

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da Purificação de Salmoura com Resinas Aminodiacéticas e Aminofosfónicas

Tese de Mestrado

de

Ana Isabel Louçano Trigo

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CUF - Químicos Industriais, S.A.



Orientador na FEUP: Professor José Miguel Loureiro

Orientador na CUF: Doutor Jorge Prior



Departamento de Engenharia Química

setembro de 2016

“A persistência é o menor caminho do êxito” - Charles Chaplin

Agradecimentos

É com enorme orgulho e felicidade que vejo mais uma etapa da minha vida concluída. Nada disto teria sido possível sem o apoio daqueles que me acompanharam, especialmente durante os 5 anos de faculdade e, por isso, deixo aqui os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador na empresa, o Doutor Jorge Prior, por me ter acompanhado de forma incansável, pelo tempo que dedicou a esclarecer qualquer dúvida e a garantir que todo o trabalho estava a tomar o rumo certo.

Agradeço ao meu orientador académico, o Professor José Miguel Loureiro, por todo o apoio, por ter estado sempre disponível e me ter aconselhado sempre da melhor maneira.

À professora Joana Peres, do Departamento de Engenharia Química da FEUP, pela amabilidade e ajuda prestada durante o período de realização da Tese de Mestrado. Ao Técnico Superior do Departamento de Engenharia Química da FEUP, Luís Carlos, pela disponibilidade em realizar algumas análises laboratoriais necessárias a este trabalho.

À CUF-Químicos Industriais, S.A. por me ter dado esta oportunidade e por todo o apoio prestado. Aos parceiros do contentor, com quem convivi na CUF diariamente durante cerca de 5 meses. Um especial agradecimento à Rita Matos e ao Cláudio Rocha, que além de parceiros do contentor foram também colegas de curso e são grandes amigos. Sem vocês, teria sido muito mais complicado.

A todos os meus amigos que levo para a vida, obrigada por partilharem comigo os dias bons e me aturarem nos dias maus.

Ao meu Avô Trigo e à minha Avó Idalina que foram provavelmente os que mais paciência tiveram, mais sacrificios fizeram e sempre com a maior das boas-vontades. Ao Avô Louçano que já partiu, mas continua presente pela força e coragem que me transmite.

À minha mãe Paula, por estar sempre lá, porque não há nada como os carinhos da mãe.

Por último e mais importante, àquele que tornou tudo isto possível, ao meu pai João, por fazer de mim a pessoa que sou hoje.

Resumo

Na Unidade de produção Cloro-Álcalis da CUF-QI existe o processo de tratamento e purificação da salmoura, através de duas colunas de permuta iônica a operar em série. No interior destas colunas está uma resina de permuta iônica, que é responsável pela redução da concentração de catiões bivalentes na salmoura, como o cálcio, o estrôncio, o magnésio, o bário, entre outros.

O presente estudo surge com o intuito de avaliar a capacidade de sorção de cálcio e estrôncio de duas resinas com diferentes grupos funcionais: uma aminofosfônica, a resina RA e outra aminodiacética, a resina RB. Para o efeito, realizaram-se ensaios em coluna e em *batch* e desenvolveu-se um modelo matemático que caracteriza o processo de permuta iônica em coluna, com o intuito de simular os resultados experimentais e outras condições experimentais não testadas.

As experiências em *batch* permitiram determinar as constantes de sorção de cálcio e estrôncio que, posteriormente, foram utilizadas para a simulação do modelo. Verificou-se que, a constante de sorção do cálcio diminui com o aumento da sua concentração.

Nas experiências em coluna estudou-se o efeito da concentração de cálcio na salmoura, por este ser o catião mais abundante na salmoura, o pH e a temperatura, tendo em conta as condições suportadas por cada resina. Verificou-se que a resina RA tem uma maior capacidade de sorção para o cálcio, na medida em que este aparece mais tarde na corrente de saída da coluna. Assim sendo, esta resina é a mais adequada ao processo de purificação da salmoura, apresentando um melhor desempenho a uma temperatura de 60°C e a um pH de 10, para as condições estudadas.

Após simulação do primeiro ensaio experimental para cada resina, verificou-se que a curva simulada apresenta uma maior inclinação do que os resultados experimentais, o que indica uma menor resistência à transferência de massa. De forma a diminuir a diferença entre os pontos experimentais e a simulação, fez-se um ajuste ao coeficiente de transferência de massa, que tinha sido estimado por correlações. Simulou-se também o caso de existir não só cálcio, mas também estrôncio na salmoura inicial a tratar, algo que não foi testado experimentalmente. Para a resina RA, o estrôncio aparece primeiro na corrente de saída que o cálcio, enquanto que para a resina RB acontece o contrário, dado os seus grupos funcionais terem maior afinidade com o estrôncio.

Palavras Chave: Resinas de Permuta Iônica, Purificação da Salmoura, Cálcio, Estrôncio, Sorção

Abstract

At Chlorine-Alkali production unity of CUF-QI there is a process of treatment and brine purification through two ion exchange columns operating in series. Within these columns there is an ion exchange resin which is responsible for reducing the concentration of divalent cations in the brine, such as calcium, strontium, magnesium, barium, among others.

This study appears in order to evaluate the sorption capacity of calcium and strontium of two resins with different functional groups: one aminophosphonic, RA resin, and the other iminodiacetic, RB resin. For this purpose, tests were performed in *batch* and column and a mathematical model that characterizes the process of ion exchange column was developed, in order to simulate the experimental results and other experimental conditions that were not tested.

The *batch* experiments allowed to determine the calcium and strontium sorption constants which were later used to simulate the model. Calcium sorption constant was found to decrease with increasing concentration.

In column experiments, the effect of the concentration of calcium - the most abundant cation - in the brine was studied, as well as the pH and the temperature, taking into account the conditions supported by each resin. RA resin was found to have a higher sorption capacity for calcium, to the extent that it appears later in the column outlet stream. Therefore, this resin is more suitable for the brine purification process, exhibiting a better performance at a temperature of 60°C and a pH of 10, for the study conditions.

After simulating the first experimental test for each resin, we found that the simulated curve has a higher slope than the experimental results, which indicates lower resistance to mass transfer. To reduce the difference between the experimental data and simulation, we adjusted the mass transfer coefficient, which had been estimated by correlations. We also simulated the case where there is not only calcium but also strontium in the initial brine to treat, something that has not been tested experimentally. For RA resin, strontium appears first in the output current than calcium, while for RB resin the opposite happens, since their functional groups have a higher affinity for strontium.

Keywords: Ion Exchange Resins, Brine Purification, Calcium, Strontium, Sorption

Declaração

Ana Isabel Louçano Trigo, declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

26 de setembro de 2016,

Ana Trigo

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Processo de Permuta Iónica.....	4
2.1.1	Permutadores Iónicos	5
2.2	Processo de Tratamento e Purificação da Salmoura na CUF-QI.....	7
2.2.1	Unidade de Permuta Iónica na CUF-QI	9
3	Materiais e Métodos	13
3.1	Avaliação da Eficiência da Unidade de Permuta Iónica na CUF-QI	13
3.2	Resinas de Permuta Iónica: RA e RB.....	14
3.2.1	Distribuição do tamanho de partículas das resinas	15
3.2.2	Porosimetria de Mercúrio.....	16
3.2.3	Microscopia Eletrónica	19
3.3	Experiências em Coluna	20
3.4	Modelo Matemático	24
3.5	Experiências em <i>batch</i>	Erro! Marcador não definido.
4	Resultados e Discussão.....	29
4.1	Experiências em coluna.....	34
4.1.1	Efeito da temperatura	34
4.1.2	Efeito da concentração	36
4.1.3	Efeito do pH.....	37
4.1.4	Resinas RA vs RB.....	39
4.2	Simulação do modelo.....	40
5	Conclusões	43

5.1	Objectivos Realizados.....	43
5.2	Apreciação final.....	43
5.3	Limitações e trabalho futuro	43
6	Referências	45
	Anexos	47
	A. Avaliação da eficiência da unidade de permuta iónica da CUF-QI.....	47
	B. Resinas RA e RB.....	50
	C. Distribuição do tamanho de partículas.....	52
	D. Modelo matemático	53
	E. Regeneração da coluna laboratorial	59
	F. Determinação experimental da capacidade total das resinas	60

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1 - Representação esquemática da permuta catiónica entre os contra-íons A do sólido com os contra-íons B do líquido (Adaptado de [1]).</i>	4
<i>Figura 2.2 - Representação dos perfis de concentração da solução dentro de uma coluna de permuta iónica (Adaptado de [5]).</i>	5
<i>Figura 2.3 - Molécula polimérica resultante da polimerização de estireno com divinilbenzeno [9].</i>	6
<i>Figura 2.4 - Modelos estruturais de resinas do tipo gel, à esquerda e macroporosas, à direita (Adaptado de [12]).</i>	7
<i>Figura 2.5 - Diagrama representativo do processo de purificação e tratamento da salmoura na CUF-QJ.</i>	9
<i>Figura 2.6 - Esquema representativo das colunas de permuta iónica a operar em série na empresa CUF-QJ (Adaptado de [1]).</i>	10
<i>Figura 2.7 - Deslocamento dos íons cálcio e estrôncio ao longo da coluna (Adaptado de [1]).</i>	11
<i>Figura 3.1 - Reação da remoção de catiões de metais pesados através dos grupos aminodiacéticos da resina RB [14].</i>	15
<i>Figura 3.2 - a) Distribuição volúmica e b) Distribuição volúmica cumulativa do tamanho de partículas.</i>	16
<i>Figura 3.3 - Representação esquemática da célula usada na porosimetria de mercúrio (Adaptado de [15]).</i>	17
<i>Figura 3.4 - Distribuição volúmica do tamanho de poros das resinas em estudo.</i>	17
<i>Figura 3.5 - Imagens da microscopia eletrónica das Resinas RB (à direita) e RA (à esquerda) secas e para a mesma ampliação.</i>	20
<i>Figura 3.6 - Imagens da microscopia eletrónica das Resinas RB (à direita) e RA (à esquerda) para a uma ampliação 15 mil vezes superior à das imagens acima.</i>	20
<i>Figura 3.7 - Instalação laboratorial das experiências em coluna.</i>	23
<i>Figura 3.8 - Representação esquemática do processo que ocorre na coluna de permuta iónica (Adaptado de [17]).</i>	24
<i>Figura 3.9 - Instalação laboratorial das experiências em batch.</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Figura 3.10 - Constante de equilíbrio do cálcio no sódio em função da concentração final de cálcio, para cada resina.</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Figura 4.1 - Razão C/Ce vs t, para diferentes temperaturas de operação da coluna, com a Resina RA.</i>	35
<i>Figura 4.2 - Razão C/Ce vs t, para diferentes temperaturas de operação da coluna, com a Resina RB.</i>	36

<i>Figura 4.3 - Razão C/C_e vs t, para diferentes concentrações de cálcio na solução de salmoura alimentada à coluna, com a Resina RA.</i>	37
<i>Figura 4.4 - Razão C/C_e vs t, para diferentes concentrações de cálcio na solução de salmoura alimentada à coluna, com a Resina RB.</i>	37
<i>Figura 4.5 - Razão C/C_e vs t, para diferentes valores de pH da solução de salmoura alimentada à coluna, com a Resina RA.</i>	38
<i>Figura 4.6 - Razão C/C_e vs t, para diferentes valores de pH da solução de salmoura alimentada à coluna, com a Resina RB.</i>	38
<i>Figura 4.7 - Razão C/C_e vs t para as condições ótimas de operação testadas das resinas.</i>	39
<i>Figura 4.8 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 1 com a Resina RA (Peclet = 191).</i>	41
<i>Figura 4.9 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 1 com a Resina RB (Peclet = 145).</i>	41
<i>Figura 4.10 - Razão C/C_e vs t para a simulação de salmoura com cálcio e estrôncio com a Resina RA (Peclet = 191).</i>	42
<i>Figura 4.11 - Razão C/C_e vs t para a simulação de salmoura com cálcio e estrôncio com a Resina RB (Peclet = 145).</i>	42
<i>Figura B.0.1 - Fotografias das resinas RA (à esquerda) e RB (à direita).</i>	50
<i>Figura C.0.2 - a) Distribuição numérica e b) Distribuição numérica cumulativa do tamanho de partículas.</i>	52
<i>Figura D.0.3 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 2 com a Resina RA.</i>	55
<i>Figura D.0.4 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 3 com a Resina RA.</i>	56
<i>Figura D.0.5 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 4 com a Resina RA.</i>	56
<i>Figura D.0.6 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 5 com a Resina RA.</i>	56
<i>Figura D.0.7 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 2 com a Resina RB.</i>	57
<i>Figura D.0.8 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 3 com a Resina RB.</i>	57
<i>Figura D.0.9 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 4 com a Resina RB.</i>	57
<i>Figura D.0.10 - Razão C/C_e vs t, simulada e experimental, para o ensaio 5 com a Resina RB.</i>	58
<i>Figura D.0.11 - Razão C/C_e vs t, experimental e simulada com diferentes valores de dispersão, para o ensaio 1 com a Resina RA.</i>	58

Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Posição das válvulas aquando da operação das colunas (Adaptado de [1]) .</i>	10
<i>Tabela 3.1 - Quantidade sorvida pela resina.</i>	13
<i>Tabela 3.2 - Diâmetros médios volúmico e de Sauter.</i>	16
<i>Tabela 3.3 - Características das resinas em estudo obtidas por picnometria a hélio e por porosimetria de mercúrio.</i>	18
<i>Tabela 3.4 - Características das resinas em estudo determinadas por cálculo.</i>	19
<i>Tabela 3.5 - Ensaio em coluna com a resina RA.</i>	21
<i>Tabela 3.6 - Ensaio em coluna com a resina RB.</i>	21
<i>Tabela 3.7 - Valores teóricos do tempo de breakthrough para as resinas RA (t_{btRA}) e RB (t_{btRB}).</i>	23
<i>Tabela 3.8 - Capacidade total das resinas determinada experimentalmente.</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Tabela 3.9 - Resultados dos ensaios teste em batch para a resina RA.</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Tabela 3.10 - Concentrações inicial e final de cálcio e/ou estrôncio em cada ensaio.</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Tabela 3.11 - Concentrações inicial e final de cálcio e/ou estrôncio em cada ensaio (Continuação da Tabela 3.10).</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Tabela 3.12 - Resultados obtidos através das experiências em batch com cálcio.</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Tabela 3.13 - Resultados obtidos através das experiências em batch com estrôncio.</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Tabela A.0.1 - Dados correspondentes às amostras para análise recolhidas diariamente.</i>	47
<i>Tabela A.0.2 - Dados correspondentes à concentração de entrada dos diferentes catiões na coluna a operar como primária.</i>	48
<i>Tabela A.0.3 - Dados correspondentes à concentração de saída dos diferentes catiões da coluna a operar como secundária.</i>	48
<i>Tabela A.0.4 - Dados correspondentes à concentração de saída dos diferentes catiões da coluna a operar como primária.</i>	49
<i>Tabela B.0.5 - Dados médios estatísticos para um valor médio do diâmetro de poros das resinas.</i>	50
<i>Tabela B.0.6 - Características físicas e químicas das resinas em estudo.</i>	51
<i>Tabela D.0.7 - Parâmetros introduzidas no programa para a resina RA, correspondentes à curva da simulação da Figura 4.8.</i>	55

Tabela D.0.8 - Parâmetros introduzidas no programa para a resina RB, correspondentes à curva da simulação da Figura 4.9. 55

Tabela E.0.9 - Condições operatórias da etapa de regeneração da coluna [14]. 59

Notação e Glossário

A	área da secção reta da coluna	m^2
a_p	área superficial de uma partícula de resina	m^2
v_p	volume de uma partícula de resina	m^3
dp_s	diâmetro médio de Sauter de uma partícula de resina	m
dp_v	diâmetro médio volúmico de uma partícula de resina	m
r	raio de Stokes	m
V_{resina}	volume de resina na coluna	m^3
$V_{líquido}$	volume de líquido na coluna	m^3
V_{total}	volume total do leito	m^3
$V_{salmoura}$	volume de salmoura	m^3
$m_{resina\ seca}$	massa de resina seca	kg
V_{NaOH}	volume de hidróxido de sódio	m^3
V_{toma}	volume da amostra retirado para titulação	m^3
$V_{titulante}$	volume de titulante gasto na titulação	m^3
L	altura da coluna	m
Q	caudal de alimentação de salmoura	$m^3 \cdot h^{-1}$
z	posição na coluna	m
t	tempo	s
t_{st}	tempo estequiométrico	s
u_0	velocidade superficial no leito	$m \cdot s^{-1}$
D_{ax}	coeficiente de dispersão axial	$m^2 \cdot s^{-1}$
q_t	capacidade total de permuta da resina	$eq \cdot kg^{-1}$
q_i	quantidade de i sorvida pela resina	$eq \cdot kg^{-1}$
$K_{Ca/Na}$	constante de equilíbrio do cálcio no sódio	$kg \cdot mol \cdot m^{-3} \cdot eq^{-1}$
$K_{Sr/Na}$	constante de equilíbrio do estrôncio no sódio	$kg \cdot mol \cdot m^{-3} \cdot eq^{-1}$
C_i	concentração de i no líquido	$mol \cdot m^{-3}$
C_i^*	concentração de i na superfície da resina	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{i,R}$	concentração de referência de i	$mol \cdot m^{-3}$
C_i^0	concentração de i no instante inicial	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{i,e}^f$	concentração de i à entrada	$mol \cdot m^{-3}$
X_i	variável adimensional da concentração de i no líquido	
Y_i	variável adimensional da quantidade sorvida pela resina	
X_i^*	variável adimensional da concentração de i na superfície da resina	
\hat{t}	variável adimensional do tempo	
D	coeficiente de difusividade	$m^2 \cdot s^{-1}$
Re	número de Reynolds	
Sc	número de Schmidt	
Sh	número de Sherwood	
T	temperatura	K
k	coeficiente de transferência de massa	$m \cdot s^{-1}$

Letras gregas

ε_l	porosidade do leito	
ε	porosidade total da resina	
ε_{Hg}	porosidade determinada por porosimetria de mercúrio	
$\rho_{res,ap}$	densidade aparente da resina	kg m^{-3}
$\rho_{res,f}$	densidade aparente da resina dada pelo fabricante	kg m^{-3}
ρ_{resina}	densidade real da resina	kg m^{-3}
ρ_{leito}	densidade do leito	kg m^{-3}
$\rho_{salmoura}$	densidade da salmoura	kg m^{-3}
τ	tempo de passagem da salmoura na coluna	s
η	viscosidade da salmoura	Pa·s
ζ	variável adimensional da posição na coluna	

Índices

i	lões Ca^{2+} , Sr^{2+} e Na^+
-----	--

Lista de Siglas

CUF-QI	Companhia União Fabril-Químicos Industriais
PDAE	<i>Partial Differential Algebraic Equation</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O projeto que se apresenta foi desenvolvido em âmbito empresarial, na CUF-Químicos Industriais, S.A., situada no Complexo Químico de Estarreja.

Uma das unidades de produção da CUF-QI, a Unidade Cloro-Álcalis, é constituída por um processo de tratamento e purificação da salmoura. O foco deste trabalho reside precisamente na etapa de purificação da salmoura, através do processo de permuta iónica.

A nível industrial existem na fábrica duas colunas de permuta iónica a operar em série. No interior destas colunas está uma resina de permuta iónica que é responsável pela redução da concentração de catiões bivalentes na salmoura, como o cálcio, o estrôncio, o magnésio, o bário, entre outros. Depois de ser submetida a este processo, a salmoura é enviada para as células de membrana existentes na fábrica, que são suscetíveis de se danificar caso a concentração destes iões ultrapasse os limites permitidos. Ou seja, é fundamental que haja um bom desempenho da resina de permuta iónica utilizada nas colunas, na medida em que condiciona todo o processo. Desta forma, surge o interesse em desenvolver a presente Tese de Mestrado intitulada “Estudo da Purificação de Salmoura com Resinas Aminodiacéticas e Aminofosfónicas” [1].

