

Identificação dos mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel

Identification of the sorption mechanism in zeolite NaY and silica gel

Helida Monique Cordasso Fagnani ¹, Mara Ellen Deolin ¹,
Maria Angélica Simões Dornellas de Barros ¹
Pedro Augusto Arroyo ¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, PEQ/UEM, Maringá, PR
e-mail: helidamonique@gmail.com

RESUMO

O estudo do mecanismo de sorção e da influência do pH inicial da solução em materiais sólidos se faz necessário, pois o simples fato de alterar o valor de pH da solução pode alterar a capacidade de sorção de um adsorvato. Foi avaliada a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em três valores de pH dependendo do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) em zeólita NaY ou sílica gel ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$; $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$). Foi obtida a cinética de sorção e ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula dos íons nos dois materiais de estudo. Na zeólita NaY o valor de pH que obteve maior capacidade de sorção foi o 4,3 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$) e o modelo de pseudo-segunda ordem obteve um melhor ajuste aos dados experimentais. Neste material a quantidade adsorvida é pequena quando comparada à troca iônica. Enquanto, na sílica gel a maior capacidade de sorção se deu no valor de pH de 6,7 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) e o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais também foi o de pseudo-segunda ordem, concluindo-se que a adsorção é o principal mecanismo de sorção.

Palavras-chave: Mecanismo de sorção; Sílica gel; Zeólita NaY; Ponto de carga zero.

ABSTRACT

The study of the sorption mechanism and the initial pH of the solution influence in solid materials is necessary, because the simple fact of changing the pH of the solution can modify the sorption capacity of an adsorbate. It was evaluated the sorption of ions Ca^{2+} and Mg^{2+} at three pH values depending on the point of zero charge (pH_{PZC}) on NaY zeolite or silica gel ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$; $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$). The sorption kinetics was obtained and adjusted by models of pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion of ions in the two studied materials. In NaY zeolite adsorbent, the pH value had a higher sorption capacity was 4.3 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) and pseudo-second-order model showed a better fit to the experimental data. In this material the adsorbed amount is small when compared to ion exchange. While in the silica gel, the highest sorption capacity occurred at pH 6.7 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) and the model that best fit the data experimental was also the pseudo-second-order, concluding that the adsorption is main sorption mechanism.

Keywords: Sorption mechanism; Silica gel; NaY zeolite; Point of zero chance.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e o desenvolvimento econômico introduziu uma enorme quantidade de contaminantes, como os íons metálicos [1]. A não remoção de metais de efluentes pode causar danos tanto à saúde humana quanto à indústria, pois metais como cálcio e magnésio são associados à dureza da água [2]. Para a remoção desses metais presentes nos efluentes, são utilizados diversos processos, como a precipitação química, coagulação, floculação, evaporação, decantação e processos com membrana [3]. Entretanto, em geral, estes processos apresentam alto custo operacional e/ou baixa eficiência no caso de baixas concentrações de metais dissolvidas nos efluentes [4, 5, 6, 7]. Neste contexto, os processos de adsorção/troca iônica vêm se constituindo em alternativas aos métodos convencionais. São métodos promissores com alto potencial de aplicabilidade e passível de estudos mais detalhados [5, 6, 7, 8, 9, 10].

A adsorção e a troca iônica são processos muito semelhantes. A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e uma sólida [11]. Quando as duas fases entram em contato o com-

posto que está presente no seio da fase fluida (adsorvato) se difunde para a superfície do adsorvente (fase sólida). A adsorção é um processo simples de operar [12] e há possibilidade de reuso do adsorvente contaminado via regeneração [13]. Na troca iônica, assim como na adsorção, uma espécie dissolvida é atraída por um sólido. A diferença característica entre os dois fenômenos é que, a troca iônica é um processo estequiométrico. Cada íon que é removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica [14]. Uma vez que ocorre na superfície de um sólido, a troca iônica pode ser considerada como um processo de sorção [15].

Dentre os fatores que influenciam no processo de sorção, o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) destaca-se por estimar a carga na superfície do adsorvente em função do pH. O pH_{PCZ} é o valor de pH em que as concentrações negativas e positivas da superfície são iguais, ou seja, a carga da superfície é zero [16]. Por ser um fator de grande influência na adsorção de metais, juntamente com o pH da solução, permite prever se a carga será positiva para $pH < pH_{PCZ}$ ou negativa para $pH > pH_{PCZ}$ [17]. Por meio do pH_{PCZ} é possível determinar se a remoção dos metais em água por sorção será eficiente ou não [18]. Logo, este parâmetro se torna chave no desenvolvimento deste trabalho. Neste contexto, este trabalho tem o objetivo de identificar o mecanismo de sorção que está presente entre os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em contato com dois diferentes sólidos, a zeólita NaY e a sílica gel, avaliando o efeito do pH inicial da solução dos íons metálicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os adsorventes utilizados foram zeólita NaY com diâmetro médio de partícula de 0,256 mm e sílica gel da marca Fluka de alto grau de pureza, com diâmetro médio de poros de 60 Angstroms e granulometria de 0,213 mm. A zeólita NaY tem cavidades que variam de 2,2 a 12,5 Å, com abertura de poros de 7,4 Å [18, 24, 19]. Dessa forma a zeólita é composta basicamente de microporos e a sílica gel de mesoporos.

Para preparar a solução foi utilizado os sais cloreto de cálcio e cloreto de magnésio da marca Nuclear. As soluções foram preparadas com água deionizada e os valores de pH ajustados com soluções diluídas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

2.2 Métodos

Foi realizado pré-tratamento nos materiais adsorventes. A zeólita NaY foi pré-tratada com NaCl a 1,0 mol.L⁻¹ em banho agitado a 60 °C por uma hora, filtrada e lavada a quente com 2 L de água deionizado. O processo foi repetido por quatro vezes. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 100 °C por 24 horas e, por fim, peneirada na granulometria de 48-65 mesh (0,256 mm). A sílica gel foi somente seca em estufa a 100 °C durante 24 horas.

