

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**IDENTIFICAÇÃO DOS MECANISMOS DE SORÇÃO EM
DIFERENTES SÓLIDOS**

HÉLIDA MONIQUE CORDASSO FAGNANI

**Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá como parte
integrante do requisito para
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.**

Maringá, Junho de 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

IDENTIFICAÇÃO DOS MECANISMOS DE SORÇÃO EM DIFERENTES SÓLIDOS

Hélida Monique Cordasso Fagnani
Engenheira Química, Unioeste, 2011.
Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá como
parte integrante do requisito para obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia
Química, área de Desenvolvimento de
Processos.

Maringá – PR - Brasil
Junho de 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Héli da Monique Cordasso Fagnani perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 27 de junho de 2014.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Orientador / Presidente


Profª Drª Indianara Conceição Ostroski
Membro


Profª Drª Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

F156i Fagnani, Héliida Monique Cordasso
Identificação dos mecanismos de sorção em
diferentes sólidos. -- Maringá, 2014.
109 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2014.

1. Mecanismos de sorção. 2. Zeólita NaY. 3.
Sílica gel. 4. Adsorção. 5. Troca Iônica. I. Arroyo,
Pedro Augusto, orient. II. Universidade Estadual de
Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de
Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. III. Título.

CDD 21.ed. 622.361

Dedico este trabalho aos meus pais, Jair e Luzinete, por todo apoio, dedicação e incentivo.

A todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram para a finalização, deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por providenciar cada um de meus passos e por me dar força interior para superar as dificuldades.

À minha família, a qual amo muito, que sempre me incentivaram em minhas decisões.

Ao meu namorado Pedro, que apesar de estar presente há pouco tempo na minha vida, foi meu maior apoio e conforto nessa hora crítica.

Ao professor Pedro Augusto Arroyo pela oportunidade, orientação, dedicação, confiança e amizade demonstrada durante todo este período, essencial para a realização deste trabalho.

À professora Maria Angélica pela ajuda, opiniões e sugestões que muito contribuíram para a elaboração deste trabalho. Pelas conversas descontraídas que auxiliaram em meu amadurecimento. E, junto com o professor Pedro Arroyo, me proporcionaram experiências de vida antes imagináveis.

Aos meus familiares pelo apoio incondicional com suas palavras de confiança e carinho.

Aos amigos do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), pelas valiosas discussões sobre o trabalho desenvolvido, pelas críticas, pelos bate-papos descontraídos e pelos bolos e cafezinhos.

À Jozi pelo auxílio, sugestões, opiniões e análises.

Aos meus amigos de mestrado, Dayane, Paola, Patricia, Milene, Maira, Fernando, Camila Miranda e Camila Braga pelo companheirismo, alegria, por dividir os momentos difíceis e pelos cafés.

À aluna de iniciação científica Mara por colaborar significativamente no desenvolvimento da parte experimental.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá por ter permitido a realização deste estudo.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“A persistência é o menor caminho do êxito”. (Charles Chaplin)

IDENTIFICAÇÃO DO MECANISMO DE SORÇÃO EM DIFERENTES SÓLIDOS

Autora: Héliida Monique Cordasso Fagnani

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil.

RESUMO

A existência de metais em efluentes pode causar danos tanto à saúde humana quanto à indústria, pois metais como cálcio e magnésio são responsáveis pela dureza da água. Assim, é imprescindível a remoção desses contaminantes. Os processos de adsorção e troca iônica vêm se constituindo em métodos eficientes e de baixo custo operacional. Porém, são fenômenos semelhantes e que podem ocorrer simultaneamente, proporcionando dificuldade quanto ao dimensionamento de equipamentos no tratamento de resíduos. Parâmetros, tais como o pH do efluente, podem tornar um processo de tratamento nem sempre favorável. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o mecanismo de sorção de íons metálicos, em diferentes materiais sólidos. O estudo foi realizado para um material exclusivamente adsorvente (sílica gel) e outro com grande capacidade de troca iônica (zeólita NaY). A sílica gel é um polímero inorgânico amorfo, formado por unidades tetraédricas de SiO_2 distribuídas aleatoriamente. Já a zeólita NaY é um material cristalino, formado por tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 , que originam uma estrutura microporosa. Estes adsorventes foram caracterizados por: ponto de carga zero, adsorção/dessorção de N_2 , espectroscopia no infravermelho e difração de raio X. Estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados para a sorção dos íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} , além da medição do pH da solução após cada ensaio. Estes estudos junto com as caracterizações dos adsorventes, possibilitaram a identificação do mecanismo de sorção da sílica gel e da zeólita NaY. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais obtidos. Para os

testes de equilíbrio foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. Para a zeólita NaY, o mecanismo de troca iônica é realizado entre o íon Na^+ que é liberado com o íon Ca^{2+} ou Mg^{2+} que é sorvido. Logo, a diferença que há entre a quantidade sorvida pela liberada é o mecanismo adsorção. Assim o mecanismo que prevalece na zeólita NaY é o de troca iônica. O pH_{PCZ} da zeólita NaY é 6,3 e a maior capacidade de sorção foi no pH 4,3. Quando o adsorvente é submetido à uma solução de pH diferente ao seu pH_{PCZ} , são geradas cargas na superfície deste material. Neste caso, o pH 4,3 gera cargas positivas, estes íons atraem os cloretos que estão presentes na solução que, por consequência, atraem os íons metálicos da solução. Simultaneamente, ocorre a troca iônica dos íons Na^+ da zeólita NaY com os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} que estão em solução. Em pH 8,3, a zeólita NaY realiza a troca iônica dos íons Na^+ com os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} da solução, e devido a superfície do adsorvente estar carregada negativamente, ocorre, também, a atração dos íons metálicos Ca^{2+} ou Mg^{2+} da solução. Em pH 6,3, ocorre somente a troca iônica do Na^+ com Ca^{2+} ou Mg^{2+} e a adsorção, porém esta com menor intensidade. Em sílica gel, ocorre atrações entre superfície e íons em solução, porém o mecanismo que prevalece é a adsorção. Em pH 4,7 ocorre somente o processo de adsorção, em pH 6,7 as cargas negativas geradas na superfície do adsorvente atraem os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} e, em pH 2,7 as cargas positivas geradas na superfície repelem os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Para a zeólita NaY o modelo mais representativo dos dados de sorção obtidos foi o de pseudo-primeira ordem, indicando que a sorção foi precedida por difusão por meio de uma camada limite. Para a sílica gel o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou, assumindo que a adsorção forte é a etapa de controle de velocidade dos processos de adsorção. Já o modelo de isoterma que melhor se ajustou, tanto a zeólita NaY quando a sílica gel, foi o de modelo de Langmuir-Freundlich. Este modelo demonstrou que a força de atração adsorvente-adsorvato é mais forte no pH_{PCZ} de ambos adsorventes. Concluindo, que na zeólita NaY a troca iônica tem grande força de atração adsorvente-adsorvato e, que as outras atrações que ocorrem entre adsorvente-adsorvato são forças fracas. De forma similar foi observado na sílica gel, a adsorção tem grande força de atração adsorvente-adsorvato e as demais atrações são fracas.

IDENTIFICATION OF THE SORPTION MECHANISM IN DIFFERENT SOLID

Author: Héliida Monique Cordasso Fagnani

Supervisor: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil.

ABSTRACT

The existence of metals in wastewater can cause damage to both human health as industry, because metals like calcium and magnesium are responsible for water hardness. Therefore, it is essential to remove these contaminants. The processes of adsorption and ion exchange are methods that are efficient and low operating cost. However, are similar phenomena and may occur simultaneously, providing difficulties related to the design of equipment for the treatment of waste. Parameter such as the pH of the effluent may become a favorable process in an unfavorable. In this context, the aim of this study was to evaluate the mechanism of sorption of metal ions, in different solids. The study was conducted with an exclusively adsorbent material (silica gel) and one with high capacity ion exchange (zeolite NaY). Silica gel is an amorphous inorganic polymer, formed by tetrahedral units of SiO_2 randomly distributed. The zeolite NaY is a crystalline material formed by tetrahedrons of SiO_4 and AlO_4^- , which originate from a microporous structure. These adsorbents were characterized by zero point of charge (PZC), adsorption/desorption of N_2 , Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XDR). Kinetic and equilibrium investigation were conducted for the sorption of ions Ca^{2+} and Mg^{2+} , in addition to measuring the pH of the solution after each test. These studies, together with the characterizations of the adsorbents, allowed identification of the mechanism of sorption of silica gel and zeolite NaY. The kinetic models of pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion were adjusted to the experimental data obtained. To equilibrium tests, models of Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich were adjusted. For zeolite NaY, the ion exchange

mechanism is performed between the Na^+ ion that is released with the ion Ca^{2+} or Mg^{2+} is sorbed. Thus, the difference that exists between the amounts sorbed by the released is the adsorption mechanism. Therefore, the mechanism that prevails in zeolite NaY is ion exchange. The PZC of zeolite NaY is 6.3 and the highest sorption capacity was at pH 4.3. When the adsorbent is submitted to a solution of pH different of PCZ, charges are generated on the surface of this material. In this case, the pH 4.3 of solution generates positive charges, these ions attract the chlorides that are present in the solution, therefore, attract metal ions from solution. Simultaneously, the ion exchange of Na^+ ions from zeolite NaY with Ca^{2+} or Mg^{2+} ions that are in solution occurs. At pH 8.3, the zeolite NaY performs the ion exchange of Na^+ ions with Ca^{2+} or Mg^{2+} ions of the solution, and due to the adsorbent surface is negatively charged, occurs also the attraction of metal ions Ca^{2+} or Mg^{2+} from solution. At pH 6.3, occurs only ion exchange of Na^+ ion with Ca^{2+} or Mg^{2+} ion and adsorption, but this less intense. Silica gel, attractions between the surface and ions in solution occurs, but the mechanism is that adsorption takes prevail. At pH 4.7 only the adsorption occurs, at pH 6.7 the negative charges generated on the surface of the adsorbent attract Ca^{2+} or Mg^{2+} ions, and pH 2.7 the positive charges generated on the surface repel Ca^{2+} or Mg^{2+} ions. For zeolite NaY, the most representative model sorption data obtained was the pseudo-first-order, indicating that the sorption was preceded by diffusion through a boundary layer. For silica gel, the model pseudo-second-order better adjusted, assuming that strong adsorption is the stage that control the speed of the adsorption. In addition, the isotherm model best fit for zeolite NaY and silica gel was the Langmuir-Freundlich model. This model showed that the force of attraction adsorbent-adsorbate is stronger in PZC for both adsorbents. Concluding that in zeolite NaY the ion exchange has great power of attraction adsorbent-adsorbate and, other attractions that occur between adsorbent-adsorbate are weak forces. Similarly, has been observed in silica gel, the adsorption has great power of attraction adsorbent-adsorbate and other attractions are weak.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE METAIS EM SISTEMAS AQUOSOS	5
2.2. MAGNÉSIO	3
2.3. CÁLCIO	4
2.4. ADSORÇÃO	6
2.5. TROCA IÔNICA	7
2.6. ADSORVENTES/TROCADORES IÔNICOS	8
2.6.1. Zeólitas	10
2.6.1.1. Zeólita Y	12
2.6.2. Sílica Gel	13
2.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	16
2.7.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	18
2.7.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	18
2.7.3. Modelo de Weber e Morris	19
2.8. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	20
2.8.1. Isoterma de Langmuir	26
2.8.2. Isoterma de Freundlich	27
2.8.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich	28
2.9. ISOTERMA DE TROCA IÔNICA	28
2.10. CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1. MATERIAIS	31
3.1.1. Adsorventes	31
3.1.2. Adsorvatos	31
3.2. MÉTODOS	31
3.2.1. Pré-tratamento dos Adsorventes	31
3.2.2. Caracterização do Adsorvente	32
3.2.2.1. Composição Química	32

3.2.2.2.	Análise de Perda por Ignição	33
3.2.2.3.	Difração de Raio X (DRX)	34
3.2.2.4.	Adsorção/Dessorção de N ₂	34
3.2.2.5.	Ponto de Carga Zero	35
3.2.2.6.	Espectroscopia no Infravermelho	35
3.2.3.	Caracterização dos Adsorvatos	36
3.2.3.1.	Especiação	36
3.2.3.2.	Determinação da Concentração de Metal na Solução	36
3.2.4.	Ensaio de Sorção dos Cátions Ca ²⁺ e Mg ²⁺	37
3.2.4.1.	Obtenção da Cinética de Sorção	37
3.2.4.2.	Obtenção da Isoterma de Sorção	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	41
4.1.1.	Composição Química	41
4.1.2.	Difração de Raio X das Amostras de Partida	41
4.1.3.	Adsorção/Dessorção de N ₂	42
4.1.4.	Ponto de Carga Zero	47
4.1.5.	Espectroscopia no Infravermelho	49
4.1.6.	Difração de Raio X das Zeólitas Modificadas	51
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVATOS	53
4.2.1.	Especiação	53
4.3.	ESTUDO DA SORÇÃO DE ÍONS Ca ²⁺ E Mg ²⁺	54
4.3.1.	Cinética de Sorção	55
4.3.2.	Isoterma de Sorção	80
5.	CONCLUSÕES	94
6.	REFERÊNCIAS	97

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do Magnésio	3
Tabela 2 – Propriedades do Cálcio.....	4
Tabela 3 – Características dos sais utilizados	31
Tabela 4 – Caracterização dos adsorventes.....	41
Tabela 5 – Propriedades texturais dos adsorventes	45
Tabela 6 – Dados da cromatografia de ânions: área do pico de cloreto, concentração de cloreto na solução após a sorção e quantidade sorvida de cloreto	65
Tabela 7 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY.....	77
Tabela 8 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em sílica gel.....	78
Tabela 9 – Valores dos parâmetros obtidos para o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY	91
Tabela 10 – Valores dos parâmetros obtidos para o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em sílica gel.	91

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina da zeólita Y	12
Figura 2 - Corte da estrutura com localização dos sítios.....	13
Figura 3 - Diagrama das unidades que formam o esqueleto da sílica gel	14
Figura 4 - Esquema dos tipos de grupos silanóis encontrados na superfície da sílica gel	15
Figura 5 - Passos da adsorção.....	16
Figura 6 - Isotermas de adsorção de gases e vapores.....	20
Figura 7 - Classificação das Isotermas.....	22
Figura 8 - Tipos de isotermas em fase líquida.....	23
Figura 9 - Isotermas de troca catiônica, em que $x_{a(z)}$ é a fração de íons presente no adsorvente e $x_{a(s)}$ é a fração de íons presente na solução.....	29
Figura 10 - Sistema de filtração a vácuo adaptado (a); Amostra filtrada a vácuo (b)	38
Figura 11 - Difração de raio X da zeólita NaY e da sílica gel.....	42
Figura 12 - Isotermas de (■) adsorção e (□) dessorção de N ₂ dos adsorventes (a) zeólita NaY; (b) Sílica gel	43
Figura 13 - Distribuição de tamanho de poros dos adsorventes.....	45
Figura 14 – Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) dos adsorventes: a) zeólita NaY; b) sílica gel	48
Figura 15 - Espectroscopia no Infravermelho dos adsorventes: a) zeólita NaY; b) sílica gel	50

- Figura 16** - Difração de raio 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 8,3.52
- Figura 17** - Especificação do a) Cloreto de cálcio e b) Cloreto de Magnésio para uma concentração de íon metálico de 15 meq L^{-1}53
- Figura 18** - Sorção dos íons Ca^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.56
- Figura 19** - Sorção dos íons Mg^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.57
- Figura 20** - Sorção dos íons Ca^{2+} em zeólita NaY, no tempo de 1 hora, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.60
- Figura 21** - Sorção dos íons Mg^{2+} em zeólita NaY, no tempo de 1 hora, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.61
- Figura 22** – *Cromatografia de ânions na sorção dos íons a) Cálcio; b) Magnésio; em zeólita NaY*64
- Figura 23** – *Variação do pH da solução em função do tempo de sorção em zeólita NaY, para: a) Cálcio; b) Magnésio*65
- Figura 24** – Comparação entre o íon Ca^{2+} sorvido e o íon Na^+ liberado pela zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.67
- Figura 25** – Comparação entre o íon Mg^{2+} sorvido e o íon Na^+ liberado pela zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.68
- Figura 26** - Sorção dos íons Ca^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.70
- Figura 27** - Sorção dos íons Mg^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,771
- Figura 28** – *Variação do pH da solução em função do tempo de sorção em sílica gel, para: a) cálcio; b) magnésio*73

- Figura 29** - 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) 8,3.75
- Figura 30** - 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) 6,7.76
- Figura 31** - Isotermas de sorção dos íons Ca^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.81
- Figura 32** - Isotermas de sorção dos íons Mg^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.82
- Figura 33** - Isotermas de sorção dos íons Ca^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.85
- Figura 34** - Isotermas de sorção dos íons Mg^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.86
- Figura 35** - Ajuste dos modelos de isoterma para a sorção de (■) íon Ca^{2+} e de (▲) íon Mg^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.89
- Figura 36** - Ajuste dos modelos de isoterma para a sorção de (■) íon Ca^{2+} e de (▲) íon Mg^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.90

1. INTRODUÇÃO

A existência de metais em efluentes pode causar danos tanto à saúde humana quanto à indústria, pois metais como cálcio e magnésio são responsáveis pela dureza da água. A dureza causa sabor desagradável à água e pode ter efeitos laxativos. Na indústria, estes íons pode causar a formação de incrustações, danificando tubulações e equipamentos.

Para a remoção de metais de estudo, cálcio e magnésio, dos efluentes, vêm sendo utilizados diversos processos, os quais, em geral apresentam alto custo e/ou baixa eficiência no caso de baixas concentrações de metais dissolvidos em soluções. Os processos de adsorção e troca iônica vêm se constituindo em alternativas aos métodos convencionais. Estes apresentam como vantagens os baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a serem dispostos e alta eficiência em remoção de metais de efluentes muito diluídos (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998), além de serem processos altamente seletivos.

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e uma sólida, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. O processo de troca iônica assemelha-se à adsorção. A diferença entre os dois fenômenos é que a troca iônica é um processo estequiométrico, ou seja, todo o íon que é removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica.

O processo de adsorção/troca iônica é influenciado por vários parâmetros operacionais tais como temperatura, agitação, tempo de contato do adsorvato com o adsorvente e concentração inicial da solução. Porém, há poucos trabalhos que estudam a influência o efeito da adsorção em função do pH do meio. Segundo Jeppu e Clemente (2012), não existem estruturas analíticas de modelagem de adsorção disponíveis na literatura que possam ser usadas como uma alternativa analítica aos modelos de complexação para simular os efeitos de adsorção como função do pH.

Neste contexto, o objetivo desta dissertação foi identificar o mecanismo de sorção de íons metálicos, em diferentes materiais sólidos. Para atingir este objetivo, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- a) escolha de dois materiais, sendo um exclusivamente adsorvente e outro com grande capacidade de troca iônica;
- b) caracterização desses adsorventes por adsorção/dessorção de N₂, espectroscopia no infravermelho, difração de raio X e ponto de carga zero;
- c) obtenção das cinéticas e das isotermas de sorção, em diferentes valores de pH (em condições nas quais a superfície dos adsorventes seja carregada negativamente, positivamente e em condições neutras, ou seja, no ponto de carga zero), para poder avaliar o mecanismo de sorção em diferentes valores de pH;
- d) ajuste de modelos à cinética e às isotermas para permitir o entendimento do mecanismo de sorção;
- e) identificação do mecanismo de sorção dos materiais adsorventes estudados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MAGNÉSIO

O metal magnésio pertencente à família 2A da tabela periódica. É um metal alcalino terroso, sólido nas condições ambientes, de coloração prateada e quando pulverizado e exposto ao ar se inflama produzindo uma chama branca. Reage rapidamente, com liberação de calor, em contato com o ar, motivo pelo qual deve ser manipulado com precaução (VOGEL, 2002). É o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre e ocorre na natureza sob a forma de vários minerais, tais como a dolomita, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ e a magnesita MgCO_3 , sendo ainda o terceiro elemento mais abundante na água do mar, no qual é obtido comercialmente (SHRIVER e ATKINS, 2008). As propriedades do magnésio são apresentadas na Tabela 1 – Propriedades do Magnésio.

Tabela 1 – Propriedades do Magnésio

Propriedades	Magnésio
Número atômico	12
Massa atômica ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	24,305
Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a 20 °C e 1 atm)	1,74
Ponto de Fusão (°C)	650
Ponto de Ebulição (°C)	1090
Raio Atômico (nm)	0,16
Raio Hidratado (Å)	4,28

Fonte: Vogel (2002); Shriver e Atkins (2008); Nightingale (1959).

O magnésio foi descoberto em 1755 pelo escocês Joseph Black. É empregado principalmente como elemento de liga com o alumínio e usado como material refratário em fornos, assim como na agricultura, indústrias químicas e de construção (VOGEL, 2002). Outros usos incluem flashes fotográficos, pirotecnia e bombas incendiárias. Na

medicina é aplicado como “leite de magnésia”, $Mg(OH)_2$, que é um remédio comum para indigestão e o “sal de Epson”, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, que é usado para vários tratamentos de saúde (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O principal problema na produção de magnésio é sua alta reatividade com o oxigênio e com a água. No entanto, o metal pode ser manuseado com segurança devido à presença de um filme de óxido passivante inerte na sua superfície (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O cátion bivalente Mg^{2+} , bem como o Ca^{2+} , são os cátions mais frequentes associados à dureza da água (SPERLING, 2005).

2.2. CÁLCIO

O metal cálcio pertencente à família 2A da tabela periódica, sendo, portando, um metal alcalino terroso, de cor branco prateado (VOGEL, 2002). É o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre e ocorre principalmente como calcário, $CaCO_3$ (SHRIVER e ATKINS, 2008). As propriedades do cálcio são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades do Cálcio

Propriedades	Cálcio
Número atômico	20
Massa atômica ($g \cdot mol^{-1}$)	40,078
Densidade ($g \cdot cm^{-3}$ a 20 °C e 1 atm)	1,55
Ponto de Fusão (°C)	842
Ponto de Ebulição (°C)	1484
Raio Atômico (nm)	0,18
Raio Hidratado (Å)	4,12

Fonte: Vogel (2002); Shriver e Atkins (2008); Nightingale (1959).

O metal foi isolado pela primeira vez pelo químico britânico Humphry Davy, no ano de 1808, mediante eletrólise. O metal em estado puro é altamente reativo em

contato com o ar atmosférico, forma o óxido de cálcio, que seguido de hidratação forma a base hidróxido de cálcio (VOGEL, 2002).

O elemento cálcio é o principal componente de biominerais como ossos, conchas e dentes, sendo fundamental em processos de sinalizações celular, tais como a ativação hormonal ou elétrica das enzimas de organismos superior (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O óxido de cálcio (cal) é o principal componente das argamassas e cimentos e também, é usado na fabricação de aço e do papel (SHRIVER e ATKINS, 2008). É usado na indústria para eliminar resíduos de gases em dutos com vácuo existente, além de ser utilizado na indústria de tintas e fertilizantes.

Os íons polivalentes, como cálcio, magnésio, ferro e outros são responsáveis por aumentar a dureza da água (VOGEL, 2002). Não há evidências de que a dureza cause problemas sanitários, porém, causa um sabor desagradável à água, e pode ter efeitos laxativos (SPERLING, 2005). Na indústria, a dureza pode causar a formação de incrustações em superfícies de trocadores de calor, resultando em baixa transmissão de calor e possíveis danos a equipamentos (VOGEL, 2002).