O estudo consiste na realização de ensaios em coluna e em *batch* com o intuito de avaliar a eficiência de duas resinas com diferentes grupos funcionais, através da determinação das constantes de sorção de cálcio e estrôncio. Para o efeito, fez-se variar a concentração destes iões na salmoura, o pH e a temperatura, tendo em conta as condições suportadas por cada resina. O cálcio é o catião bivalente em maior abundância na salmoura e o estrôncio é aquele que aparece primeiro na corrente de saída da unidade de permuta iónica, com a resina atual, motivos pelos quais este estudo se direciona para estes dois catiões. Além disto, foi desenvolvido um modelo matemático que caracteriza o processo de permuta iónica em coluna, com o intuito de simular os resultados experimentais e outras condições experimentais não testadas. Posteriormente, os resultados obtidos através da simulação do modelo são comparados com os obtidos experimentalmente.

1.2 Apresentação da Empresa

A CUF-Químicos Industriais, S.A. pertence ao Grupo José de Mello e é o maior produtor português no setor da química industrial. Produz essencialmente compostos químicos utilizados como matérias-primas no fabrico de poliuretanos e lixívias.

Tal como já foi referido, localiza-se no Complexo Químico de Estarreja e é constituída por duas unidades industriais de produção, situadas em extremos opostos da fábrica: a Unidade Cloro-Álcalis e a Unidade da Anilina e Derivados. A primeira diz respeito à produção de compostos inorgânicos, como o cloro, a soda cáustica e o ácido clorídrico e a segunda encarrega-se da produção de compostos orgânicos, como a anilina e o nitrobenzeno. Além disto, no final de 2012 a CUF inaugurou em Coimbra a nova unidade industrial da *Innovnano*, uma fábrica destinada à produção de materiais cerâmicos nanoestruturados. Em termos económicos, a CUF é o terceiro maior produtor ibérico de cloro, ocupa o primeiro lugar em vendas de anilina na Europa e mais de 90% da sua produção total é exportada anualmente [2].

1.3 Contributos do Trabalho

Com este trabalho deu-se início a um estudo, passível de ser continuado, sobre resinas de permuta catiónica no processo de purificação da salmoura, que vem de encontro ao interesse da empresa. A partir do trabalho desenvolvido, obtiveram-se resultados que permitem avaliar o desempenho de duas resinas quelantes, com diferentes grupos funcionais, em diferentes condições operatórias. Além disto, a criação e simulação do modelo é de grande interesse, na medida em que se consegue prever os resultados experimentais, sem serem testados laboratorialmente, fazendo variar diferentes parâmetros.

1.4 Organização da Tese

A presente Tese de Mestrado está organizada em quatro grandes capítulos: “Contexto e Estado da Arte”, “Materiais e Métodos”, “Resultados e Discussão” e “Conclusões”.

No primeiro capítulo começa por se fazer uma abordagem ao processo de permuta iónica, explicando em que consiste e que materiais funcionam como permutadores iónicos, dando especial relevo às resinas, visto serem a base do estudo em questão. De seguida, dá-se a conhecer todo o processo de tratamento e purificação da salmoura na CUF, referindo as etapas constituintes e respetiva função. Feita a contextualização de todo o processo, faz-se uma explicação mais detalhada da etapa de purificação da salmoura através da unidade de permuta iónica.

O capítulo “Materiais e Métodos” engloba todo o trabalho realizado e as ferramentas utilizadas durante o estágio empresarial, tendo por base os conteúdos teóricos abordados no capítulo anterior. Em primeiro lugar apresenta-se uma avaliação da eficiência do processo industrial de permuta iónica. De seguida, faz-se uma abordagem às resinas em estudo utilizadas nas experiências, descrevendo os métodos utilizados para a sua caracterização. No subcapítulo seguinte, apresenta-se o modelo matemático desenvolvido. Posteriormente, descreve-se o

procedimento e planeamento das experiências em *batch* e em coluna, referindo as condições operatórias dos ensaios realizados e respetivas instalações laboratoriais utilizadas.

No capítulo “Resultados e Discussão” apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos das experiências em coluna, comparando as duas resinas em estudo. Apresentam-se também os resultados da simulação do modelo, tendo em conta um dos ensaios experimentais de cada resina e uma simulação com condições não testadas laboratorialmente.

No último capítulo, é feita uma apreciação de todo o trabalho desenvolvido, referindo novamente os objetivos propostos e o seu grau de realização. Além disto, identificam-se as limitações que condicionaram o desenrolar do projeto e sugerem-se possíveis desenvolvimentos futuros do trabalho.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Processo de Permuta Iónica

O processo de permuta iónica é um processo reversível, salvo raras exceções, em que ocorre uma troca estequiométrica entre catiões ou aniões de um líquido por catiões ou aniões de um sólido, obedecendo a uma relação de equilíbrio. Tipicamente recorre-se à permuta iónica como meio de purificação, que é o caso do tratamento da salmoura, separação e descontaminação de soluções [3].

Um dos principais aspetos que caracteriza este processo é o facto da eletroneutralidade da solução e do sólido ser preservada, visto a permuta de contra-íões (íões com sinal contrário ao da carga fixa da matriz polimérica do sólido) ser feita equivalente a equivalente, tal como se mostra na Figura 2.1. A imagem do lado esquerdo da Figura 2.1 representa a fase inicial e a do lado direito uma fase posterior, de equilíbrio. Note-se que a estequiometria nas reações de permuta iónica é baseada no número de equivalentes, isto é, nas cargas elétricas [4, 5].

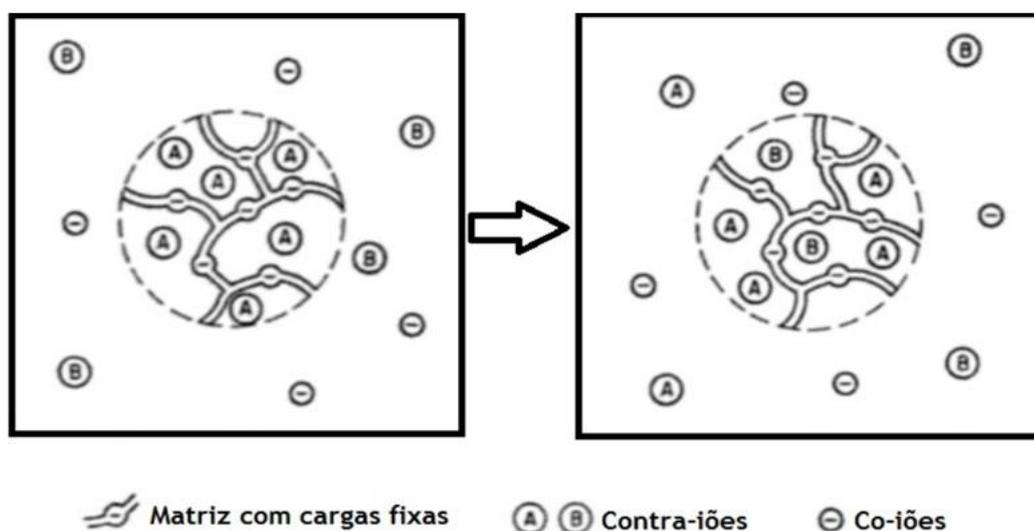


Figura 2.1 - Representação esquemática da permuta catiónica entre os contra-íões A do sólido com os contra-íões B do líquido (Adaptado de [1]).

O fenómeno que acontece no interior de uma coluna de permuta iónica está descrito na Figura 2.2. BY representa a solução eletrolítica alimentada ao topo da coluna, sendo B o catião que vai ser permutado no interior da matriz do sólido. AR representa a forma em que se encontra o sólido permutador, isto é, A é o catião que vai permutar com o catião B, e R são os sítios ativos existentes na matriz do sólido. A zona de permuta iónica é onde se dá

maioritariamente a troca de A por B na matriz do sólido e, à medida que a zona de permuta vai avançando na coluna os cátions A são substituídos por B. A concentração de B na corrente de saída começa por ser zero e, aquando da saturação de R a concentração deste catião começa a aumentar. Em determinada altura, caso se continue a alimentar a solução à coluna, a concentração de B na corrente de saída da coluna igualará a concentração deste na corrente de entrada. A partir do momento em que a concentração de B na corrente de saída da coluna for superior à desejada (ponto de quebra), a etapa de produção é interrompida e procede-se à regeneração de R, de modo a que este volte à sua condição inicial e a sua capacidade de permuta seja restabelecida. No final de cada ciclo de operação o sólido é sempre submetido a um ciclo regenerativo, o que possibilita a sucessiva reutilização do mesmo material de permuta [4-7].

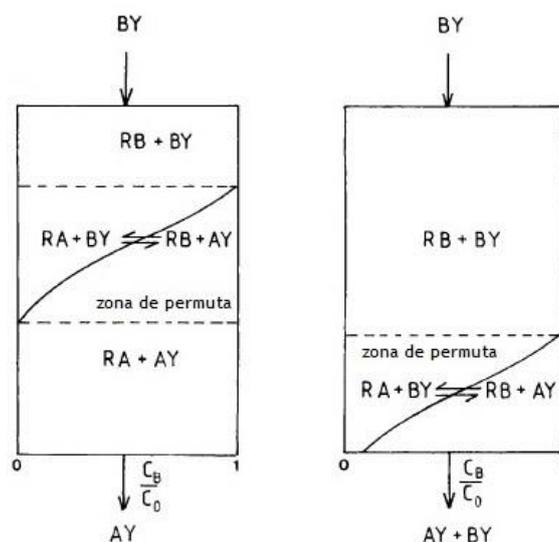


Figura 2.2 - Representação dos perfis de concentração da solução dentro de uma coluna de permuta iônica (Adaptado de [5]).

2.1.1 Permutadores Iônicos

O primeiro material estável a valores baixos de pH a ser usado como permutador iônico no tratamento industrial da água foi o carvão ativado. Usavam-se também zeólitos de origem natural e sintética, que ainda hoje são utilizados, especialmente como peneiros moleculares. Mais tarde introduziram-se as resinas sintéticas, que atualmente são os permutados iônicos mais utilizados em larga escala [8, 9].

As resinas de permuta iônica são constituídas por uma matriz polimérica formada através de uma reação de polimerização. A sua matriz é, em geral, formada por estireno e por um agente reticulante, o divinilbenzeno, tal como se pode ver pela Figura 2.3 [9].

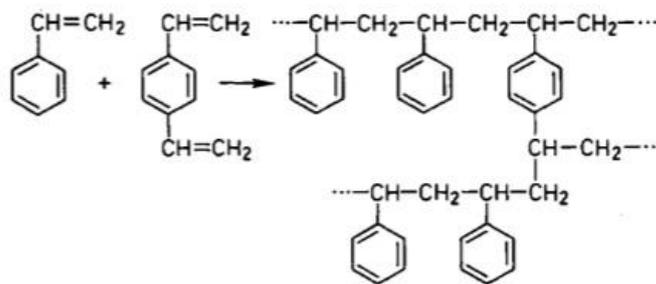


Figura 2.3 - Molécula polimérica resultante da polimerização de estireno com divinilbenzeno [9].

O agente reticulante influencia determinados fatores, consoante a quantidade em que está presente na estrutura da resina, nomeadamente a porosidade da matriz e o grau de inchamento da resina, denominado por *swelling*.

O *swelling* é um fenómeno, que ocorre durante o processo de permuta iónica e que diz respeito a mudanças de volume do sólido, de carácter reversível. Deve-se às alterações da forma iónica da resina, dependendo da solução que a atravessa, que resultam em diferentes graus de hidratação da mesma. Note-se que, durante o fenómeno de *swelling*, a pressão que a resina exerce sobre as paredes da coluna aumenta consideravelmente, para contrariar o aumento de volume da resina. Como tal, é extremamente importante que a resina seja constituída por uma matriz que consiga suportar estas oscilações, sem sofrer alterações [3, 10, 11].

Relativamente à estrutura da matriz das resinas de permuta iónica, esta pode ser, essencialmente, do tipo gel ou macroporosa. Nas resinas do tipo gel, não existe uma estrutura porosa permanente, isto é, a porosidade existente diz respeito ao espaço entre as cadeias poliméricas (microporosidade), sendo que durante a polimerização a matriz é obtida em forma de gel. Nas resinas macroporosas é usado um solvente durante a produção a partir de monómeros. Como resultado obtém-se uma matriz porosa e heterogénea, isto é, com zonas de alta e baixa densidade matricial. Comparativamente com as resinas do tipo gel, as resinas macroporosas são mais resistentes a choques osmóticos, as suas partículas têm diâmetros maiores e, como são altamente reticuladas, a sua variação de volume é reduzida. Na Figura 2.4 retratam-se os modelos estruturais de cada tipo de resina [6, 8, 9].

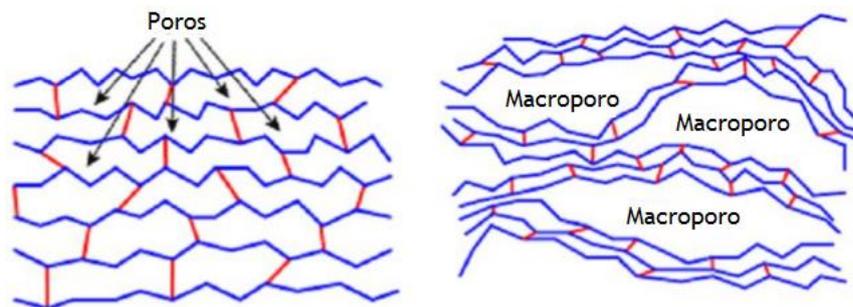


Figura 2.4 - Modelos estruturais de resinas do tipo gel, à esquerda e macroporosas, à direita (Adaptado de [12]).

As resinas podem ser classificadas como sendo do tipo ácido (resinas catiónicas) ou do tipo base (resinas aniónicas), podendo ambas serem fortes ou fracas, dependendo do grupo funcional fixo à sua matriz [7].

No processo de permuta iónica com resinas, há dois conceitos fundamentais que devem estar presentes: capacidade total e capacidade de operação da resina. A primeira refere-se ao número total de sítios ativos para que ocorra a permuta e é independente da solução eletrolítica que se faz passar na coluna. Ou seja, a capacidade total é constante. A capacidade operatória é diferente da capacidade total por se relacionar com o desempenho obtido pelo material de permuta. Pode variar consoante a temperatura, o pH, o equilíbrio entre iões a permutar, a velocidade superficial da solução, entre outros fatores. Uma elevada velocidade superficial reduz a capacidade de operação da resina, aumentando o consumo e o custo de químicos regenerantes. Uma forma de compensar esta redução da capacidade seria aumentar o comprimento da coluna. É também importante referir que uma resina adequada à remoção de um determinado ião, pode não ser adequada à remoção de outro ião presente na mesma solução [1, 13].

2.2 Processo de Tratamento e Purificação da Salmoura na CUF-QI

A salmoura é usada na conservação e no tempero de alimentos, e nas estradas, como meio de derreter o gelo e a neve. Estas são algumas das aplicações diretas da salmoura. Além disto, pode ser utilizada no fabrico de outros compostos químicos.

Na CUF-QI, através de um processo eletrolítico, são produzidos soda cáustica, cloro e hidrogénio a partir da salmoura. Posteriormente, a partir destes, produz-se ácido clorídrico e hipoclorito de sódio. Para que isto seja possível, a salmoura é sujeita a um processo cíclico de tratamento, que consiste na adição de matérias-primas, reagentes, purificação e eletrólise. Este processo está esquematizado na Figura 2.5.

A solução de salmoura entra na eletrólise com uma concentração de NaCl aproximadamente de $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e é alimentada ao ânodo dos eletrolisadores. No compartimento do cátodo alimenta-se soda cáustica. Por ação de energia elétrica é produzida no compartimento catódico soda cáustica de concentração superior à da alimentação ($\approx 32\%$) e hidrogênio. No compartimento anódico é produzido cloro e a concentração de NaCl na salmoura diminui para cerca de $215 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo por isso designada salmoura diluída.

A salmoura diluída tem cloro dissolvido e sub-produtos da eletrólise como o clorato de sódio. A remoção do cloro é realizada por acidificação da salmoura e borbulhamento com ar. O clorato de sódio é decomposto por acidificação e aquecimento de uma porção da salmoura diluída, que após a decomposição é re-alimentada à restante salmoura diluída.

Após a salmoura diluída ter sido desgaseificada é-lhe adicionado NaHS para eliminar qualquer vestígio de cloro, soda cáustica para alcalinizar a salmoura e água para repor a quantidade consumida na eletrólise. Posteriormente, a salmoura é enviada para os “dissolutores”, onde também chegam cargas diárias de sal. A salmoura que sai dos “dissolutores” tem uma concentração de $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloreto de sódio e inicia a etapa de tratamento físico, filtração, que visa a remoção das partículas sólidas na corrente de salmoura. Por precaução, caso na primeira filtração não se tenha conseguido remover todas as partículas em suspensão, a corrente é submetida a uma segunda filtração [1].

A salmoura proveniente da 2ª filtragem é submetida a um processo de purificação, processo de permuta iônica, antes de ser enviada para a eletrólise. Esta etapa serve para garantir que a concentração de determinados iões presentes na salmoura a ser alimentada às células de membrana não ultrapassa os limites estabelecidos. Ou seja, a concentração de alguns iões bivalentes presentes na corrente de salmoura, nomeadamente, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , é reduzida a teores de ppb, usando resinas específicas. A corrente de saída de dureza inferior a 20 ppb é denominada de salmoura ultrapura [1].

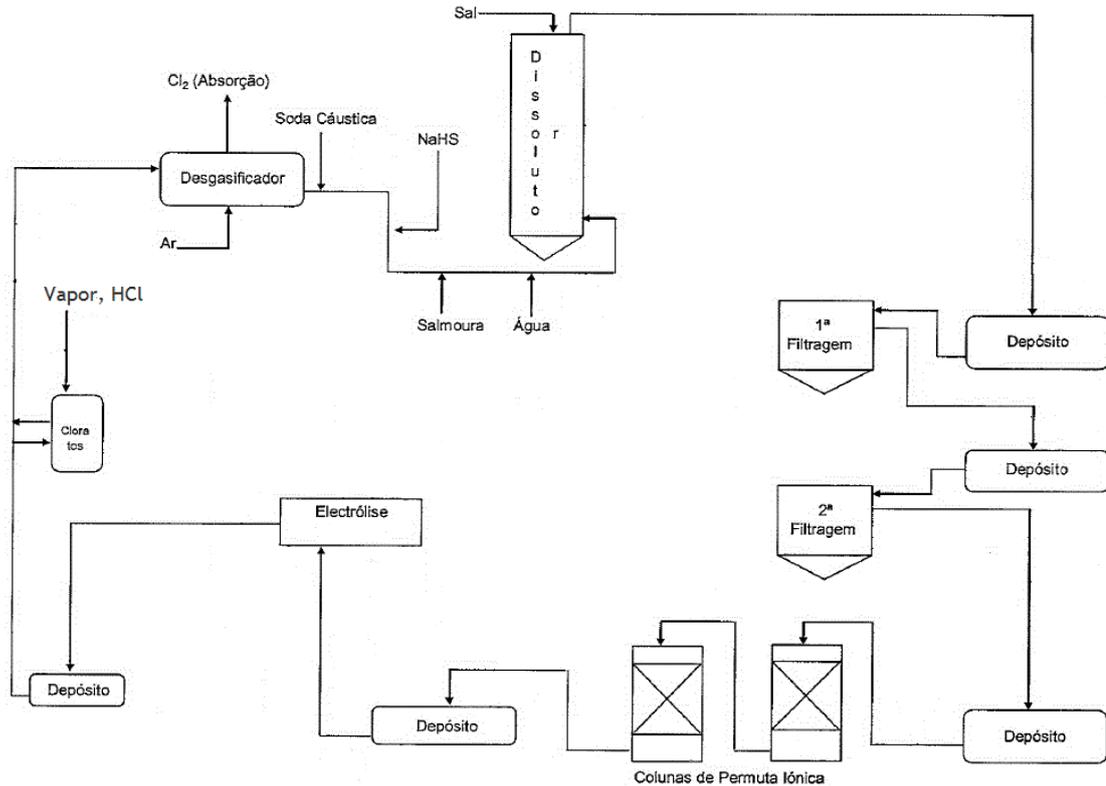


Figura 2.5 - Diagrama representativo do processo de purificação e tratamento da salmoura na CUF-QI.