Como ambas as amostras são comerciais, não houve a necessidade de uma caracterização mais rigorosa. Neste sentido, foi realizado somente o ponto de carga zero, pelo metodologia descrita por PARK e REGALBUTO [17], denominado como “experimento dos 11 pontos”. Devido as zeólitas serem materiais cristalinos [19], a análise de difração de raios X (DRX) foi realizada antes e após os processos de sorção na zeólita NaY, afim de visualizar se a cristalinidade do material foi. Foi utilizado o equipamento de DRX modelo XRD-6000, da marca Shimadzu. As medidas foram realizadas com voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, usando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 0,154$ nm), com velocidade de 1° min⁻¹, intervalo de $4^\circ < 2\theta < 60^\circ$. A cristalinidade da zeólita NaY foi determinada por meio da integração dos picos, obtendo assim a área de cada pico. Foram utilizados os três picos mais intensos e característicos da zeólita NaY, que são eles: 6,30°; 23,69° e 31,43° [21]. A zeólita NaY sem sorção foi adotada com cristalinidade de 100% e a para as demais amostras foram calculadas com relação a esta. Por outro lado, a sílica é um material amorfo [22], não havendo a necessidade de ser realizada esta análise.

O estudo da especiação foi realizado nos sais cloreto de cálcio e cloreto de magnésio, na concentração de 15 meq.L⁻¹ dos cátions, nas mesmas condições de concentração inicial dos estudos cinéticos de adsorção. Utilizou-se o *software* Hydra, *plug-in* do aplicativo *Make Equilibrium Diagrams Usin Sophisticated Algorithms* (MEDUSA).

Para determinar a concentração de metal na solução antes e após o processo de sorção, foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica Varian 50B. Enquanto, para determinar a concentração de cloreto na solução foi utilizado o cromatógrafo de íons Metrohm 850 Professional IC.

2.2.1 Obtenção das cinéticas de sorção

As cinéticas de sorção foram estudadas por meio do contato de uma determinada quantidade de adsorvente (200 mg de zeólita NaY ou 1.200 mg de sílica gel) com 20 mL da solução na concentração de 15 meq.L⁻¹ dos cátions, em diferentes valores de pH, na temperatura de 30 °C, sob agitação de 100 rpm, até atingir o equilíbrio (1 hora para zeólita NaY e 12 horas para sílica gel). Após atingido o tempo previamente especificado, o sistema foi filtrado a vácuo e efetuada a leitura da concentração de metal sorvido e liberado durante a sorção. Os testes foram realizados em triplicata e de forma monoelementar. A diferença de quantidade de massa de sorvente na cinética se deu devido a capacidade de sorção da sílica ser muito inferior da zeólita.

Por meio do balanço de massa da quantidade de cátions retidos e liberados da zeólita NaY ou da sílica gel é possível determinar a quantidade de íons que realizou troca iônica e/ou adsorção e pode ser estimado por:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (1)$$

em que q_t é a capacidade de equilíbrio dos íons metálicos do adsorvente (meq.g⁻¹), C_0 e C_t são a concentração inicial e no equilíbrio (meq.L⁻¹) de íons de metal na solução, V é o volume da solução (L) e M é a massa de adsorvente (g). Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem [23], pseudo-segunda ordem [24] e difusão intrapartícula proposto por WEBER e MORRIS [25] foram ajustados aos dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos adsorventes

3.1.1 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro de fundamental importância a ser considerado no estudo da sorção de íons, principalmente neste trabalho, o qual objetiva identificar o mecanismo de sorção, que, por sua vez, é influenciado pelo pH do meio. Na Figura 1 são relacionados o pH inicial e o pH final do meio. Por meio destes foi determinado os valores de pH_{PCZ} dos adsorventes, na qual se fez uso da média dos pontos que formaram um platô na curva obtida de cada um dos gráficos.

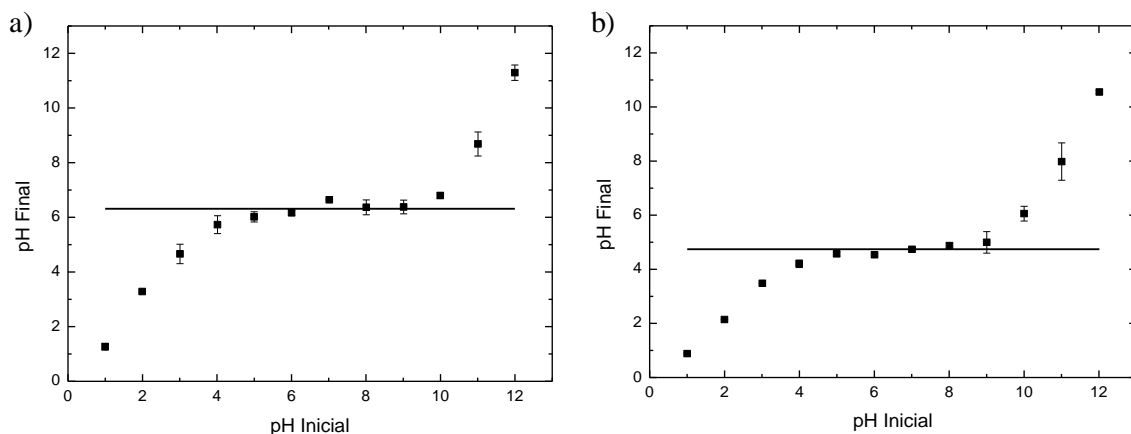


Figura 1: Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes: a) zeólita NaY; b) sílica gel.

O pH_{PCZ} da zeólita NaY é de 6,3, enquanto, para a sílica gel é 4,7. Assim, os valores de pH da solução de trabalho para a zeólita NaY serão: pH < pH_{PCZ} = 4,3, pH = pH_{PCZ} = 6,3 e pH > pH_{PCZ} = 8,3. Para a sílica gel os valores de pH da solução de trabalho serão: pH < pH_{PCZ} = 2,7, pH = pH_{PCZ} = 4,7 e pH > pH_{PCZ} = 6,7.

3.2 Caracterização dos adsorvatos

3.2.1 Especiação

Para defini as condições de pH que seriam utilizados no estudo foi necessário realizar a especiação de dife-

rentes sais. Na Figura 2 é apresentado a especiação do cloreto de cálcio (CaCl_2) e do cloreto de magnésio (MgCl_2) na concentração de 15 meq.L^{-1} do cátion.