A Resolução 396/2008 do CONAMA não estabelece níveis toleráveis para a presença de cálcio e magnésio em efluentes industriais, somente o limite máximo de dureza total em água potável de 500 mg L⁻¹. Neste contexto a remoção destes metais de efluentes se torna muito importante e o processo de adsorção/troca iônica se constitui uma alternativa aos métodos convencionais.

2.3. MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE METAIS EM SISTEMAS AQUOSOS

A remoção de íons metálicos tóxicos de efluentes diluídos ou concentrados tem recebido atenção considerável nas últimas décadas (ARUP e YIZHAK, 2004). O método de tratamento recomendado para remoção de metais depende do tipo de efluente, volume, concentração, teor de resíduos sólidos valiosos, toxicidade dos elementos, possibilidade de transporte ao local de tratamento, aspectos relacionados ao modo de operação, reutilização, disposição e as leis e regulamentos existentes para cada caso (VOLESKY, 2001).

Para a remoção de metais de efluentes utilizam-se diversos processos. Os métodos gerais aplicados para a remoção de metais incluem precipitação química,

coagulação, floculação, evaporação, decantação e processos com membrana (ARUP e YIZHAK, 2004). Entretanto, em geral, estes processos apresentam alto custo e/ou baixa eficiência no caso de baixas concentrações de metais dissolvidas nos efluentes. 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.

Quando se compara o método de precipitação química com o de adsorção/troca iônica verifica-se que adsorção/troca iônica é mais vantajosa, por ser mais seletiva. Dessa forma, pode-se facilitar a recuperação do metal (ARUP e YIZHAK, 2004) e produzir um menor volume de lodo. Também, os processos de adsorção/troca iônica apresentam como vantagem a alta eficiência em desintoxicação de efluentes muito diluídos (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

A não remoção de metais de efluentes pode causar danos tanto à saúde humana quanto à indústria, pois metais como cálcio e magnésio são responsáveis pela dureza da água.

2.4. ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e uma sólida (McCABE *et al.*, 2001). A fase fluida contém um componente denominado de adsorvato enquanto a fase sólida é denominada de adsorvente. Assim, quando estas duas fases entram em contato, o composto que está presente no seio da fase fluida se difunde para a superfície do adsorvente. A adsorção é um processo simples de operar (INCE e APICKYAN, 2000) e há possibilidade de reuso do adsorvente contaminado via regeneração (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

No entanto, dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, é possível diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

A adsorção física envolve forças não específicas (forças de van der Waals) e devido à magnitude destas forças é um processo reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes e o adsorvato ser reciclado com uma concentração superior à do efluente antes do tratamento (GEANKOPLIS, 1993). Não há alterações químicas

das moléculas adsorvidas. No processo de adsorção podem-se formar camadas moleculares sobrepostas, nas quais a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). A dessorção dos compostos pode ser obtida a mesma temperatura em que foi procedida a adsorção. Por outro lado, o aumento da temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza facilmente a energia necessária para a liberação das moléculas adsorvidas, permitindo a dessorção total (SOMASUNDARAN, 2006). A fisissorção constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação.

A adsorção química ou quimissorção envolve forças de ligações químicas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Uma das principais características da quimissorção é a liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). Na adsorção química ocorrem interações covalentes entre o sólido adsorvente e o adsorvato, isto é, uma aproximação de elétrons extremamente forte tendendo a troca ou compartilhamento de elétrons (GEANKOPLIS, 1993). Desta forma o adsorvato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente, formando uma única camada molecular adsorvida e a força de adsorção diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). É um processo praticamente irreversível devido à alteração da natureza química do adsorvato (GEANKOPLIS, 1993).

A principal forma de diferenciar a adsorção físicas e química é por meio da ordem e magnitude do calor de adsorção. Na adsorção física, o calor de adsorção para pequenas moléculas é da ordem de 10 kJ mol^{-1} . Por outro lado, o calor da adsorção química é comparável ao das reações químicas ($80 \text{ a } 200 \text{ kJ mol}^{-1}$), mas pode ser superior a 600 kJ mol^{-1} em alguns casos (SATTERFIELD, 1980).

O processo de adsorção é influenciado pelo adsorvente, adsorvato e as condições de operação do processo (pH, temperatura, concentração da solução, tempo de contato, agitação). Assim, a escolha do adsorvente adequado deve ser realizada cuidadosamente.

2.5. TROCA IÔNICA

A 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, em

contraste com a adsorção, é um processo estequiométrico. Cada íon que é removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica. Na adsorção, por outro lado, um adsorvato é retirado da solução sem ser substituídos por outras espécies (HELFFERICH, 1995). Uma vez que ocorre na superfície de um sólido, a troca iônica pode ser considerada como um processo de sorção (SUNDSTROM e KLEI, 1979).

A transferência de íons de uma das fases para a outra leva em conta a eletroneutralidade e é regulada pela concentração de íons em ambas as fases, além da seletividade, referida como uma medida da preferência que o trocador exibe por um íon comparado com o outro. A seletividade dos adsorventes é função tanto da energia de interação das superfícies iônicas como da energia de hidratação (interação íon-solução) (BRECK, 1974). Durante o processo de troca iônica ocorre a competição entre os íons, sendo que a espécie ligante é a de maior afinidade com o trocador iônico, podendo, em alguns casos, a reação de equilíbrio tornar-se irreversível.

A seletividade de um trocador por um cátion depende de vários fatores que influenciam diretamente o mecanismo de troca dos cátions de compensação. Segundo Helfferich (1995), os principais fatores são: efeito da valência do íon (eletroseletividade); solvatação do íon; pressão de intumescimento do sólido; formação de pares iônicos e associações; atrações eletrostáticas; associação e formação de complexo em solução; temperatura; e efeito do pH.

A necessidade de um adsorvente e/ou trocador iônico viável comercialmente estimulou pesquisas com a finalidade de desenvolver uma série de adsorventes conhecidos atualmente e destes, os mais utilizados em processo de separação são: o carvão ativado, a alumina ativada, a resina, a zeólita e a sílica gel.

2.6. ADSORVENTES/TROCADORES IÔNICOS

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). Já trocadores iônicos, por definição comum, são materiais sólidos insolúveis que contêm cátions ou ânions trocáveis. Estes íons podem ser trocados por uma quantidade estequiometricamente equivalente de outros íons com a mesma carga, positiva ou negativa (HELFFERICH, 1995). Esta distinção parece clara. No entanto, às vezes é difícil aplicá-la na prática uma vez que quase todos os processos

de troca iônica são acompanhados por adsorção ou dessorção de eletrólito e a maioria dos adsorventes comuns, tais como o carvão ativado e a alumina, que podem atuar, por sua vez, como trocadores iônicos (HELFFERICH, 1995).

A maioria dos minerais naturais de troca iônica é aluminossilicatos cristalinos com propriedades de troca de cátions. Representantes característicos deste grupo de materiais são as zeólitas (HELFFERICH, 1995). Por outro lado, a sílica gel é um polímero inorgânico, sendo conhecida pela sua grande capacidade de adsorção. Desta forma, a caracterização do material é de grande importância, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química.

A capacidade de adsorção/troca iônica de um adsorvente é determinada principalmente pela sua textura (área específica e porosidade). Por outro lado, a natureza química da superfície de um adsorvente é igualmente importante para sua capacidade, particularmente na adsorção de soluções (YOUSSEF *et al.*, 2004). O sólido deve ter resistência suficiente para não diminuir de tamanho durante o processo ou romper-se. Outras características importantes necessárias aos adsorventes são a elevada capacidade de adsorção e a alta seletividade ao adsorvato (TREYBAL, 1980; GEANKOPLIS, 1993; McCABE *et al.*, 2001). Dentre os fatores que influenciam na escolha dos adsorventes estão: ponto de carga zero; presença de grupos superficiais; porosidade; área específica; e distribuição de tamanho de poros, que definem a capacidade adsorvativa do sólido para determinado contaminante.

A área específica é um dos parâmetros mais importantes na determinação da capacidade adsorvativa. Normalmente, quanto maior seu valor, maior será a adsorção (SATYA SAI e KRISHNAIAH, 2005).

A porosidade do adsorvente também é fator fundamental na adsorção, pois uma estrutura de poros adequada dá ao adsorvente uma grande área específica e um volume de poros apropriado. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: maior do que 50 nm macroporos, entre 2 e 50 nm mesoporos; e menor do que 2 nm microporos.

Outro fator de grande importância é o ponto de carga zero, que indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga igual a zero em uma superfície. Este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH. 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 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ou negativa, para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (PARK e REGALBUTO, 1995). Estudos realizados por Bleam e McBride (1985), concluem que o ponto de carga zero é de fundamental importância na remoção de metais em águas, pois conhecendo o ponto de carga zero do material adsorvente é possível determinar se este será eficiente ou não na adsorção. Logo, este parâmetro se torna chave no desenvolvimento deste trabalho.

Durante muito tempo os adsorventes usados na indústria foram os géis de sílica ou alumina e carvão ativado. Devido às exigências da pureza dos produtos para a pesquisa e indústria, tornava-se imperioso descobrir novos materiais. As zeólitas tem um enorme sucesso em adsorção devido às propriedades particulares que são: seletividade geométrica, elevada capacidade de adsorção a baixa pressão e seletividade energética de adsorção (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Em comparação, a sílica gel possui área específica de 600 a 8000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ sendo utilizada principalmente na desidratação de gases e líquidos e no fracionamento de hidrocarbonetos (GEANKOPLIS, 1993).

2.6.1. Zeólitas

A história da zeólita começa em 1756, quando o mineralogista sueco Crönstedt descobriu a primeira zeólita mineral, “stilbite” (CRONSTEDT, 1756, citado por BEKKUM *et al.*, 1991). Por causa dos cristais exibirem intumescência quando aquecido, Crönstedt denominou o mineral de “zeólita”, derivado de duas palavras gregas, “zeo” e “lithos” que significam “ferver” e “pedra”, respectivamente (BEKKUM *et al.*, 1991). A zeólita é um aluminossilicato cristalino com estrutura incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível (BRECK, 1974).

Os elementos estruturais das zeólitas são os tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio comuns, originando assim uma estrutura microporosa (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). É pelas aberturas dos poros que as moléculas chegam às cavidades e supercavidades para serem adsorvidas. As cavidades são ocupadas por moléculas de água (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987),

moléculas diversas e pares iônicos (GIANNETTO *et al.*, 2000). As aberturas dos canais e cavidades são de dimensão molecular, na faixa de 3 a 13 Å. As zeólitas podem ser classificadas conforme o tamanho de seus poros, em zeólitas de poros extragrande (quando o diâmetro de poro for maior que 9 Å), de poro grande (entre 6 e 9 Å), de poro mediano (5 a 6 Å), e zeólitas de poros pequenos (de 3 a 5 Å) (GIANNETTO *et al.*, 2000).

As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). As zeólitas trocam preferencialmente determinados cátions, de acordo com o tamanho de poro e caráter hidrofílico específico. Essa capacidade de trocar total ou parcialmente de seus cátions por outros íons é uma das propriedades mais importantes das zeólitas (BRECK, 1974).

A fórmula química por cela unitária de uma zeólita é dada por (GIANNETTO *et al.*, 2000):



em que: M é o cátion de valência n; m é o número de moléculas de água; x + y é o número de tetraedros por cela unitária.

As principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação; baixa densidade e um grande volume de espaços vazios; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987), além de conter caráter microporoso, com dimensões de poros uniformes e alta estabilidade térmica (BEKKUM *et al.*, 1991).

Barrer foi o pioneiro a trabalhar com a adsorção em zeólitas e sua síntese, entre 1930 e 1940 (BEKKUM *et al.*, 1991). As zeólitas são empregadas devido à sua capacidade de adsorção e troca catiônica (BARRER, 1971). A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada à sua estrutura microporosa formada por poros de dimensões definidas, enquanto a sua capacidade de troca catiônica está intrinsecamente relacionada com sua relação Si/Al (GIANNETTO *et al.*, 2000). Geralmente, as maiores capacidades de troca são observadas em zeólitas que

apresentam baixa relação Si/Al, mas há exceções devido a impurezas ou variação na composição química (BRECK, 1974).

2.6.1.1. Zeólita Y

A estrutura cristalina da zeólita Y pode ser descrita por meio da união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal (D6R), formado pela união de dois anéis com seis tetraedros; e um octaedro truncado, denominado cavidade β ou cavidade sodalita. As cavidades β são unidas por quatro das suas faces hexagonais, pelos anéis duplos de seis membros (D6R), originando uma estrutura que encerra uma supercavidade, ou cavidade α , com aproximadamente 12,5 Å. O acesso à supercavidade é feito por aberturas ou poros delimitados por doze átomos de oxigênio com uma abertura de 7,4 Å (GIANNETTO *et al.*, 2000). A estrutura da zeólita Y é ilustrada na Figura 1. A Figura 2 representa a estrutura de uma zeólita Y com a localização dos sítios.

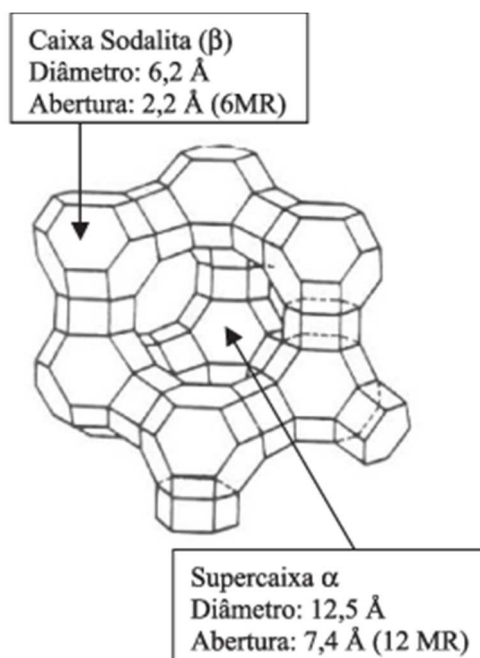


Figura 1 - Estrutura cristalina da zeólita Y

Fonte: Giannetto *et al.*, (2000)

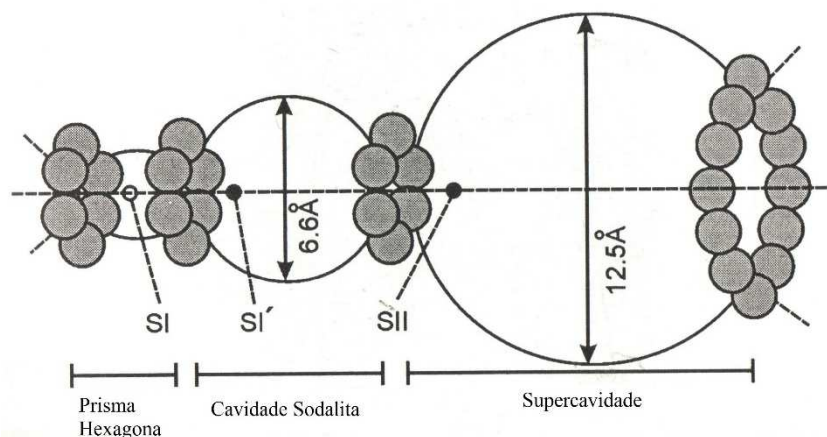


Figura 2 - Corte da estrutura com localização dos sítios

Fonte: Giannetto *et al.*, (2000)

A estrutura da zeólita Y apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interligados entre si (BRECK, 1974):

- sistema formado pela união da supercavidade α , ao qual se ingressa por uma abertura de poros delimitada por 12 átomos de oxigênio com uma abertura livre de aproximadamente 7,4 Å;
- sistema formado pela conexão alternada das cavidades sodalita e supercavidade α , ao qual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de diâmetro igual a 2,2 Å. Este segundo sistema é inacessível a moléculas orgânicas e inorgânicas, devido ao seu pequeno tamanho de poro.

A cela unitária cristalográfica, menor estrutura capaz de representar a zeólita em questão, consiste em um arranjo de oito cavidades contendo um total de 192 tetraedros (Si,Al)O₄. O número de íons alumínio na célula unitária da zeólita Y é de 76 a 48, resultando uma relação Si/Al de 1,5 a 3 (BRECK, 1974).

2.6.2. Sílica Gel

O estudo utilizando sílica gel começou em meados de 1800 com Ebelmen (1847) e Graham (1864) (HENCH e WEST, 1990). Estes pesquisadores observaram que o início da hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS), sob condições ácidas, forma SiO₂ como um "um material vidro". No entanto, o tempo de secagem era extremamente longo, de um ano ou mais para que os géis de sílica se fraturassem em

um pó fino e, conseqüentemente, houve pouco interesse tecnológico. Quando Stober *et al.*, (1968) descobriram que, utilizando amônia como catalisador na reação de hidrólise do TEOS era possível controlar tanto a morfologia quanto o tamanho da partícula de sílica gel, que esta começou a ser utilizada e estudada.

Segundo Hench e West (1990), a diferença entre o desenvolvimento moderno de materiais derivados de sol-gel, tal como a sílica gel, e a obra clássica de Ebelmen (1847) é que a secagem da sílica gel pode ser alcançada em dias em vez de anos. Atualmente, essa secagem pode ser alcançada em horas, facilitando a produção do material em larga escala (PEREIRA *et al.*, 2010).

A sílica gel é um óxido inorgânico, representado por SiO_2 , no qual cada átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio (ILER, 1958). As unidades tetraédricas são distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxano ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) no seu interior. Na Figura 3 é mostrado o diagrama das unidades que formam o esqueleto da sílica gel (OSCIK, 1982).

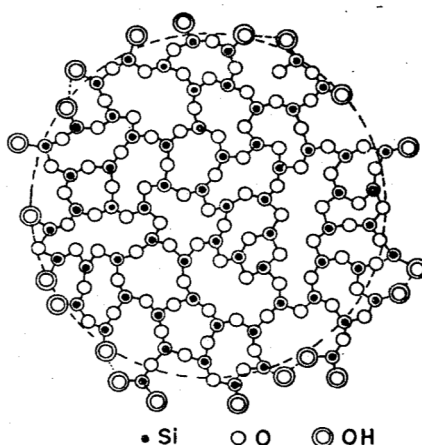


Figura 3 - Diagrama das unidades que formam o esqueleto da sílica gel

Fonte: Oscik (1982)

Os grupos silanóis (Si-OH) da superfície da sílica gel permitem a imobilização de uma grande variedade de moléculas organofuncionais ou inorganofuncionais em sua superfície (IAMAMOTO e GUSHIKEM, 1990). As interações na superfície com grupos organofuncionais dependem do número e distribuição dos grupos silanóis presentes (OSCIK, 1982). A Figura 4 mostra o esquema dos tipos de grupo silanóis

encontrados na superfície da sílica gel, em que o átomo central é o silício ligado aos grupos silanóis.

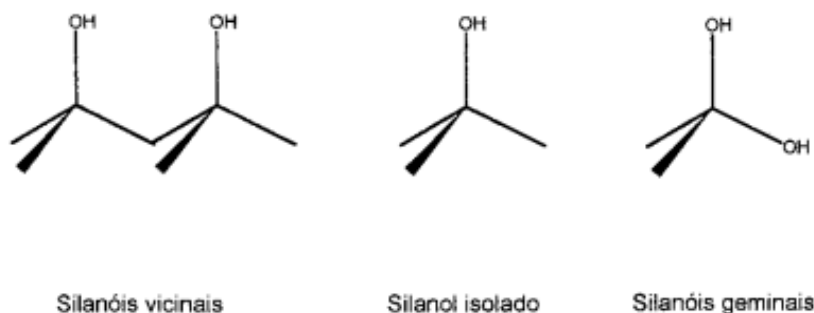


Figura 4 - Esquema dos tipos de grupos silanóis encontrados na superfície da sílica gel

Fonte: Iler (1958)

A principal propriedade estudada na sílica gel está relacionada à sua superfície (MITCHELL, 1966 e ARMISTEAD *et al.*, 1969). O comportamento químico da sílica gel é determinado pelos grupos silanóis presentes na superfície, que permite não só a adsorção física de várias substâncias mas, também, reações químicas com moléculas orgânicas, modificando inteiramente as propriedades da sílica original (OSCIK, 1982).

A quantidade adsorvida de metais na sílica gel, quando comparada com materiais de grande capacidade de troca iônica, é inferior. Desta forma, pesquisadores, tais como Airoldi e Farias (2000), Filho *et al.* (2006), Sousa *et al.* (2007) e Pereira *et al.* (2010) vêm modificando a superfície da sílica gel com compostos que apresentem grupos ácidos ou básicos, que atuam como catalisadores em diversas reações, bem como de interagir com contaminantes para a sua remoção de efluentes (PRADO, 2003) e, desta forma, aumentar a capacidade de adsorção e seletividade da sílica gel.

2.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e o sistema experimental. A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as quatro etapas sucessivas, conforme a Figura 5, e descritas como: (WEBER e SMITH, 1986).

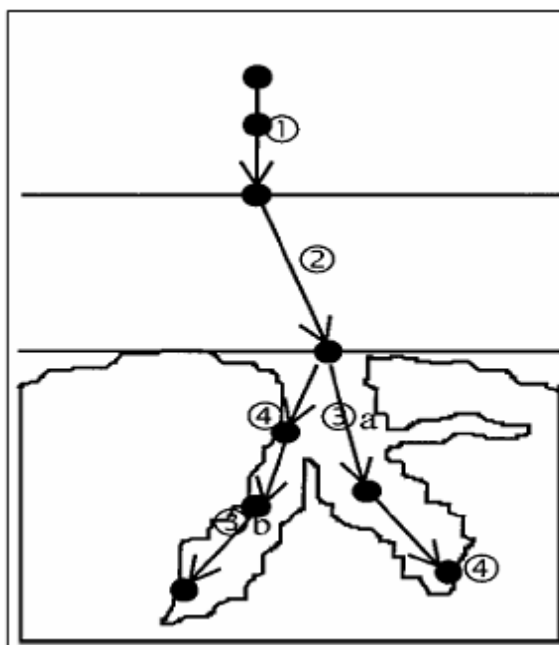


Figura 5 - Passos da adsorção

Fonte: Weber e Smith (1986)

1. Transporte no seio da solução: envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) pelo seio da solução líquida para a camada limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
2. Transporte por difusão pela camada limite: corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
3. Transporte pelos poros: envolve o transporte do adsorvato pelos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular por meio do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);

4. Adsorção: ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

A cinética de adsorção pode prever o tempo necessário para que um sistema atinja o equilíbrio, determinar a capacidade de remoção dos adsorvatos por um adsorvente e como descrito por meio de modelos matemáticos, é possível simular as curvas cinéticas e determinar parâmetros relacionados aos mecanismos do processo de adsorção.

Vários modelos têm sido usados para descrever os mecanismos de difusão de espécies metálicas. Estes mecanismos acontecem de duas formas principais: de um lado, a difusão no seio da solução e na camada limite do sólido (difusão externa) e de outro, a difusão no sólido, via transporte no poro ou na superfície (difusão intrapartícula). Cada um destes diferentes modelos levam em conta um cinética de adsorção, controlada seja pela difusão intrapartícula, seja pela difusão externa, ou uma combinação de ambas (HO *et al.*, 2000).