2.2.1 Unidade de Permuta Iônica na CUF-QI

A unidade de purificação de permuta iônica a operar à escala industrial na Unidade fabril Cloro-Alcalis é constituída por duas colunas de permuta iônica ligadas em série, tal como se pode observar a partir da Figura 2.6. Uma das colunas funciona como primária e a outra como secundária para que, aquando da regeneração da que esteve a operar como primária, a sequência de operação se altere, isto é, a coluna secundária passe a coluna primária e única coluna em operação. No final da regeneração, a coluna regenerada passa a operar como coluna secundária.

A partir da Tabela 2.1 e Figura 2.6 fica-se a conhecer o sistema de operação das válvulas presentes na Figura 2.6, na etapa de produção. As válvulas necessárias para a etapa de regeneração não estão presentes.

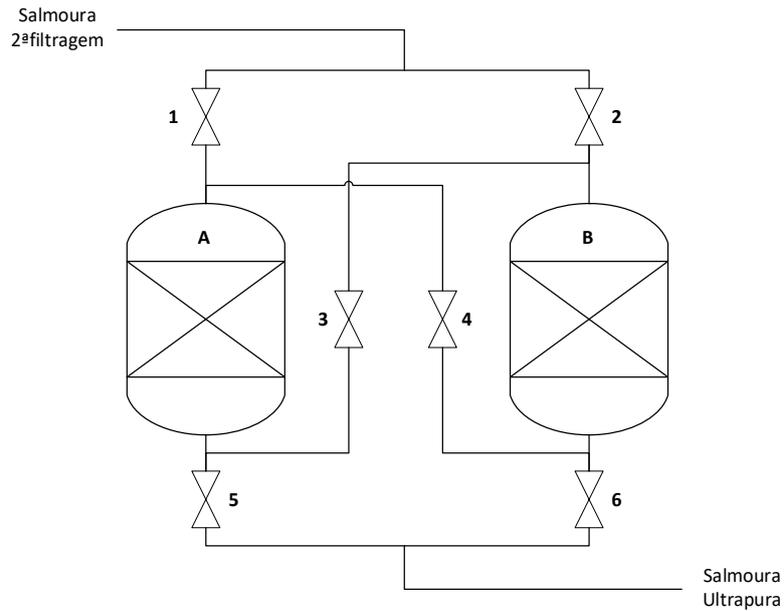


Figura 2.6 - Esquema representativo das colunas de permuta iónica a operar em série na empresa CUF-QI (Adaptado de [1]).

Tabela 2.1 - Posição das válvulas aquando da operação das colunas (Adaptado de [1]).

Coluna(s) em operação	Válvula 1	Válvula 2	Válvula 3	Válvula 4	Válvula 5	Válvula 6
A (B em regeneração)	O	X	X	X	O	X
B (A em regeneração)	X	O	X	X	X	O
AB	O	X	O	X	X	O
BA	X	O	X	O	O	X

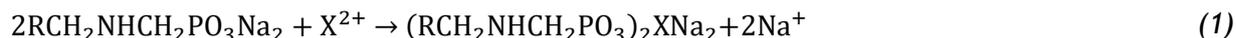
X - Fechada

O - Aberta

A título de exemplo, vai supor-se que a coluna A está a operar como coluna primária e a B como secundária. Neste caso, a válvula 1 encontra-se aberta e a 2 fechada para que a corrente de salmoura proveniente da 2ª filtragem seja alimentada apenas ao topo da coluna A. A salmoura sai pela base da coluna A para ser alimentada à coluna B. Para tal, a válvula 3 encontra-se aberta e a 5 fechada, por forma a permitir a alimentação da salmoura ao topo da

coluna B. Por fim, sai pela base da coluna B a corrente de salmoura ultrapura, sendo que a válvula 6 se encontra aberta e a 4 fechada.

Durante esta etapa, ocorre a permuta entre os cátions bivalentes que se querem remover da salmoura e os íons sódio presentes na resina de permuta catiónica, aminofosfônica, que está colocada no interior das colunas. Este processo de purificação pode ser traduzido pela equação (1) [14]:



Em que X representa o cátion bivalente a permutar com o sódio que pode ser cálcio, magnésio, bário, estrôncio, entre outros; R a cadeia principal do polímero e $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3$ o grupo funcional aminofosfônico.

Nesta etapa os cátions que permutam com os íons sódio provocam uma menor hidratação da resina, dando origem a uma contração da mesma, fenómeno contrário ao *swelling* e denominado por *shrinking* [8].

Quando se quer remover mais do que um íon de uma solução, como é o caso, estes competem pelos sítios ativos. Durante o processo, os íons cálcio, ao avançarem na coluna, deparam-se com os sítios ativos da resina já ocupados pelos outros cátions bivalentes. Ao competirem entre si, os íons cálcio como têm maior afinidade com os grupos funcionais da resina, substituem os outros íons que, por sua vez, avançam mais rapidamente na coluna. Tal como está representado na Figura 2.7, comparando os débitos de cálcio e estrôncio, este último aparece primeiro na corrente de saída de salmoura ultrapura da coluna [1, 4].

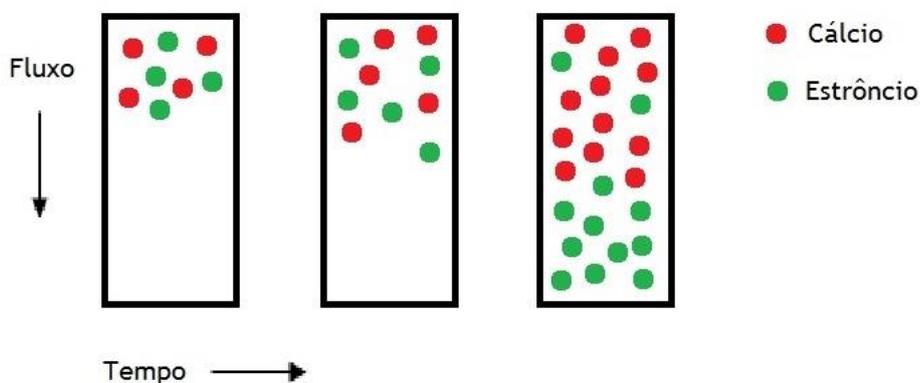


Figura 2.7 - Deslocamento dos íons cálcio e estrôncio ao longo da coluna (Adaptado de [1]).

Quando a concentração dos cátions bivalentes à saída da coluna ultrapassa ligeiramente os valores limite estabelecidos para a salmoura ultrapura, a etapa de produção da coluna termina e inicia-se a sua regeneração.

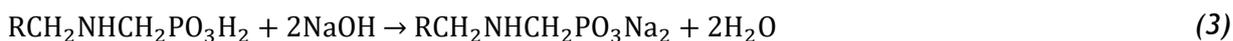
A regeneração é constituída por 7 passos. Inicialmente procede-se à remoção da salmoura, com água desmineralizada no sentido descendente. Este passo é de grande importância para remover a salmoura, de modo a que o cloreto de sódio não cristalize no interior da resina e os cloratos nela presentes não formem cloro livre aquando da passagem de HCl (terceiro passo). A presença de cloro livre no interior das colunas oxida as resinas, motivo pelo qual este passo é o que tem maior duração [1].

No segundo passo continua-se a passar na coluna água desmineralizada, mas agora em contracorrente (de baixo para cima) para descompactar a resina, removendo qualquer sólido que se possa ter depositado e/ou bolhas de ar que possam existir. O terceiro passo é, na realidade, aquele em que acontece a regeneração da resina, por passagem de HCl a 10 % (m/m), em sentido descendente. Este passo traduz-se pela equação (2) [14]:



No final deste passo é quando a resina atinge a sua forma mais contraída (*shrinking*), devido ao baixo grau de hidratação que os iões H^+ provocam na resina.

De seguida, dá-se a lavagem do ácido com água desmineralizada em sentido descendente (4° passo). No quinto passo, representado pela equação (3), a resina é convertida da forma ácida (iões H^+) para a forma sódica (iões Na^+), por passagem de soda cáustica a 5 % (m/m), em sentido ascendente. É durante a passagem de NaOH que a resina começa a aumentar de volume, dá-se o chamado fenómeno de *swelling*, devido à elevada hidratação que os iões Na^+ provocam na resina. No final deste passo, a resina atinge a sua forma mais inchada, ocupando um maior espaço na coluna [8, 14].



Posteriormente, é feita a lavagem da solução sódica com água desmineralizada (6° passo), e por último faz-se passar salmoura ultrapura pela coluna. A etapa de regeneração dá-se por finalizada e a coluna regenerada volta a operar em série com a coluna que estava em produção, agora ocupando a posição secundária.

3 Materiais e Métodos

3.1 Avaliação da Eficiência da Unidade de Permuta Iônica na CUF-QI

Por forma a avaliar o funcionamento das colunas de permuta iônica em operação na fábrica, nomeadamente a eficiência da resina no processo, recolheram-se várias amostras de salmoura alimentada a uma das colunas (após a 2ª filtragem) e de salmoura à saída dessa coluna, durante o período de 20 a 26 de fevereiro de 2016. Estas amostras foram analisadas para determinar as concentrações de cálcio, magnésio, estrôncio e bário. O estudo foi realizado para apenas uma das colunas. No Anexo A encontram-se tabelas com a concentração de entrada e de saída destes catiões, durante a operação da coluna como primária e como secundária, no período referido.

Note-se que, apesar da concentração de entrada de cálcio ser cinquenta vezes superior à concentração de estrôncio e bário, o teor de cálcio mantém-se inferior a 5 ppb à saída da coluna e inferior aos teores de estrôncio e bário, durante o período de operação da coluna.

A partir dos valores presentes nas tabelas do Anexo A calculou-se a quantidade sorvida de cada ião na resina. Os resultados estão presentes na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Quantidade sorvida pela resina.

Período	Quantidade sorvida (eq)				Total (eq)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	
20-23	0,0	0,0	1,4	0,4	1,8
23-26	543,2	93,2	3,9	1,2	641,5
20-26	543,2	93,2	5,3	1,6	643,3

Na coluna em estudo existem cerca de 8 m³ de uma resina aminofosfónica de permuta iônica, com uma capacidade total mínima expressa em 18 Keq. Definindo-se a eficiência do processo como:

$$Eficiência (\%) = \frac{Quantidade\ sorvida\ pela\ resina\ (eq)}{Capacidade\ total\ de\ permuta\ da\ resina\ (eq)} \times 100 \quad (4)$$

Resulta uma eficiência do processo aproximadamente de 4 %.

Sabe-se que o objetivo das colunas de permuta iônica é reduzir a concentração destes iões na corrente de salmoura, para que esta possa ser utilizada nas células de membrana. Os

resultados obtidos obedecem ao que se pretende em termos de concentração na corrente de saída, inferior a 20 ppb de cátions bivalentes. Esta concentração diminuta comparada com a concentração de sódio na salmoura ($\approx 120 \text{ g L}^{-1}$ de sódio em 300 g L^{-1} de salmoura), que é muito superior, torna desfavorável a permuta de sódio na resina com os cátions bivalentes na salmoura. Como resultado, a concentração destes cátions começa a aumentar na corrente de saída sem a resina estar saturada, afetando a eficiência do processo. Uma baixa eficiência aumenta os custos de operação e diminui o tempo de operação entre regenerações. Por conseguinte, é de grande interesse o estudo de outras resinas de permuta catiónica a utilizar eventualmente no processo, pois pode vir a melhorar-se a situação atual.

3.2 Resinas de Permuta Iónica: RA e RB

A nível laboratorial realizaram-se experiências em *batch* e em coluna com duas resinas quelantes de permuta catiónica, com diferentes grupos funcionais. Note-se que as resinas testadas e a que existe atualmente nas colunas não são da mesma marca, sendo que os grupos funcionais da atual são aminofosfónicos. Uma das resinas testadas, é aminofosfónica, RA, e a outra é aminodiacética, RB.

A resina RA é uma resina de partículas esféricas e estrutura macroporosa, constituída por uma matriz de poliestireno reticulado com divinilbenzeno. Tem a particularidade de conseguir sorver um ou mais cátions específicos, formando complexos estáveis mesmo quando se trata de soluções de elevada concentração no cátion sorvido (sódio) e de baixa concentração nos cátions a sorver pela resina (cálcio e outros). É usada no processo de tratamento da salmoura, na sua forma sódica, dada a elevada capacidade de operação para o cálcio e magnésio. Além disto, tem elevada seletividade para metais pesados e de transição, nomeadamente para o cobre, zinco e chumbo. A afinidade relativa dos metais com a resina varia consoante o pH e a sua concentração na solução. Consegue operar em meios ácidos, neutros e alcalinos, sendo que para pH alcalino a afinidade segue a seguinte ordem: $\text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}, \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} \geq \text{Na}^+ \text{K}^+$. É insolúvel em água, ácidos, bases e solventes comuns. A temperatura máxima de operação suportada é 90°C [14].

A resina RB é considerada homóloga da RA, dada a semelhança das suas características e aplicabilidade, diferindo pelos grupos funcionais serem aminodiacéticos, em vez de aminofosfónicos e por operar a temperaturas inferiores à RA, sendo que a sua temperatura máxima de operação é de 70°C . É também mais utilizada na remoção de metais pesados, segundo a seguinte ordem de seletividades: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} \geq \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. A reação seguinte representa a remoção de cátions de metais pesados (M^{2+}) através dos grupos funcionais aminodiacéticos da resina [14].

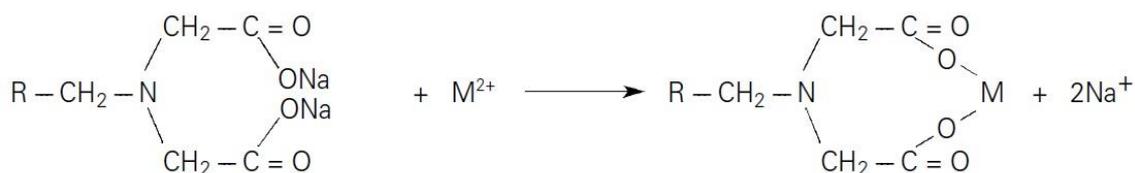


Figura 3.1 - Reação da remoção de cátions de metais pesados através dos grupos aminodiacéticos da resina RB [14].

A diferença nos grupos funcionais destas resinas faz com que a RA tenha uma maior afinidade para determinados cátions metálicos, formando complexos mais estáveis com os que possuem uma menor massa atômica. No Anexo B encontra-se uma tabela com as principais características das resinas fornecidas pelo fabricante.

De modo a obter uma caracterização física mais detalhada das resinas, realizou-se uma distribuição do tamanho de partículas, uma porosimetria de mercúrio e uma microscopia eletrônica. Os resultados apresentam-se de seguida.

3.2.1 Distribuição do Tamanho de Partículas das Resinas

A análise da distribuição do tamanho de partículas teve como principal objetivo a determinação do diâmetro das partículas das resinas em estudo. Estes resultados são necessários para o cálculo de algumas variáveis presentes nas equações do modelo matemático desenvolvido, que será apresentado no subcapítulo 3.3. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, com o equipamento *COULTER* LS230, cuja faixa de trabalho está entre 0,4 e 2000 μm .

Foram analisadas 3 amostras diferentes, contidas em frascos com solução de salmoura proveniente da 2ª filtragem: uma amostra com a resina RB, outra com a resina RA e uma terceira com esta última previamente submetida a agitação durante cerca de 6h (RAA). Todas as amostras continham resina na forma sódica.

O *COULTER* forneceu os valores correspondentes às percentagens em número e em volume do diâmetro das partículas, que permitiram calcular as distribuições numérica e volúmica cumulativas. Na Figura 3.2 estão representadas em escala logarítmica, as curvas de distribuição volúmica, a), e volúmica cumulativa, b), das três amostras. No Anexo C estão representadas as curvas de distribuição numérica e numérica cumulativa.

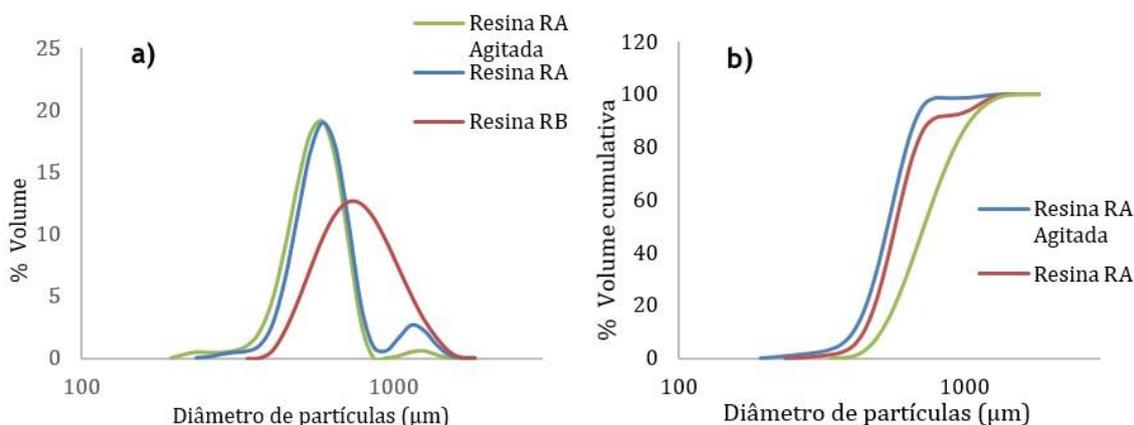


Figura 3.2 - a) Distribuição volúmica e b) Distribuição volúmica cumulativa do tamanho de partículas.

Posteriormente calcularam-se os diâmetros médios volúmico e de Sauter para cada uma das amostras. O diâmetro volúmico servirá para o cálculo do volume de uma partícula e o de Sauter para o cálculo da área de uma partícula. Os resultados apresentam-se na Tabela 3.2 e o exemplo de cálculo no Anexo C.

Tabela 3.2 - Diâmetros médios volúmico e de Sauter.

Amostra	Diâmetro volúmico (mm)	Diâmetro de Sauter (mm)
RB	0,719	0,718
RA	0,590	0,589
RA Agitada	0,530	0,533

Como se pode observar pela Tabela 3.2, a resina RB apresenta partículas com diâmetros superiores à RA. Além disso, os valores obtidos são coerentes com a informação presente nas fichas técnicas das resinas fornecidas pela fabricante. Para a resina RA o intervalo de diâmetros de partículas está tabelado como sendo entre 0,425 e 0,85 mm e para a RB entre 0,3 e 1,0 mm. Relativamente às partículas da resina submetidas a agitação verifica-se que apresentam diâmetros médios inferiores às do mesmo tipo (RA) mas que não foram agitadas, visto que o embate do agitador magnético nas partículas de resina as pode partir. No entanto, a diferença resultante da agitação não é significativa. Verifica-se ainda a partir dos resultados, que os diâmetros médios obtidos estão na gama de tamanho de partículas presente na Tabela B.0.6 do Anexo B.