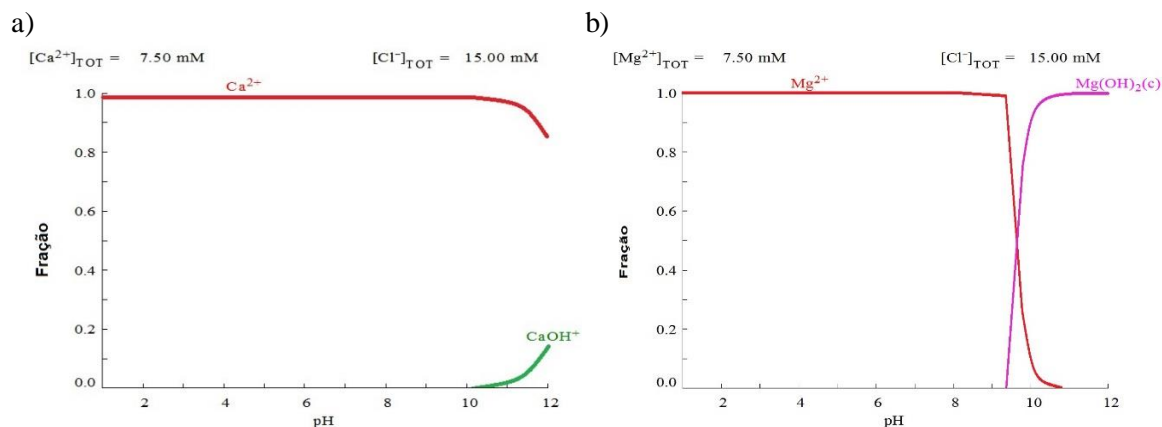


Figura 2: Especiação do: a) Cloreto de cálcio; b) Cloreto de magnésio para concentração de íon metálico de 15 meq.L^{-1} .

Para a escolha dos cátions foram usados os seguintes critérios: 1) ter poucas espécies na faixa de pH dos ensaios, ou seja, obtenção dos íons na forma catiônica elementar; e 2) não ocorrer precipitação do sal na faixa de pH dos ensaios. Logo, por meio da Figura 2 é possível observar que tanto o íon Ca^{2+} quanto o Mg^{2+} satisfazem as duas exigências.

3.3 Estudo da cinética de sorção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY e sílica gel

A cinética de sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} alcançou o equilíbrio, com aproximadamente 60 minutos de processo (Figura 3). Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais e também são apresentados na Figura 3.

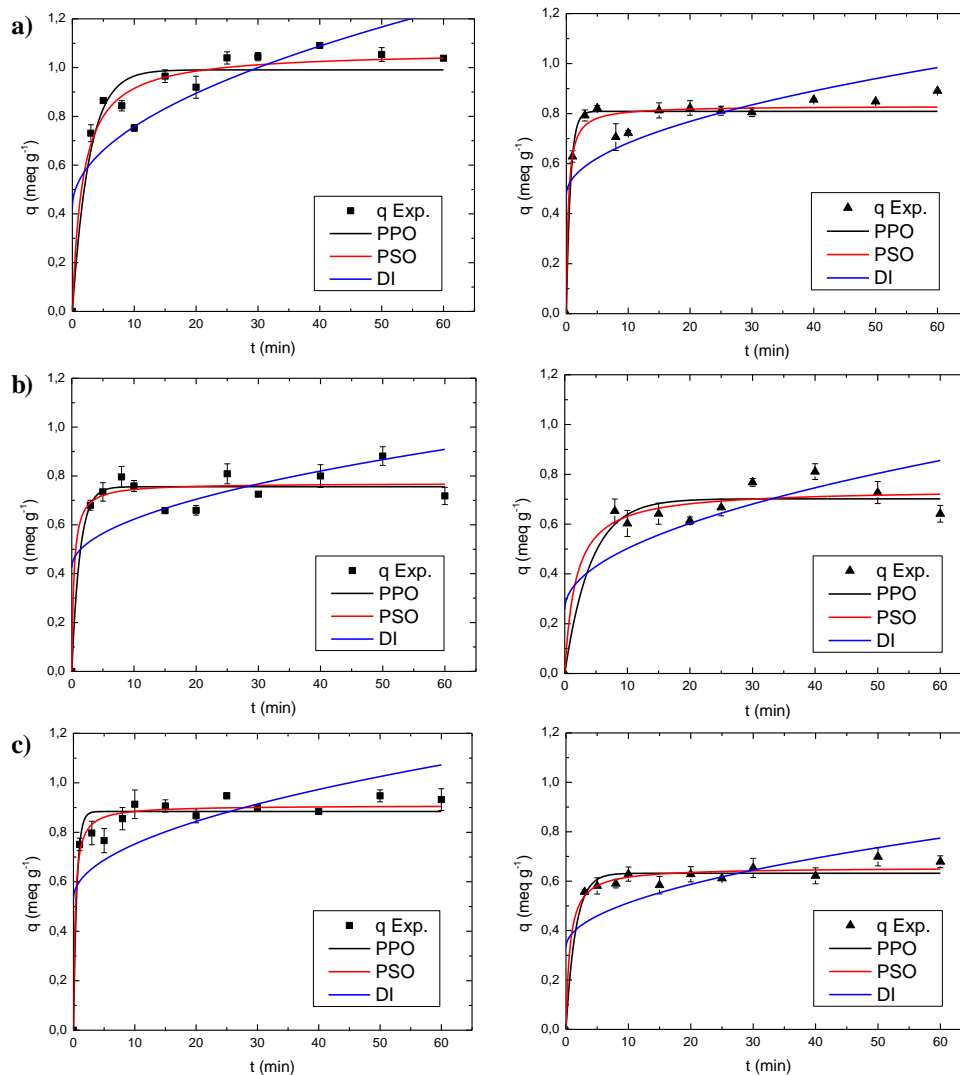


Figura 3: Ajuste dos modelos cinéticos para a zeólita NaY na sorção de (■) íon Ca^{2+} e de (▲) íon Mg^{2+} , em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3

A zeólita NaY pode ser considerada uma base de Lewis, já que o Alumínio do tetraedro da zeólita é básico, atraindo mais facilmente cátions de maior eletropositividade [19]. Como o cálcio é mais eletropositivo que o Mg, ele tem maior afinidade para o sítio zeolítico de troca, justificado uma maior sorção de Ca^{2+} do que de Mg^{2+} .

