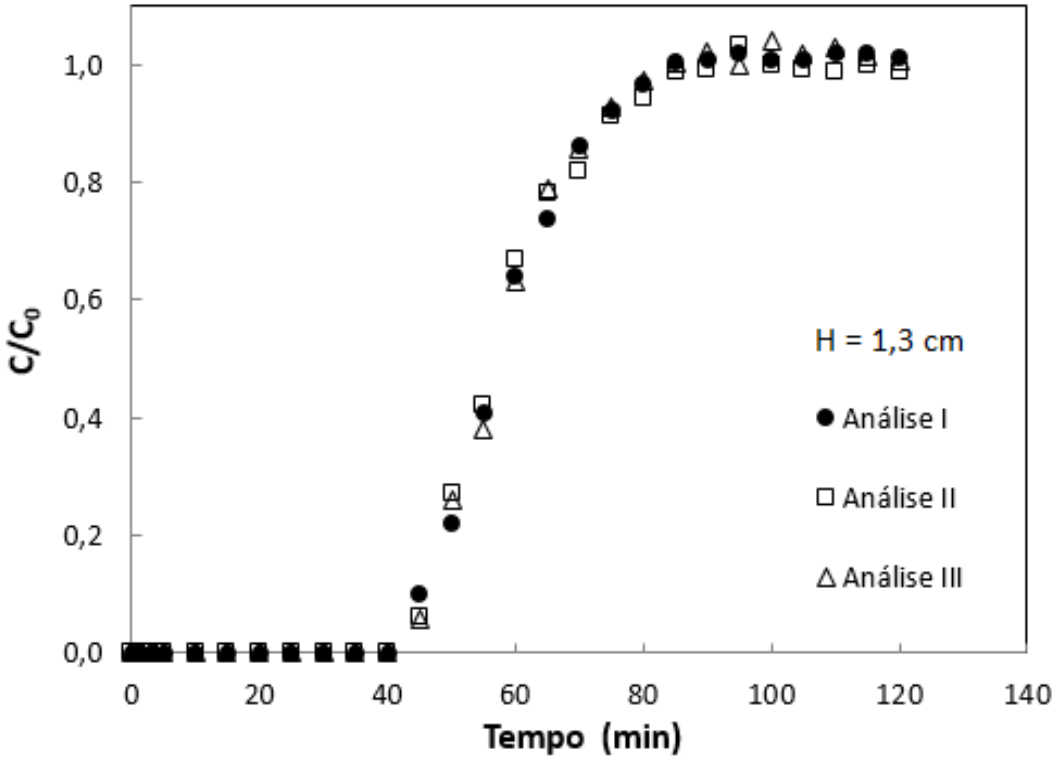


Figura B.2: Reprodutibilidade das análises de concentração de NH_4^+ – Teste B.