3.2.2 Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica utilizada para a caracterização de materiais porosos, em que por aplicação de pressão, o mercúrio é forçado a preencher os espaços vazios

do material poroso (poros interpartículas e intrapartículas). Os poros maiores são preenchidos em primeiro lugar e, à medida que a pressão aumenta, são preenchidos os poros mais pequenos. A Figura 3.3 é uma representação esquemática da célula utilizada na porosimetria de mercúrio [15].

Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, com o equipamento *PoreMaster 60* da *Quantachrome*. A partir desta técnica foi possível determinar a densidade aparente, a porosidade total das resinas em estudo, a distribuição do tamanho de poros, representada no gráfico da Figura 3.4 e a área superficial dos poros apresentada na Tabela B.0.5 do Anexo B, juntamente com outros dados.

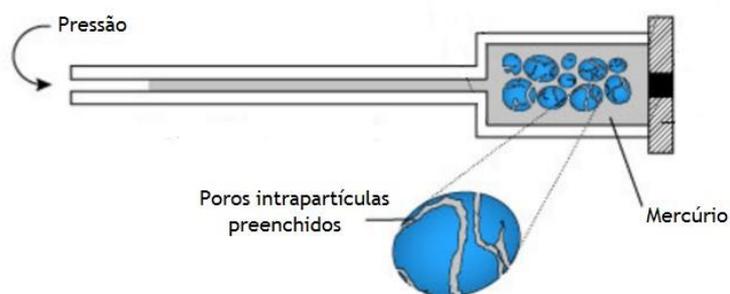


Figura 3.3 - Representação esquemática da célula usada na porosimetria de mercúrio (Adaptado de [15]).

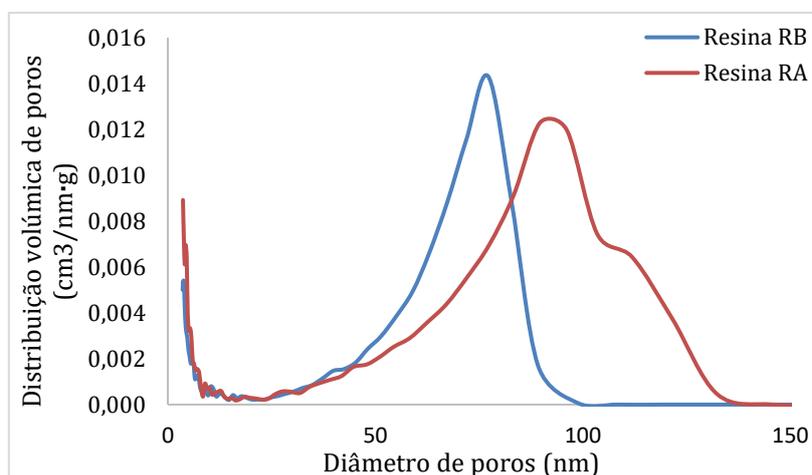


Figura 3.4 - Distribuição volumétrica do tamanho de poros das resinas em estudo.

Tal como se pode observar pela Figura 3.4 e de acordo com a classificação da IUPAC, ambas as resinas apresentam microporos (diâmetros inferiores a 2 nm), mesoporos (diâmetros entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetros superiores a 50 nm). No entanto, a resina RA

apresenta uma maior distribuição para diâmetros de poros superiores em relação à resina RB, ou seja, é mais macroporosa [16].

Além disto, realizou-se no mesmo local uma picnometria a hélio para determinar a densidade real das resinas, ρ_{resina} , em kg m^{-3} . O porosímetro de mercúrio forneceu diretamente o valor da densidade aparente, $\rho_{res,ap}$, em kg m^{-3} e da porosidade, ε_{Hg} . Este valor da porosidade pode ou não corresponder à porosidade total das resinas, ε , determinada pela equação (5):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{res,ap}}{\rho_{resina}} \quad (5)$$

Na Tabela 3.3 apresentam-se os resultados obtidos por picnometria a hélio e por porosimetria de mercúrio.

Tabela 3.3 - Características das resinas em estudo obtidas por picnometria a hélio e por porosimetria de mercúrio.

Resina	Densidade real, ρ_{resina} (kg m^{-3})	Densidade aparente, $\rho_{res,ap}$ (kg m^{-3})	Porosidade total, ε	Porosidade por Hg, ε_{Hg}
RB	1367,9	820,7	0,40	0,29
RA	1328,2	770,4	0,42	0,43

A partir dos resultados verifica-se que o valor da porosidade total para a Resina RA é praticamente igual ao valor da porosidade obtido pela porosimetria de mercúrio, o que significa que o mercúrio conseguiu atingir a maioria dos poros existentes na resina. Em contrapartida, para a resina RB estes valores já diferem consideravelmente (o da porosidade total é superior), o que pode significar a existência de mais microporos nesta resina, onde o mercúrio não conseguiu entrar.

Os valores da porosidade total presentes na Tabela 3.3 foram determinados com as resinas secas e, experimentalmente, pode ser necessário ter em conta o efeito do *swelling* quando a resina está húmida, que provoca um aumento do tamanho das partículas. Desta forma, o valor da porosidade total das resinas presente na Tabela 3.3 difere do valor da porosidade determinado se a resina estivesse húmida.

Não se consegue aferir que o valor da porosidade total seja de facto diferente caso a resina esteja seca ou húmida pois, apesar do tamanho das partículas de resina aumentar, o tamanho dos poros pode também aumentar na mesma proporção, não variando a porosidade. No entanto, para efeitos de simulação utilizou-se o valor da porosidade com a resina húmida, determinado utilizando o valor da densidade aparente do fabricante (resina húmida) e presente na Tabela 3.4.

Além disto, calculou-se o valor (aproximado) da porosidade do leito, ε_l , pela equação (6):

$$\varepsilon_l = 1 - \frac{\rho_{res,f}}{\rho_{leito}} \quad (6)$$

Em que $\rho_{res,f}$ é a densidade aparente da resina (húmida) fornecida pelo fabricante, em kg m^{-3} e ρ_{leito} é o valor médio do intervalo fornecido pelo fabricante para a densidade do leito, em kg m^{-3} .

Tabela 3.4 - Características das resinas em estudo determinadas por cálculo.

Resina	Porosidade da resina húmida	Porosidade do leito
RB	0,54	0,38
RA	0,66	0,35

3.2.3 Microscopia Eletrónica

Foi realizada no Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro uma microscopia eletrónica de varrimento com o equipamento *SU-70 SEM*, da Hitachi.

A microscopia eletrónica é uma técnica que permite analisar as características estruturais de partículas sólidas, de modo a obter informação sobre a topografia da superfície da amostra e sua composição. Esta técnica baseia-se na incidência e interação de um feixe de eletrões sobre a amostra, produzindo vários sinais eletrónicos que são recolhidos para criar uma imagem. Neste caso, como as amostras não apresentavam boa condutividade superficial foram metalizadas através da aplicação de um revestimento de carbono.

As imagens das resinas obtidas pela microscopia eletrónica apresentam-se nas Figuras 3.5 e 3.6. A Figura 3.5 retrata a superfície das partículas de resina e, como se pode observar, a resina RA (à esquerda) tem uma superfície completamente lisa, enquanto a RB apresenta algumas “imperfeições”. Ao utilizar uma ampliação 15 mil vezes superior sobre as imagens da Figura 3.5 (Figura 3.6) consegue-se observar para a Resina RB pequenas partículas irregulares aglomeradas e algum espaço entre elas, ou seja, a porosidade. Em contrapartida, para a resina RA não se consegue distinguir espaço vazio.

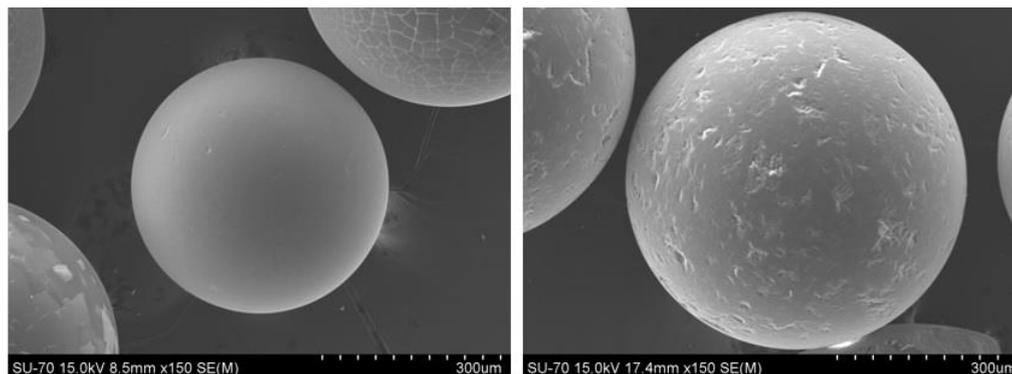


Figura 3.5 - Imagens da microscopia eletrônica das Resinas RB (à direita) e RA (à esquerda) secas e para a mesma ampliação.

Na resina RA, a camada de carbono que se estabeleceu à volta das partículas de resina acabou por “estilhaçar”, podendo ter interferido com a análise. Isto é algo que não se consegue controlar pois depende das características da amostra a analisar, que influenciam a adesão do carbono à superfície das partículas. O facto de não se distinguirem pequenas partículas na imagem da Resina RA, não significa que a resina não seja de carácter poroso, até porque pela porosimetria de mercúrio já se verificou que se trata de uma resina macroporosa.

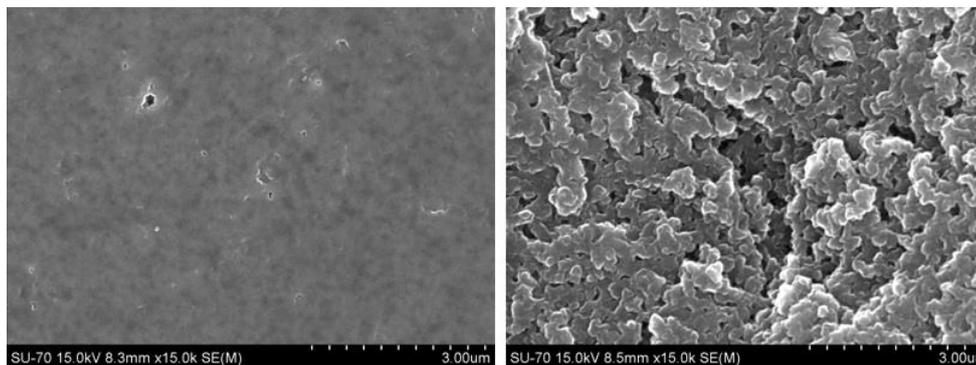


Figura 3.6 - Imagens da microscopia eletrônica das Resinas RB (à direita) e RA (à esquerda) para uma ampliação 15 mil vezes superior à das imagens acima.

3.3 Experiências em Coluna

As experiências em coluna têm como objetivo avaliar e comparar as condições de operação das duas resinas, através da determinação da concentração de cálcio ao longo do tempo na corrente de salmoura que sai da coluna. Outro objetivo é a comparação dos resultados experimentais com os obtidos pela simulação do modelo.

Nos ensaios realizados, os parâmetros estudados foram a temperatura de operação da coluna, o pH e a concentração de cálcio da solução de salmoura alimentada à coluna. O caudal manteve-se constante, aproximadamente 14 mL min^{-1} . A solução de salmoura alimentada à coluna foi preparada a partir de salmoura ultrapura com a adição de cloreto de cálcio, de modo

a obter soluções com concentrações de cálcio aproximadamente de 0,5 e 1,0 g L⁻¹. Nas Tabelas 3.5 e 3.6 apresenta-se o planeamento seguido para os ensaios com as resinas RA e RB, respetivamente, com os valores de concentração planeados. Note-se que a temperatura de operação dos ensaios foi ajustada tendo em conta a temperatura máxima suportada por cada resina, daí a gama de temperaturas testada para cada resina ser diferente.

Antes de se utilizarem nas experiências, as resinas foram submetidas a um processo de pré-condicionamento que consistiu em 4 regenerações em coluna laboratorial. Este procedimento é aconselhado pelo fabricante das resinas, dada a forma iónica de uma resina “fresca” poder afetar a eficiência da resina. No caso da utilização das resinas nas experiências em *batch*, a última regeneração em coluna foi finalizada na etapa da lavagem da soda para se poder recolher a resina. Posteriormente, fez-se uma filtração em vácuo para eliminar a maior quantidade de água possível contida na resina [14].

Relativamente a cuidados a ter na sua utilização, deve evitar-se a desidratação das resinas. Como tal, é recomendável que a coluna fique sempre cheia com liquido, seja água ou salmoura[14].

Tabela 3.5 - Ensaios em coluna com a resina RA.

Ensaios	Parâmetro a variar	Temperatura °C	[Ca ²⁺] _{inicial} g L ⁻¹	[NaCl] _{inicial} g L ⁻¹	pH
1	Temperatura	60	0,5 (0,512)	300 (298)	10
2		50	0,5 (0,496)	300 (301)	10
3		70	0,5 (0,496)	300 (301)	10
4	Concentração de Cálcio	60	1,0 (1,0)	300 (304)	10
5	pH	60	0,5 (0,496)	300 (298)	7

Tabela 3.6 - Ensaios em coluna com a resina RB.

Ensaios	Parâmetro a variar	Temperatura °C	[Ca ²⁺] _{inicial} g L ⁻¹	[NaCl] _{inicial} g L ⁻¹	pH
1	Temperatura	45	0,5 (0,504)	300 (304)	10
2		35	0,5 (0,504)	300 (301)	10
3		55	0,5 (0,504)	300 (304)	10
4	Concentração de Cálcio	45	1,0 (1,0)	300 (301)	10
5	pH	45	0,5 (0,496)	300 (301)	7

As experiências foram realizadas na instalação laboratorial apresentada na Figura 3.7. A instalação laboratorial é constituída por uma coluna de permuta iónica com 23 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro, que contém no seu interior cerca de 93 cm³ de resina (a resina apenas ocupa 19 cm de altura da coluna), representada por 1; uma bomba peristáltica, representada por 2; um banho termostático, representado por 3, responsável por manter a temperatura da coluna constante ao longo do ensaio, através de dois tubos, um ligado à base da coluna e por onde entra água de aquecimento a circular na parede externa da coluna, saindo pelo tubo ligado ao topo da coluna; um recipiente com a solução a alimentar à coluna, representado por 4; uma válvula direcional responsável por definir o sentido de circulação da solução na coluna, representada por 5, e uma válvula de corte para evitar perdas de fluido aquando da paragem da instalação, representada por 6.

Na etapa de produção, aquando do início dos ensaios, a coluna de permuta iónica está cheia com salmoura ultrapura, ou seja, sem cálcio (último passo da regeneração). Em primeiro lugar, liga-se o banho termostático à temperatura de operação pretendida e só quando a coluna estiver à temperatura pretendida (espera-se algum tempo) é que se liga a bomba peristáltica. A válvula direcional encontra-se tal como está na Figura 3.7, de modo a que a solução de salmoura com cálcio seja alimentada ao topo da coluna de permuta iónica. A válvula de corte encontra-se na posição perpendicular à que se encontra na Figura 3.7, por forma a permitir a passagem da corrente de saída através da base da coluna para o recipiente.

Durante as experiências foram recolhidas amostras da corrente de saída da coluna, com o intuito de obter a evolução da concentração de cálcio na salmoura ao longo do tempo. A concentração de cálcio na corrente de saída foi determinada por titulação com EDTA, em meio alcalino. A presença de cálcio na solução de salmoura é detetada pela tonalidade arroxeadada aquando da adição do indicador de cálcio. A mudança de cor para azul aquando da titulação, indica que todo o cálcio presente foi consumido e, portanto, pelo volume de titulante gasto (EDTA) é possível determinar a concentração de cálcio na amostra recolhida.

No final de cada ensaio foi feita a regeneração da resina, sendo que o procedimento pode ser consultado na Tabela E.0.9 do Anexo E.



Figura 3.7 - Instalação laboratorial das experiências em coluna.

O tempo estequiométrico (teórico), ou seja, o tempo que demora até começar a sair cálcio na corrente de salmoura (t_{st}) foi estimado através da equação (7), de modo a auxiliar no intervalo de recolha das amostras. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 3.7.

$$t_{st} = \frac{\text{capacidade total de permuta da resina} \times V_{resina}}{[Ca^{2+}]_{inicial} \times Q} \quad (7)$$

Em que V_{resina} corresponde ao volume de resina na coluna e Q ao caudal de alimentação de salmoura. Os valores da capacidade total de permuta das resinas RA e RB estão presentes na Tabela B.0.6 do Anexo B, fornecidos pelo fabricante.

Tabela 3.7 - Valores teóricos do tempo estequiométrico para as resinas RA (t_{st}^{RA}) e RB (t_{st}^{RB}).

$[Ca^{2+}]_{inicial}$ (g L ⁻¹)	0,1	0,5	1,0
t_{st}^{RA}	21h40	4h20	2h10
t_{st}^{RB}	20h20	4h00	2h00

Note-se que estes são apenas valores indicativos e podem variar consoante a temperatura e o pH do ensaio em questão. Não obstante, estes valores mostram que a realização do ensaio com concentração de cálcio de 0,1 g L⁻¹ implicaria a recolha de amostras durante mais de 21h seguidas e obrigava a presença de outra pessoa no laboratório, por norma de segurança. Para efeitos do estudo da variação da concentração teria interesse a realização deste ensaio, na medida em que poder-se-ia comparar a evolução da curva de *breakthrough* face a três valores distintos de concentração de cálcio. As concentrações de cálcio na salmoura utilizadas nos ensaios em coluna são muito superiores às reais e mesmo às utilizadas nos ensaios

em *batch*, como se verá mais à frente, devido à elevada duração das experiências quanto menor for a concentração de cálcio na salmoura.

3.4 Modelo Matemático

Um modelo matemático simplificado foi desenvolvido com o intuito de simular e prever o comportamento do processo de permuta iônica que ocorre em coluna (leito fixo) e, posteriormente, comparar com os resultados obtidos experimentalmente.

A Figura 3.8 traduz um modelo esquemático do que ocorre na coluna de permuta iônica, tanto industrial como laboratorial. Apenas estão representados os íões cálcio, mas para o estrôncio o processo é exatamente igual.

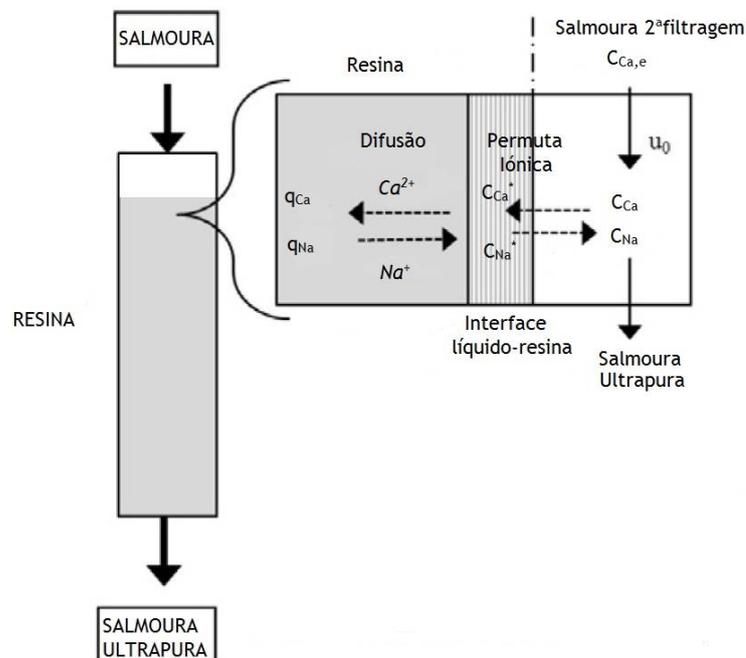


Figura 3.8 - Representação esquemática do processo que ocorre na coluna de permuta iônica (Adaptado de [17]).