O valor de pH com maior quantidade sorvida na zeólita NaY foi o pH = 4,3, com capacidade de $1,038 \text{ meq.g}^{-1}$ para o íon Ca^{2+} e $0,891 \text{ meq.g}^{-1}$ para o íon Mg^{2+} , seguido do pH de 8,3, com capacidade de $0,932 \text{ meq.g}^{-1}$ e $0,679 \text{ meq.g}^{-1}$ de íon Ca^{2+} e Mg^{2+} respectivamente e, por último, o pH de 6,3, com capacidade de $0,718 \text{ meq.g}^{-1}$ de Ca^{2+} e $0,642 \text{ meq.g}^{-1}$ de Mg^{2+} .

Em pH = 4,3, ou seja, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do material está carregada positivamente atraindo as cargas negativas, ou seja, os cloretos. Estes, por sua vez, atraem os íons metálicos em solução, Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Assim, no pH = 4,3, além da sorção que ocorrem nos sítios do adsorvente, os próprios íons sorvidos servem de sítios para os cloretos. Já em pH = 6,3, como não há diferença de cargas, ocorre somente a sorção dos íons metálicos no adsorvente. Em pH = 8,3, além da sorção no adsorvente, a superfície deste está carregada negativamente que atrai os íons metálicos.

Os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de sorção obtidos nos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e de difusão intrapartícula (DI), para o íon Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY.

Íon	Modelo	pH	q_{eq}^* (meq.g ⁻¹)	k_1^{**}	C^{***} (meq.g ⁻¹)	R ²	$\chi^2(10^2)$
Ca^{2+}	PPO	4,30	0,991±0,0336	0,366±0,0781	-	0,901	8,73
		6,30	0,756±0,0217	0,769±0,299	-	0,915	4,35
		8,30	0,884±0,0169	1,85±0,413	-	0,951	3,08
	PSO	4,30	1,07±0,0356	0,558±0,158	-	0,948	0,459
		6,30	0,771±0,0293	3,74±3,71	-	0,915	0,433
		8,30	0,909±0,0153	3,96±1,16	-	0,972	0,178
	DI	4,30	-	0,105±0,0239	0,427±0,117	0,622	3,34
		6,30	-	0,0624±0,0239	0,425±0,113	0,346	3,34
		8,30	-	0,0698±0,0239	0,532±0,108	0,386	3,85
Mg^{2+}	PPO	4,30	0,809±0,0157	1,50±0,292	-	0,951	0,264
		6,30	0,702±0,0269	0,247±0,0729	-	0,9156	0,428
		8,30	0,632±0,0118	0,644±0,127	-	0,963	0,124
	PSO	4,30	0,839±0,0175	3,80±1,27	-	0,958	0,226
		6,30	0,741±0,0419	0,774±0,527	-	0,928	0,369
		8,30	0,656±0,0129	2,39±0,752	-	0,977	0,0782
	DI	4,30	-	0,0658±0,0216	0,474±0,0980	0,408	3,16
		6,30	-	0,0772±0,0219	0,258±0,111	0,560	2,24
		8,30	-	0,0572±0,0177	0,331±0,0831	0,463	1,82

* q_{eq} é a quantidade de íons sorvido no equilíbrio (meq.g⁻¹), ** k_1 é a velocidade específica de sorção para o modelo de pseudo-primeira ordem (min⁻¹), ** k_2 é a velocidade específica de sorção para o modelo de pseudo-segunda ordem (g.meq⁻¹.min⁻¹) e ** k_3 é a velocidade específica de sorção para o modelo de difusão intrapartícula (meq.g⁻¹.min^{-1/2}). ***C é a constante do modelo que represente o efeito da camada limite (meq.g⁻¹).

Os valores dos coeficientes de correlação (R²) dos ajustes apresentados não são suficientes para determinar o melhor modelo da cinética de adsorção, pois este parâmetro é relacionado com equação linear, não sendo este o caso em questão. Desta forma, é necessário um parâmetro que relaciona a análise não linear, ou seja, o qui-quadrado (χ^2), que indica quanto próximo os pontos experimentais estão do modelo, quanto mais semelhante q_{eq} com q_{exp} menor será o valor de χ^2 [26].

O modelo de difusão intrapartícula foi o que apresentou os menores coeficientes de correlação e maiores qui-quadrado, também é visível, por meio da Figura 3, que este modelo não se ajustou adequadamente aos dados experimentais. O modelo de pseudo-primeira ordem obteve coeficiente linear menor e qui-quadrado maior quando comparado com o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou erros de mesma amplitude dos parâmetros, mesmo assim, devido o coeficiente linear ser maior e o qui-quadrado menor que os outros modelos, este modelo foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Para comprovar a teoria dos cloretos serem atraídos pela superfície positiva do adsorvente foi realizada a análise de cromatografia de ânions, dado pela Figura 4.

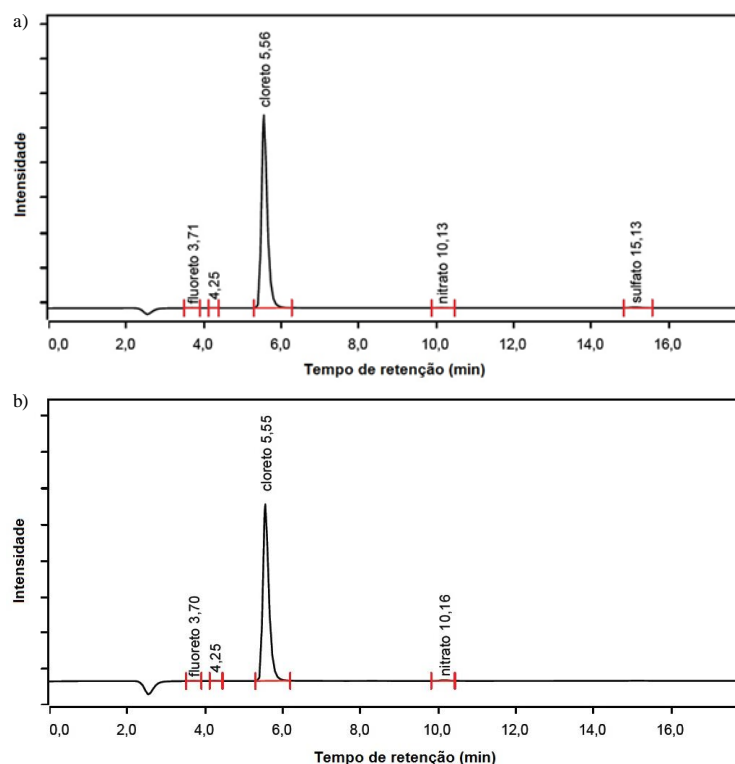


Figura 4: Cromatografia de ânions na sorção dos íons a) Ca^{2+} ; b) Mg^{2+} ; em zeólita NaY

Na Tabela 2 é demonstrado a quantidade de cloreto que foi atraído pelas cargas positivas criadas na superfície da zeólita NaY, quando a solução está em pH de 4,3.