Dentre os modelos cinéticos para processos de adsorção/troca iônica mais utilizados, os quais consideram que a cinética de adsorção é controlada pela difusão intrapartícula, estão: modelo de Weber e Morris, modelo de Urano e Tachikawa e o modelo de Crank (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Estes modelos consideram que a taxa de agitação é suficientemente alta de modo que a difusão é somente controlada pela transferência de massa intraparticular (LEE *et al.*, 1999). Há modelos que consideram que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa, tais como o modelo de Spahn e Schlünder, o modelo de Furusawa e Smith, o modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e o modelo de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem) (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Estes modelos assumem que a transferência de massa acontece na camada externa (filme) do adsorvente (AL-DEGS *et al.*, 2006).

Com a finalidade de analisar se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão intrapartícula ou difusão externa, serão detalhados, a seguir, os modelos de Weber e Morris (difusão intrapartícula), de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (difusão externa).

2.7.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

Uma forma simples de analisar a cinética de adsorção de íons metálicos é utilizando a equação de pseudo-primeira ordem, ou relação de Lagergren (1898), na forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (02)$$

em que: k_1 (min^{-1}) é a velocidade específica de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem e, q_{eq} e q_t (meq g^{-1}) são as quantidades de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

Integrando a equação (02) para a seguinte condição inicial e de contorno, em $t = 0$, $q_t = 0$, e em $t = t$, $q_t = q_t$, a equação pode ser expressa na forma não linear como:

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (03)$$

Na forma linear a equação de Lagergren pode ser expressa como:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - k_1 t \quad (04)$$

2.7.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem parte do princípio de que o comportamento de adsorção é controlado por um processo de segunda ordem, ou seja, um processo no qual há uma dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente. Este modelo assume que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção e foi proposto por Ho e McKay (1999), o qual baseia-se na capacidade de adsorção no equilíbrio, tal como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (05)$$

em que: k_2 é a velocidade específica de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem.

Integrando a equação 05 e aplicando a mesma condição inicial e de contorno do modelo de pseudo-primeira ordem, tem-se:

$$q_t = \frac{t \cdot q_{eq}^2 \cdot k_2}{1 + t \cdot k_2 \cdot q_{eq}} \quad (06)$$

Na forma linear a equação de Ho e McKay (1999) pode ser expressa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (07)$$

2.7.3. Modelo de Weber e Morris

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo. Neste caso, o processo de adsorção seria descrito por uma equação simplificada (AHMAD e RAHMAN, 2011). O modelo de difusão intrapartícula simples foi proposto por Weber e Morris (HO *et al.*, 2000), sendo descrito como:

$$q_t = k_3 \cdot t^{0,5} + C \quad (08)$$

sendo que: q_t e t tem o mesmo significado que o modelo de pseudo-primeira ordem, o k_3 é a velocidade específica do modelo de difusão intrapartícula e C é a constante do modelo, que representa o efeito da camada limite, assim, quanto maior o valor de C maior a contribuição da camada limite na adsorção.

O gradiente da parte linear da curva é definido com um parâmetro k_3 ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), o qual, embora não tenha uma dimensão usual de uma velocidade específica, é característico da taxa do processo inicial de adsorção.

2.8. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas representam a concentração de adsorvato nas partículas de adsorvente em função da concentração de adsorvato na fase fluida, no equilíbrio, em uma determinada temperatura. Podem ser obtidas a partir de ensaios em batelada e estes testes são úteis para verificar os efeitos de temperatura e pH, dentre outros (WATSON, 1999; McCABE *et al.*, 2001; GEANKOPLIS, 1993).

Para obter a isoterma de adsorção a temperatura do sistema deve ser mantida constante e apenas a pressão (em sistema gás-sólido) ou a concentração (sistema líquido-sólido) varia. A literatura diferencia isotermas de adsorção de sistema gás-sólido das isotermas de adsorção de sistema líquido-sólido. Porém, segundo Watson (1999), os comportamentos para as isotermas de adsorção física de gases e vapores em adsorventes sólidos também podem ser encontrados em soluções aquosas.

Segundo a IUPAC (1982), as isotermas de adsorção física de gases e vapores em adsorventes sólidos são classificadas em seis tipos, conforme mostrado na Figura 6.

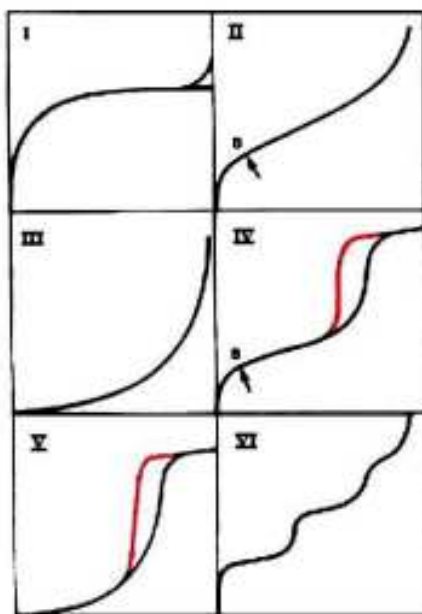


Figura 6 - Isotermas de adsorção de gases e vapores

Fonte: IUPAC (1982); Gregg e Sing (1982)

A isoterma do tipo I é côncava para baixo em toda faixa de concentração. Isto significa que a cada aumento no número de moléculas adsorvidas de soluto se torna mais difícil novas moléculas se adsorverem, chegando a atingir um limite máximo na capacidade de adsorção (WATSON, 1999). Segundo Ciola (1981), esta isoterma é dada para sólidos microporosos tendo superfície externa relativamente pequena e é, também, obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada. O modelo de Langmuir é representado por isoterma do tipo I.

A isoterma do tipo II possui curvatura negativa a baixas pressões e curvatura positiva em altas pressões. Em baixas concentrações a maioria das moléculas se adsorve na superfície do adsorvente, porém, em altas concentrações elas se adsorvem sobre outras moléculas adsorvidas (WATSON, 1999). Ocorre principalmente em materiais não porosos ou de poros relativamente grandes e pode ser descrita pelo modelo de isoterma BET (CIOLA, 1981).

A isoterma do tipo III é côncava para cima. A adsorção se torna mais favorável quanto mais adsorvato esteja adsorvido. Isto sugere que as moléculas de adsorvato têm maior afinidade por outras moléculas de adsorvato do que pela superfície do adsorvente (WATSON, 1999). A quantidade adsorvida tende a infinito quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção física em camadas múltiplas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporoso (CIOLA, 1981).

A isoterma do tipo IV se assemelha ao do tipo II na sua parte inicial da curva. A isoterma do tipo IV são obtidas com adsorventes mesoporosos (CIOLA, 1981). Na maioria dos casos, exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Ocorre a condensação completa nos mesoporos em pressão relativa menor que 1 ($P/P_0 < 1$) (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

A isotermas do tipo V são incomuns e estão relacionadas às isotermas do tipo III, em que as moléculas têm mais afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido adsorvente. Ocorre o fenômeno de condensação capilar (CIOLA, 1981).

Isotermas do tipo VI representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfície não porosas uniformes. Estas isotermas são uma variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987)

Já para adsorção sólido/líquido é utilizada outra classificação de isotermas. GILES *et al.* (1960) propuseram um sistema de classificação de isotermas para adsorção em fase líquida, de acordo com sua inclinação inicial, e cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva, conforme mostrado na Figura 7.

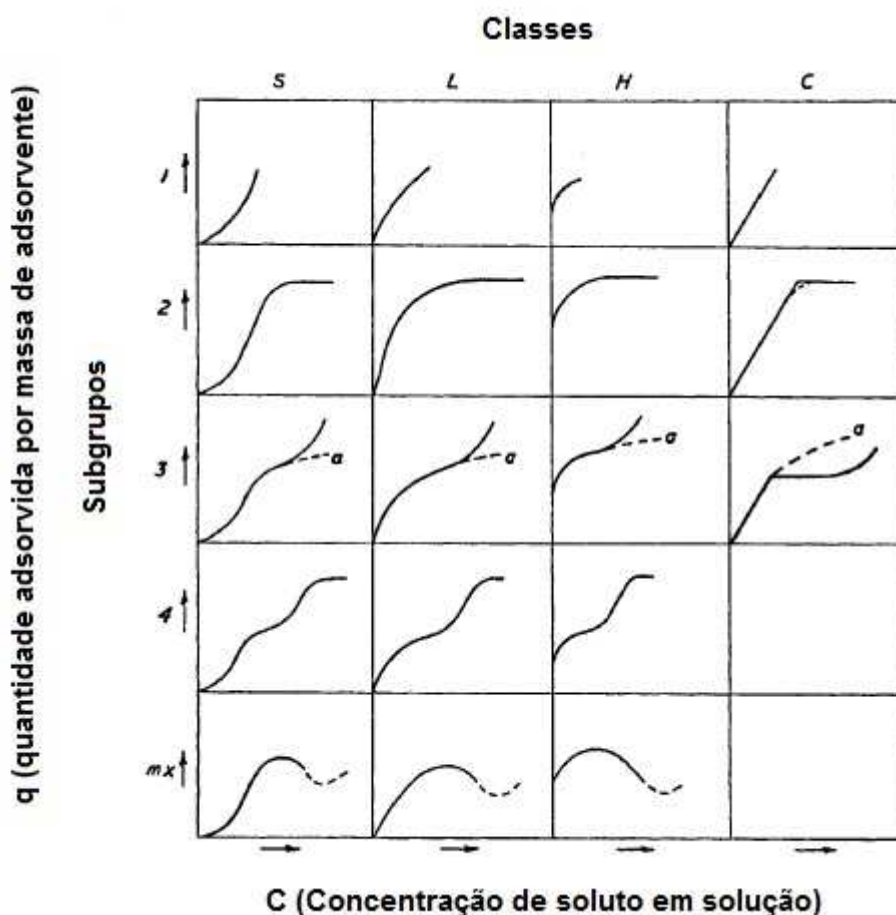


Figura 7 - Classificação das Isotermas

Fonte: GILES *et al.* (1960)

As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (*Spherical*), L (*Langmuir*), H (*High affinity*) e C (*Constant partition*), sendo que:

- isoterma do tipo S: este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa;

- isoterma do tipo L: a forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta;
- isoterma do tipo H: trata-se de uma forma especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato adsorvido;
- isotermas do tipo C: correspondem a uma participação constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são adsorventes porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o adsorvato. As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

De forma similar McCABE *et al.* (2001) descreveram algumas formas mais comuns de isotermas, as quais estão apresentadas na Figura 8.

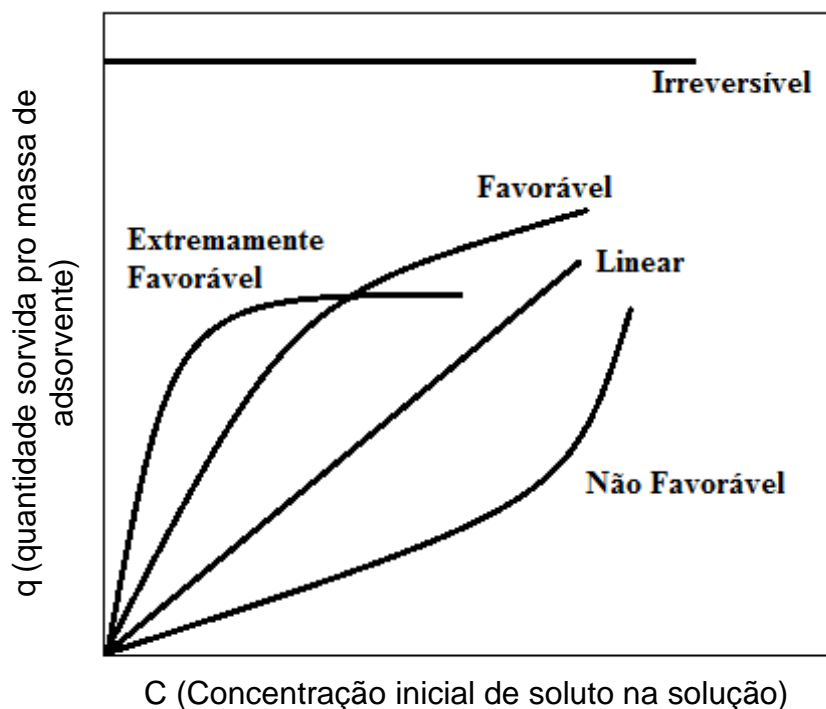


Figura 8 - Tipos de isotermas em fase líquida

Fonte: McCABE *et al.* (2001)

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorvato no fluido, não mostrando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas convexas para cima são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas em baixas concentrações de soluto. O caso limite das isotermas favoráveis se configura como irreversível, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração. As isotermas convexas para baixo são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluidos são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (McCABE *et al.*, 2001).

Febrianto *et al.* (2009) realizaram uma análise de resultados obtidos por vários autores e notaram que, apesar de existirem vários modelos de isotermas, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados e com resultados mais precisos para a adsorção de metais.

Na literatura, poucos estudos têm tentado ajustar equações padrões de adsorção a um conjunto de dados coletados em diferentes valores de pH.

Anderson *et al.* (1976) realizaram a adsorção do arseniato em hidróxido de alumínio amorfo em diferentes valores de pH. Concluíram que a adsorção não depende somente do valor do pH, mas também do pH do ponto isoelétrico e do valor adsorvido no ponto isoelétrico. A relação entre a adsorção no ponto isoelétrico e o pH isoelétrico encontrada foi linear. Além disso, demonstraram que existe uma relação na adsorção no ponto isoelétrico com a concentração de equilíbrio no ponto isoelétrico, que pode ser descrito em termos da equação de Langmuir. Utilizaram um modelo de adsorção, para descrever o sistema, que pode ser explicado pelas forças químicas e físicas do fenômeno.

Hingston *et al.* (1971) estudaram a adsorção competitiva entre arseniato e fosfato e entre selenita e fosfato, sobre superfícies óxidas, goethita e gibbsita. Relataram que a adsorção competitiva entre os ânions é aproximadamente igual à soma dos valores de adsorção máxima para cada ânion na ausência de competição, e que, a competição foi descrita pelo modelo de Langmuir modificado. Observaram que o coeficiente de seletividade da selenita e fosfato variaram consideravelmente em toda a faixa de pH estudada.

Ghosh e Yuan (1987) investigaram a adsorção de arsênio em alumina ativada em diferentes valores de pH e concluíram que, o valor de pH afeta muito as interações químicas da superfície de todas as espécies de arsênio, inorgânico ou orgânico. Arseniato tem boa adsorção em valores de pH inferiores ao ponto de carga zero, com

pH ótimo de 5, já o arsenito tem melhor adsorção em valores de pH superiores ao ponto de carga zero, com pH ótimo de 8. Também foi realizado testes de regeneração do adsorvente, no qual foi regenerado com sucesso utilizando NaOH a 0,5% seguido da lavagem de ácido diluído. Logo, concluíram que as força de interações entre os adsorvatos e o adsorvente são fracas. Para ajustar os dados experimentais das isotermas foi utilizado o modelo de Langmuir.

Pierce e Moore (1982) analisaram a adsorção de arsenito e arseniato em hidróxido de ferro amorfo, variando o pH de 4 a 10. Encontraram que o pH ótimo de adsorção de arsenito em hidróxido de ferro é 7 enquanto para o arsenato é 4. A alta capacidade de adsorção do arsênio em hidróxido de ferro é justificada pela facilidade dos íons se difundirem em toda a estrutura do material e não somente pelos sítios situados na superfície externa do adsorvente. Também foi ajustado modelos de isotermas aos dados experimentais e observaram que em baixas concentrações as isotermas de adsorção obedeceram a equação de Langmuir, já em elevadas concentrações as isotermas de adsorção foram lineares, o que indica a existência de mais do que um tipo de sítio de superfície sobre o hidróxido de ferro amorfo adsorvente.

Hsia *et al.* (1992) verificaram a adsorção de arsênio em óxido de ferro amorfo com a variação do pH de 4 a 10. Observaram que a adsorção neste sistema é fortemente dependente o pH e a quantidade adsorvida aumento conforme o valor do pH diminui. O aumento da protonação é necessário para aumentar os sítios carregados positivamente, aumentando a força de atração existente entre a superfície do óxido de ferro e os ânions de arsênio, portanto, houve um aumento na quantidade adsorvida na região de pH mais baixo. Em valores de pH elevados, os sítios estão carregados negativamente, logo o efeito de repulsão aumenta, e a quantidade adsorvida diminui. Também, desenvolveram uma equação de isoterma baseada na de Langmuir com a finalidade de prever o equilíbrio entre as fases sólida e líquida, sugerindo que há complexação na adsorção de arsênio em óxido de ferro amorfo.

Yu e Kaewsarn (1999) estudaram o efeito do pH da solução sobre a capacidade de adsorção de metais pesados em macro algas marinhas. Em valores baixos de pH a quantidade adsorvida do Ni^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} é baixa e aumenta com a elevação do pH da solução. Foi desenvolvido, com base no modelo de isoterma de Langmuir, um modelo de isoterma que pudesse ser usado para correlacionar dados de equilíbrio da adsorção em vários valores de pH da solução. O modelo levou em consideração o

equilíbrio associação-dissociação dos grupos funcionais da macro alga marinha. O modelo foi validado e obteve coeficientes de correlação de cerca de 95% ou superior.

No entanto, estes estudos são apenas diferentes formas de ajuste da isoterma de Langmuir para determinar os valores da constante e da capacidade de adsorção em diferentes valores de pH dependente do conjunto de dados (JEPPU e CLEMENT, 2012).

2.8.1. Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é frequentemente empregada para descrever o comportamento do equilíbrio da adsorção em sistemas monocomponentes. É um modelo teórico que considera adsorção em monocamada e um número finito de sítios ativos (LANGMUIR, 1918). O modelo é restrito às seguintes hipóteses: as moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados; cada sítio pode acomodar apenas uma espécie adsorvida satisfazendo a regra da monocamada; a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície do adsorvente e não depende de outras espécies em sítios vizinhos. A probabilidade da molécula se adsorver é proporcional à concentração de adsorvato na fase fluida e o número de sítios de adsorção livres. A equação geral do modelo é dada por (LANGMUIR, 1918):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (09)$$

em que: q_{eq} (meq g⁻¹) é a quantidade de íon adsorvido por massa de adsorvente quando o sistema está em equilíbrio; C (meq L⁻¹) é a concentração de íons no fluido; b e q_{max} são constantes do modelo, e seus valores são determinados a partir de dados experimentais.

O parâmetro b (L meq⁻¹) representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção. Valores elevados de b indicam grande afinidade dos íons pelos sítios ativos do adsorvente. O parâmetro q_{max} (meq g⁻¹) indica a capacidade máxima do

adsorvente. Quando $bC \gg 1$, a isoterma é muito favorável e se $bC \ll 1$, esta é quase linear.

Apesar das restrições do modelo, a equação de Langmuir se ajusta bem aos dados experimentais de muitos sistemas de troca iônica. Porém, o modelo falha quando tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção ou, então, quando a adsorção ocorre apenas em sítios específicos (CIOLA, 1981).

2.8.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é muito utilizada para baixas concentrações de soluto (soluções diluídas) e admite que existe uma distribuição exponencial de calores de adsorção. É um modelo empírico que considera um adsorvente com superfície heterogênea, formação de multicamadas pelo soluto e processo de adsorção reversível. O modelo de Freundlich possui a seguinte forma (FREUNDLICH, 1906):

$$q_{eq} = k \cdot C^{1/n} \quad (10)$$

em que: q_{eq} (meq g⁻¹) é a quantidade de íon adsorvido por massa de adsorvente quando o sistema está em equilíbrio; C (meq L⁻¹) é a concentração de íons no fluido; o parâmetro k (meq g⁻¹) e n são constantes e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

Quando $\frac{1}{n} < 1$, a isoterma é favorável à remoção do composto ou íon inicialmente em solução é, muitas vezes, mais adequada para adsorção de líquidos (McCABE *et al.*, 2001).

O modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente como a isoterma de Langmuir, ou seja, quando C tende ao infinito, q_{eq} vai a infinito.

2.8.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich, também conhecida como isoterma de Sips, considera a heterogeneidade do sólido, uma vez que utiliza uma distribuição exponencial de energia para os sítios, adotando que a isoterma local, de cada sítio, é do tipo Langmuir (SIPS, 1948).

Este modelo quando em baixas concentrações, segue o comportamento da Isoterma de Freundlich, e em altas concentrações, segue a Isoterma de Langmuir. A forma geral, aplicada à adsorção líquida, é dada por:

$$q_{eq} = \frac{q_{max}(b \cdot C)^{1/n}}{1 + (b \cdot C)^{1/n}} \quad (11)$$

em que: q_{eq} (meq g⁻¹) é a quantidade de íon adsorvido por massa de adsorvente quando o sistema está em equilíbrio; C (meq L⁻¹) é a concentração de íons no fluido; b e q_{max} são constantes e seus valores são determinado a partir de dados experimentais. O parâmetro $1/n$ é equivalente ao do modelo de Freundlich. Neste caso, o parâmetro $1/n$ representa a heterogeneidade do sólido e, no caso de $1/n = 1$, o modelo recai sobre a isoterma de Langmuir em sólidos homogêneos.

2.9. ISOTERMA DE TROCA IÔNICA

As isotermas de troca iônica, segundo BRECK (1974) para zeólitas, por exemplo, podem ser classificadas em cinco tipos, como mostrado na Figura 9.

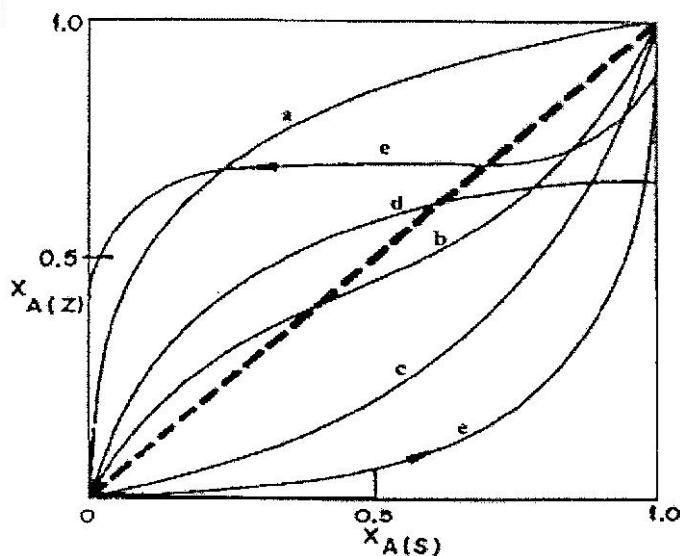


Figura 9 - Isotermas de troca catiônica, em que $x_{A(z)}$ é a fração de íons presente no adsorvente e $x_{A(s)}$ é a fração de íons presente na solução.

Fonte: Helfferich (1995)

As isotermas apresentadas na Figura 9 podem ser descritas como: Isoterma indicando seletividade para o cátion que entra (a); O cátion entra com uma seletividade reversa com o aumento da fração equivalente no material adsorvente (b); Apresenta seletividade para o cátion que sai (c); A troca catiônica não é completa (d); Ocorre histerese (e).

Cabe ressaltar que a troca iônica, mesmo sendo um fenômeno diferente da adsorção, com as isotermas de troca iônica sendo classificadas de maneira diferente às isotermas de adsorção, apresentam o mesmo comportamento, o que faz com que os modelos de isotermas de adsorção possam ser utilizados na descrição matemática do fenômeno.