Nesse sentido fizeram-se as seguintes considerações [6, 9, 18]:

- Admitiu-se um modelo *lumped* para as resistências à transferência de massa, isto é, fez-se a aproximação a uma força motriz linear, que traduza a difusão da superfície para o interior das partículas de resina;
- Negligenciaram-se os gradientes de concentração na direção radial do leito e o efeito do *swelling*;
- A porosidade do leito é uniforme;

- O líquido é distribuído uniformemente pela coluna a uma velocidade constante ao longo do tempo.;
- Existência de dispersão axial, onde se englobam os fenômenos de difusão molecular, mistura turbulenta, e possíveis não uniformidades na distribuição do líquido.

No modelo proposto constam as relações de equilíbrio dos íons cálcio e estrôncio com o sódio as equações de balanço material à coluna (líquido e resina), a equação de balanço aos sítios ativos e as condições iniciais e fronteira [6, 17, 19, 20].

Na purificação da salmoura, os íons sódio (Na^+) na resina permutam com os íons cálcio (Ca^{2+}) e estrôncio (Sr^{2+}) presentes na salmoura. Este processo é representado pelas equações (8) e (9), respetivamente.



Em que L representa os grupos funcionais da resina em questão (aminofosfônicos ou aminodiacéticos).

Em resumo, a simulação da coluna de permuta iônica é realizada por resolução das seguintes equações:

Equação de balanço material ao líquido

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u_0 \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \varepsilon_l + \frac{a_p}{v_p} k(1 - \varepsilon_l)(C_i - C_i^*) \quad (10)$$

Sendo C_i a concentração de i (cálcio, estrôncio ou sódio) no líquido em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$; a_p a área superficial da partícula em m^2 por partícula; v_p o volume da partícula em m^3 por partícula e k o coeficiente de transferência de massa em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; t o tempo em s ; D_{ax} o coeficiente de dispersão axial em $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e u_0 a velocidade superficial no leito em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Equação de balanço material a uma partícula de resina

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{a_p}{v_p} \frac{1 - \varepsilon_l}{\rho_{res,ap}} k(C_i - C_i^*) \quad (11)$$

Em que q_i representa a quantidade sorvida de cada íão, i , em $\text{eq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de resina; C_i^* a concentração do íão i na superfície da resina, respetivamente, em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

Equações de equilíbrio

$$q_{Ca} = \frac{K_{Ca/Na} q_{Na}^2 C_{Ca}^*}{(C_{Na}^*)^2} \quad (12)$$

$$q_{Sr} = \frac{K_{Sr/Na} q_{Na}^2 C_{Sr}^*}{(C_{Na}^*)^2} \quad (13)$$

Que traduzem as relações de equilíbrio dos íões cálcio e estrôncio na interface líquido-resina, respetivamente. Em que $K_{Ca/Na}$ e $K_{Sr/Na}$ representam as constantes de equilíbrio de cálcio e estrôncio na permuta com o sódio, respetivamente, em $\text{kg mol}^{-3} \text{eq}^{-1}$.

Equação de balanço aos sítios ativos

$$q_t = q_{Na} + q_{Ca} + q_{Sr} \quad (14)$$

As seguintes condições iniciais e fronteira foram estabelecidas para resolver o sistema de equações:

Condições Iniciais ($t = 0, \forall z$)

$$C_i = C_i^0 \quad (15)$$

$$q_i = 0, \quad i \neq Na, \quad i = Ca, Sr \quad (16)$$

$$q_{Na} = q_t \quad (17)$$

Condições Fronteira à entrada ($z = 0$)

$$C_{i,e}(0, t) = C_i^0 + (C_{i,e}^f - C_i^0)(1 - \exp(-\alpha t)) \quad (18)$$

Condições Fronteira à saída ($z = L$)

$$\frac{\partial C_i}{\partial z}(L, t) = 0 \quad (19)$$

Sendo C_i^0 o valor da concentração do íão i no instante inicial em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $C_{i,e}^f$ a concentração de entrada de cada íão em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; α uma constante em s^{-1} ; z uma determinada posição na coluna em m e L a altura total da coluna em m. Atribui-se o valor zero a C_i^0 no caso do cálcio e do estrôncio, na simulação das experiências laboratoriais na coluna de permuta iónica.

Na prática $C_{i,e}(0, t)$ pode ter a evolução que se quiser. Para efeitos de simulação das experiências, tem-se uma curva (quase) em degrau, que traduz a evolução da concentração de cálcio e/ou estrôncio na salmoura, inicialmente igual a zero e que ao longo do tempo começa a aumentar. Relativamente ao sódio, a sua concentração mantém-se praticamente constante.

Por forma a tornar mais fácil a resolução do sistema de equações procedeu-se à adimensionalização das equações, através da introdução das seguintes variáveis:

$$X_i = \frac{C_i}{C_{i,R}} \quad (20)$$

$$X_i^* = \frac{C_i^*}{C_{i,R}} \quad (21)$$

$$Y_i = \frac{q_i}{q_t} \quad (22)$$

$$\zeta = \frac{z}{L} \quad (23)$$

$$\hat{t} = \frac{t}{\tau} \quad (24)$$

Em que $C_{i,R}$ traduz a concentração de referência de cada ião em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$; X_i a variável adimensionalizada da concentração de cada ião no líquido; X_i^* a variável adimensionalizada da concentração de cada ião na superfície da resina; Y_i corresponde à variável adimensionalizada da quantidade sorvida de cada ião no líquido; ζ é a variável adimensionalizada da posição na coluna e \hat{t} a variável adimensionalizada do tempo.

O modelo matemático proposto é descrito pelas seguintes equações adimensionalizadas:

Equação de Balanço Material ao líquido

$$D_{ax} \frac{C_{i,R}}{L^2} \frac{\partial^2 X_i}{\partial \zeta^2} - u_0 \frac{C_{i,R}}{L} \frac{\partial X_i}{\partial \zeta} = \varepsilon_l \frac{C_{i,R}}{\tau} \frac{\partial X_i}{\partial \hat{t}} + \frac{a_p}{v_p} (1 - \varepsilon_l) k C_{i,R} (X_i - X_i^*) \quad (25)$$

Equação de Balanço Material a uma partícula de resina

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \hat{t}} = \frac{a_p \tau}{v_p q_t \rho_{res,ap}} (1 - \varepsilon_l) k C_{i,R} (X_i - X_i^*) \quad (26)$$

Equações de Equilíbrio

$$Y_{Ca} = \frac{K_{Ca/Na} Y_{Na}^2 X_{Ca}^* C_{Ca,R}}{X_{Na}^2 C_{Na}^2} q_t \quad (27)$$

$$Y_{Sr} = \frac{K_{Sr/Na} Y_{Na}^2 X_{Sr}^* C_{Sr,R}}{X_{Na}^2 C_{Na}^2} q_t \quad (28)$$

Equação de Balanço aos sítios ativos

$$1 = Y_{Na} + Y_{Ca} + Y_{Sr} \quad (29)$$

Condições Iniciais ($\hat{t} = 0, \forall \zeta$)

$$X_i(\zeta, \hat{t}) = C_{i,R}^0; \quad (30)$$

$$Y_i(\zeta, \hat{t}) = 0, \quad i \neq Na, \quad i = Ca, Sr \quad (31)$$

$$Y_{\text{Na}}(\zeta, \hat{t}) = 1; \quad (32)$$

Condições Fronteira à entrada ($\zeta = 0$)

$$X_{i,e}(0, \hat{t}) = \frac{C_{i,e}}{C_{i,e}^f} = \frac{C_i^0}{C_{i,e}^f} + \left(1 - \frac{C_i^0}{C_{i,e}^f}\right)(1 - \exp(-\alpha \tau \hat{t})) \quad (33)$$

Condições Fronteira à saída ($\zeta = 1$)

$$\frac{\partial X_i(1, \hat{t})}{\partial \zeta} = 0 \quad (34)$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Experiências em *batch*

As experiências em *batch* foram realizadas com o intuito de calcular as constantes de equilíbrio do cálcio e do estrôncio, $K_{Ca/Na}$ e $K_{Sr/Na}$, respectivamente, a serem utilizadas nas equações (12) e (13) para simulação do modelo. A partir dos ensaios feitos obtém-se o valor de concentração final de cálcio e/ou estrôncio na salmoura, o que permite determinar a quantidade sorvida do catião em questão, através da equação (35):

$$q_i = \frac{(C_{i,e}^f - C_i^*) \times \text{número de equivalentes} \times V_{\text{salmoura}}}{m_{\text{resina seca}}} \quad (35)$$

A concentração final de sódio na salmoura é aproximadamente igual à inicial, mas não se conhece a quantidade sorvida de íons sódio. Como tal, a capacidade total de ambas as resinas foi determinada experimentalmente para, posteriormente, se calcular a quantidade sorvida de íons sódio (q_{Na}), tendo em conta a equação (14) do modelo. O procedimento experimental pode ser consultado no Anexo E e os resultados apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela 4.1 - Capacidade total das resinas determinada experimentalmente.

Resinas	q_t (eq kg ⁻¹)
RA	5,80
RB	5,75

Nos ensaios realizados estudou-se apenas a concentração de cálcio e/ou estrôncio, a uma concentração de sódio aproximadamente constante e igual a 300 g L⁻¹, um pH de 10 e uma temperatura de 60 °C para a resina RA e de 45 °C para a resina RB. Note-se que a temperatura definida para os ensaios teve em consideração a temperatura máxima de operação suportada pela resina em questão, daí não ser igual para as duas resinas. Na Figura 3.9 está representada a instalação laboratorial utilizada para realização dos ensaios.



Figura 4.1 - Instalação laboratorial das experiências em batch.

Tal como se pode ver na Figura 3.9, a instalação laboratorial utilizada é constituída por uma placa de aquecimento e agitação, representada por 4, um balão de *Erlenmeyer* onde se colocava a resina e a salmoura, representado por 3, um termómetro para controlar a temperatura do ensaio, representado por 2, e um condensador de refluxo onde circulava água, representado por 1.

Antes do início de cada ensaio pesou-se aproximadamente 1,5 g de resina húmida em que 0,5 g foram colocadas numa estufa com o intuito de determinar o teor de humidade da resina, através da diferença de massa da resina antes e após a secagem. A restante massa de resina (aproximadamente 1 g) foi colocada no interior do balão de *Erlenmeyer*, juntamente com 500 mL de salmoura. No início de cada experiência a válvula que permitia a passagem de água no condensador de refluxo era aberta e a placa de aquecimento e agitação ligada.

Cada ensaio é dado como terminado quando a resina atingir o equilíbrio. Como não se sabe *à priori*, quanto tempo a resina demora a atingir o equilíbrio, realizaram-se ensaios teste em *batch* apenas com a resina RA com durações de 2h, 4h, 6h, assumindo-se que o tempo que a resina RB demoraria a atingir o equilíbrio seria semelhante. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições operatórias: temperatura de 60 °C, pH 10 e 4,9 ppm de concentração inicial de cálcio. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 3.9 e vêm expressos em termos de

variação da concentração de cálcio por massa de resina seca (ppm g^{-1}), dado o teor de humidade da resina utilizada nos ensaios ter variado.

Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios teste em batch para a resina RA.

Duração do Ensaio	$C_{i,e}^f - C_i^*$ (ppm g^{-1})
2h	4,5
4h	16,9
6h	23,7

Como se pode verificar o valor da concentração de cálcio por massa de resina seca, não é o mesmo ao fim de 4h e 6h, o que significa que a resina ainda não atingiu o equilíbrio com a salmoura. Na verdade, o valor obtido ao fim de 6h poderá ser o valor final, mas só é possível afirmá-lo se se prolongar a duração dos ensaios. Por motivos práticos, realizaram-se ensaios de 24h, assumindo o valor final como sendo o de equilíbrio.

No final das 24h de duração de cada ensaio, a solução de salmoura foi separada da resina e foi analisada a concentração de cálcio e/ou estrôncio da amostra por ICP.

Nas Tabelas 3.10 e 3.11 apresentam-se os valores da concentração inicial e final de cálcio e/ou estrôncio. Os valores da concentração inicial foram também determinados por ICP e encontram-se entre parêntesis, tendo como referência os valores desejados para as experiências, fora de parêntesis. Calculou-se também a quantidade sorvida de sódio, cálcio e/ou estrôncio pela resina em eq kg^{-1} e respetivas constantes de equilíbrio, tendo em conta as equações (12) e (13) do modelo, presentes na Tabelas 3.12 e 3.13.

Tabela 4.3 - Concentrações inicial e final de cálcio e/ou estrôncio em cada ensaio.

Ensaio	Resina	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{inicial}}$ (ppm)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}}$ (ppm)	$[\text{Sr}^{2+}]_{\text{inicial}}$ (ppm)	$[\text{Sr}^{2+}]_{\text{final}}$ (ppm)
1	RA	25 (15)	0,37	-	-
2	RB	25 (15)	0,83	-	-
3	RA	50 (40)	3,8	-	-
4	RB	50 (34)	4,4	-	-
5	RA	75 (56)	10,6	-	-

Tabela 4.4 - Concentrações inicial e final de cálcio e/ou estrôncio em cada ensaio
(Continuação da Tabela 3.10).

Ensaio	Resina	[Ca ²⁺] _{inicial} (ppm)	[Ca ²⁺] _{final} (ppm)	[Sr ²⁺] _{inicial} (ppm)	[Sr ²⁺] _{final} (ppm)
6	RB	75 (56)	18,4	-	-
7	RA	-	-	25 (26)	4,7
8	RB	-	-	25 (26)	3,0
9	RA	-	-	50 (53)	10,0
10	RB	-	-	50 (53)	10,9

Tabela 4.5 - Resultados obtidos através das experiências em batch com cálcio.

Ensaio	Resina	q_{Na} (eq kg ⁻¹)	q_{Ca} (eq kg ⁻¹)	$K_{Ca/Na}$ (kg mol ⁻³ eq ⁻¹)
1	RA	5,0	0,80	$9,5 \times 10^7$
2	RB	4,96	0,79	$4,2 \times 10^7$
3	RA	3,70	2,10	$4,4 \times 10^7$
4	RB	4,22	1,53	$2,1 \times 10^7$
5	RA	3,24	2,56	$2,3 \times 10^7$
6	RB	3,73	2,02	$8,1 \times 10^6$

Tabela 4.6 - Resultados obtidos através das experiências em batch com estrôncio.

Ensaio	Resina	q_{Na} (eq kg ⁻¹)	q_{Sr} (eq kg ⁻¹)	$K_{Sr/Na}$ (kg mol·m ⁻³ ·eq ⁻¹)
7	RA	5,20	0,60	$1,0 \times 10^7$
8	RB	5,23	0,52	$1,4 \times 10^7$
9	RA	4,70	1,10	$1,2 \times 10^7$
10	RB	4,62	1,13	$1,1 \times 10^7$

Na Figura 3.10 apresenta-se a constante de equilíbrio do cálcio no sódio ($K_{Ca/Na}$) em função da concentração de cálcio final (C_{Ca}) para as duas resinas. Adicionaram-se as linhas de tendência que melhor se ajustam aos pontos, neste caso, logarítmicas. Para efeitos de simulação utilizou-se o valor da constante de equilíbrio correspondente ao último ponto de cada curva, isto é, o ponto de concentração de cálcio mais elevada. Para o estrôncio procedeu-se de igual forma.

Como se pode verificar, a constante de equilíbrio do cálcio no sódio diminui com o aumento da concentração final de cálcio na salmoura (equações (12) e (13) do modelo). Com o aumento da concentração inicial de cálcio na solução de salmoura, a concentração final de cálcio também será maior, pois o número total de sítios ativos da resina não se altera. Assim sendo, a resina saturará mais rápido e o equilíbrio será atingido primeiro.

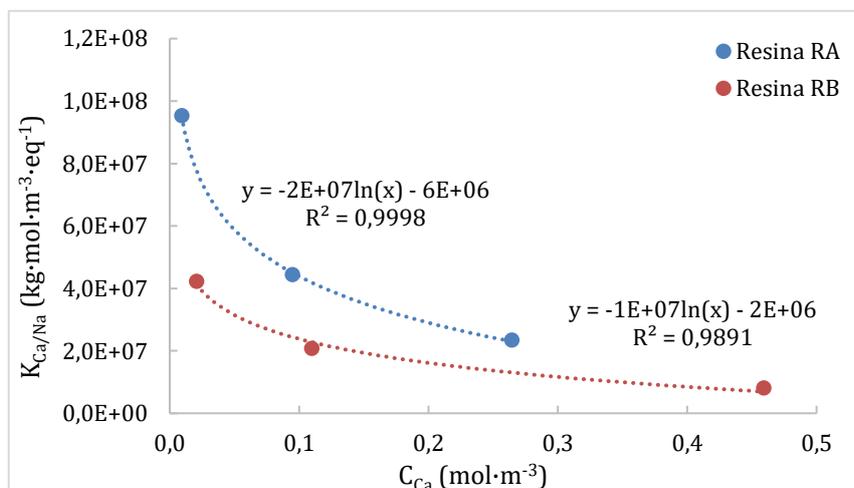


Figura 4.2 - Constante de equilíbrio do cálcio no sódio em função da concentração final de cálcio, para cada resina.

4.2 Experiências em Coluna

Os ensaios em coluna tiveram uma duração aproximada de 8h e, após este tempo, a concentração de cálcio na salmoura à saída da coluna não atingiu o valor da concentração de cálcio à entrada. Como tal, não se conseguiu obter o tempo de saturação das resinas.

Tal como já se referiu, estudou-se para ambas as resinas o efeito da variação da temperatura da coluna, da concentração de cálcio na corrente de salmoura alimentada à coluna e do pH da mesma. Deste modo, obtiveram-se as melhores condições testadas de operação para cada resina e verificou-se qual a resina mais vantajosa para o processo de purificação da salmoura. Os resultados obtidos apresentam-se de seguida em forma gráfica onde se traduz a razão entre a concentração de cálcio na corrente de salmoura à saída da coluna, C , e a concentração de cálcio na corrente de salmoura à entrada da coluna, C_e , em função da duração do ensaio, t .

4.2.1 Efeito da Temperatura

Nas Figuras 4.1 e 4.2 estão presentes os resultados relativos aos três primeiros ensaios para cada resina, em que o parâmetro estudado foi a temperatura de operação da coluna.

Ao observar o gráfico da Resina RA, verifica-se que a resina tem desempenho semelhante às temperaturas de 50°C e 60°C. Aos 360 minutos, a razão C/C_e é de 0,266 e de 0,274 para os ensaios 1 e 2, respetivamente, e aos 420 minutos a mesma razão é de 0,625 e de 0,629 para os ensaios 1 e 2, respetivamente. Se por um lado, o facto de se operar a uma temperatura 10°C abaixo da referência não tem praticamente nenhum impacto nos resultados, por outro, ao operar-se a uma temperatura 10°C acima, a diferença nos resultados já é perceptível. Por exemplo, aos 360 minutos, a razão C/C_e é de 0,266 quando se opera a 60°C e de 0,355 quando se opera a 70°C. No entanto, não se consegue aferir exatamente quando começa a sair cálcio em cada ensaio, apenas quando este é detetado e a sua concentração. Veja-se que para o ensaio 1 aos 300 minutos ainda não tinha sido detetado cálcio na corrente de saída e, 60 minutos depois a razão C/C_e já é significativa. Ou seja, devia ter sido feita uma recolha das amostras menos espaçada.