Tabela 2: Dados da cromatografia de ânions: área do pico de cloreto, concentração de cloreto na solução após a sorção e quantidade sorvida de cloreto

Adsorvato	Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Concentração de Cl^- em solução ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)	Quantidade sorvida de Cl^- ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)
Ca^{2+}	1,207	9,400	0,160
Mg^{2+}	1,367	10,625	0,125

Por meio da Figura 4 e da Tabela 2 é possível concluir que uma determinada quantidade de cloreto é sorvida pela zeólita. Assim, as cargas positivas que são criadas na superfície da zeólita NaY em solução de pH de 4,3, atraem os cloretos que estão em solução que, por sua vez, atraem os íons metálicos Ca^{2+} ou Mg^{2+} , que também estão presentes na solução.

Devido a zeólita NaY possuir íons Na^+ , foi avaliado a possibilidade dos mesmos realizarem troca iônica com os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} durante o processo de sorção. A Figura 5 apresenta a quantidade sorvida de íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} e a quantidade de Na^+ liberada pela zeólita NaY.

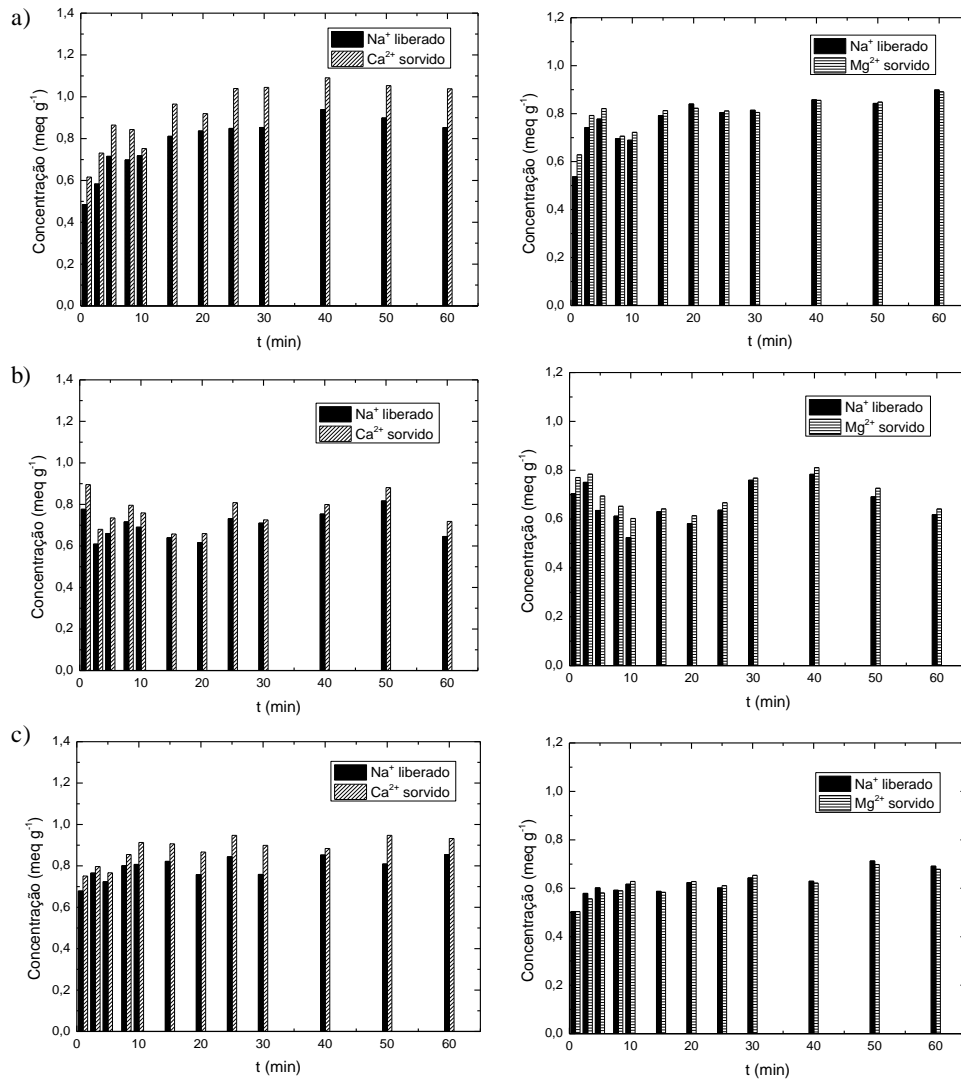


Figura 5: Comparação entre o íon Na^+ liberado e sorção de (▨) íon Ca^{2+} e de (◻) íon Mg^{2+} na zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

Por meio da Figura 5 é possível observar que a quantidade de íon Na^+ que é liberado é aproximadamente igual à quantidade de íon Ca^{2+} ou Mg^{2+} que é sorvido. Sabendo que o processo de troca iônica é estequiométrico, isto comprova que a zeólita NaY é predominantemente um trocador iônico. A diferença que existe entre os íons de sorvidos e liberados é devido ao processo de adsorção. Assim, a contribuição do processo de adsorção para a zeólita NaY é muito pequena, ou desprezível, perante a contribuição do processo de troca iônica para a quantidade total de cátions sorvida. Desta forma, a zeólita é um trocador iônico e não um adsorvente [5, 8, 27, 28, 29, 30].

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a quimissorção é a etapa de controle de velocidade dos processos de sorção [24]. Isto está de acordo com o que foi dito anteriormente, ou seja, na troca iônica para o íon Ca^{2+} ou Mg^{2+} ser sorvido é necessário o íon Na^+ ser liberado. Logo, a ligação Na^+ com a zeólita é mais fraca do que a ligação Ca^{2+} e Mg^{2+} com a zeólita.