2.10. CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É incontestável a quantidade de trabalhos realizados que visam à adsorção dos íons metálicos cálcio e magnésio (KOLTHOFF e STENGER, 1933; EGERTON e STONE, 1970; TANG e SPARKS, 1993; MURAVIEV *et al.*, 1996; CRITTER e

AIROLDI, 2003; GASCÓ e MÉNDEZ, 2005; QIN *et al.*, 2010b; LI *et al.*, 2011). São, principalmente, voltados ao tratamento da água dura para consumo humano ou utilização na indústria e também com a finalidade de tratamento da água do mar.

A zeólita, também, é muito estudada e aplicada como trocador iônico, enquanto a sílica é empregada como adsorvente. Porém, há ausência de trabalhos na literatura que avaliam o mecanismo de sorção dos íons metálicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) nos adsorventes.

Também, observa-se que existem muitos trabalhos que avaliam as condições de operação do processo. Todavia, o efeito da adsorção em função do pH é pouco investigado, principalmente, devido à ausência de estruturas analíticas de modelagem de adsorção, que possam ser usados como uma alternativa analítica aos modelos de complexação. Os estudos que existem e tentam avaliar a dependência do pH sobre a capacidade de adsorção do material adsorvente são, apenas, ajustes de modelos de isotermas a um conjunto de dados de laboratório coletados em diferentes valores de pH.

O efeito do pH é de suma importância. Este fator influencia de forma significativa o processo de adsorção/troca iônica. Para íons cuja especiação é dependente do pH, as alterações na acidez ou alcalinidade do meio podem acarretar mecanismos de adsorção ou troca diferentes.

Logo, este trabalho contribuirá para a identificação do mecanismo de sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY e em sílica gel. Isto poderá auxiliar, futuramente, nos ajustes das condições de operação do processo de adsorção, de forma que a otimização dos equipamentos industriais seja alcançada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Adsorventes

Os adsorventes utilizados foram:

- Zeólita NaY com diâmetro médio de partícula 0,256 mm.
- Sílica Gel da marca Fluka, com diâmetro médio de poros de 60 Angstroms. A amostra de sílica gel foi obtida na granulometria desejada de 0,213 mm.

3.1.2. Adsorvatos

Os experimentos foram realizados com soluções sintéticas de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e cloreto de cálcio ($CaCl_2$), preparadas com água deionizada. A Tabela 3 apresenta as características dos sais utilizados.

Tabela 3 – Características dos sais utilizados

Sal	Marca	Formula Molecular	Massa Molar Hidratado ($g\ mol^{-1}$)
Cloreto de Cálcio	Nuclear	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	147,02
Cloreto de Magnésio	Nuclear	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203,30

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Pré-tratamento dos Adsorventes

A amostra de zeólita NaY, na forma de pó, foi submetida a um pré-tratamento, a fim de eliminar impurezas provenientes da síntese e qualquer cátion de compensação que não seja o sódio (COUGHLAN e KEANE, 1991; KEANE, 1994; KEANE, 1995a; KEANE, 1995b; KEANE, 1996; KEANE, 1998; AHMED *et al.*, 1998).

Desta forma, o pré-tratamento da zeólita foi realizado com solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl (100 gramas de zeólita para 1 litro de solução) em um banho agitado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, por uma hora. A zeólita foi, então, filtrada e lavada a quente com 2 litros de água deionizada. Este procedimento foi repetido por quatro vezes. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Por fim, a amostra de zeólita NaY foi peneirada e separada na granulometria de 48 – 65 mesh (0,256 mm).

A sílica gel foi obtida comercialmente com as características desejadas, diâmetro de poros de 60 Angstroms e granulometria de 35 – 70 mesh (0,213 mm). Logo, foi necessário somente a secagem da amostra em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

3.2.2. Caracterização do Adsorvente

O adsorvente foi caracterizado por meio da determinação da perda por ignição, composição química, adsorção/dessorção de N_2 a 77K, ponto de carga zero, espectroscopia no infravermelho e difração de raio x. Estes métodos foram utilizados com a finalidade de caracterizar o teor de massa seca da amostra, a área específica, tamanho de poros, cristalinidade e natureza química dos adsorventes utilizados.

3.2.2.1. Composição Química

A determinação da composição química da zeólita NaY foi realizada por meio da espectrometria de absorção atômica para silício, alumínio e sódio. Foi utilizado um espectrômetro de Absorção Atômica Varian 50B, do Departamento de Engenharia Química da UEM.

Como a amostra do adsorvente é sólida, antes da análise foi necessário realizar a abertura da amostra. Se procedeu da seguinte forma: pesou-se 200 mg da amostra em um recipiente de teflon e adicionou-se 0,5 mL de água régia (1 HNO_3 : 3 HCl) e 3 mL de ácido fluorídrico (HF). Esta mistura foi aquecida em chapa. À solução, após o resfriamento, adicionou-se 10 mL de água deionizada e 5 mL de solução de ácido bórico (H_3BO_3) 4%. A suspensão foi aquecida até notar que a solução estava límpida. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água deionizada.

Depois de realizada a digestão da amostra, esta foi diluída em água deionizada para que estivesse na faixa de leitura do equipamento, que foi programado nas condições ideais para leitura de concentração de silício, alumínio e sódio, segundo seu manual de operação.

Para o íon alumínio foi utilizada lâmpada da marca Photron, com corrente de 10 mA, o comburente utilizado foi uma mistura de acetileno e óxido nítrico e, as condições de operação foram: comprimento de onda de 309,3 nm; faixa de leitura 0,3 a 250 ppm de íon de alumínio. Para o íon silício foi utilizada lâmpada da marca Varian, com corrente de 10 mA, o comburente utilizado foi uma mistura de acetileno e óxido nítrico e, as condições de operação foram: comprimento de onda de 251,6 nm; faixa de leitura de 3 a 400 ppm de íon de silício. Já para o íon sódio foi utilizada lâmpada da marca Photron, com corrente de 5 mA, o comburente utilizado foi uma mistura de acetileno e ar e, as condições de operação foram: comprimento de onda de 589,6 nm; faixa de leitura de 0,01 a 2 ppm.

No caso do alumínio e sódio, o manual do equipamento de absorção atômica aconselha a utilização de um supressor, com a finalidade de diminuir algum interferente durante a leitura. Foi utilizado cloreto de potássio (KCl), de forma que a concentração deste, após a diluição da amostra, fosse de 2.000 ppm de potássio.

3.2.2.2. *Análise de Perda por Ignição*

Foi realizada uma análise de perda por ignição (*Loss on Ignition – LOI*) em cada um dos adsorventes, conforme procedimento descrito por Barros (1996). Esta análise determina o teor de perda de massa por ignição, e foi realizada da seguinte forma: Inicialmente, tratou-se um cadinho a 815 °C em mufla durante uma hora. Depois de resfriado em um dessecador, ao cadinho foi adicionada cerca de 1,0 grama de zeólita NaY ou sílica gel e o sistema foi pesado. Em seguida, o adsorvente foi aquecido em mufla até 815 °C, permanecendo nesta temperatura por uma hora. A amostra foi transferida a quente para dessecador vazio. Depois de resfriado, o sistema cadinho + zeólita NaY ou cadinho + sílica gel foi pesado novamente. A LOI determinada é a porcentagem de massa perdida depois desta calcinação, indicando o teor de massa seca da amostra.

3.2.2.3. Difração de Raio X (DRX)

A difração de raios X é um dos principais métodos de caracterização e foi utilizado para obter a cristalinidade das amostras de sílica gel, zeólita NaY, zeólita NaY sorvida com Ca^{2+} durante 48 horas em pH 4,3 e 8,3 e zeólita NaY sorvida com Mg^{2+} durante 48 horas em pH 4,3 e 8,3.

Este experimento foi realizado no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), para a realização da análise de difração de raio X. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo XRD-6000. As medidas foram realizadas com voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, usando radiação $\text{K}\alpha$ de cobre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), com velocidade de 1° min^{-1} , intervalo de $4^\circ < 2\theta < 60^\circ$ para as duas amostras de adsorvente.

A sílica gel é um adsorvente amorfo, logo, a difração de raio X não deverá apresentar nenhum pico. Já a zeólita NaY é um adsorvente cristalino e, seus picos característicos são encontrados em $6,30^\circ$, $10,21^\circ$, $11,96^\circ$, $15,72^\circ$, $20,42^\circ$, $23,69^\circ$, $27,09^\circ$ e $31,43^\circ$ (SALAMA *et al.*, 2006; HILDEBRANDO *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2012; RÍOS *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2012; IZA, 2014).

A cristalinidade foi calculada 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: $6,30^\circ$; $23,69^\circ$ e $31,43^\circ$. A zeólita NaY sem sorção foi adotada com cristalinidade de 100% e, a cristalinidade das demais amostras (zeólita NaY sorvida com Ca^{2+} em pH 4,3 e 8,3 e, zeólita NaY sorvida com Mg^{2+} em pH 4,3 e 8,3) foram calculadas com relação a zeólita NaY sem sorção.

3.2.2.4. Adsorção/Dessorção de N_2

As caracterizações texturais dos adsorventes foram realizadas utilizando o equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, que está disponível no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM).

A análise consistiu em, primeiramente, pesar aproximadamente 200 mg das amostras dos adsorventes e, então, submetê-las a um pré-tratamento. O pré-

tratamento foi utilizado para retirar qualquer resíduo que exista no poro do material adsorvente que possa vir interferir durante a adsorção e, também, garante que o material esteja totalmente seco. Para o pré-tratamento o material foi submetido a vácuo de 10^{-5} bar durante 3 horas a temperatura de 300 °C.

Após o pré-tratamento, as amostras foram expostas a uma corrente de N_2 e realizaram-se as medições de adsorção/dessorção de N_2 na temperatura de 77 K.

A partir da isoterma de N_2 foi possível calcular as propriedades texturais, sendo que foram determinados a área específica, calculada segundo os métodos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Dubinin-Radushkevich (DR), distribuição de volume de poros e o diâmetro médio dos poros, calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), e volume de microporos, pelo método *t-plot*. O volume total de poros foi definido como o volume de N_2 líquido correspondente a quantidade adsorvida a pressão relativa $p/p_0 = 0,99$.

3.2.2.5. Ponto de Carga Zero

A metodologia empregada para a determinação do pH_{PCZ} foi descrito por Park e Regalbuto (1995), denominada como “experimento dos 11 pontos”.

O procedimento consiste em fazer uma mistura de 200 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após 24 horas de equilíbrio, em banho Dubnoff, sob agitação de 100 rpm e temperatura de 25 °C, as soluções foram filtradas e o pH foi medido com auxílio de um pHmetro de bancada. O procedimento foi realizado em triplicata. Por meio de um gráfico de pH final versus pH inicial, em que o pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial.

3.2.2.6. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada para determinar as características superficiais dos adsorventes. Foi realizado no COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa localizado na Universidade Estadual de Maringá

(UEM), com um espectrofotômetro da Bruker, modelo Vertex 70v. As amostras de adsorventes foram secas em estufa por um período de 12 horas, a 100 °C. Posteriormente foram trituradas e misturadas com KBr, na proporção de 0,5% de adsorvente. O espectro de leitura variou na faixa de 400-4000 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.3. Caracterização dos Adsorvatos

3.2.3.1. Especiação

Fez-se um estudo das espécies iônicas presentes na solução de acordo com a variação de pH do meio, utilizando o software Hydra, plug-in do aplicativo Make Equilibrium Diagrams Usin Sophisticated Algorithms (MEDUSA). Este programa computacional fornece o diagrama de especiação das espécies iônica do sistema e seu estado físico (sólido e/ou líquido), considerando a concentração dos elementos presentes e seus comportamentos devido à variação ácida ou básica do meio.

Para a obtenção do diagrama de especiação fora informado ao *software* o sal que foi utilizado (cloreto de cálcio ou cloreto de magnésio) e a concentração de cada íon presente na solução. A concentração dos íons de cálcio e magnésio foi de 15 meq L^{-1} .

3.2.3.2. Determinação da Concentração de Metal na Solução

A determinação da concentração dos metais nas amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica, utilizando o espectrômetro de Absorção Atômica Varian 50B, do Departamento de Engenharia Química da UEM.

As amostras foram diluídas em água deionizada para que estivesse na faixa de leitura do equipamento, que foi programado nas condições ideais para leitura de concentração de cálcio, magnésio e sódio segundo seu manual de operação.

Para o íon cálcio foi utilizado lâmpada da marca Photron, com corrente de 10 mA, o comburente utilizado foi uma mistura de acetileno e óxido nitroso e, as condições de operação foram: comprimento de onda de 433,7 nm; faixa de leitura de

0,01 a 3 ppm. Para o íon de magnésio foi utilizado lâmpada da marca Photron, com corrente de 4 mA, o comburente utilizado foi uma mistura de acetileno e ar e, as condições de operação foram: comprimento de onda de 285,2 nm; faixa de leitura de 0,003 a 1 ppm. Para o sódio as condições já foram descritas no item 3.2.2.1.

O magnésio, o cálcio e o sódio necessitam de supressor, que tem a finalidade de diminuir algum interferente durante a leitura. Foi utilizado cloreto de potássio (KCl), de forma que a concentração deste, após a diluição da amostra, fosse de 2.000 ppm de potássio.

3.2.3.3. *Determinação da Concentração de Cloreto na Solução*

A determinação da concentração de cloreto na solução foi realizada no COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa localizado na Universidade Estadual de Maringá (UEM), com um cromatógrafo de íons, modelo Metrohm 850 Professional IC.

O método utilizado para a determinação do cloreto em solução foi o U.S. EPA – método 300.1 de determinação de ânions inorgânicos em água para consumo humano por cromatografia iônica. A detecção é por condutividade e após a supressão do sequencial. A coluna utilizada foi a supp 5 – 150 mm, o eluente foi o tampão de carbonato/bicarbonato, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) 100 mmol g^{-1} o regenerante e, água Milli-Q como produto de limpeza. O tempo de retenção do cloreto nestas condições foi de 5,56 minutos.

As amostras foram filtradas em membrana de tamanho de poros de 45 nm. Diluídas em água Milli-Q de forma que estivesse na faixa de leitura do equipamento, no caso, de 0,125 mg L^{-1} a 12,5 mg L^{-1} de cloreto. O teste foi realizado em triplicata.

3.2.4. **Ensaio de Sorção dos Cátions Ca^{2+} e Mg^{2+}**

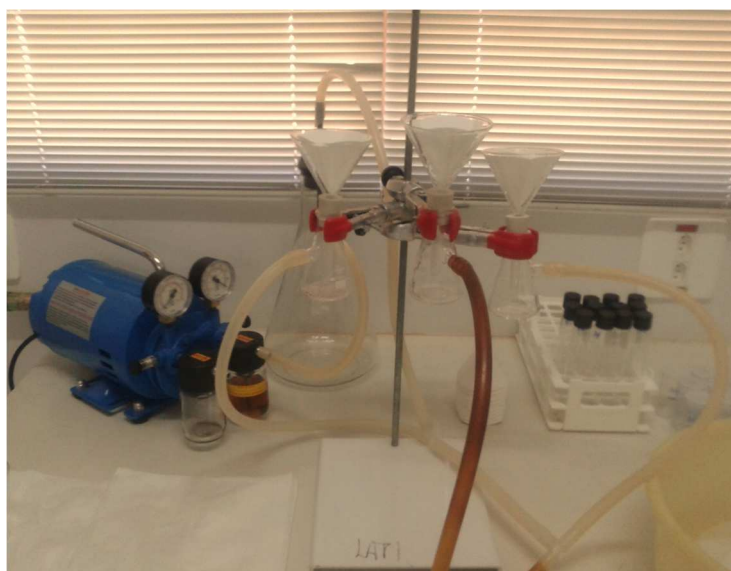
3.2.4.1. *Obtenção da Cinética de Sorção*

Por meio da cinética de sorção é possível determinar o tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio e ajustar modelos aos dados experimentais obtidos

que auxiliam avaliar o possível mecanismo de sorção. Com o intuito de obter as curvas de cinética, foram realizados ensaios em triplicata para os dois adsorventes (zeólita NaY e sílica gel), com os dois adsorvatos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e em três valores de pH diferentes ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$; $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$).

Para todos os ensaios, primeiramente, colocou-se em diferentes tubos de ensaio com tampa rosqueável uma determinada quantidade de material adsorvente (200 mg de zeólita NaY ou 1.200 mg de sílica gel). Em seguida, acrescentou-se 20 mL da solução do metal de concentração inicial de 15 meq L^{-1} , com o valor de pH ajustado (por meio de HCl ou NaOH a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As amostras foram, imediatamente, levadas a um banho termostaticado (Banho Dubnoff – Nova Ética), sob agitação de 100 rpm, mantido a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir do início da agitação, os tubos foram retirados em intervalos de tempo pré-determinados, de 1 minuto até o tempo de 12 horas para a sílica gel e 48 horas para a zeólita NaY. As amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo de faixa azul, em um sistema de filtração a vácuo adaptado, conforme mostrado na Figura 10. Após a filtração, diluiu-se o filtrado para posterior análise de concentração do metal na solução, por espectrometria de absorção atômica, conforme descrito no item 3.2.3.2.

a)



b)



Figura 10 - Sistema de filtração a vácuo adaptado (a); Amostra filtrada a vácuo (b)

O balanço de massa no sistema permitiu a estimativa da quantidade retida de íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} em cada tempo de experimento, que foi calculada por:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (12)$$

sendo que: q_t (meq g⁻¹) é a quantidade adsorvida no tempo t , C_0 e C_t (meq L⁻¹) são a concentração de metal inicial e no tempo t , V é o volume da solução (L); M é a massa de sorvente (g).

As curvas de cinética foram obtidas a partir da construção de gráficos de q_t em função do tempo.

Após os ensaios cinéticos e a determinação da quantidade de soluto sorvido na fase sólida foi possível ajustar os dados utilizando-se o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem (equação 03), pseudo-segunda ordem (equação 06) e difusão intrapartícula (equação 08), fazendo uso do *software* OriginPro 8.5.1.

3.2.4.2. Obtenção da Isoterma de Sorção

O estudo de equilíbrio envolve a análise das isotermas de sorção e, a partir destas, é possível determinar a capacidade de sorção de cada material, além de ajustar os modelos que auxiliam na explicação da forma de interação entre adsorvato e adsorvente. Com o intuito de obter as isotermas de adsorção, foram realizados ensaios em triplicata para os dois adsorventes (zeólita NaY e sílica gel), com os dois adsorvatos (Ca²⁺ e Mg²⁺) e em três diferentes valores de pH (pH < pH_{PCZ}; pH = pH_{PCZ}; pH > pH_{PCZ}).

Para todos os ensaios, primeiramente, colocou-se em tubos de ensaio com tampa rosqueável diferentes quantidades de material adsorvente (de 10 a 1000 mg de zeólita NaY ou de 700 a 5000 mg de sílica gel). Em seguida, acrescentara-se 20 mL da solução do metal de concentração inicial de 15 meq L⁻¹, com o pH ajustado. As amostras foram, imediatamente, levadas ao banho termostatizado (Banho Dubnoff – Nova Ética), sob agitação de 100 rpm, mantido a temperatura de 30 °C. Os tubos foram retirados 48 horas após o início da agitação. As amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo de faixa azul, em um sistema de filtração a vácuo adaptado (Figura 10). Após a filtração, diluiu-se o filtrado para posterior análise da concentração de metal por espectrometria de absorção atômica, conforme descrito no item 3.2.3.2.

O balanço de massa no sistema, permitiu estimar a quantidade retida de íon metálico em cada amostra de adsorvente, que foi calculada por:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{M} \quad (13)$$

sendo que: q (meq g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_0 e C (meq L⁻¹) são a concentração de íon inicial e no equilíbrio, respectivamente; V é o volume da solução (L); e M é a massa de sorvente (g).

As isotermas de sorção foram obtidas a partir da construção das curvas de q em função de C .

Após os ensaios de isoterma e a determinação da capacidade de sorção do material, foi possível ajustar os dados experimentais aos modelos de isoterma de Langmuir (equação 09), Freundlich (equação 10) e Langmuir-Freundlich (equação 11), utilizando o *software* OriginPro 8.5.1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.1.1. Composição Química

A determinação da composição química da zeólita NaY foi obtida por meio da espectrometria de absorção atômica, cujo resultado está apresentado na Tabela 4. A sílica gel utilizada nos ensaios, segundo o fabricante, é de alto grau de pureza. Assim, a determinação da composição não foi realizada com este adsorvente.

Tabela 4 – Caracterização dos adsorventes

Adsorvente	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Na ₂ O	Si/Al	% LOI
Zeólita NaY	66,2	20,4	12,3	2,92	8,23

Os valores encontrados da composição química da zeólita NaY estão de acordo com a literatura (BARROS *et al.*, 2003b) e, também, conforme com o que o próprio grupo de pesquisa já havia encontrado em estudos anteriores (BARROS *et al.*, 2003a; GAZOLA *et al.*, 2006; OSTROSKI *et al.*, 2012; OSTROSKI *et al.*, 2014; BARROS *et al.*, 2014).

4.1.2. Difração de Raio X das Amostras de Partida

A difração de raio X permite identificar a fase presente na amostra e obter a cristalinidade do adsorvente. Neste trabalho essa técnica foi fundamental, pois a zeólita quando submetida a valores de pH extremo pode sofrer rompimento de suas ligações, prejudicando a sua estrutura, por conseguinte, afeta a cristalinidade do material e a sua capacidade de adsorção e/ou troca iônica.

Neste contexto, foi realizada a difração de raio X da zeólita NaY e da sílica gel antes do processo de sorção e, pode ser observado na Figura 11.

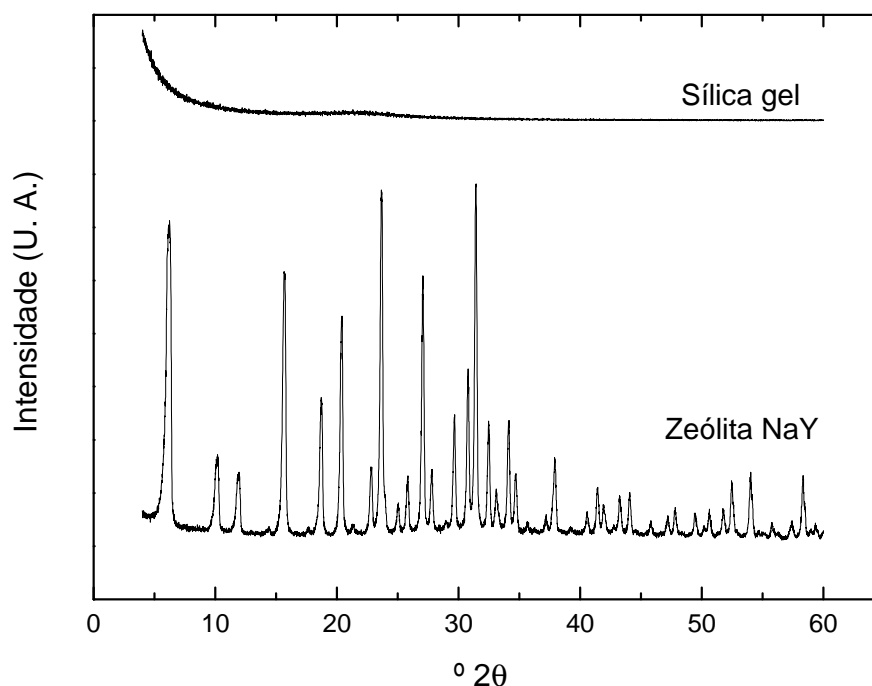


Figura 11 - Difração de raio X da zeólita NaY e da sílica gel

A sílica gel, como já dito anteriormente, é visualizado pela Figura 11, é um material amorfo. Logo, não sofrerá alterações na sua cristalinidade quando for submetida a meio ácido. Em meio básico a sílica pode ser dissolvida, porém o pH básico usado para a sorção em sílica gel (6,7) não é alto suficiente para que este fato ocorra.