No caso da Resina RB, como se pode ver no gráfico, os resultados referentes aos ensaios 1 e 3 são muito semelhantes, existindo alguns pontos coincidentes. Por exemplo, aos 240 minutos a razão C/C_e é a mesma para os ensaios 1 e 3 (aproximadamente 0,06). Só a partir dos 330 minutos é que se conseguem distinguir os resultados destes dois ensaios, sendo a razão C/C_e ligeiramente superior para o ensaio 3. Para o ensaio 2 a mesma razão, aos 240 minutos, é

cerca de três vezes superior (aproximadamente 0,19), sendo que aos 210 minutos já era duas vezes superior.

O efeito da temperatura está relacionado com as propriedades da resina em estudo, que determinam as suas condições ótimas de operação. Face aos resultados conclui-se que a temperatura influencia a sorção de cálcio, na medida em que afeta a constante de equilíbrio. No caso da resina RA um aumento da temperatura face à temperatura de referência, 60 °C, diminui a constante de equilíbrio, ou seja, o cálcio aparece mais cedo na corrente de saída. Para a resina RB acontece o oposto, isto é, uma diminuição da temperatura face à temperatura de referência, 45 °C, diminui a constante de equilíbrio.

Comparando os ensaios 1 e 2, da resina RA, com o ensaio 3 da resina RB, cuja temperatura é a média das temperaturas dos outros ensaios, verifica-se que é primeiro detetado cálcio quando se trata da resina RB, aproximadamente 1h30 antes. A partir das experiências em *batch*, sabe-se que os valores das constantes de equilíbrio para uma mesma concentração de cálcio inicial, são sempre inferiores no caso da resina RB, o que explica o facto do cálcio sair primeiro.

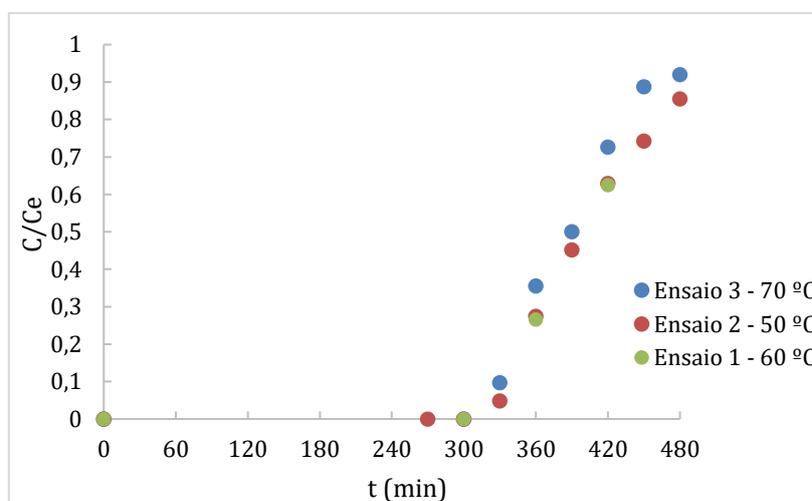


Figura 4.3 - Razão C/C_e vs t , para diferentes temperaturas de operação da coluna, com a Resina RA.

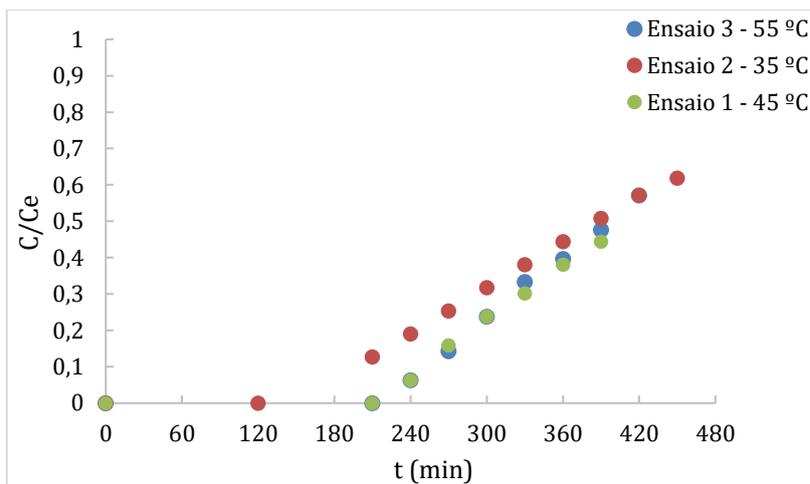


Figura 4.4 - Razão C/C_e vs t , para diferentes temperaturas de operação da coluna, com a Resina RB.

4.2.2 Efeito da Concentração

Nas Figuras 4.3 e 4.4 estão presentes os resultados relativos aos ensaios 1 e 4 para cada resina, em que o parâmetro a variar foi a concentração de cálcio na solução de salmoura alimentada à coluna.

No gráfico da Resina RA, para uma concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, foi detetado cálcio na corrente de salmoura à saída da coluna aos 175 minutos, sendo que 295 minutos depois do início do ensaio, a razão C/C_e é de 0,824. Ou seja, aos 295 minutos a resina quase já saturou por completo, enquanto que, para uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, aos 300 minutos, ainda não tinha sido detetado cálcio na corrente de saída.

Para a resina RB o que acontece é que quando se duplica a concentração de cálcio na solução de salmoura alimentada à coluna, o tempo a que é detetado cálcio na corrente de saída diminui para cerca de metade. Tal como se pode verificar pela Figura 4.4, detetou-se cálcio na corrente de saída aos 120 min, para uma concentração de entrada de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, enquanto que para uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, foi detetado cálcio aos 240 min.

Apesar das temperaturas de operação das duas resinas serem diferentes, para a mesma concentração inicial de cálcio, é sempre primeiro detetada a presença deste catião na corrente de saída com a resina RB. Tal como já se referiu isto acontece devido à constante de equilíbrio ser menor no caso da resina RB. Além disto, a evolução das curvas dos gráficos é mais gradual para a resina RB, o que indica possivelmente uma maior resistência à transferência de massa.

Ao aumentar a concentração de cálcio na salmoura, a capacidade de permuta da resina aumenta, isto é, a resina consegue sorver maior quantidade de cálcio visto a concentração inicial deste ião na salmoura ser maior. No entanto, a saturação da resina ocorre mais rápido, começa a sair cálcio na corrente de saída mais cedo. A nível industrial, quando se quer tratar

soluções mais concentradas o que acontece é que a eficiência da resina ao longo do tempo diminui mais rapidamente e, como tal, há necessidade de se fazer regenerações com maior frequência.

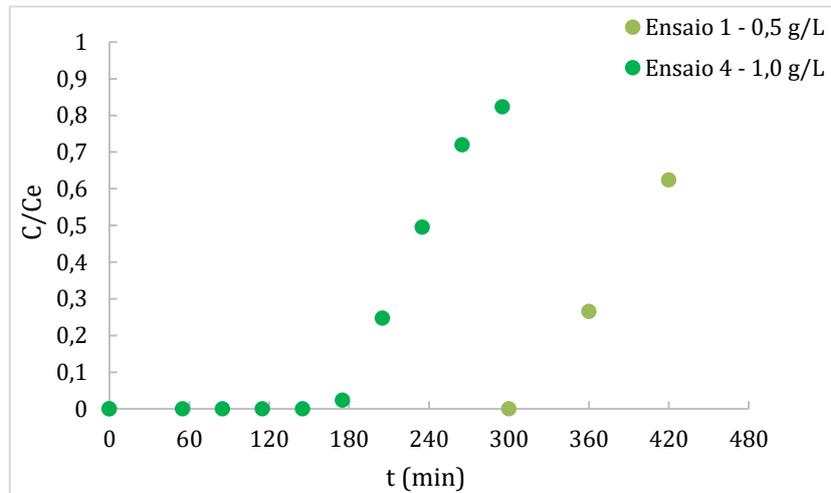


Figura 4.5 - Razão C/C_e vs t , para diferentes concentrações de cálcio na solução de salmoura alimentada à coluna, com a Resina RA à temperatura de 60°C .

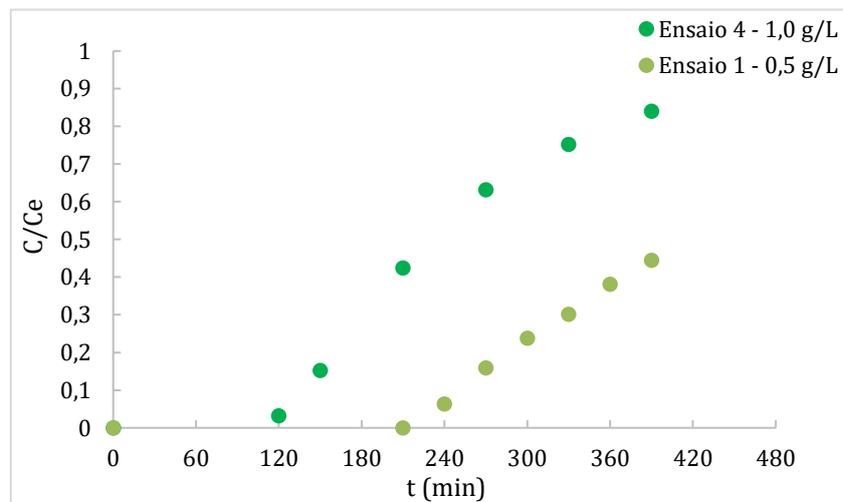


Figura 4.6 - Razão C/C_e vs t , para diferentes concentrações de cálcio na solução de salmoura alimentada à coluna, com a Resina RB à temperatura de 45°C .

4.2.3 Efeito do pH

Nas Figuras 4.5 e 4.6 apresentam-se os resultados obtidos a partir dos ensaios 1 e 5 para cada resina, em que o parâmetro a variar foi o pH da solução de salmoura alimentada à coluna.

Ao observar o gráfico da Resina RA verifica-se que, a um pH de 7 é detetado cálcio na corrente de saída da coluna aproximadamente 285 minutos depois do início do ensaio, sendo que no ensaio realizado a um pH de 10, 300 minutos depois do início do ensaio ainda não foi

detetado cálcio. Como tal, é preferencial operar a um pH de 10. No entanto, não se sabe concretamente qual o pH ótimo de operação da resina, visto que só foram testados dois valores de pH. Ou seja, o pH ótimo pode encontrar-se no intervalo de 7 a 10, ou até mesmo acima de 10.

O desempenho da Resina RB para os mesmos valores de pH é semelhante ao da Resina RA, isto é, é primeiro detetado cálcio na corrente de saída para um pH de 7. Aos 210 minutos a razão C/C_e é 0,08 para um pH de 7 e zero para um pH de 10. Para um pH de 10, foi detetado cálcio aos 240 min, sendo a razão C/C_e de 0,06. Ou seja, ao início a diferença no tempo de saída do cálcio para uma razão C/C_e aproximadamente semelhante é cerca de 30 minutos. Aos 330 minutos, a razão C/C_e para um pH de 7 é de 0,46 enquanto que, para um pH de 10, obtém-se uma razão de 0,44 aos 390 minutos. Verifica-se que com o decorrer da experiência esta diferença vai aumentando, sendo neste caso o dobro.

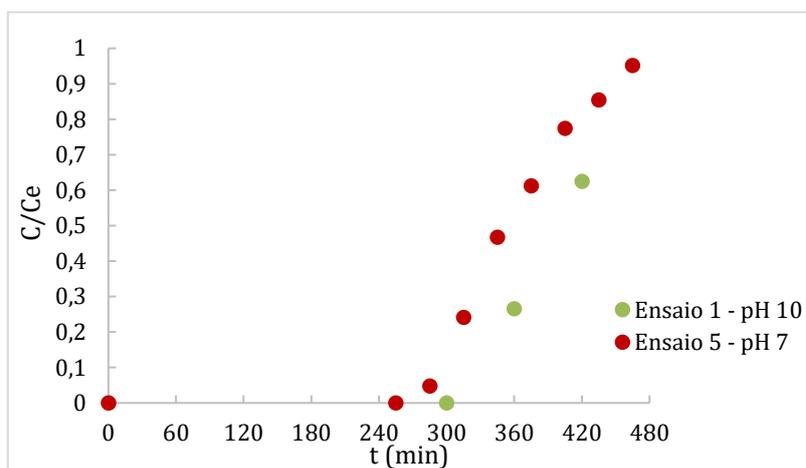


Figura 4.7 - Razão C/C_e vs t , para diferentes valores de pH da solução de salmoura alimentada à coluna, com a Resina RA.

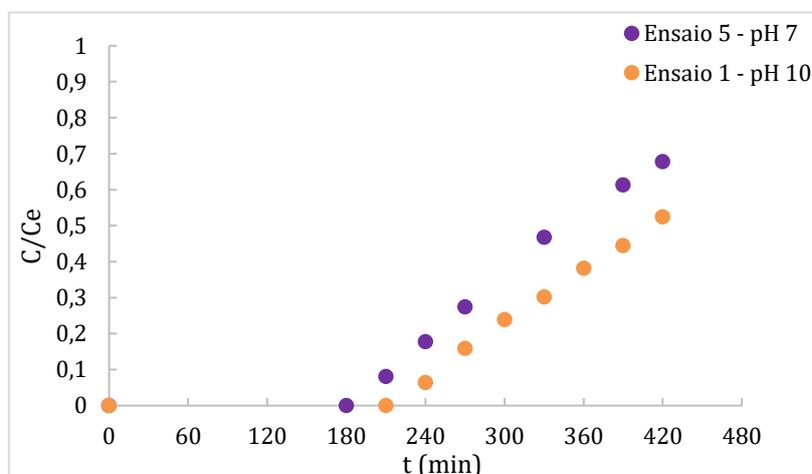


Figura 4.8 - Razão C/C_e vs t , para diferentes valores de pH da solução de salmoura alimentada à coluna, com a Resina RB.

4.2.4 Resinas RA vs RB

Em suma, a partir dos resultados obtidos pode concluir-se que as melhores condições de operação testadas para as resinas em estudo são as seguintes:

Resina RA

- Temperatura de operação da coluna = 60°C;
- Concentração de cálcio na solução de salmoura alimentada à coluna $\approx 0,5 \text{ g L}^{-1}$;
- pH da solução de salmoura alimentada à coluna = 10.

Resina RB

- Temperatura de operação da coluna = 45°C;
- Concentração de cálcio na solução de salmoura alimentada à coluna $\approx 0,5 \text{ g L}^{-1}$;
- pH da solução de salmoura alimentada à coluna = 10.

No gráfico da Figura 4.7 estão representados os resultados correspondentes às melhores condições para cada resina. Como se pode verificar, com a resina RB, aos 240 minutos, já existe cálcio na corrente de saída da coluna, enquanto que, com a resina RA, 1h depois continua a não ser detetado cálcio na salmoura. Verifica-se ainda que, a razão C/C_e sofre um aumento muito mais acentuado no caso da resina RA, ou seja, a resistência à transferência de massa aparenta ser menor para a resina RA, sendo esta a resina que satura mais rápido. No entanto, como já se referiu o objetivo do processo de purificação da salmoura é garantir que a concentração de cálcio na corrente de saída da coluna de permuta iónica não ultrapasse os 20 ppb, sendo por isso a Resina RA a mais vantajosa a este processo.

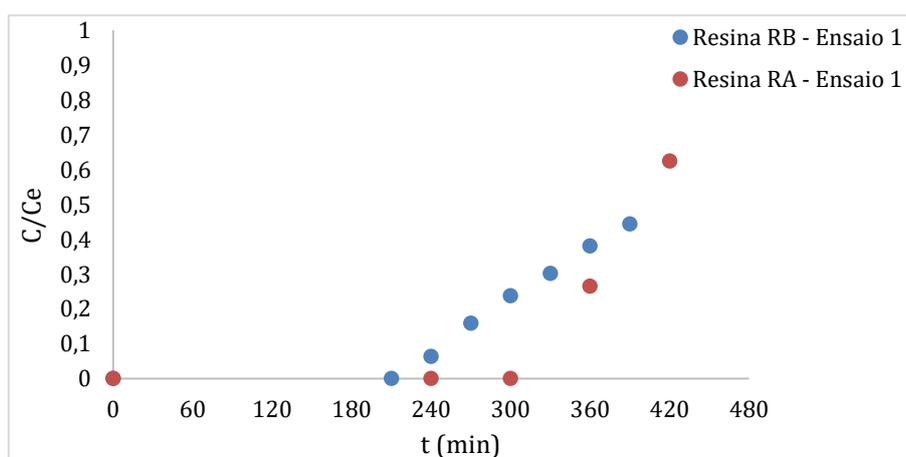


Figura 4.9 - Razão C/C_e vs t para as condições ótimas de operação testadas das resinas.

4.3 Simulação do Modelo

O modelo matemático apresentado é constituído por equações algébricas e diferenciais às derivadas parciais (sistema PDAE), sendo que, numa primeira tentativa, se recorreu ao *MATLAB* para realizar a simulação. No entanto, não foi possível a resolução deste sistema de equações em *MATLAB*, através da utilização do comando *pdepe*.

A discretização das equações fugia ao objetivo do trabalho, pelo que se adaptou um programa em *FORTTRAN* existente para a resolução deste sistema. Foram simuladas as experiências realizadas em coluna e também outras condições experimentais. Após testar o modelo através da simulação de um ensaio experimental, estudou-se a sensibilidade da sorção de cálcio e estrôncio a alguns parâmetros.

Nos gráficos das Figuras 4.8 e 4.9 apresentam-se os resultados da simulação com os parâmetros relativos ao primeiro ensaio com resina RA e RB, respetivamente. Em cada gráfico está representada a curva experimental correspondente ao ensaio em questão, a curva resultante da simulação com os parâmetros obtidos através de correlações e curva com ajuste desses parâmetros. No Anexo D estão presentes os resultados das simulações dos restantes ensaios, os cálculos das variáveis utilizadas nas equações e os parâmetros introduzidos para realizar as simulações e respetivos valores. Note-se que os valores dos parâmetros introduzidos são valores estimados por correlações e podem não corresponder aos valores reais e, é por isso, que posteriormente foram ajustados.

Como se pode observar pelos gráficos, para ambas as resinas a principal diferença entre a curva experimental e obtida por simulação é a frente de concentração, isto é, os pontos experimentais evoluem de uma forma mais gradual. Isto foi atribuído principalmente à resistência à transferência de massa, sendo que para a resina RB a inclinação dos pontos experimentais indica uma maior resistência à transferência de massa. Apesar de não ser possível corrigir por completo esta diferença e fazer com que os pontos experimentais coincidam com a curva da simulação, é possível diminuir a diferença, diminuindo o coeficiente de transferência de massa utilizado na simulação.

Verificou-se que a curva com o melhor ajuste é a que apresenta um coeficiente de transferência de massa duas vezes menor que o estimado por correlações para a resina RA e 2/3 menor para a resina RB (consultar valores no Anexo D). Não teria interesse diminuir mais este parâmetro visto que, a parte inicial da curva começaria também a afastar-se. Ou seja, começaria a sair cálcio cada vez mais cedo, apesar da frente de concentração se aproximar mais.