Após os processos de sorção das zeólitas NaY, foi avaliado se o material adsorvente não sofreu perdas na sua cristalinidade. Foi analisado nos dois valores extremos de pH (4,3; 8,3) e com os dois íons metálicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}). Os resultados podem ser observados na Figura 6.

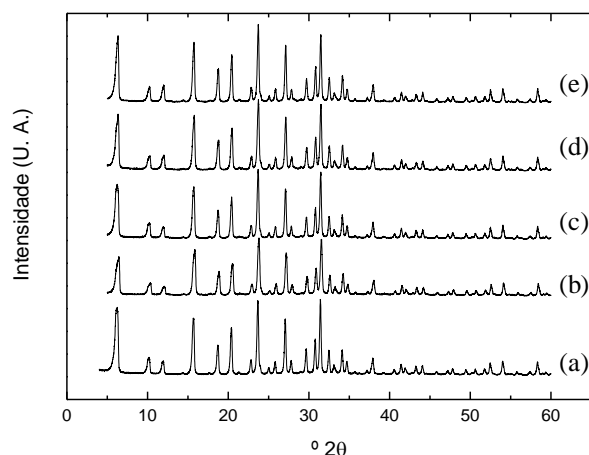


Figura 6: Difração de raios X da: (a) zeólita NaY; (b) zeólita NaY sorvida com Ca^{2+} em pH 4,3; (c) zeólita NaY sorvida com Ca^{2+} em pH 8,3; (d) zeólita NaY sorvida com Mg^{2+} em pH 4,3; (e) zeólita NaY sorvida com Mg^{2+} em pH 8,3

Os picos característicos da cristalinidade da zeólita NaY [21] também são encontrados nas zeólitas NaY com modificações e são observados nos difratogramas na Figura 6. Por meio da intensidade dos picos característicos da zeólita NaY é possível observar que todos os processos de sorção (neste caso troca iônica) tiveram baixa influência na cristalinidade, de forma que não afetasse a estrutura cristalina da zeólita NaY. Os ensaios realizados em meio ácido (letras (b) e (d)) foram os que mais afetaram a cristalinidade do material sólido, para o Ca^{2+} (b) a cristalinidade final foi de 80,80% comparada com a inicial (a) e, para o Mg^{2+} (d) foi de 89,01%. Quando a zeólita é submetida à uma solução de pH ácido, esta pode perder alumínio da sua estrutura, colapsando-a [21]. Nos ensaios realizados em meio básico a cristalinidade para a amostra sorvida com Ca^{2+} (c) foi de 88,16%, enquanto para o íon Mg^{2+} (e) foi 91,30%.

Devido a sorção da sílica gel levar maior tempo para entrar em equilíbrio, os estudos das cinéticas de sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em sílica gel foram conduzidos até 12 horas. Os resultados desses ensaios podem ser visualizados na Figura 7. Os modelos cinéticos de sorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segundo ordem e difusão intrapartícula foram ajustados a cinética de sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em sílica gel e também podem ser observados na Figura 7.

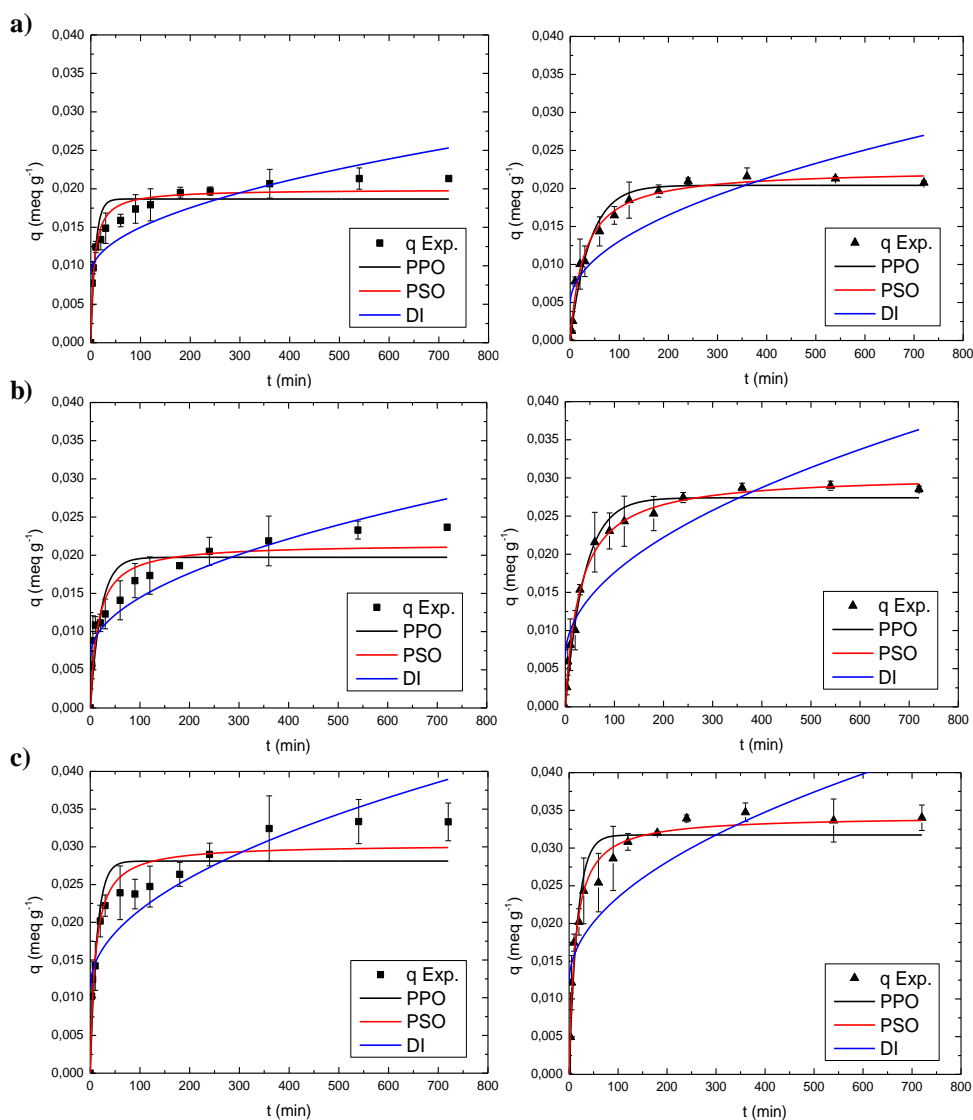


Figura 7: Ajuste dos modelos cinéticos para a sílica gel na sorção de (■) íon Ca^{2+} e de (▲) íon Mg^{2+} , em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.