Os picos de difração encontrados em 6,30, 10,21, 11,96, 15,72, 20,42, 23,69, 27,09, 31,43 e 36,70 °2θ são características da cristalinidade da zeólita NaY (GIANNETTO *et al.*, 2000; SALAMA *et al.*, 2006; HILDEBRANDO *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2012; RÍOS *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2012; IZA, 2014), observado na Figura 11.

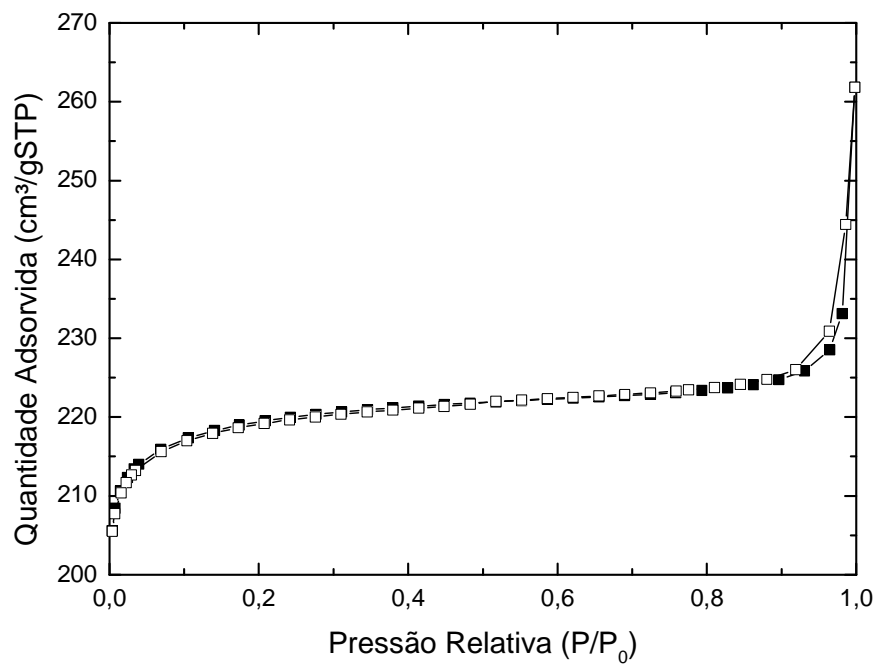
Por meio da intensidade dos picos característicos da zeólita NaY é possível determinar a cristalinidade do adsorvente. Neste trabalho, a zeólita NaY antes da sorção foi tomada como base, ou seja, considerou-se que sua cristalinidade é de 100%.

4.1.3. Adsorção/Dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ sobre sólidos podem fornecer informações importantes sobre sua área específica e porosidade. Assim, a Figura 12

mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os dois adsorventes em estudo.

a)



b)

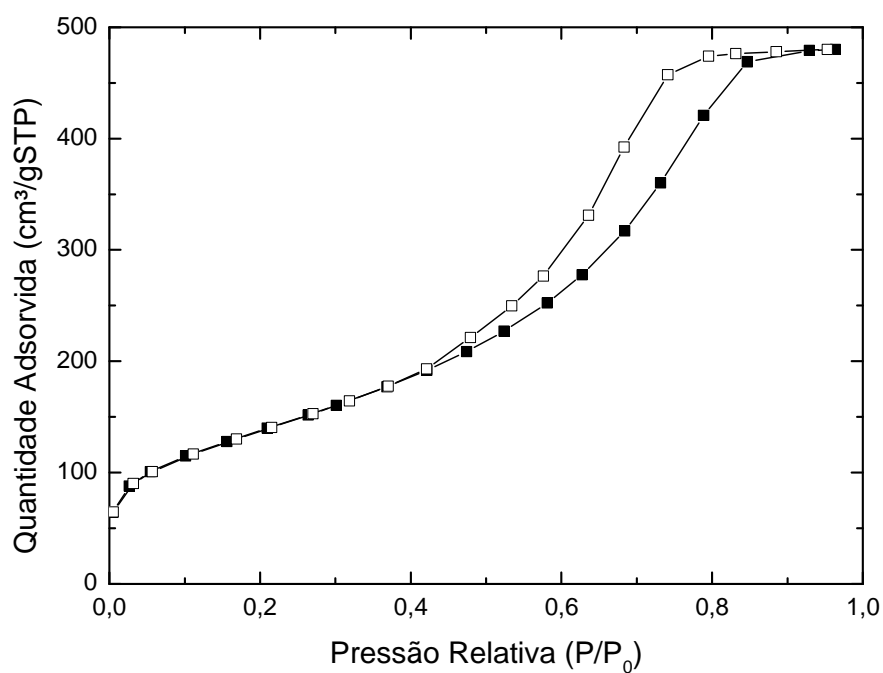


Figura 12 - Isotermas de (■) adsorção e (□) dessorção de N_2 dos adsorventes (a) zeólita NaY; (b) Sílica gel

A isoterma de adsorção e dessorção da zeólita NaY, como apresentado na Figura 12 (a), é do tipo I, segundo a classificação da IUPAC (1982). Segundo CIOLA (1981), este tipo de isoterma indica que ocorre a saturação a baixas pressões relativas, que são características de sólidos microporosos.

Como já citado anteriormente, a zeólita NaY é composta de supercavidades com abertura de 12,5 Å, sistema formado pela união da supercavidade com 7,4 Å de abertura, cavidade sodalita de 6,6 Å e sistema formado pela conexão alternada das cavidades sodalitas e supercavidade com abertura de 2,2 Å. Logo, como já esperado, a zeólita NaY é um adsorvente microporoso, comprovado pela Figura 12 (a).

Segundo as especificações fornecidas pelo fabricante da sílica gel, o tamanho médio de poros é de 60 Å, ou seja, esse material é mesoporoso. A isoterma de adsorção e dessorção da sílica gel, como apresentado na Figura 12 (b), é do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (1982). A curva demonstra que não há limite para adsorção em altas pressões relativas, pois com o aumento de p/p_0 há um aumento contínuo na quantidade adsorvida. Esta curva também apresenta caminhos distintos de adsorção e dessorção, fato que caracteriza a histerese e que indica predominância de mesoporos. A histerese que está apresentado na Figura 12 (b) é dada como do tipo H2 e, segundo Gregg e Sing (1982), este tipo de histerese está associada aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro).

Não menos importante, a distribuição de tamanho de poros também é obtida por meio da adsorção e dessorção de N_2 , calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Pode ser relacionado com a área total do sólido e com a acessibilidade dos íons no interior do adsorvente. A Figura 13 apresenta a distribuição de tamanho de poros dos adsorventes estudados.

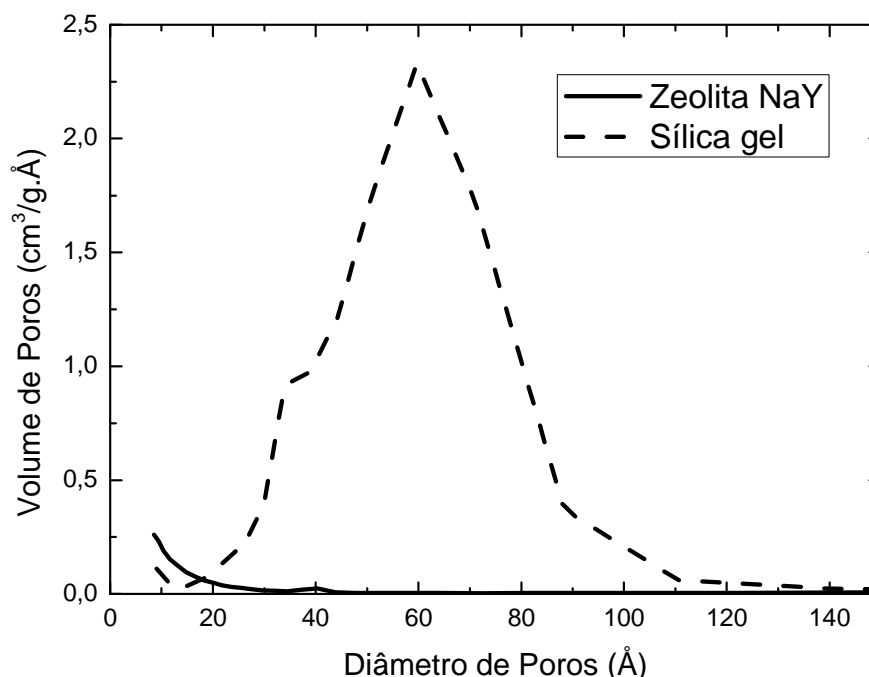


Figura 13 - Distribuição de tamanho de poros dos adsorventes

No caso da sílica gel, a maior concentração de poros se encontra entre 25 e 100 Å, com máxima próximo de 60 Å, confirmando os dados do fabricante. Já para a zeólita NaY, é possível observar que a concentração de poros está abaixo de 15 Å, pois o método BJH, utilizado pelo equipamento para determinar a distribuição de poros, não é capaz de calcular tamanho de poros inferiores a 8 Å. Como já mencionado anteriormente, a zeólita NaY tem cavidades que variam de 2,2 a 12,5 Å, com abertura de poros de 7,4 Å (BRECK, 1974; FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; GIANNETTO *et al.*, 2000).

Os valores obtidos de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades texturais dos adsorventes

Parâmetros	Zeólita NaY	Sílica gel
Área específica (Dubinin-Radushkevich) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	950	-
Área específica (BET) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	-	503
Diâmetro médio de poros (BJH) (Å)	-	59,1
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,405	0,743
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,337	0,177

Um dos modelos utilizados para determinar a área específica é o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BET). No entanto, o modelo BET aplicado à zeólita NaY apresentou valor negativo para a constante C , indicando que o modelo não se adequou aos valores experimentais obtidos. Assim, recorreu-se ao modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) para determinar a área específica deste material.

Dentre os materiais adsorventes, a zeólita NaY apresentou maior área específica com $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que para a sílica gel esta foi de $503 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já o volume total de poros, a sílica gel apresentou maior valor, $0,743 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, enquanto a zeólita NaY o volume total de poros foi de $0,405 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Porém, mais de 83% ($0,337 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) do volume de poros da zeólita NaY são microporos, enquanto que menos de 23% ($0,177 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) do volume de poros da sílica gel são microporos. Logo a sílica gel é um adsorvente predominantemente mesoporoso com diâmetro médio de poros de $59,1 \text{ \AA}$, enquanto a zeólita NaY, segundo a literatura e também já observado na Figura 13, trata-se de um material microporoso.

Quando comparado os dois adsorventes em questão, nota-se que a zeólita NaY apresenta área específica maior que a sílica gel. Este fato está diretamente associado ao diâmetro médio de poros, pois quanto maior o diâmetro de poros menor a área específica, o que está de acordo com a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 12).

Trigueiro *et al.* (2002) realizaram a caracterização da zeólita NaY e obtiveram área específica de aproximadamente $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, no qual, cerca de $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eram de área de microporos. Salama *et al.* (2006) caracterizaram a zeólita NaY e obtiveram área específica, pelo método BET, de $850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Enquanto Huang *et al.*, (2013) obtiveram área específica da zeólita NaY de $506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, na qual $497 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ é de área de microporos e, volume de microporos de $0,237 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Logo, a caracterização realizada por adsorção e dessorção de N_2 está de acordo com a literatura.

Pei *et al.* (2012) caracterizaram a sílica gel de tamanho de partícula de $75 - 150 \text{ }\mu\text{m}$ e obtiveram de área específica pelo método BET de $361 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $1,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Dutta *et al.* (2005) também utilizaram o método de adsorção e dessorção de N_2 para caracterizar a sílica gel Aldrich com tamanho de poros de 40 \AA , 60 \AA e 100 \AA e de misturas entre estas. A isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para sílica gel de 60 \AA mostrou comportamento semelhante ao encontrado neste trabalho, apresentando uma isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (1982). A mistura da sílica gel de 100 \AA com a de 40 \AA , na proporção de 1:1,

apresentou uma área específica de 426,5 m² g⁻¹. Desta forma, percebe-se que os valores encontrados para a sílica gel estão de acordo com os valores relatados na literatura.

4.1.4. 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 identifica o mecanismo de sorção, que, por sua vez, é influenciado pelo valor do pH do meio.

A Figura 14 relaciona o pH inicial e o pH final do meio, dos quais foram determinados os valores de pH_{PCZ} dos adsorventes, zeólita NaY e sílica gel.

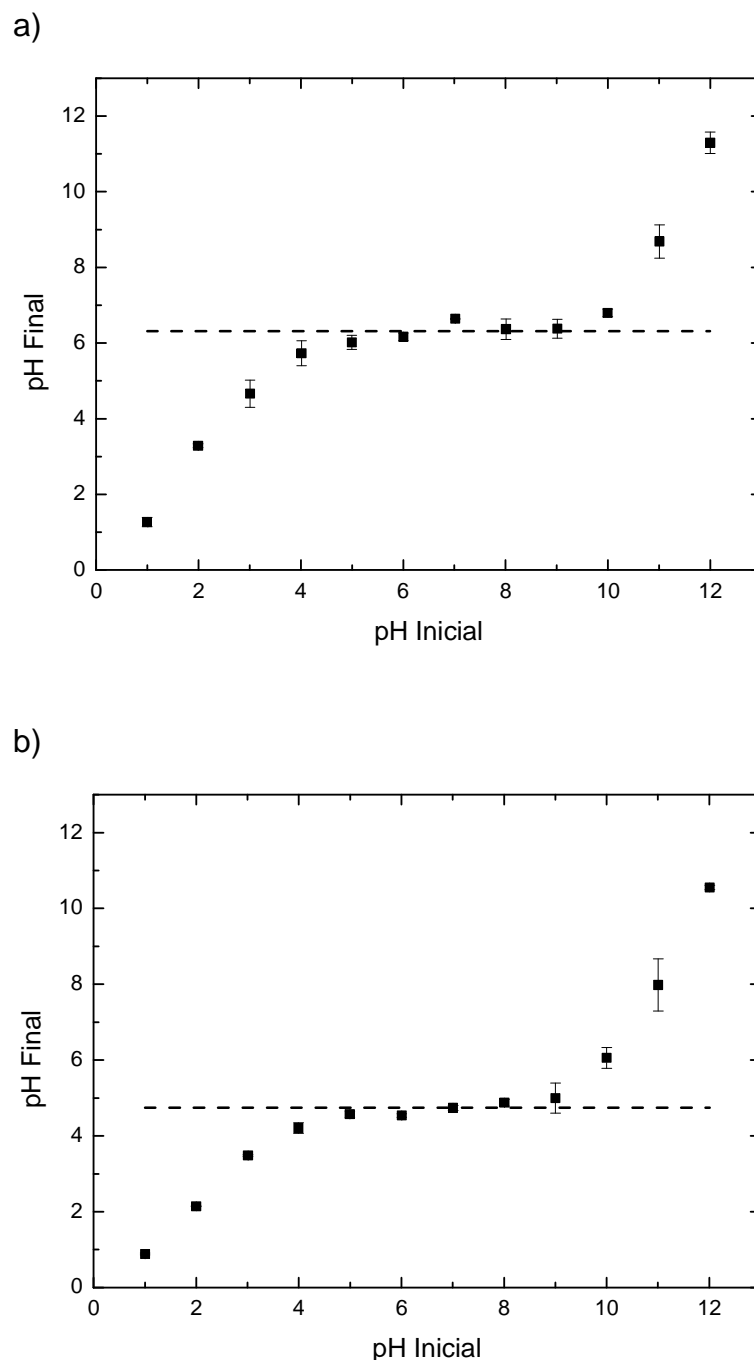


Figura 14 – Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes: a) zeólita NaY; b) sílica gel

Por meio da Figura 14 é possível observar que os valores encontrados de pH_{PCZ} para a zeólita NaY é de 6,3, enquanto para a sílica gel é 4,7. Desta forma, os valores de pH da solução de trabalho para a zeólita NaY será de 4,3, 6,3 e 8,3. Para a sílica gel os valores de pH da solução de trabalho será de 2,7, 4,7 e 6,7.

Yassue-Cordeiro *et al.* (2014) obteve como pH_{PCZ} da zeólita NaY 7,1, enquanto Salama *et al.* (2006), obteve 6,6. Já para a sílica gel, Scubert e Hüsing (2005) afirmou

que o pH_{PCZ} situa-se entre o pH de 3 e 5. Desta forma, percebe-se que os valores encontrados para o pH_{PCZ} dos adsorventes estão de acordo com os valores relatados na literatura.

Sabe-se que os adsorvatos Ca^{2+} e Mg^{2+} , por terem cargas positivas, são atraídos por superfícies com cargas negativas. Logo, espera-se que a sorção seja maior quando o pH da solução de trabalho for maior que pH_{PCZ} ($pH > pH_{PCZ}$), pois a superfície do adsorvente ficará carregada negativamente (TANG e SPARKS, 1993; GASCÓ e MÉNDEZ, 2005; QIN *et al.*, 2010a; QIN *et al.*, 2010b).

4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho obtidos dos materiais adsorventes estão apresentados na Figura 15.

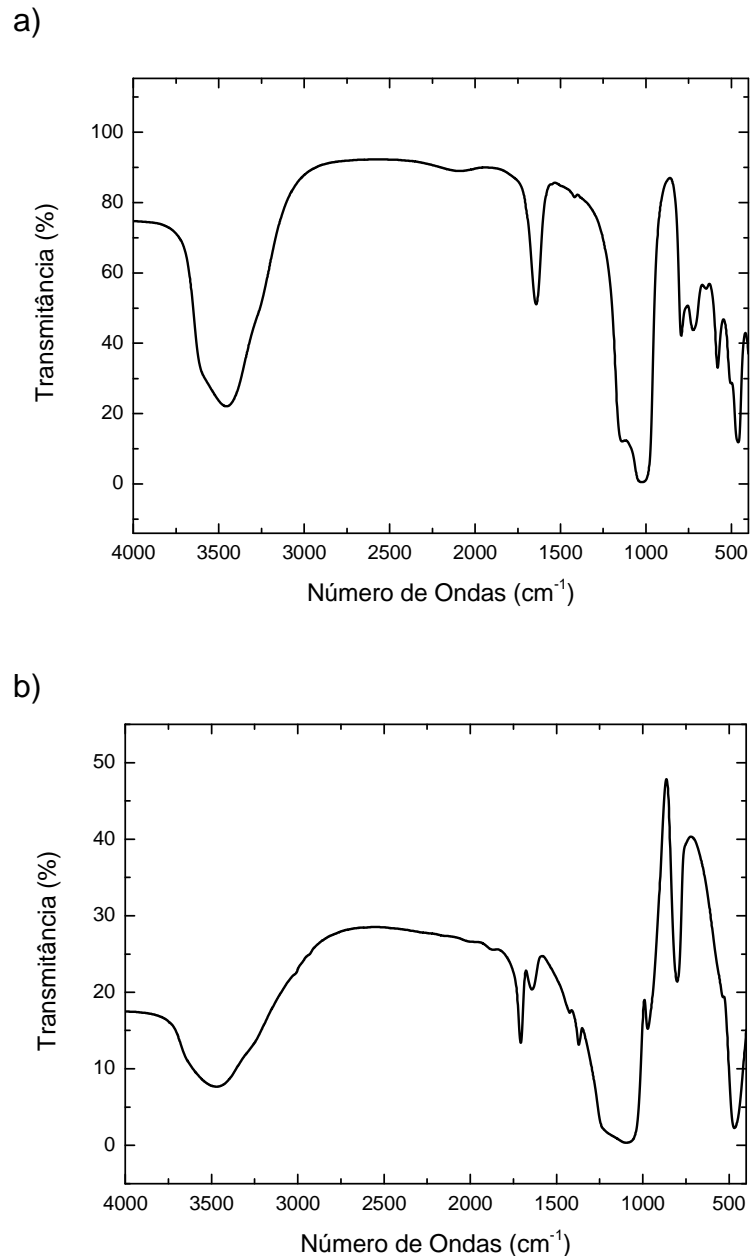


Figura 15 - Espectroscopia no Infravermelho dos adsorventes: a) zeólita NaY; b) sílica gel

A zeólita NaY apresenta bandas características de sua estrutura na região de 400 a 4000 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 15. Para a zeólita NaY a banda larga observada na região entre 3750 e 3000 cm^{-1} , com máximo em 3436 cm^{-1} é atribuída à vibração da hidroxila na superfície (GIANNETTO *et al.*, 2000; GANDHI e MEENAKSHI, 2012). A banda observada em 1637 cm^{-1} indica a presença de água adsorvida na superfície (GIANNETTO *et al.*, 2000; RÍOS *et al.*, 2012). As bandas 1049, 723 e 457 cm^{-1} são associadas com a vibração interna dos tetraedros (Si, Al) O_4 ,

enquanto as bandas 1158, 795 e 580 cm^{-1} são vibrações sensíveis à estrutura devido a ligações externas entre os tetraedros (AUERBACH *et al.*, 2003; SALAMA *et al.*, 2006; GIANNETTO *et al.*, 2000).

Espectroscopia no infravermelho da sílica gel se apresenta de acordo com a literatura (ALBARRAN *et al.*, 2011; GANDHI e MEENAKSHI, 2012; PEI *et al.*, 2012). Assim, as bandas em 3436, 1110 e 477 cm^{-1} são atribuídas à vibração da hidroxila na superfície, à vibração de alongamento de Si-O e à vibração de torção de Si-O-Si, respectivamente (GANDHI e MEENAKSHI, 2012). Assim, como na zeólita NaY, a sílica gel apresenta banda em 1637 cm^{-1} , que indica a presença de água adsorvida na superfície (GIANNETTO *et al.*, 2000; RÍOS *et al.*, 2012).

4.1.6. Difração de Raio X das Zeólitas Modificadas

Como já mencionado anteriormente, quando a zeólita é submetida a valores de pH extremo pode sofrer rompimento de suas ligações, prejudicando a sua estrutura, por conseguinte, afeta a cristalinidade do material e a sua capacidade de adsorção e/ou troca iônica. Neste contexto, foi realizada a difração de raio X da zeólita NaY antes do processo de sorção e nas amostras de zeólitas modificadas. As modificações foram as seguintes: Sorção com o íon Ca^{2+} em pH 4,3; Sorção com o íon Ca^{2+} em pH 8,3; Sorção com o íon Mg^{2+} em pH 4,3; Sorção com o íon Mg^{2+} em pH 8,3. Todos os processos de sorções foram realizados durante 48 horas. Os resultados podem ser visualizados na Figura 16.