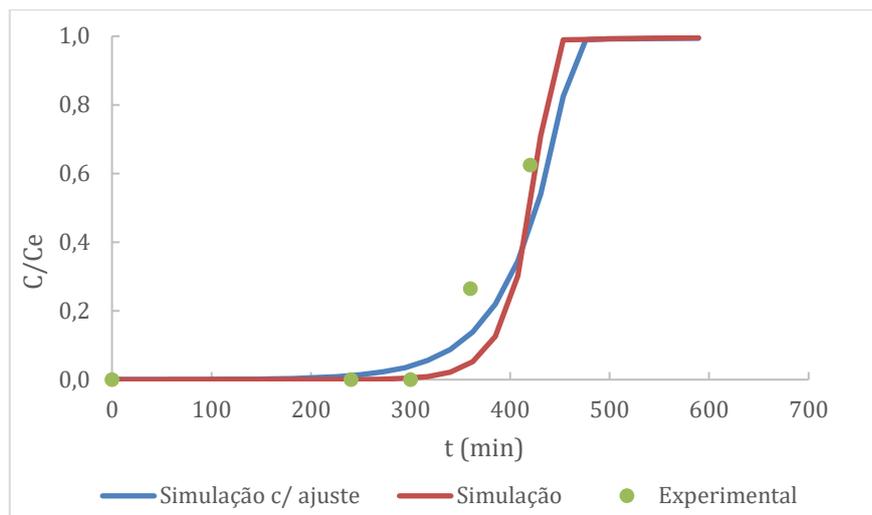


Figura 4.10 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 1 com a Resina RA (Pecllet = 191).

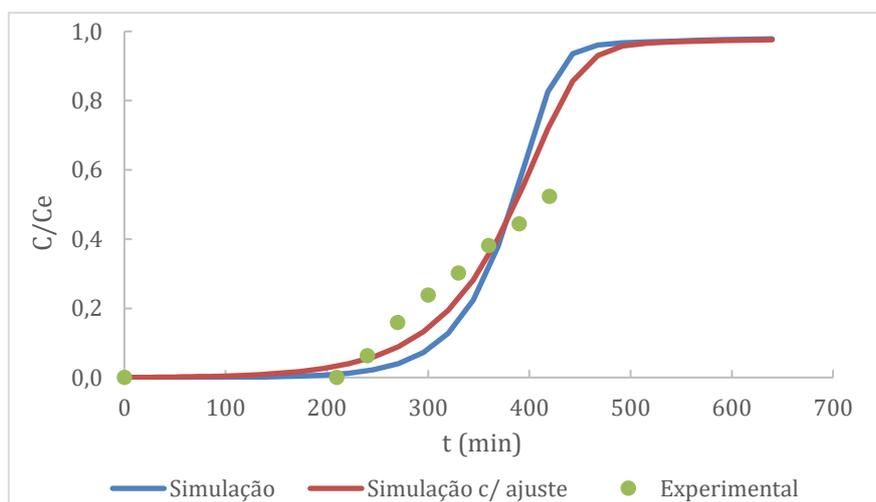


Figura 4.11 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 1 com a Resina RB (Pecllet = 145).

Além disto, simulou-se o caso de existir não só cálcio, mas também estrôncio na salmoura inicial a tratar, algo que não foi testado experimentalmente. Os resultados apresentam-se nos gráficos das Figuras 4.10 e 4.11 para as resinas RA e RB, respetivamente.

Para a resina RA dá-se um pico de estrôncio, sendo que dos 400 aos 600 minutos (aproximadamente) a concentração de saída de estrôncio é superior à da alimentação (razão C/C_e maior que 1), voltando depois a estabilizar, daí ter sido necessário aumentar o tempo de simulação. O cálcio aparece pouco depois do estrôncio na corrente de saída, mas tem uma evolução mais gradual.

Para a resina RB acontece que o cálcio sai primeiro que o estrôncio, ou seja, os grupos funcionais desta resina têm maior afinidade com o estrôncio. Além disto, a evolução da concentração de cálcio ao longo do tempo é mais acentuada. Comparando os resultados das duas resinas, verifica-se que para tratar uma solução inicial de salmoura com cálcio e estrôncio (concentração dez vezes menor que a do cálcio) é preferível utilizar a RA, visto que estes cátions bivalentes aparecem mais tarde na corrente de saída.

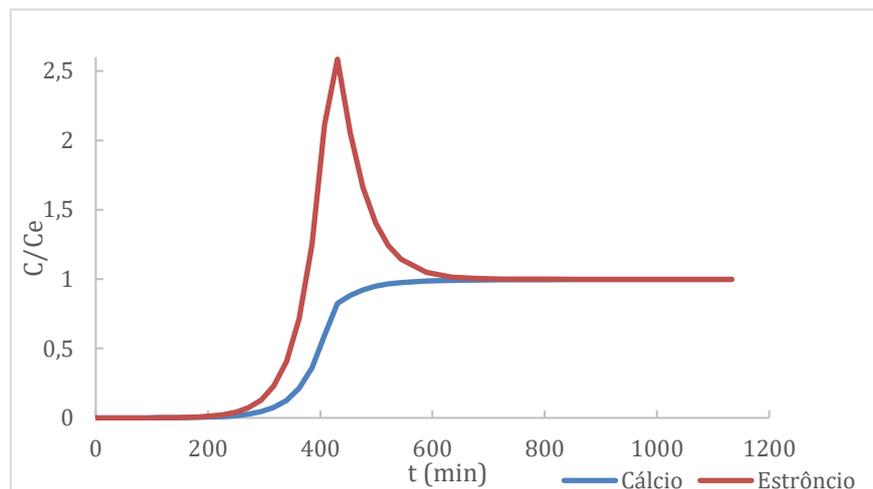


Figura 4.12 - Razão C/C_e vs t para a simulação de salmoura com cálcio e estrôncio com a Resina RA (Pecllet = 191).

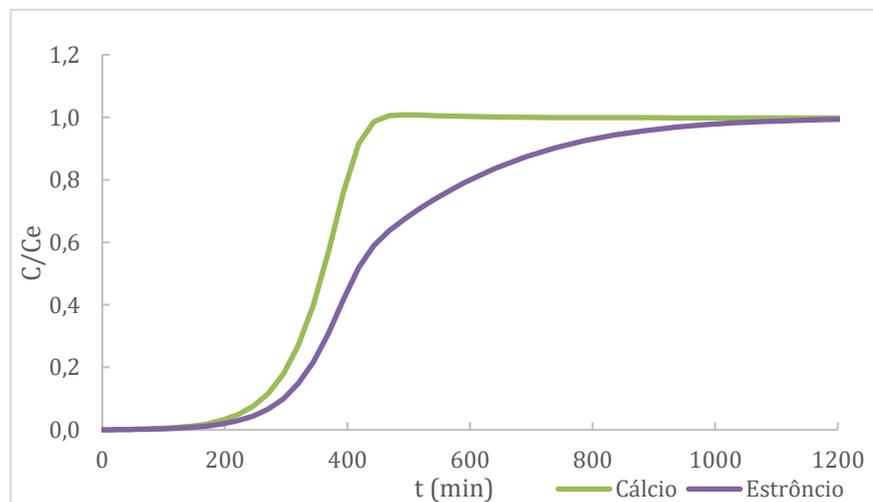


Figura 4.13 - Razão C/C_e vs t para a simulação de salmoura com cálcio e estrôncio com a Resina RB (Pecllet = 145).

5 Conclusões

5.1 Objetivos Realizados

O planeamento inicial deste trabalho propunha a criação de um modelo matemático que caracterizasse o processo de purificação da salmoura numa coluna de permuta iónica e a realização de experiências laboratoriais em coluna com duas resinas diferentes. Propunha também a realização de experiências laboratoriais em *batch* para determinação das constantes de sorção de cálcio e estrôncio, a utilizar na simulação do modelo desenvolvido. A par destes objetivos destaca-se ainda a avaliação da eficiência da unidade de permuta iónica da CUF-QI e todo o processo de caracterização das resinas em estudo, que contribuiu para a análise dos resultados.

Os objetivos estipulados e acima referidos foram conseguidos na sua totalidade. O estudo realizado permitiu apurar que a constante de equilíbrio do cálcio no sódio é maior para a resina RA. Ou seja, a resina RA é a mais indicada para ser utilizada no processo de purificação da salmoura, quando comparada com a RB da mesma marca, por ter uma maior capacidade de sorção para o cálcio. Além disto, verificou-se que resistência à transferência de massa é menor para os resultados simulados do que para os resultados experimentais.

5.2 Apreciação Final

A apreciação final deste trabalho é, sem dúvida, positiva. Foi um trabalho bastante completo a nível de caracterização das resinas em estudo, constituindo uma base de dados para estudos posteriores e desenvolvimento futuro. Teria sido interessante testar outras condições experimentais, como o caudal de alimentação e a concentração de cloreto de sódio na salmoura, mas as limitações associadas a este trabalho não o permitiram. No entanto, com desenvolvimento do modelo poderão simular-se outras condições não testadas.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

As maiores limitações deste trabalho foram a nível laboratorial, devido à imprevisibilidade dos resultados e à duração dos ensaios, tendo muitas vezes que se alterar o planeamento das experiências. Existiram também algumas limitações inerentes ao próprio funcionamento da fábrica, que condicionaram de certo modo o trabalho a realizar. Além disto, a simulação do modelo foi uma etapa demorada, que envolveu a familiarização com a linguagem em MATLAB para resolução de sistemas de equações às derivadas parciais. O código em MATLAB foi criado, mas o comando *pdepe* não o conseguiu resolver. Como tal, optou-se por adaptar outro código já existente em FORTRAN.

Por forma a obter-se um estudo mais detalhado do processo de permuta iónica sugere-se como trabalho futuro uma avaliação dos efeitos do *swelling* e o estudo de outros parâmetros que não foram possíveis testar nas experiências em *batch* e que influenciam o equilíbrio, como a temperatura e o pH.

Sugere-se também uma melhoria das instalações utilizadas para a realização das experiências em coluna e em *batch*. Em coluna sugere-se a introdução da salmoura alimentada à coluna num banho termostático, para garantir que a salmoura já se encontra à temperatura pretendida quando entra na coluna. Nas experiências em *batch* sugere-se que a solução de salmoura seja colocada em aquecimento isolado e em agitação constante numa placa rotativa, em que não seja necessário o uso de um agitador magnético, para garantir que o equilíbrio não é afetado.

6 Referências

1. O'Brien, T.F., T.V. Bommaraju, and F. Hine, *Chlor-Alkali Technology*. Vol. I: Fundamentals. 2005: Springer.
2. CUF. *Uma Química que nos une*. 7 de Abril de 2016]; Available from: <http://www.cuf.pt/pt/cuf/>.
3. Químicos, P.L.V.d.P. *Separações e Operações Unitárias*. 12 de Abril de 2016]; Available from: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view.
4. Helfferich, F., *Ion Exchange*. Dover Publications, INC.
5. Harland, C.E., *Ion Exchange: Theory and Practice*. 2nd ed. 1994: Royal Society of Chemistry Paperbacks.
6. Perry, D.W.G.R.H., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8th ed.: McGraw-Hill.
7. M. A. S. D. Barros, P.A.A.a.E.A.S., *General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds*, in *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*. 2013, InTech.
8. DOWEX, *Fundamentals of Ion Exchange*. 2000, Dow Liquid Separations.
9. Dorfner, K., *Ion Exchangers*. 1991: Walter de Gruyter Berlin.
10. Weiss, J., *Ion Chromatography*. 1995, VCH.
11. Zagrodni, A.A., *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*. 2007: Elsevier.
12. Kolodyńska, Z.H.D., *Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods*, in *Ion Exchange Technologies*. 2012, InTech.
13. Michaud, C.F.C., *Defining Ion Exchange Capacity*. 2011.
14. CUF-QI, *Relatório Interno - Não Publicado*. 2007.
15. Labs, P.T. *Mercury Intrusion Porosimetry*. 16 de Julho de 2016]; Available from: <http://www.particletechlabs.com/mercury-intrusion-porosimetry>.
16. Haber, J., *Manual on Catalyst Characterization*. Pure and Applied Chemistry, 1991. **63**(9): p. 1227-1246.
17. Ooi, K., et al., *Modelling of column lithium adsorption from pH-buffered brine using surface Li^+/H^+ ion exchange reaction*. Chemical Engineering Journal, 2016.

18. Mahdi, I.H., *Study the Axial Dispersion Model in Ion Exchange Column*. Al-Khwarizmi Engineering Journal, 2009.
19. Górká, A., et al., *Ion exchange kinetics in removal of small ions. Effect of salt concentration on inter-and intraparticle diffusion*. Chemical Engineering Science, 2007.
20. Slater, M.J., *The Principles of Ion Exchange Technology*. 1991: Butterworth Heinemann.
21. Inamuddin and M. Luqman, *Ion Exchange Tecnology II: Applications*. 2012: Springer.
22. Sengupta, A.K., *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. Vol. 20. 2011: CRC Press.
23. Beylen, M.S.M.V., *Ionic Polymerization and Living Polymers*. 1993, Springer-Science+Business Media Dordrecht.
24. Bakajin, O., et al., *Membranes with functionalized carbon nanotube pores for selective transport*. 2009.

Anexos

A. Avaliação da Eficiência da Unidade de Permuta Iônica da CUF-QI

Entre o dia 20, às 00h30, e o dia 23, às 12h30, a coluna em estudo operou como coluna secundária, recebendo salmoura com quantidades residuais ou abaixo do limite de quantificação do método de análise, dos cátions acima referidos. As suas concentrações na corrente de salmoura à entrada da coluna durante este período estão representadas na Tabela A.0.1, assim como o caudal médio de entrada na coluna.

Tabela A.0.1 - Dados correspondentes às amostras para análise recolhidas diariamente.

Dia	Concentração de entrada na coluna secundária (ppb)				Caudal de entrada (m ³ .h ⁻¹)*
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	
20	5	3	9	8	151
21	5	3	4	9	151
22	5	3	7	8	151
23	5	3	12	10	151

*por questões de confidencialidade os valores do caudal de entrada encontram-se normalizados

A partir do dia 23, às 12h30, até ao dia 26, às 23h30, a coluna passou a operar como primária, devido à regeneração da coluna que funcionava como primária. Retiraram-se amostras às 9h, 12h30, 17h e 23h30 de cada dia. Como as amostras de dia 23 às 12h30, às 16h e às 24h deram valores similares de cálcio, considerou-se desnecessário proceder-se à análise de cada amostra nos dias seguintes, ou seja, optou-se por analisar as amostras compostas dos dias 24, 25 e 26. Como se pode observar pelos dados da Tabela A.0.2 as concentrações de cálcio, magnésio estrôncio e bário apresentam valores muito superiores, dado a coluna receber salmoura da 2ª filtragem durante este período.

Tabela A.0.2 - Dados correspondentes à concentração de entrada dos diferentes catiões na coluna a operar como primária.

Dia	Concentração de entrada na coluna primária (ppb)				Caudal de entrada (m ³ ·h ⁻¹)*
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	
23 às 12h30	1500	180	30	30	151
23 às 16h	1500	180	30	30	136
23 às 24h	1500	100	13	10	
24	1400	120	30	10	101
25	1600	200	30	30	123
26	1300	150	20	20	111

*por questões de confidencialidade os valores do caudal de entrada encontram-se normalizados

Nas Tabelas A.0.3 e A.0.4 apresentam-se os valores de concentração dos catiões referidos à saída da coluna quando está a operar como secundária e como primária, respetivamente.

Tabela A.0.3 - Dados correspondentes à concentração de saída dos diferentes catiões da coluna a operar como secundária.

Dia	Concentração de saída da coluna secundária (ppb)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
20	5	3	1	2
21	5	3	1	4
22	5	3	1	9
23 até às 12h30	5	3	1	6

Tabela A.0.4 - Dados correspondentes à concentração de saída dos diferentes cátions da coluna a operar como primária.

Dia	Concentração de saída da coluna primária (ppb)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
23 a partir das 12h30	5	3	1	6
24	5	3	1	10
25	5	3	4	6
26	5	3	6	9

B. Resinas RA e RB

Na Figura B.0.1 estão presentes fotografias das resinas em estudo, RA (imagem da esquerda) e RB (imagem da direita).



Figura B.0.1 - Fotografias das resinas RA (à esquerda) e RB (à direita).

Nas Tabelas B.0.5 e B.0.6 apresentam-se resultados relativos à porosimetria de mercúrio e algumas das características químicas e físicas das resinas em estudo, presentes nas fichas técnicas do fabricante, respetivamente.

Tabela B.0.5 - Dados médios estatísticos para um valor médio do diâmetro de poros das resinas.

Resina	Diâmetro médio de Poros (nm)	Área Superficial de Poros ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
RA	47,26	18,04	0,3212
RB	56,11	21,88	0,5010

Tabela B.0.6 - Características físicas e químicas das resinas em estudo.

Resina	Densidade absoluta do leite ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Densidade aparente da resina ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)*	Swelling ($\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$)	Capacidade total de permuta (forma Na^+)	Gama de tamanho de partículas (mm)
RA	710-745	1,17 (forma H^+)	< 20%	18,8 $\text{g}_{\text{Ca}}/\text{L}_{\text{resina}}$	Maior que 1,0 mm, <10% de partículas; Menor que 0,3 mm, <1% de partículas.
RB	710-745	1,11 (forma Na^+)	< 50%	20,0 $\text{g}_{\text{Ca}}/\text{L}_{\text{resina}}$	Maior que 0,85 mm, <2% de partículas; Menor que 0,425 mm <2% de partículas.

*para efeitos de cálculo assumiu-se a densidade aparente das resinas igual na forma H^+ e Na^+

É importante referir que os valores da capacidade total de permuta da resina, retirados das fichas técnicas do fabricante, correspondem a determinadas condições operatórias. No caso da RA sabe-se que essas condições são: pH de 9,5 e 10 ppm de cálcio. Os valores da capacidade total das resinas obtidos experimentalmente neste trabalho diferem dos valores fornecidos nas fichas técnicas do fabricante. No entanto, como se tem dúvidas sobre o procedimento experimental adotado pelo fabricante para determinar a capacidade total de sorção da resina, que não foram esclarecidas durante a realização deste trabalho, não é possível comparar e explicar as diferenças.

C. Distribuição do Tamanho de Partículas

A figura seguinte representa a distribuição numérica, a), e numérica cumulativa, b), do tamanho de partículas das três amostras analisadas.

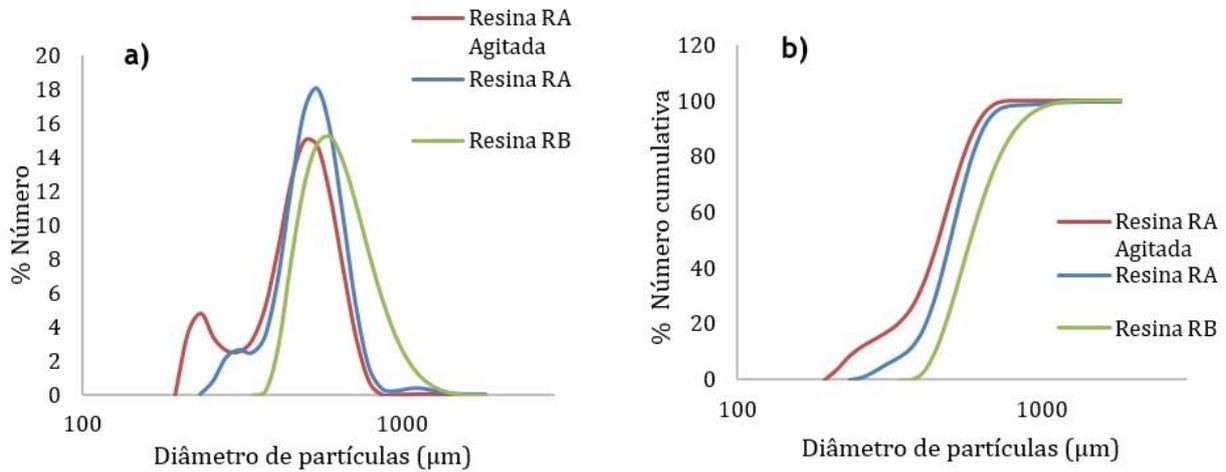


Figura C.0.2 - a) Distribuição numérica e b) Distribuição numérica cumulativa do tamanho de partículas.