O tempo de equilíbrio da sílica gel, pela Figura 7, foi de 360 minutos para os dois íons em todos os valores de pH. Também observou-se que o pH de 6,7 teve a maior quantidade de íons sorvidos, $0,033 \text{ meq.g}^{-1}$ do íon Ca^{2+} e $0,034 \text{ meq.g}^{-1}$ do íon Mg^{2+} , seguido do valor de pH de 4,7, com sorção de $0,022 \text{ meq.g}^{-1}$ e $0,029 \text{ meq.g}^{-1}$ dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} respectivamente e, por último, o valor de pH de 2,7, com sorção de $0,021 \text{ meq.g}^{-1}$ de Ca^{2+} e de Mg^{2+} .

É possível verificar, por meio da Figura 3 e 7, que a capacidade sorção da sílica gel é significativamente inferior a capacidade da zeólita NaY para os dois íons em estudo. A sílica gel contém grande quantidade de grupos silanóis cobrindo sua superfície, fazendo com que esta tenha um comportamento ácido [28]. Logo, a sílica gel irá interagir mais fortemente em pH mais elevado, ou seja, o pH deste estudo não favoreceu a sorção de íons da solução.

Para os dois íons metálicos, a sorção foi maior quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, ou seja, $\text{pH} = 6,7$. Este fato é explicado pelos grupos silanóis que existem na superfície da sílica gel e pela atração das cargas negativas, criadas na superfície do material quando este está em pH superior ao seu pH_{PCZ} , pelas cargas positivas dos íons em solução. Por consequência, quando a solução está em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, são criadas cargas positivas na superfície da sílica gel, que repelem os íons de cargas positivas que estão em solução, justificando o fato do $\text{pH} = 2,7$ sorver uma menor quantidade do que os outros valores de pH estudados [32,33]. Em $\text{pH} = 4,7 = \text{pH}_{\text{PCZ}}$, não são geradas cargas na superfície do material adsorvente, assim, o material não atrai e nem repele os íons metálicos. Logo, o valor da quantidade de íons sorvida neste valor de pH é correspondente

à capacidade de adsorção do material.

Os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de sorção obtidos nos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e de difusão intrapartícula (DI), para o íon Ca^{2+} e Mg^{2+} em sílica gel são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em sílica gel.

Íon	Modelo	pH	$q_{eq}^* (\text{meq g}^{-1})(10^2)$	k_i^{**}	$C^{***} (\text{meq g}^{-1}) (10^2)$	R^2	$\chi^2(10^6)$
Ca^{2+}	PPO	2,70	1,87±0,0753	0,109±0,0236	-	0,867	4,94
		4,70	1,97±0,117	0,0478±0,0132	-	0,798	9,83
		6,70	2,81±0,132	0,0754±0,0177	-	0,852	14,0
	PSO	2,70	1,99±0,0543	7,53±1,41	-	0,952	1,80
		4,70	2,14±0,105	3,07±0,893	-	0,901	4,81
		6,70	3,03±0,114	3,30±0,795	-	0,927	6,90
	DI	2,70	-	0,000613±0,000114	0,886±0,135	0,684	11,7
		4,70	-	0,000769±0,000101	0,676±0,120	0,842	7,71
		6,70	-	0,00103±0,000154	1,13±0,200	0,771	21,6
Mg^{2+}	PPO	2,70	2,04±0,0608	0,0251±0,00307	-	0,968	2,01
		4,70	2,74±0,0640	0,0256±0,0247	-	0,980	2,25
		6,70	3,17±0,103	0,0594±0,00922	-	0,938	8,01
	PSO	2,70	2,25±0,0536	1,55±0,195	-	0,986	0,86
		4,70	3,04±0,0551	1,11±0,105	-	0,992	0,89
		6,70	3,42±0,0715	2,38±0,307	-	0,981	2,27
	DI	2,70	-	0,000827±0,000130	0,480±0,170	0,751	15,5
		4,70	-	0,00111±0,000169	0,647±0,220	0,766	25,9
		6,70	-	0,00113±0,000217	1,21±0,283	0,668	42,9

Por meio da Figura 7 e da Tabela 3 (pelo coeficiente de correlação e qui-quadrado) é possível observar que o modelo de difusão intrapartícula não obteve bom ajuste aos dados experimentais. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou coeficiente de correlação superior e qui-quadrado inferior aos outros modelos para todos os valores de pH. Os erros associados aos parâmetros deste modelo são menores que 10% e também inferiores ao do modelo de pseudo-primeira ordem. Logo, conclui-se que o modelo cinético que melhor representa a cinética de adsorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em sílica gel é o de pseudo-segunda ordem. Este modelo assume que interações fortes é a etapa de controle de velocidade de processos de adsorção [24]. Então, o mecanismo de sorção de íons na sílica gel é dominado pela geração de cargas superficiais e neutralização destas pelos íons anteriormente presentes na solução. Logo, o mecanismo de sorção que predomina na sílica gel é a adsorção.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou o mecanismo de sorção presente na zeólita NaY e na sílica gel, para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em diferentes valores de pH da solução. A zeólita NaY, tem maior capacidade de sorção no pH 4,3 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$). Neste valor de pH a zeólita NaY está carregada positivamente, atraindo os cloretos que estão em solução que, por sua vez, atraem os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que estão em solução. O mecanismo de adsorção na zeólita NaY ocorre simultaneamente com a troca iônica, porém, a quantidade sorvida por adsorção é pequena, ou até mesmo desprezível, quando comparada à troca iônica. Assim, a zeólita NaY é predominantemente um trocador iônico. O modelo de pseudo-segunda ordem foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, que as ligações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} com a zeólita NaY são mais fortes do que a ligação desta com o íon Na^+ .