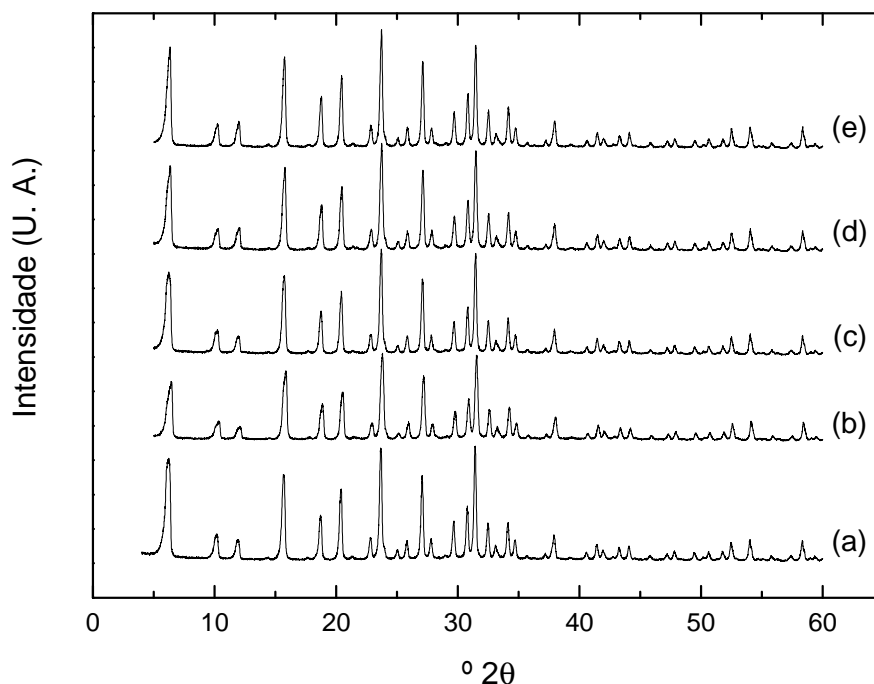


Figura 16 - Difração de raio X da: (a) zeólita NaY; (b) zeólita NaY sorvida com Ca^{2+} em pH 4,3; (c) zeólita NaY sorvida com Ca^{2+} em pH 8,3; (d) zeólita NaY sorvida com Mg^{2+} em pH 4,3; (e) zeólita NaY sorvida com Mg^{2+} em pH 8,3.

Os picos característicos da cristalinidade da zeólita NaY (Figura 11), também são encontrados para as zeólitas com modificações, 6,30, 10,21, 11,96, 15,72, 20,42, 23,69, 27,09, 31,43 e 36,7 $^{\circ}2\theta$ (SALAMA *et al.*, 2006; HILDEBRANDO *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2012; RÍOS *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2012; IZA, 2014), que podem ser observados na Figura 16 para os difratogramas (a) a (e).

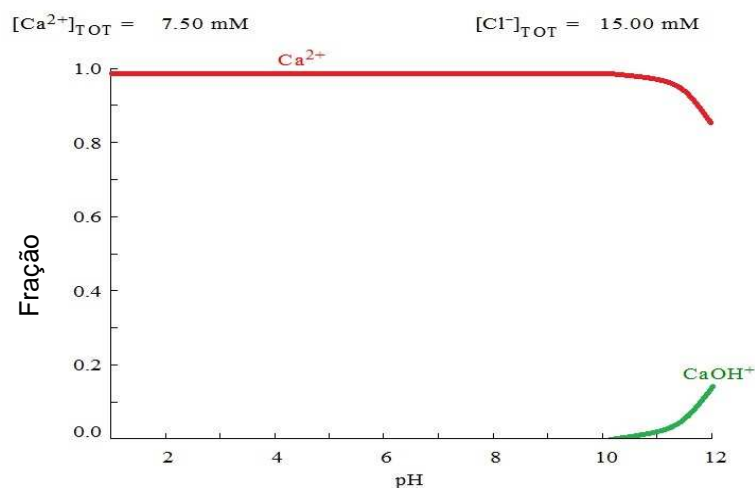
Por meio da intensidade dos picos característicos da zeólita NaY foi possível observar que em todos os processos de sorção influenciara, embora de forma não significativa a cristalinidade do adsorvente. Tomando como base a zeólita NaY, com cristalinidade de 100%, os ensaios em condições ácidas foram os que mais afetaram a cristalinidade, sendo observada para amostra sorvida com Ca^{2+} (b) foi 80,80% e para a sorção com Mg^{2+} (d) 89,01% da cristalinidade da zeólita NaY base. Quando a zeólita é submetida à uma solução de pH ácido, esta pode perder alumínio da sua estrutura, colapsando-a (GIANNETTO *et al.*, 2000). Nos ensaios 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%. Também é possível verificar que as zeólitas NaY sorvidas com cálcio mostram uma cristalinidade menor do que as amostras modificadas com íons Mg^{2+} .

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVATOS

4.2.1. Especificação

Para análise do comportamento dos cátions presentes, devido à variação do pH, foram elaboradas curvas de especificação dos cátions utilizando-se o software HYDRA, conforme descrito no item 3.2.3.1. A Figura 17 apresenta a especificação do cloreto de cálcio (CaCl_2) e do cloreto de magnésio (MgCl_2) na concentração de 15 meq L^{-1} do cátion.

a)



b)

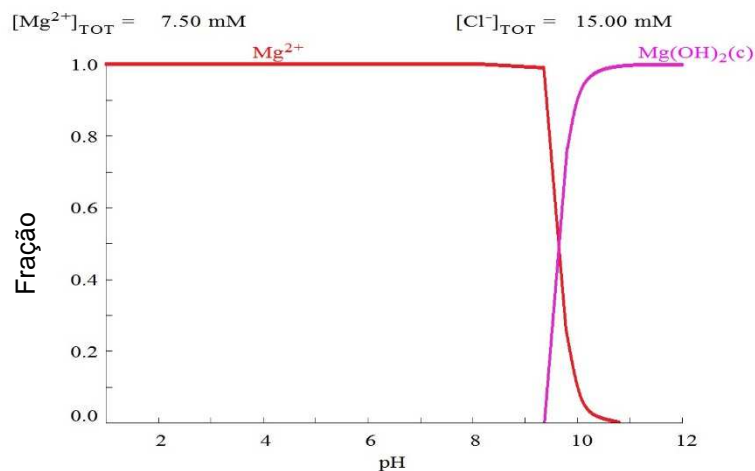


Figura 17 - Especificação do a) Cloreto de cálcio e b) Cloreto de Magnésio para uma concentração de íon metálico de 15 meq L^{-1} .

A especiação se faz necessário, pois quando é elevado o valor de pH da solução pode ocorrer a precipitação do sal, mascarando os resultados da sorção. Além disso, o estudo possibilita o conhecimento das diferentes espécies existentes no meio durante a variação de pH.

Para a escolha dos cátions de estudo foram usados os seguintes critérios: 1) ter poucas espécies na faixa de pH dos ensaios; e 2) não ocorrer precipitação do sal na faixa de pH dos ensaios. Por meio da Figura 17, é possível observar que tanto o íon Ca^{2+} quanto o Mg^{2+} satisfaz as duas exigências, além de serem espécies que pertencem à mesma família da tabela periódica, facilitando a comparação entre ambos.

Na Figura 17 (a), verifica-se que entre os valores de pH = 0 a 10,2 a única espécie existente é Ca^{2+} e após o valor de pH = 10,2 começa a ocorrer a formação de CaOH^+ . Porém, a quantidade da espécie Ca^{2+} que diminuiu é a mesma de CaOH^+ que aumenta, concluindo, assim, que não ocorre precipitação deste sal até o valor de pH = 12.

De forma similar, observa-se na Figura 17 (b), para o íon Mg^{2+} , que entre os valores de pH = 0 e 9,3 a única espécie existente é Mg^{2+} . Em valores de pH superiores a 9,3 começa a se formar a espécie $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Também é possível notar que a quantidade que diminui da espécie Mg^{2+} é a mesma que aumenta da espécie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, logo, conclui-se que não ocorre precipitação deste sal até o valor de pH = 12. Portanto, acredita-se que na faixa de pH de estudo (2,7 a 6,7 para a sílica gel e 4,3 a 8,3 para a zeólita NaY) esteja presente predominantemente no meio apenas as espécies Ca^{2+} e Mg^{2+} .

4.3. ESTUDO DA SORÇÃO DE ÍONS Ca^{2+} E Mg^{2+}

Os estudos de sorção foram realizados a fim de identificar o mecanismo de sorção presente, ou predominante, para cada material adsorvente, avaliando a influência do pH do meio. As etapas envolvidas nessa parte do estudo foram a obtenção do tempo de equilíbrio e a construção das isotermas de adsorção.

Como já visto anteriormente, o pH_{PCZ} da zeólita NaY é 6,3. Desta forma, os valores de pH inicial das soluções de trabalho foram adotados como 4,3, 6,3 e 8,3. Por outro lado, o pH_{PCZ} da sílica gel é 4,7, logo, os valores de pH inicial das soluções

foram adotados como 2,7, 4,7 e 6,7. As soluções para o estudo foram preparadas com o cátion já pré-escolhido na concentração de 15 meq L⁻¹.

4.3.1. Cinética de Sorção

Os ensaios cinéticos foram realizados para determinar o tempo de contato necessário para se alcançar o equilíbrio da sorção. Os experimentos foram realizados para um tempo total de sorção de 48 horas para a zeólita NaY e de 12 horas para a sílica gel. Os dados obtidos estão expressos nas Figura 18 para cálcio sorvido em zeólita NaY e Figura 19 para magnésio sorvido em zeólita NaY.

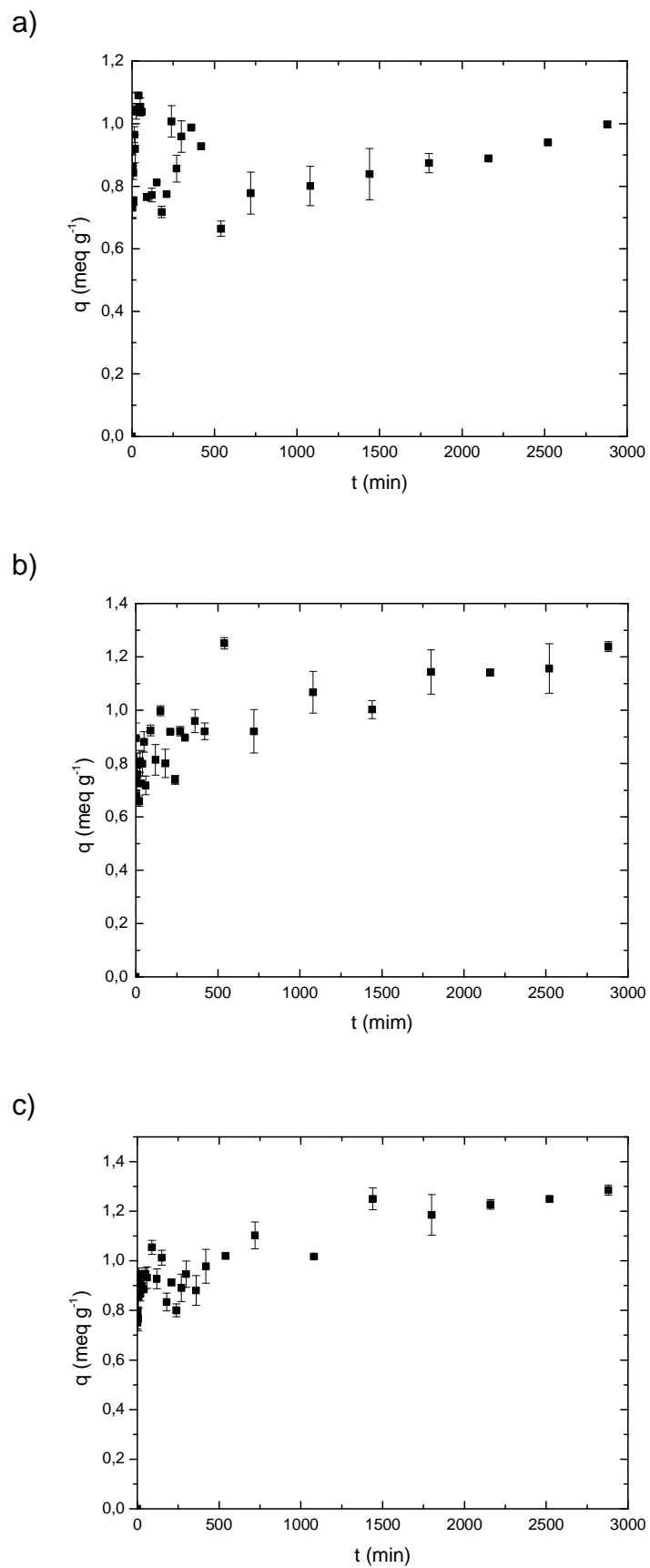


Figura 18 - Sorção dos íons Ca^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

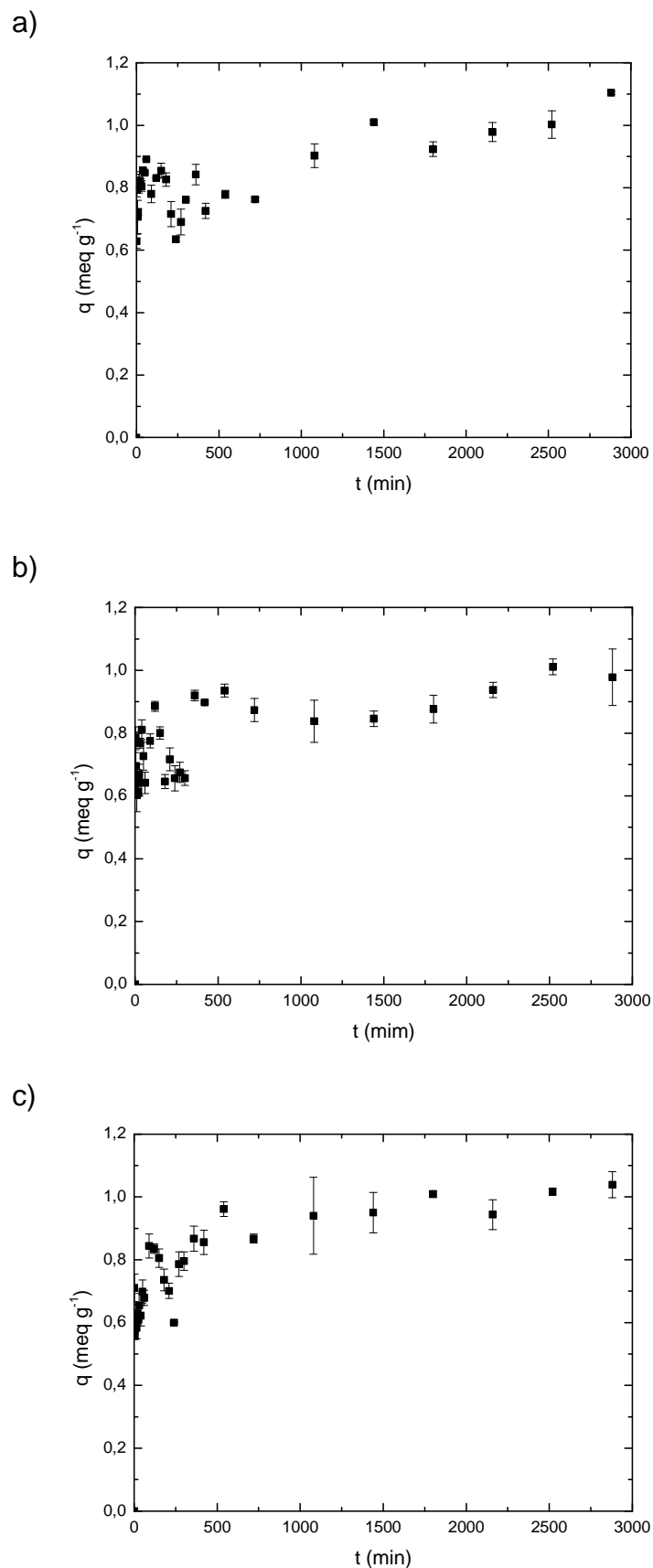


Figura 19 - Sorção dos íons Mg^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

Por meio da Figura 18 e da Figura 19, observou-se, que grande quantidade dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} sorvidos em zeólita NaY se dá até o tempo de 100 minutos. Este fato é muito relatado na literatura para íons metálicos com carga bivalentes sorvidos em zeólitas (BLANCHARD *et al.*, 1984; BIŠKUP e SUBOTIĆ, 2004; GASCÓ e MÉNDEZ, 2005; COKER e REES, 2005; TEUTLI-SEQUEIRA *et al.*, 2009; QIN *et al.*, 2010a; QIN *et al.*, 2010b; XUE *et al.*, 2014; ATES, 2014).

Também, foi possível observar, por meio da Figura 18 e da Figura 19, que o comportamento cinético encontrado na sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY não é encontrado na literatura, até o momento. Averiguou-se que até o tempo de, aproximadamente, 60 minutos o processo de sorção ocorreu como o esperado e descrito por diversos autores. Contudo, após este tempo, a quantidade sorvida por massa de adsorvente diminui, como se ocorresse a dessorção destes íons metálicos que antes foram sorvidos. Logo em seguida, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} voltam a se sorverem e se desorverem da zeólita NaY. Assim, forma-se, um ciclo de sorção-dessorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY até que se estabilizem e entrem em equilíbrio. Este ciclo de sorção-dessorção dos íons metálicos em zeólita NaY ocorre até que o equilíbrio dinâmico.

Segundo Qin *et al.* (2010b), o processo de adsorção de cálcio em zeólita com alta seletividade a cálcio em pH 8 da solução, diferentes concentrações iniciais e temperatura de 20 °C entra em equilíbrio no tempo de 70 minutos. Já Qin *et al.* (2010a) avaliaram a adsorção do cálcio em zeólita com alta seletividade a cálcio em diferentes valores de pH e temperatura de 20 °C, encontrando o tempo de equilíbrio de 30 minutos. Por outro lado, Muraviev *et al.* (1996) estudaram a adsorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em água do mar por resinas carboxílicas, em temperatura de 80 °C, e obtiveram tempos de equilíbrio de 11 e 7,5 minutos para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , respectivamente. Tang e Sparks (1993) demonstraram que o equilíbrio completo para o processo de troca iônica no sistema $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ foi alcançado em 2 horas, para uma argila Montmorillonita. Gascó e Méndez (2005) adsorveram Ca^{2+} e Mg^{2+} em Caulinita, durante um período de 3 horas, na concentração inicial da solução de 100 e 200 mg L^{-1} e pH de 6,5 e 9. Assim, pode-se observar, que o tempo de equilíbrio para cada sistema adsorvente-adsorvato é distinto, devido a existência de diferentes mecanismos de sorção em cada adsorvente. Logo, o sistema em questão terá tempo de equilíbrio distintos dos observados.

Por meio da Figura 18 e da Figura 19, observou-se que a quantidade sorvida no tempo de 60 minutos tem valores próximo de quando o equilíbrio dinâmico foi atingido. O tempo necessário para que a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} ocorram, em diferentes adsorventes, são tempos pequenos e muito inferiores ao tempo inicial utilizado neste trabalho. Desta forma, pode-se dizer que o período inicial da sorção da zeólita NaY é que define a capacidade máxima de sorção e o mecanismo presente. Logo, a Figura 20 e Figura 21 demonstram a sorção do íon Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY, respectivamente, até o tempo de 1 hora.

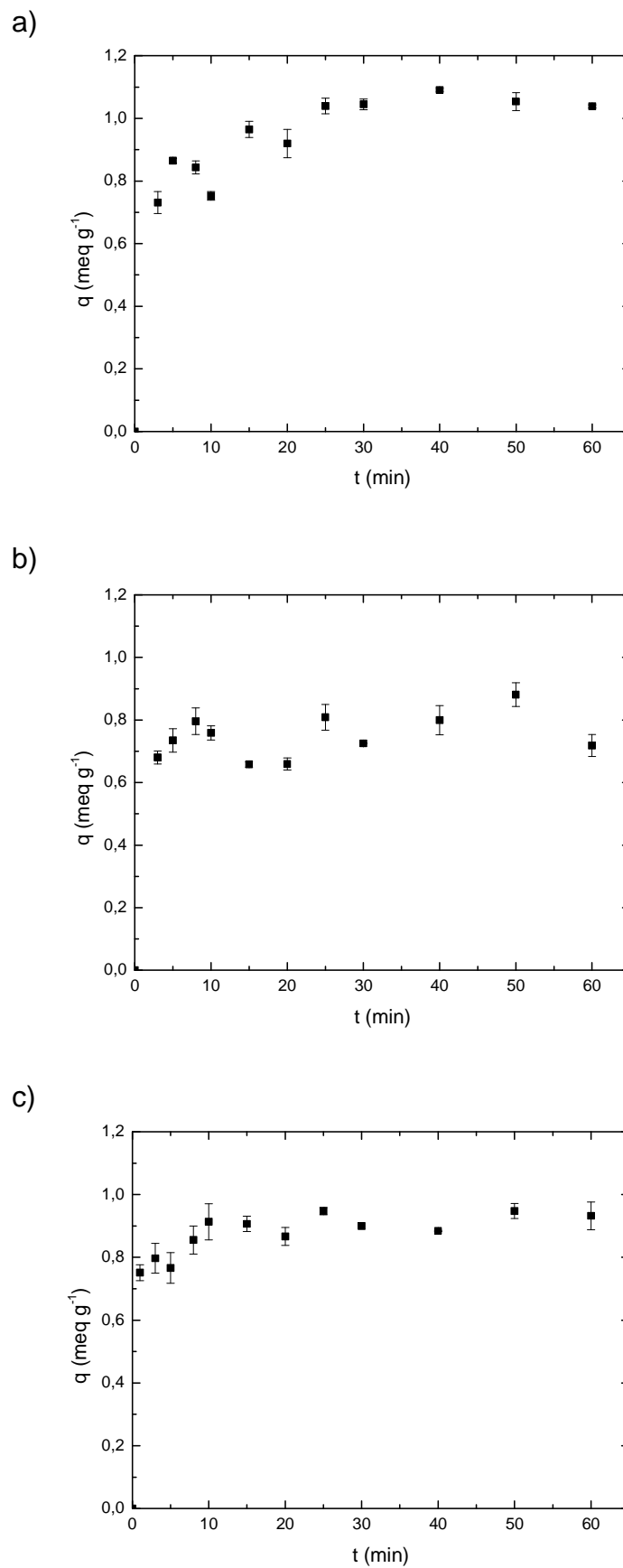


Figura 20 - Sorção dos íons Ca^{2+} em zeólita NaY, no tempo de 1 hora, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

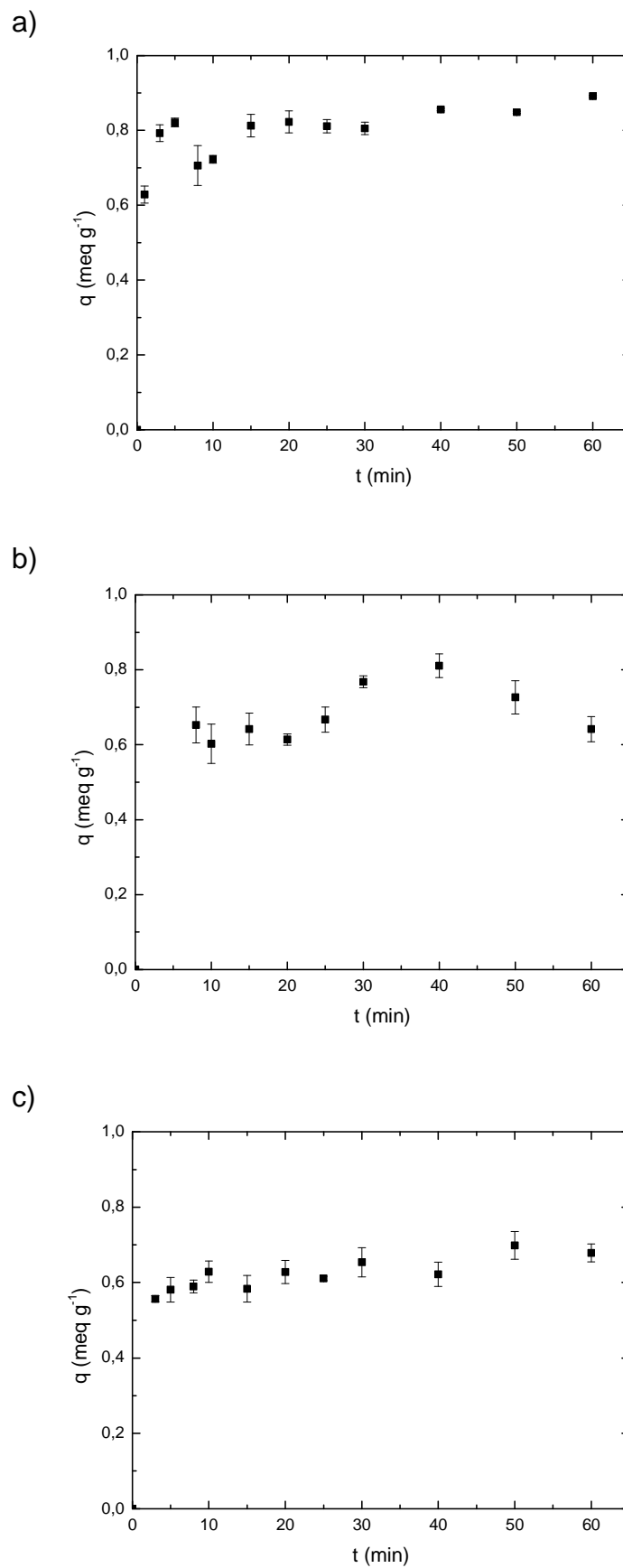


Figura 21 - Sorção dos íons Mg^{2+} em zeólita NaY, no tempo de 1 hora, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

Por meio da Figura 20 e Figura 21 é possível determinar a capacidade máxima de sorção e o tempo de equilíbrio para a sorção dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY. No caso do cálcio a quantidade sorvida em pH 4,3 foi de $1,038 \text{ meq g}^{-1}$, em pH 6,3 foi de $0,718 \text{ meq g}^{-1}$ e para pH 8,3 foi de $0,932 \text{ meq g}^{-1}$. Para os íons magnésio a quantidade sorvida em pH 4,3 foi de $0,891 \text{ meq g}^{-1}$, em pH 6,3 foi de $0,642 \text{ meq g}^{-1}$ e em pH 8,3 foi de $0,679 \text{ meq g}^{-1}$. A diferença de sorção entre o cálcio e o magnésio se deve, principalmente, ao fato do raio hidratado do íon Ca^{2+} ser inferior ao do Mg^{2+} , 4,12 e 4,28 Å (NIGHTINGALE, 1959), facilitando a entrada do íon Ca^{2+} pelas aberturas dos poros e grandes cavidades da zeólita NaY.