Relativamente aos cálculos realizados, o diâmetro médio de Sauter, dp_s , foi determinado segundo a equação (36):

$$dp_s = \frac{d_{sm}^2}{d_{am}} \quad (36)$$

Em que d_{sm}^2 é o diâmetro médio superficial e d_{am} o diâmetro médio aritmético, dados pelas equações (37) e (38), respetivamente:

$$d_{sm}^2 = \frac{\sum d_p^2}{N} = d_{p1}^2 \times f_{N1} + d_{p2}^2 \times f_{N2} + \dots \quad (37)$$

$$d_{am} = \frac{\sum d_p}{N} = d_{p1} \times f_{N1} + d_{p2} \times f_{N2} + \dots \quad (38)$$

Sendo d_p o diâmetro das partículas e f_N a distribuição numérica, fornecidos pelo *COULTER*.

O diâmetro médio volúmico, dp_v , é dado por:

$$dp_v^3 = \frac{\sum d_p^3}{N} = d_{p1}^3 \times f_{N1} + d_{p2}^3 \times f_{N2} + \dots \quad (39)$$

D. Modelo Matemático

No Balanço Material ao líquido tem-se:

$$\text{Entrada}|_z = \text{Saída}|_{z+dz} + \text{Acumulação} + \text{Sorção} \quad (40)$$

$$u_0 A C_i|_z - D_{ax} A \frac{\partial C_i}{\partial z}|_z - u_0 A C_i|_{z+\partial z} + D_{ax} A \frac{\partial C_i}{\partial z}|_{z+\partial z} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \varepsilon_l A \partial z + \frac{\partial q_i}{\partial t} A \partial z \rho_{res,ap} \quad (41)$$

Dividindo tudo por A , tem-se:

$$u_0 C_i|_z - D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z}|_z - u_0 C_i|_{z+\partial z} + D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z}|_{z+\partial z} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \varepsilon_l \partial z + \frac{\partial q_i}{\partial t} \partial z \rho_{res,ap} \quad (42)$$

Fazendo o $\lim_{\partial z \rightarrow 0}$:

$$\lim_{\partial z \rightarrow 0} \frac{u_0 C_i|_z - u_0|_{z+\partial z} - D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z}|_z + D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z}|_{z+\partial z}}{\partial z} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \varepsilon_l + \frac{\partial q_i}{\partial t} \rho_{res,ap} \quad (43)$$

Resulta a equação de balanço material ao líquido (equação (10)).

Sabe-se ainda que:

$$\varepsilon_l = \frac{V_{liquido}}{V_{total}} \quad (44)$$

$$V_{liquido} = V_{total} - V_{resina} \quad (45)$$

Em que A é a área da secção reta da coluna em m^2 ; $V_{liquido}$ é o volume do líquido em m^3 ; V_{total} é o volume total do leito em m^3 .

No que diz respeito às variáveis utilizadas nas equações, como é o caso do caudal, temperatura e concentrações iniciais os valores usados foram os estabelecidos para os diferentes ensaios. A partir da área da coluna e do caudal de alimentação determinou-se a velocidade superficial no leito, u_0 .

A área e o volume das partículas de resina foram determinados pelas seguintes equações:

$$a_p = 4\pi \left(\frac{dp_s}{2} \right)^2 \quad (46)$$

$$v_p = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{dp_v}{2} \right)^3 \quad (47)$$

O coeficiente de dispersão axial foi estimado a partir da correlação de Butt [21]:

$$D_{ax} = \frac{u_0 dp_s}{0,2 + 0,011 Re^{0,48}} \quad (48)$$

Em que:

$$Re = \frac{u_0 \rho_{salmoura} dp_s}{\eta} \quad (49)$$

Sendo Re o número de Reynolds; $\rho_{salmoura}$ a densidade da salmoura em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e η a viscosidade da salmoura em $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa usou-se a equação (50) [4]:

$$Sh = \frac{2k \left(\frac{dp_s}{2} \right)}{D} \quad (50)$$

Em que:

$$Sh = 2 + 0,37Re^{0,6}Sc^{1/3}, \quad Re < 20 \quad (51)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} \quad (52)$$

Sh e Sc representam os números de *Sherwood* e *Schimdt*, respetivamente e D o coeficiente de difusividade, determinado pela equação (53) que representa a correlação de *Einstein-Stokes* [22].

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \quad (53)$$

Sendo k_b a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T a temperatura da salmoura alimentada à coluna em K e r o raio de Stokes, que se estimou ser uma média do catião Na^+ ($r = 1,9 \times 10^{-10} \text{ m}$) e Ca^{2+} ($r = 3,1 \times 10^{-10} \text{ m}$) [23, 24].

Nas tabelas seguintes estão as variáveis introduzidas no programa consoante a resina a ser utilizada e o ensaio experimental realizado para os gráficos apresentados no capítulo “Resultados e discussão”. Para os restantes ensaios experimentais, apresentam-se os gráficos com a curva resultante da simulação com o ajuste do coeficiente de transferência de massa, e com os pontos experimentais. Os valores dos parâmetros introduzidos foram alterados consoante o ensaio a simular.

Tabela D.0.7 - Parâmetros introduzidas no programa para a resina RA, correspondentes à curva da simulação da Figura 4.8.

altura de resina na coluna em m	0,19
porosidade do leito	0,35
porosidade da resina	0,66
dispersão axial em $m^2 \cdot s^{-1}$	1,39E-6
coeficiente de transferência de massa em $m \cdot s^{-1}$	6,50E-6

Tabela D.0.8 - Parâmetros introduzidas no programa para a resina RB, correspondentes à curva da simulação da Figura 4.9.

altura de resina na coluna em m	0,19
porosidade do leito	0,38
porosidade da resina	0,54
dispersão axial em $m^2 \cdot s^{-1}$	1,69E-6
coeficiente de transferência de massa em $m \cdot s^{-1}$	3,64E-6

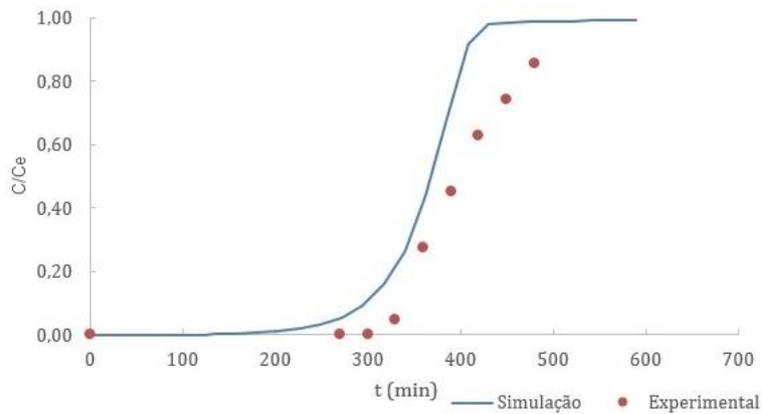


Figura D.0.3 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 2 com a Resina RA.

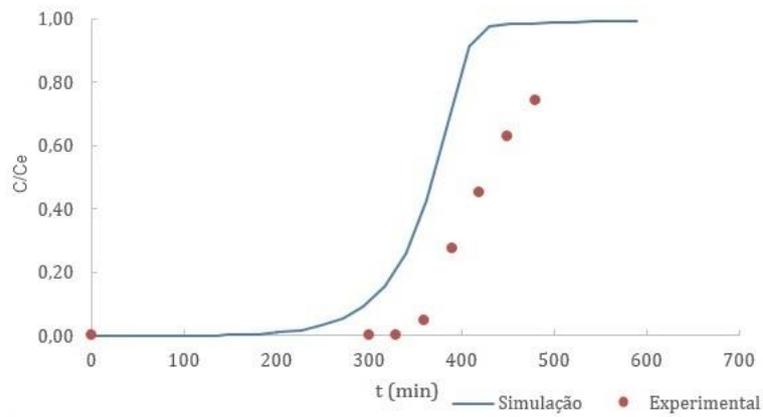


Figura D.0.4 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 3 com a Resina RA.

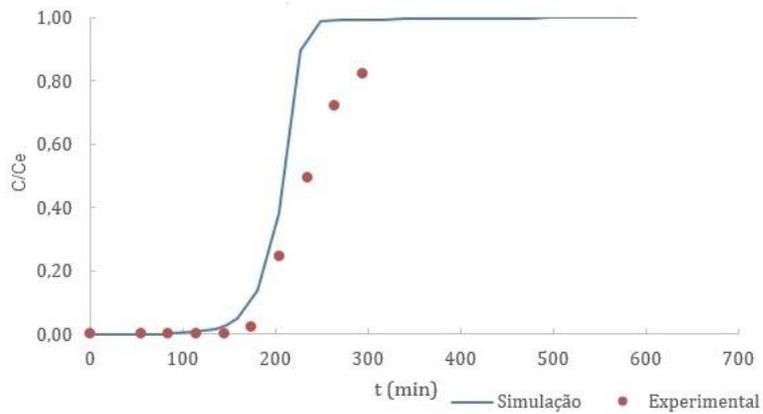


Figura D.0.5 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 4 com a Resina RA.

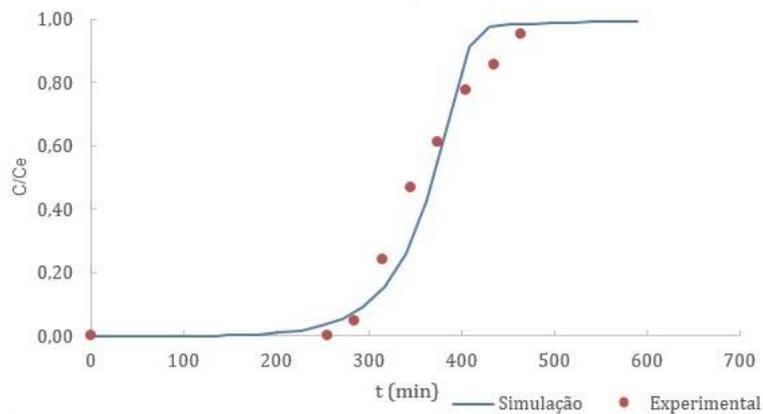


Figura D.0.6 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 5 com a Resina RA.

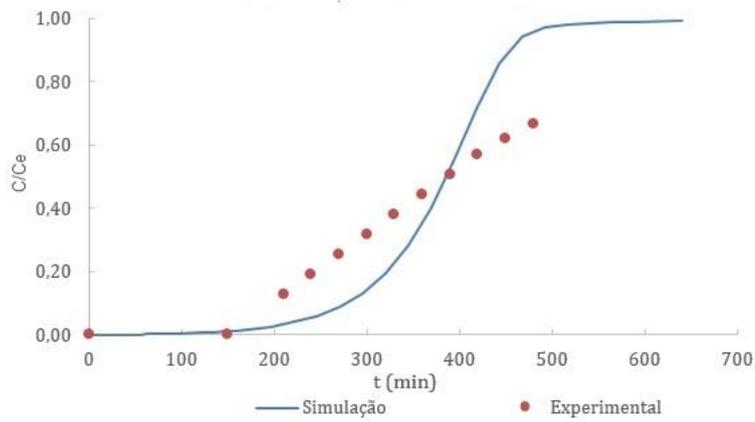


Figura D.0.7 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 2 com a Resina RB.

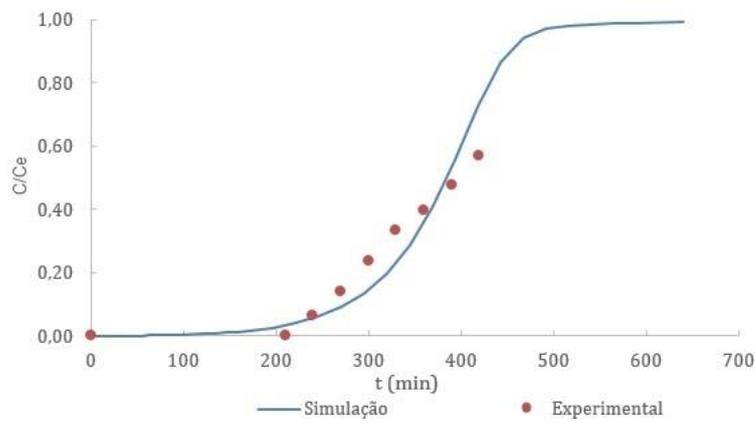


Figura D.0.8 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 3 com a Resina RB.

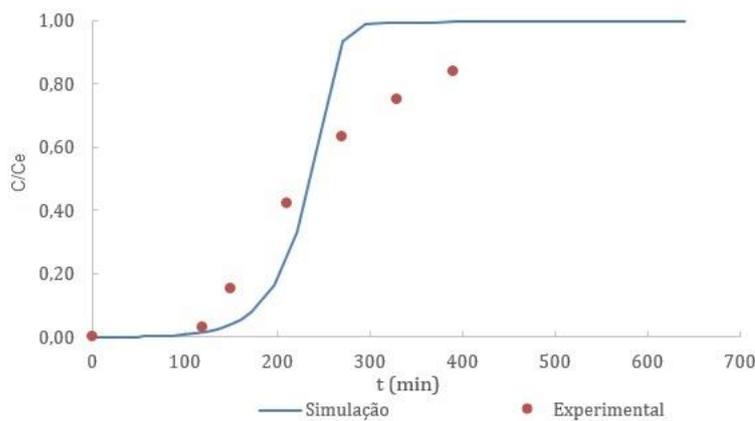


Figura D.0.9 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 4 com a Resina RB.

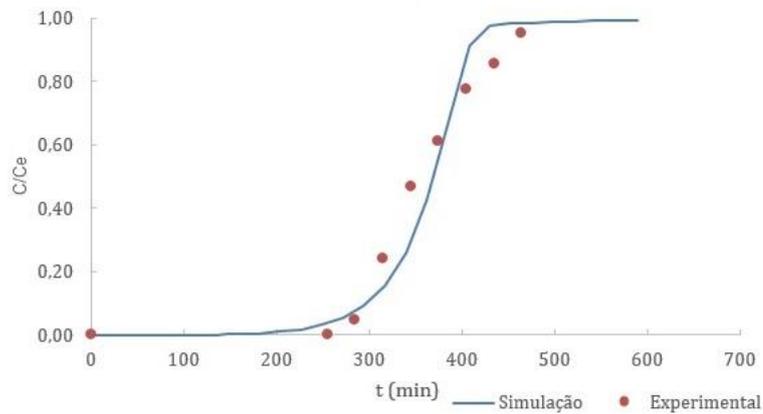


Figura D.0.10 - Razão C/C_e vs t , simulada e experimental, para o ensaio 5 com a Resina RB.

O gráfico da Figura D.0.11 apresenta os pontos experimentais do ensaio 1 com a resina RA e três curvas resultantes da simulação de três valores diferentes do coeficiente de dispersão axial: uma com o valor com que foram simulados todos os ensaios (Tabela D.0.7) e as outras com uma dispersão 10 vezes maior e 10 vezes menor. Tal como se pode ver a diminuição ou aumento da dispersão quase não teve efeito nos resultados. Para que houvesse uma diferença significativa, teria de se aumentar ou diminuir ainda mais este parâmetro. Ao diminuir este parâmetro a frente de concentração da curva torna-se menos inclinada, no entanto, começa a sair cálcio cada vez mais cedo.

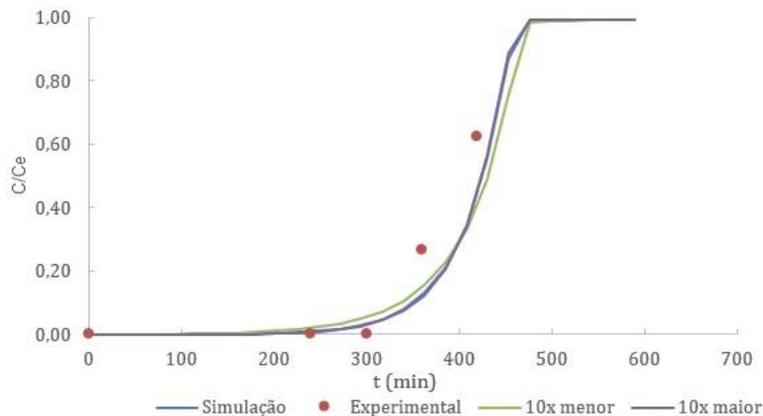


Figura D.0.11 - Razão C/C_e vs t , experimental e simulada com diferentes valores de dispersão, para o ensaio 1 com a Resina RA.

E. Regeneração da Coluna Laboratorial

Na tabela seguinte apresenta-se o procedimento seguido aquando da regeneração da coluna laboratorial. É o mesmo procedimento que se aplica a nível industrial na fábrica, em concordância com o que é aconselhado pelo fabricante das resinas (nomeadamente a concentração das soluções de HCl e NaOH). A única diferença é a duração do 2º passo, que a nível industrial é cerca de 60 minutos. Tal como já se referiu a finalidade deste passo é descompactar a resina e como o volume de resina a regenerar a nível laboratorial é muito inferior, a duração deste passo foi reduzida [14].

Tabela E.0.9 - Condições operatórias da etapa de regeneração da coluna [14].

Regeneração	Duração (min)
1º passo Água desmineralizada (sentido descendente)	80
2º passo Água desmineralizada (sentido ascendente)	10
3º passo HCl 10 %(m/m) (sentido descendente)	60
4º passo Água desmineralizada (sentido descendente)	60
5º passo NaOH 5 %(m/m) (sentido ascendente)	60
6º passo Água desmineralizada (sentido descendente)	60
7º passo Salmoura ultrapura (sentido descendente)	60

F. Determinação Experimental da Capacidade Total das Resinas

A capacidade total de permuta de cada resina é indicada nas respectivas fichas técnicas facultadas pelo fornecedor. Não obstante, este valor foi determinado experimentalmente, visto ser um dado necessário para o cálculo das constantes de equilíbrio. Para o efeito, recolheram-se cerca de 4 mL de resina no final do passo de lavagem do ácido, na etapa de regeneração da coluna. Colocou-se a resina num balão de *Erlenmeyer* com água ultrapura até esta atingir a neutralidade. A condutividade da solução foi medida diariamente por forma a garantir que não havia presença de ácido. Quando a condutividade atingiu a ordem dos μS , removeu-se a água por filtração em vácuo. De seguida, retirou-se aproximadamente 0,5 g de resina, colocou-se num recipiente e levou-se à estufa para, posteriormente, determinar o teor de humidade. A restante resina foi dividida e colocada em dois balões de *Erlenmeyer* (cerca de 1 g em cada um), aos quais se adicionaram 200 mL de NaOH a 0,1N. Deixou-se em repouso durante a noite e, no dia seguinte, titulou-se 10 mL da amostra em cada balão com uma solução de 0,1N HCl, até ao ponto de viragem da fenolftaleína. A partir da equação (54) calculou-se a capacidade total da resina (q_t), em eq kg^{-1} , na forma de iões H^+ que se considera ser a mesma na forma de iões Na^+ [8].

$$q_t = \frac{V_{\text{NaOH}} \times 0,1 - \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{toma}}} \times (V_{\text{titulante}} \times 0,1)}{m_{\text{resina seca}}} \quad (54)$$

Em que V_{NaOH} é o volume de hidróxido de sódio em m^3 ; V_{toma} é o volume da amostra retirado para titulação em m^3 e $V_{\text{titulante}}$ é o volume de titulante gasto na titulação em m^3 .

Sabendo a capacidade total da resina e a quantidade sorvida de cálcio (q_{Ca}), determina-se a quantidade sorvida de sódio (q_{Na}) pela equação (14) do modelo.