Todavia, na sílica gel o valor de pH da solução com maior capacidade de sorção foi de 6,7 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$). Neste valor de pH além da quantidade de íons que realizam adsorção, as cargas residuais da sílica gel tem caráter negativo atraindo os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que estão em solução. O principal mecanismo de sorção da sílica gel é a adsorção. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que interações fortes (neste caso adsorção) é a etapa de controle de velocidade dos processos de sorção da sílica gel.

Por fim, nota-se que o estudo do mecanismo de sorção presente em diferentes materiais adsorventes é muito importante, pois o simples fato de alterar o valor de pH da solução pode alterar na quantidade sorvida de um adsorvato, bem como o mecanismo envolvido, favorecendo ou desfavorecendo o processo.

5. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] NALAPARAJU, A., JIANG, J., “Ion exchange in Metal-Organic Framework for water purification: Insight from molecular simulation”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 12, pp. 6925–6931, mar. 2012.
- [2] SPERLING, M. V., Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, 3 ed, v. 1, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 2005.
- [3] ARUP, K. S., YIZHAK, M., *Ion exchange and solvent extraction: A series of advances*, v. 16, New York, Marcel Dekker, 2004.
- [4] BARAKAT, M. A., “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, pp. 361–377, oct. 2011.
- [5] FU, F., WANG, Q., “Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review”, *Journal of Environmental Management*, v. 92, pp. 407–418, mar. 2011.
- [6] IHSANULLAH, ABBAS, A., AL-AMER, A. M., *et al.*, “Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications” , *Separation and Purification Technology*, v. 157, pp. 141–161, jan. 2016.
- [7] DAS, N., DAS, D., “Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview”, *Journal of Rare Earths*, v. 31, pp. 933–943, oct. 2013.
- [8] NIKOLOSKI, A. N., ANG, K.-L., “Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions”, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, v. 35, pp. 369–389, dec. 2013.
- [9] ZHONG, L., PENG, X., YANG, D., *et al.*, “Adsorption of heavy metals by a porous bioadsorbent from lignocellulosic biomass reconstructed in an ionic liquid”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, pp. 5621–5628, may. 2012.
- [10] SONG, H., WAN, X., DAI, M., *et al.*, “Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu-Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite”, *Fuel Processing Technology*, v. 116, pp. 52–62, dec. 2013.
- [11] McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P., Unit operations of chemical engineering, 6a ed. New Delhi, McGraw Hill International, 2001.
- [12] INCE, N. H., APICKYAN, I. G., “Combination of activated carbon adsorption with lighth-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide”, *Water Research.*, v. 34, n. 17, pp. 4169–4176, dez. 2000.
- [13] THOMAS, W. J., CRITTENDEN, B., Adsorption Technology and Design. 1 ed, Great Britain, Elsevier Science & TechnologyBooks, 1998.
- [14] HELFFERICH, F., *Ion exchange*. 1 ed, New York, Dover Publication, 1995.
- [15] SUNDSTROM, D. W. KLEI, H. E., *Wastewater treatment*, 2 ed, v. 26, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1979.
- [16] SARMA, J., MAHIUDDIN, S. “Specific ion effect on the point of zero charge of α -alumina and on the adsorption of 3,4-dihydroxybenzoic acid onto α -alumina surface” , *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 457, pp. 419–424, jun. 2014.
- [17] PARK, J., REGALBUTO, J. R., “A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect os oxide surfaces at incipient wetness”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 175, n. 1, pp. 239–252, out. 1995.
- [18] BLEAM, W. F., McBRIDE, M. B., “Cluster formation versus isolated-site adsorption - A study of Mn(II) and Mg(II) adsorption on boehmite and goethine”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 103, n. 1, pp. 124–132, 1985.
- [19] BRECK, D. W., Zeolite molecular sieve, 1 ed, New York, John Wiley & Sons, 1974.
- [20] FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., *Catálise heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- [21] GIANNETTO, G. P., MONTES, A. R., RODRÍGUES, G. F., *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. 1 ed, Caracas, Editorial Innovación Tecnológica, 2000.
- [22] OSCIK, J., Adsorption. 1 ed, New York, John Wiley & Sons, 1982.

- [23] LAGERGREN, S., “Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens”, *Handlingar*, v. 24, N. 4, pp. 1–39, 1898.
- [24] HO, Y. S., McKAY, G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, pp. 451–465, Jul. 1999.
- [25] HO, Y. S., NG, J. C. Y., McKAY, G., “Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review”, *Separation & Purification Reviews*, v. 29, n. 2, pp. 189–232, Oct. 2000.
- [26] CABRITA, I., RUIZ, B., MESTRE, A. S., *et al.*, “Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues”, *Chemical Engineering Journal*, v. 163, n. 3, pp. 249–255, jul. 2010.
- [27] OSTROSKI, I. C., BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., *et al.*, “A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, pp. 1404–1412, jan. 2009.
- [28] ROSALES, E., RAZOS, M., SANROMÁN, M. A., *et al.*, “Application of zeolite-*Arthrobacter viscosus* system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B”, *Desalination*, v. 284, pp. 150–156, jan. 2012.
- [29] OSTROSKI, I. C., DANTAS, J., SILVA, E. A., *et al.*, “Competing ion exchange of Zn²⁺ and Fe³⁺ in NaY zeolite,” *Adsorption Science & Technology*, v. 30, pp. 275–292, apr. 2012.
- [30] OSTROSKI, I. C., SILVA, E. A., ARROYO, P. A., *et al.*, “Experimental and modelling studies of ion exchange equilibria between zeolite NaY and an electrolytic solution of iron”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 372, pp. 76–84, jun. 2014.
- [31] AIROLDI, C., FARIAS, R. F., “O uso da sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais”, *Quimica Nova*, v. 23, pp. 496–503, jul/ago. 2000.
- [32] SOUSA, K. S., AUGUSTO FILHA, V. L. S., PINTO, V. H. A., *et al.*, “Quimissorção de cations divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico - a influência do pH e força iônica”, *Quimica Nova*, v. 30, n. 3, pp. 528–534, maio/jun. 2007.
- [33] ÁVILA, T. C., SEGATELLI, M. G., BEIJO, L. A., *et al.*, “Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre”, *Quimica Nova*, v. 33, n. 2, pp. 301–308, jan. 2010.