É possível observar que, para os dois íons, a maior quantidade sorvida foi observada para o pH = 4,3, seguido do pH = 8,3 e a menor quantidade sorvida foi para o pH = 6,3. Para o pH de 6,3 também se observa que o comportamento da curva de cinética é distinto das curvas obtidas para os outros pH. Este fato, tanto do comportamento quanto da menor sorção ocorrem em pH = 6,3, foi atribuído ao pH da solução ser o mesmo do material adsorvente (pH_{PCZ}), não havendo diferença de cargas que auxiliam em atrações por interações fracas.

De fato, em pH de solução igual o pH_{PCZ} do adsorvente não há cargas superficiais para que atrações mais fracas ocorram, logo, o processo de sorção que ocorre é atribuído, principalmente, à troca iônica e, em menor parte, pela adsorção. Estes dois mecanismos ocorrem simultaneamente.

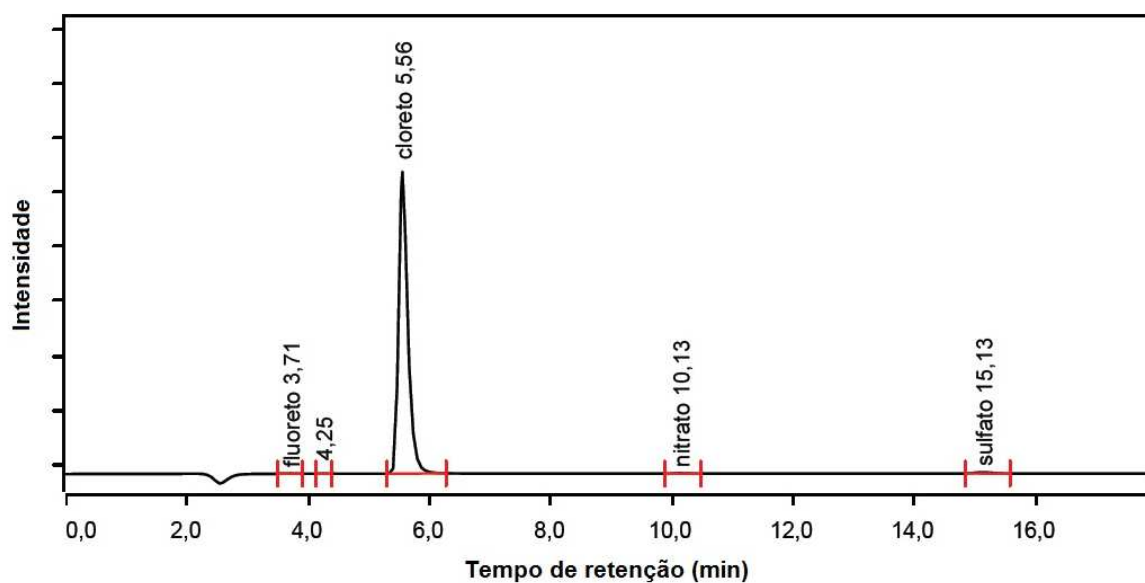
Como já visto anteriormente, os adsorvatos Ca^{2+} e Mg^{2+} têm cargas positivas, logo, são atraídos por superfícies com cargas negativas. Assim, espera-se que a sorção seja maior quando o pH da solução de trabalho for maior que o pH_{PCZ} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), pois a superfície do adsorvente estará carregada negativamente (TANG e SPARKS, 1993; GASCÓ e MÉNDEZ, 2005; QIN *et al.*, 2010a; QIN *et al.*, 2010b). Porém, neste trabalho, este fato não é verídico para a zeólita NaY. A sorção dos metais foi maior em pH inferior ao pH_{PCZ} , em pH = 4,3, justificado devido à atração das cargas positivas presente na superfície do adsorvente, pelo cloreto e do cloreto pelo íon metálico, presentes na solução. As cargas positivas na superfície do adsorvente são atribuídas aos íons de Ca^{2+} ou Mg^{2+} que já foram sorvidos e, servem de sítio para a sorção de outros íons, neste caso, os cloretos.

Qin *et al.* (2010a) verificaram, para sorção do cálcio em zeólita com alta seletividade para este íon, que com o aumento de pH a quantidade sorvida aumenta. Gascó e Méndez (2005) também concluíram que em pH 9 o cálcio e o magnésio

tiveram maior sorção sobre a caulinita, quando comparado com pH 6,5. Isto foi incumbido ao fato que em pH baixos os íons H^+ competem com os íons metálicos pelos sítios superficiais e/ou, também, devido as cargas positivas repelirem os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Para comprovar, que no valor de pH 4,3, os cloretos foram atraídos pela superfície positiva do adsorvente, foi realizado a análise de cromatografia de ânions. Este teste foi realizado na solução remanescente da sorção, após o tempo 48 horas de sorção, no qual, o equilíbrio já havia sido atingido. A Figura 22 representa a cromatografia de ânions realizada após a sorção dos íons cálcio e magnésio na zeólita NaY.

a)



b)

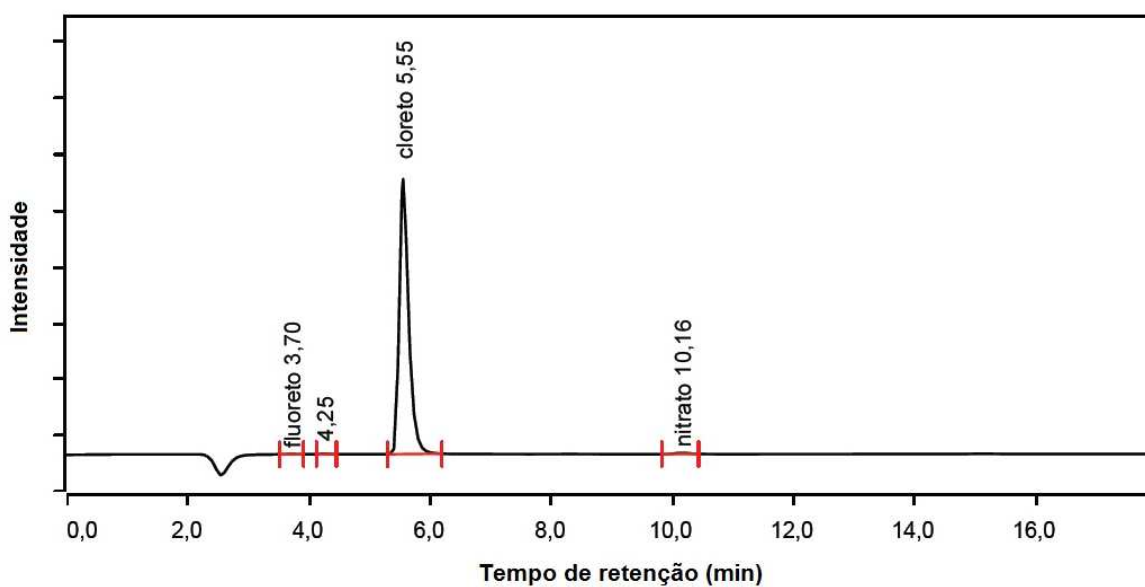


Figura 22 – Cromatografia de ânions na sorção dos íons a) Cálcio; b) Magnésio; em zeólita NaY

Por meio da Figura 22 foi possível observar que tanto para a sorção do cálcio quando para a sorção do magnésio em zeólita NaY, houve cloreto remanescente na solução. A Tabela 6 apresenta a área encontrada no pico do cloreto na Figura 22, a quantidade de cloreto em solução e a quantidade de cloreto que foi atraído para a superfície da zeólita NaY.

Tabela 6 – 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 ($\mu\text{S min cm}^{-1}$)	Concentração de Cl^- em solução (meq L^{-1})	Quantidade sorvida de Cl^- (meq g^{-1})
Ca^{2+}	1,207	9,400	0,160
Mg^{2+}	1,367	10,625	0,125

A Tabela 6 demonstra que há atração dos cloretos pelas cargas positivas criadas na superfície da zeólita NaY, quando está em solução de pH 4,3. Como já esperado, a quantidade de cloreto sorvido é maior para o íon Ca^{2+} do que para o íon Mg^{2+} , devido a capacidade de sorção de íons de Ca^{2+} ser maior do que do íon Mg^{2+} em zeólita NaY.

Logo, é correto afirmar, que as cargas positivas que são criadas na superfície da zeólita NaY quando está submetida a um valor de pH inferior ao pH_{PCZ} , atraem os cloretos que estão em solução. Os cloretos, por sua vez, atraem os íons metálicos, Ca^{2+} ou Mg^{2+} , que também estão presentes na solução.

Com finalidade de melhor visualização do processo de sorção, os valores de pH da solução, após os ensaios, foram medidos e estão representados na Figura 23.

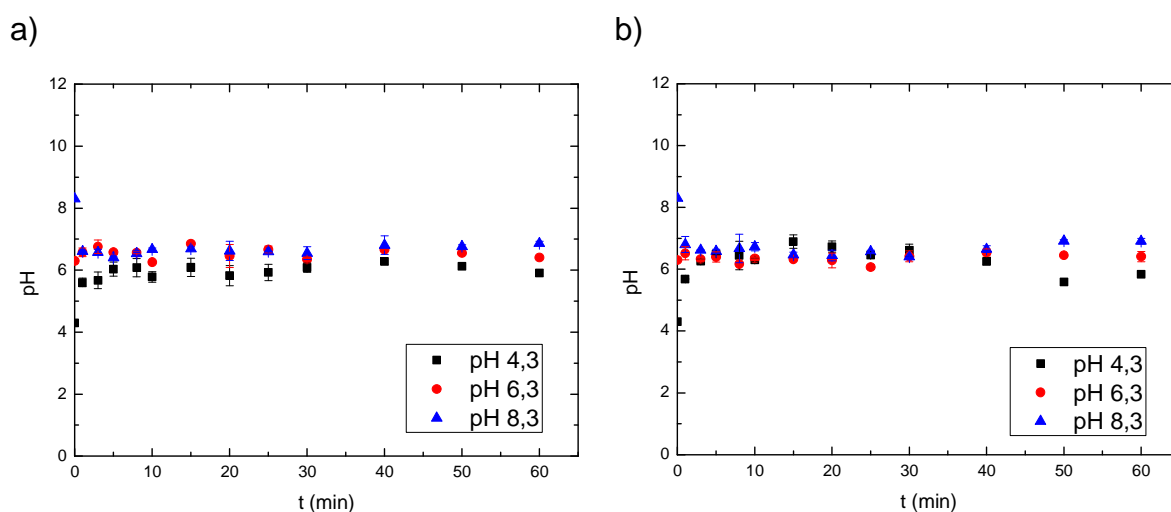


Figura 23 – Variação do pH da solução em função do tempo de sorção em zeólita NaY, para: a) Cálcio; b) Magnésio

Por meio da Figura 23, pode-se observar que a carga que foi criada na superfície da zeólita pela solução que estava em pH diferente do pH_{PCZ} foi neutralizada instantaneamente, ou seja, grande parte do processo de sorção é obtido quase que imediatamente. Pode-se dizer que a troca iônica é responsável pelo processo de neutralização da carga superficial do adsorvente. Logo, conclui-se que na zeólita NaY primeiramente ocorre a troca iônica. Em seguida, o mecanismo de sorção que prevalece é a adsorção e forças de atração fracas. Os íons sódio são trocados com cálcio ou magnésio, sendo que essa reação é rápida e responsável pela maior quantidade da sorção. Por fim, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} são atraídos pela superfície do adsorvente. Em caso de pH ácido os íons cloreto, seguidos dos íons metálicos, são atraídos para a superfície carregada do adsorvente. Já para o pH básico somente os íons metálicos são atraídos para a superfície carregada do adsorvente.

Para comprovar que a troca iônica entre os íons sódio e os íons cálcio ou magnésio é um processo rápido e também responsável por grande parte da sorção, foi medida a quantidade de sódio na solução após a obtenção da cinética de sorção. Com justificativa de comparação, a Figura 24 apresenta a quantidade sorvida de íons cálcio e a quantidade de sódio liberada pela zeólita NaY, enquanto a Figura 25 apresenta a quantidade sorvida de íons de magnésio e a quantidade de sódio liberada pela zeólita NaY.

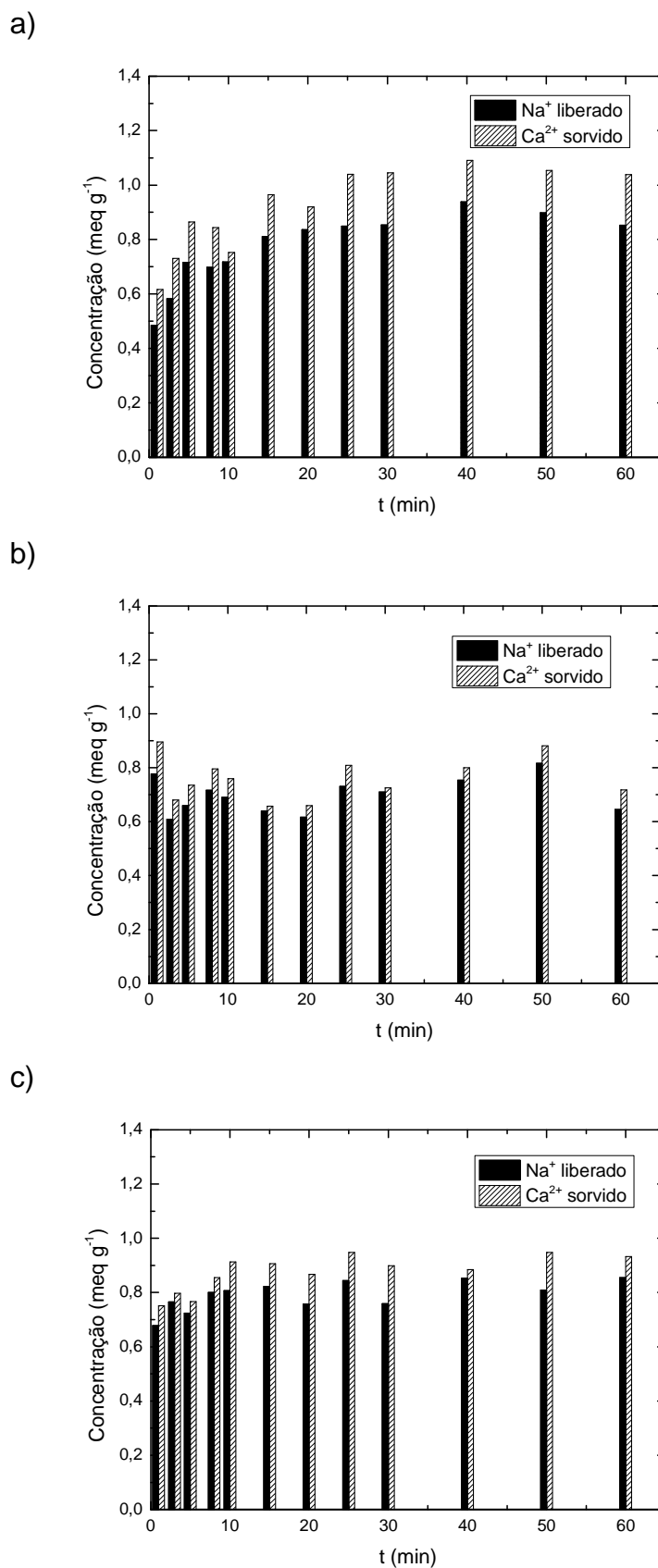


Figura 24 – Comparação entre o íon Ca^{2+} sorvido e o íon Na^+ liberado pela zeólita NaY , em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

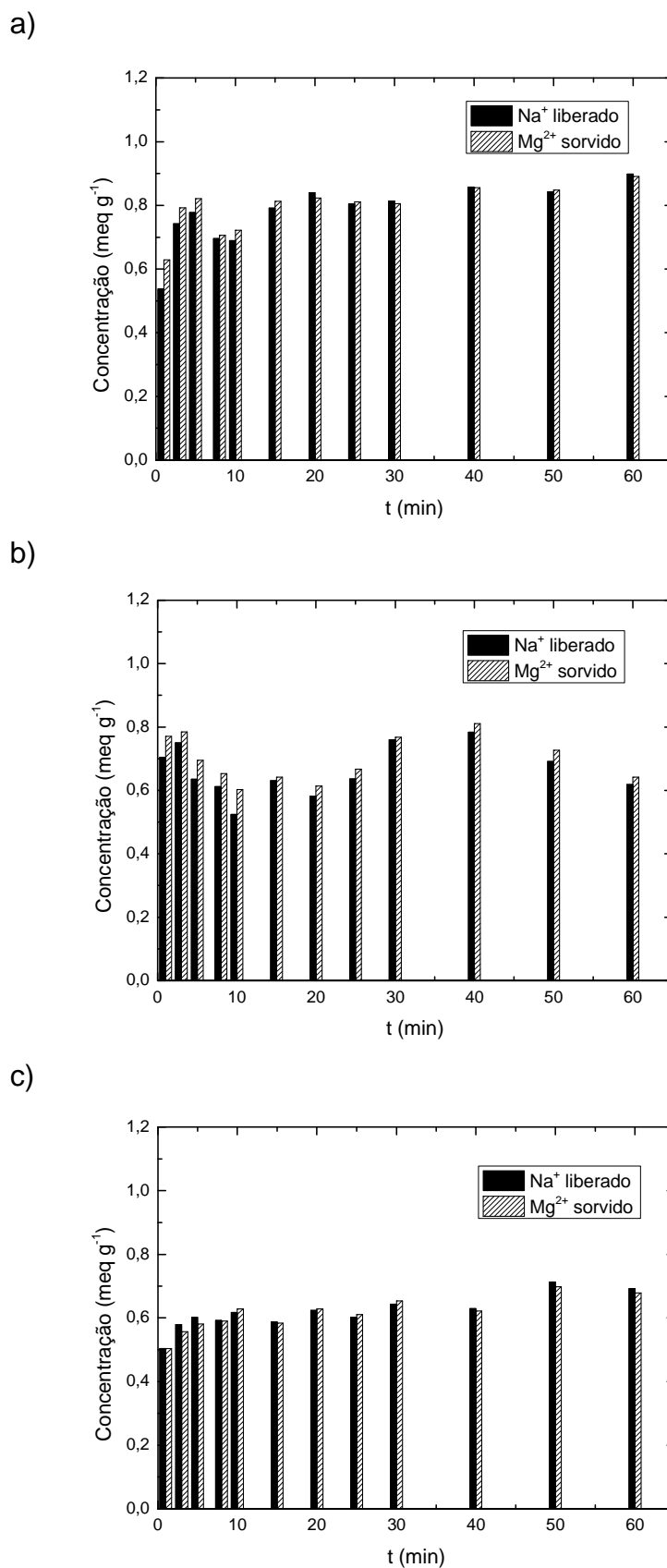


Figura 25 – Comparação entre o íon Mg²⁺ sorvido e o íon Na⁺ liberado pela zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

Sabe-se que o processo de troca iônica é estequiométrico, assim, a diferença entre a quantidade sorvida de cálcio ou magnésio pela quantidade liberada de sódio é devido ao processo de adsorção. Como pode ser observado na Figura 24 e Figura 25 a contribuição do processo de adsorção para zeólita NaY é muito pequena perante a contribuição do processo de troca iônica para a quantidade total de cátions sorvida.

Quando o pH da solução é inferior ao pH_{PCZ} , ocorre a troca iônica do sódio com os íons cálcio ou magnésio, e as cargas positivas que foram criadas na superfície da zeólita NaY atrairão os cloretos que estão em solução e esses, por consequência, os íons metálicos. Este comportamento é distinto do encontrado na literatura, em que pesquisadores afirmam que em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} as cargas positivas da superfície do adsorvente competem com os íons metálicos pelos sítios superficiais e/ou, também, as cargas positivas superficiais podem repelir os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} (GASCÓ e MÉNDEZ, 2005; QIN *et al.*, 2010a; QIN *et al.*, 2010b).

Em caso de pH da solução ser superior ao pH_{PCZ} , ocorre a troca iônica do sódio com o cálcio ou magnésio, porém, devido à carga negativa da superfície do sólido, esta irá atrair somente os íons metálicos. Por outro lado, quando o pH da solução é igual ao pH_{PCZ} , ocorre somente a troca iônica do sódio com os íons metálicos.

Para o adsorvente sílica gel, os ensaios para obtenção da cinética de sorção foram realizados por 12 horas. Os dados obtidos estão expressos na Figura 26, para o cálcio sorvido em sílica gel, e Figura 27, para magnésio sorvido em sílica gel.

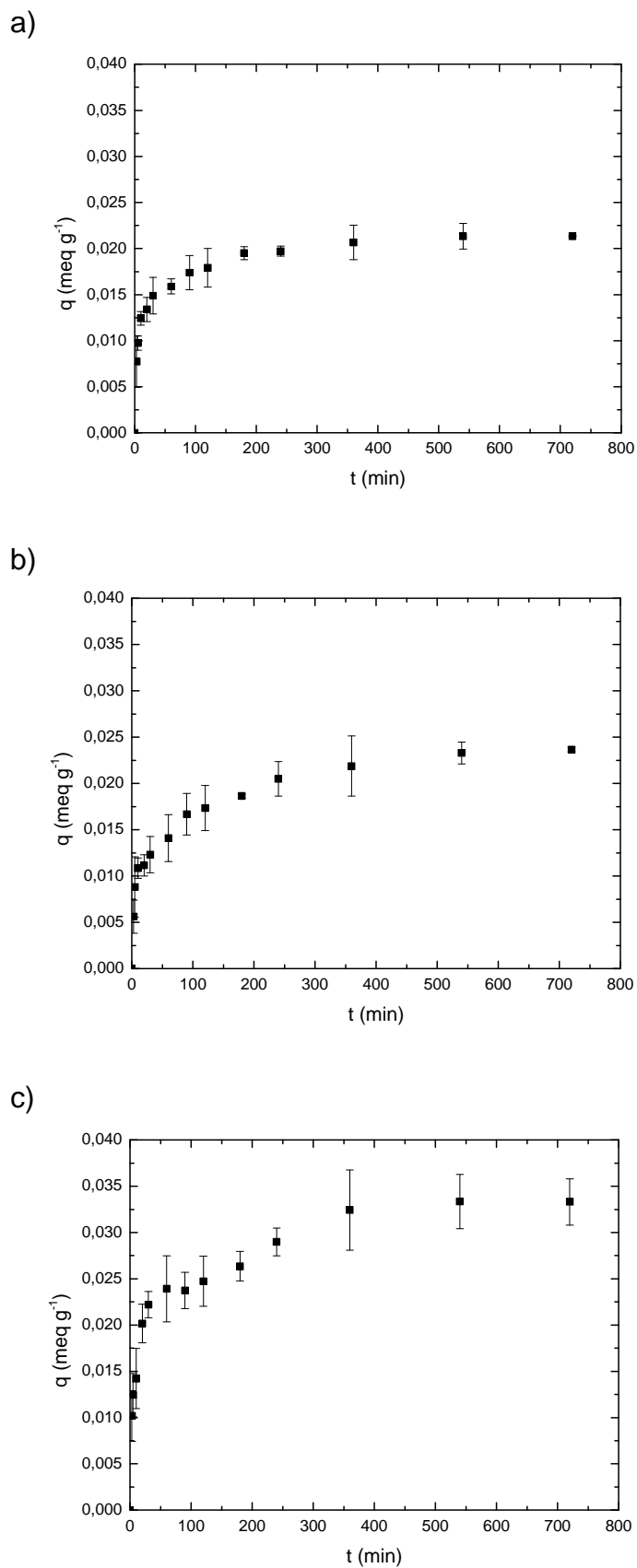


Figura 26 - Sorção dos íons Ca^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.

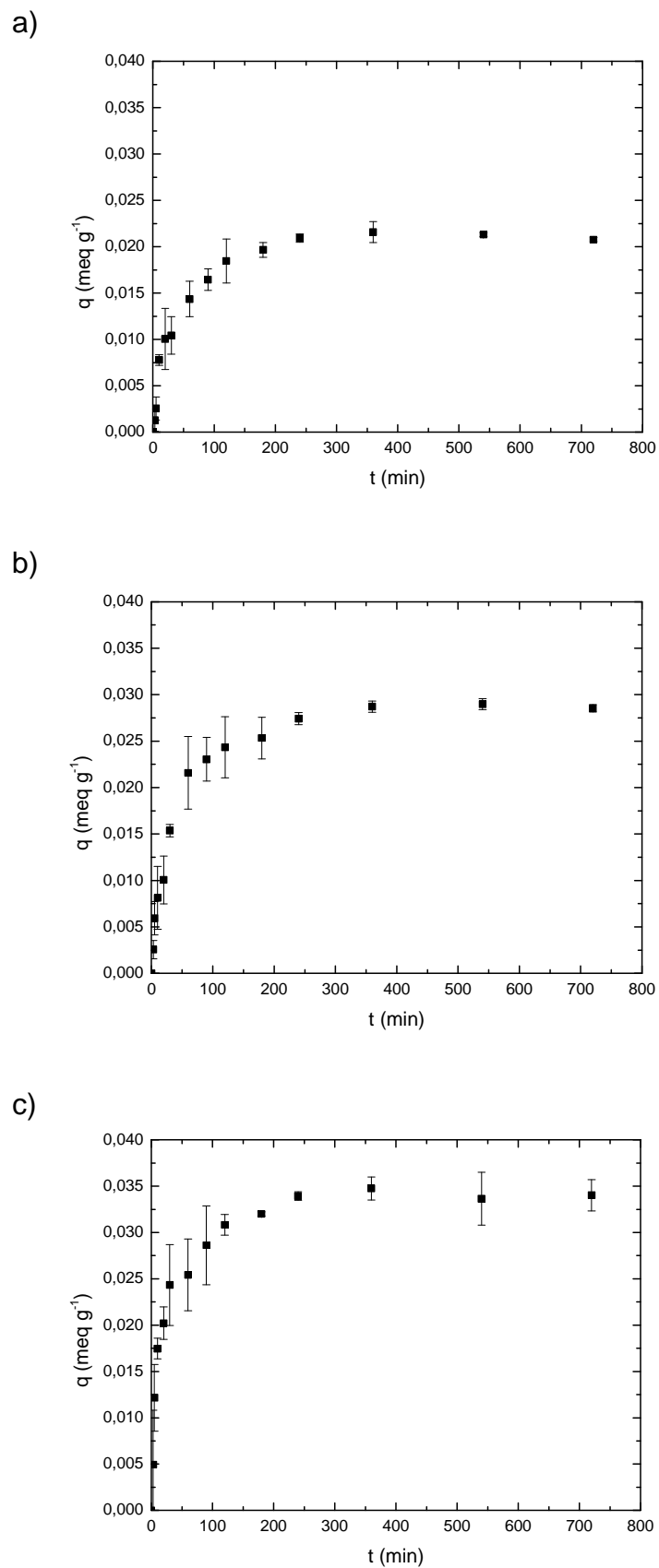


Figura 27 - Sorção dos íons Mg^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7

Como pode ser observado nas Figura 26 e Figura 27, a sílica gel utilizada apresenta uma menor capacidade de sorção quando comparada com a zeólita NaY. Este material é um trocador intrínseco, com alta capacidade de troca iônica, enquanto que para a sílica gel a capacidade de sorção é devida às cargas superficiais geradas com o pH da solução e interações fracas. Para aumentar sua capacidade de sorção, alguns autores sugerem a organofuncionalização da sílica gel (KOLTHOFF e STENGER, 1933; AIROLDI e FARIAS, 2000; GANDHI e MEENAKSHI, 2012), ou, ainda, tratamentos físicos tais como polimerização térmica e irradiação γ (D'ACUNZO et al., 2013).

O tempo de equilíbrio encontrado no estudo para a sílica gel foi de 360 minutos para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em todos os valores de pH.

Por meio da Figura 26, pode-se observar que o pH que conduziu a uma maior quantidade de cátions cálcio sorvida da solução aquosa foi o de 6,7, com 0,033 meq g^{-1} , seguido do pH 4,7 com 0,022 meq g^{-1} e, por último, o pH 2,7 com 0,021 meq g^{-1} . Comportamento semelhante foi observado para o magnésio (Figura 27), no qual o pH 6,7 levou a uma sorção de 0,034 meq g^{-1} , o pH 4,7 com 0,029 meq g^{-1} e, por fim, o pH 2,7 com 0,021 meq g^{-1} . Logo, para os dois metais, a sorção foi maior quando o pH > pH_{PCZ} , ou seja, pH = 6,7. Este fato pode ser explicado pela atração das cargas negativas, criadas na superfície do material, pelas cargas positivas dos íons metálicos em solução. Por consequência, quando a solução está em pH abaixo do pH_{PCZ} , é criada na superfície da sílica gel cargas positivas, que repelem os íons metálicos de cargas positivas que estão em solução, justificando assim o fato do pH = 2,7 levar a uma menor quantidade sorvida (SOUSA *et al.*, 2007; ÁVILA *et al.*, 2010).

Também foi possível observar, por meio da Figura 26 e da Figura 27, que no pH de pH_{PCZ} da sílica gel, o íon Mg^{2+} teve maior quantidade sorvida do que o íon Ca^{2+} . Fato esse diferente do que o ocorrido em zeólita NaY. Pode ser justificado devido a eletronegatividade do íon Mg^{2+} ser maior que o do íon Ca^{2+} (VOGEL, 2002; SHRIVER e ATKINS, 2008).

Com finalidade de melhor visualização do processo de sorção, os valores de pH da solução, após os ensaios, foram medidos e são apresentados na Figura 28.

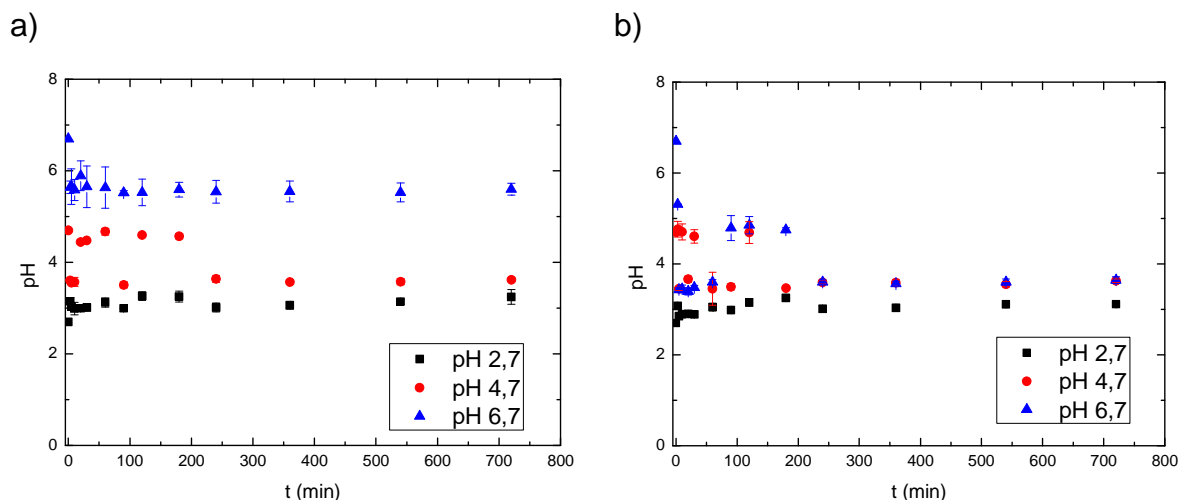


Figura 28 – Variação do pH da solução em função do tempo de sorção em sílica gel, para: a) cálcio; b) magnésio

Quando a sorção ocorre em pH diferente do pH_{PCZ} criam-se cargas superficiais no sólido. Na Figura 28 pode-se observar que essas cargas tendem a ser neutralizadas, sendo que isto ocorre até o tempo de 50 minutos de sorção e é mais acentuado em pH 6,7. Pode-se dizer que atrações fracas são responsáveis por esse processo de neutralização das cargas superficiais do adsorvente.

Quando comparado a variação do pH da solução em função do tempo para a sílica gel (Figura 28 – Variação do pH da solução em função do tempo de sorção em sílica gel, para: a) cálcio; b) magnésio) com a zeólita NaY (Figura 23) pode-se observar que, na sílica gel os valores de pH da solução não tendem ao pH_{PCZ} como ocorre na zeólita NaY. Este fato pode ser justificado pela troca iônica que ocorre na zeólita NaY e que não ocorre na sílica gel. Nesta ocorre somente interações fracas, com o intuito de neutralizar as cargas que foram geradas na superfície quando a solução está em pH diferente do pH_{PCZ} .

No caso do $pH > pH_{PCZ}$ (6,7) a superfície da sílica gel fica carregada negativamente, atraindo as cargas positivas dos íons metálicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}). Em $pH < pH_{PCZ}$ (2,7) a superfície da sílica gel fica carregada positivamente, repelindo as cargas positivas dos íons metálicos. Em $pH = pH_{PCZ}$ (4,7) não é criada carga na superfície, o material não atrai e nem repele os íons metálicos, somente adsorve. Logo o valor da quantidade de íons sorvida encontrada neste pH é o valor corresponde à capacidade de adsorção do material. Assim, no caso do sistema sílica gel íons Ca^{2+} a

quantidade adsorvida foi de $0,022 \text{ meq g}^{-1}$ e para o sistema sílica gel e íons Mg^{2+} a quantidade adsorvida foi de $0,029 \text{ meq g}^{-1}$.

Pela Figura 28 pode-se observar que atrações fracas ocorrem até o tempo de 50 minutos, como discutido anteriormente. Porém, a quantidade sorvida do início do processo até esse tempo é superior ao valor da troca iônica. Logo, conclui-se, que os processos de adsorção, troca iônica e atrações fracas acontecem simultaneamente na sílica gel até o tempo de 50 minutos, sendo que após este tempo a adsorção é o mecanismo predominante. Também, como já esperado, a sílica gel tem maior capacidade de adsorção do que de troca iônica. Porém, atrações fracas tem grande importância enquanto a quantidade sorvida de íons.

A modelagem matemática dos dados experimentais de sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} pela zeólita NaY e sílica gel pode ser realizada utilizando-se modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula. Para a zeólita NaY foram ajustados os modelos até o tempo de 1 hora de sorção, enquanto para a sílica gel os modelos foram ajustados para os tempos de sorção de 12 horas. A Figura 29 apresenta os modelos ajustados à sorção dos íons em zeólita NaY e a Figura 30 apresenta os modelos ajustados à sorção dos íons em sílica gel.

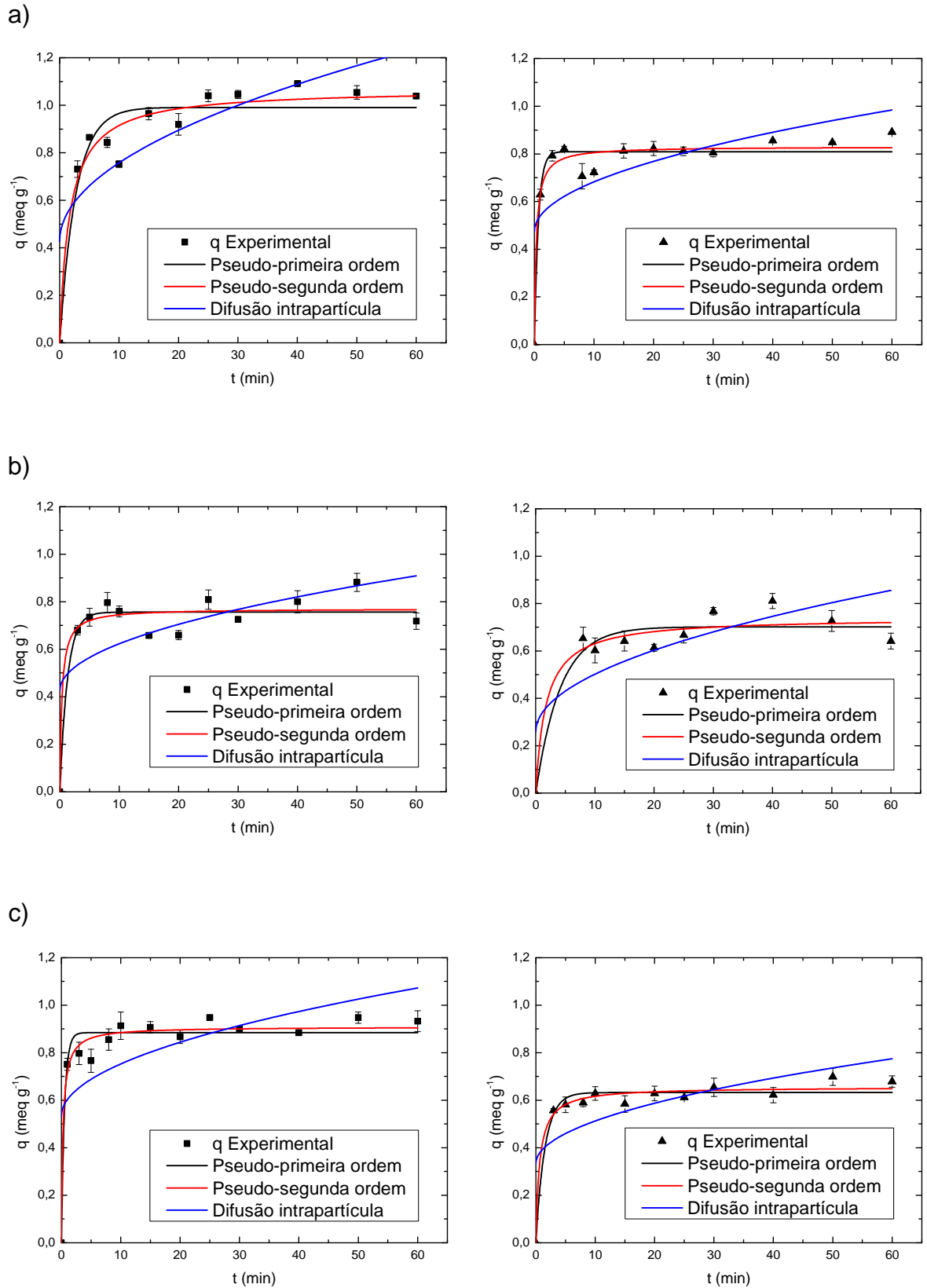


Figura 29 - Ajuste dos modelos cinéticos para a zeólita NaY na sorção de (■) íon Ca^{2+} e de (▲) íon Mg^{2+} , em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

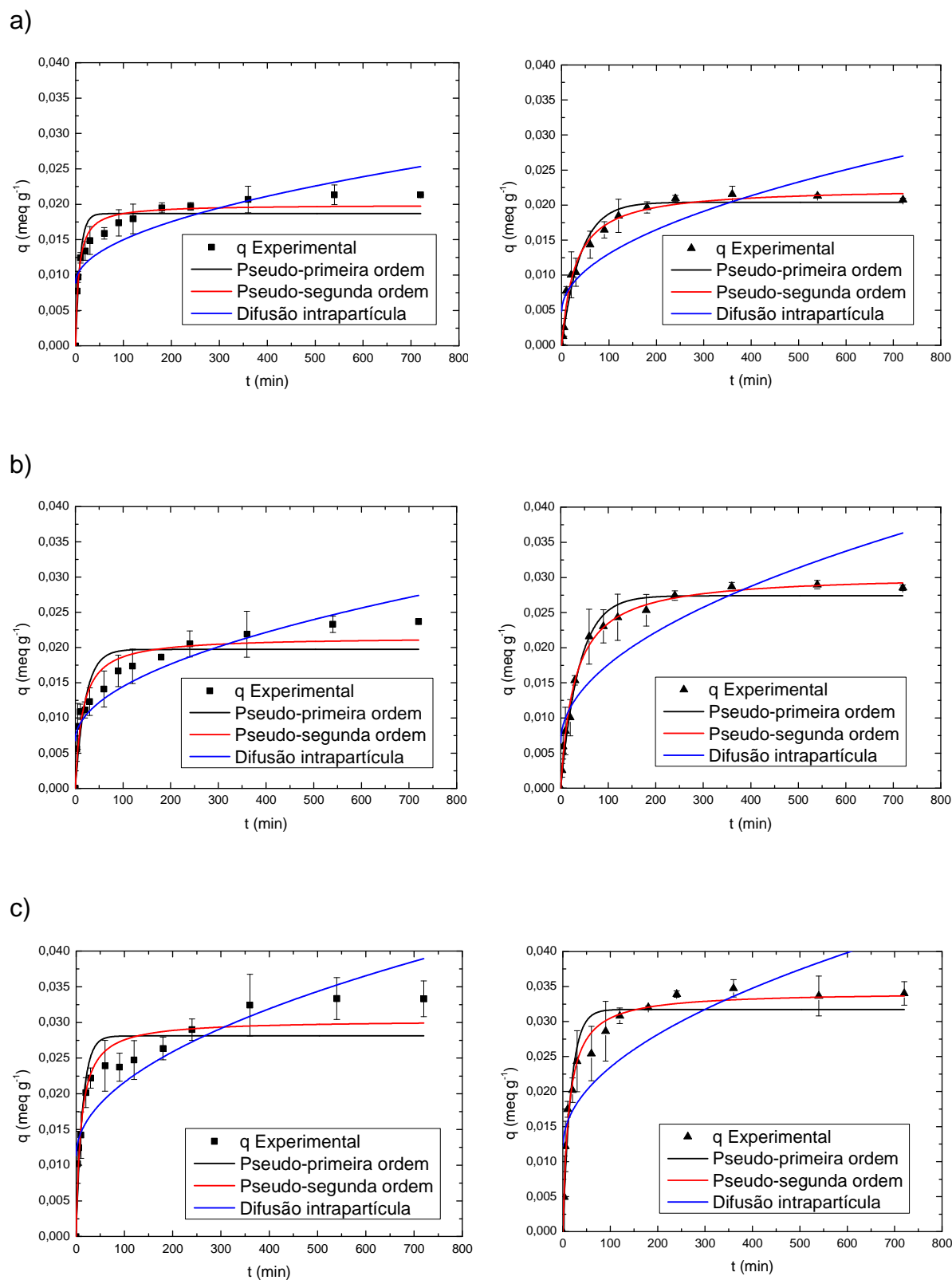


Figura 30 - Ajuste dos modelos cinéticos para a sílica gel na sorção de (■) íon Ca^{2+} e de (▲) íon Mg^{2+} , em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.

A Tabela 7 apresenta os 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 Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY, enquanto a Tabela 8 apresenta os mesmos parâmetros para a sílica gel.

Tabela 7 – 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
Ca^{2+}	PPO	4,3	0,9908±0,03362	0,3659±0,07811	-	0,9012
		6,3	0,7559±0,02172	0,7694±0,2990	-	0,9147
		8,3	0,8841±0,01685	1,845±0,4132	-	0,9508
	PSO	4,3	1,068±0,03556	0,5584±0,1579	-	0,9480
		6,3	0,7705±0,02926	3,739±3,710	-	0,9151
		8,3	0,9088±0,01533	3,957±1,155	-	0,9717
	DI	4,3	-	0,1046±0,02394	0,4270±0,1172	0,6217
		6,3	-	0,06243±0,02392	0,4254±0,1126	0,3458
		8,3	-	0,06983±0,02388	0,5315±0,1082	0,3863
Mg^{2+}	PPO	4,3	0,8091±0,01568	1,495±0,2919	-	0,9505
		6,3	0,7016±0,02686	0,2406±0,07285	-	0,9159
		8,3	0,6320±0,01177	0,6442±0,1272	-	0,9634
	PSO	4,3	0,8308±0,01746	3,800±1,270	-	0,9575
		6,3	0,7410±0,04187	0,7741±0,5265	-	0,9275
		8,3	0,6556±0,01293	2,385±0,7524	-	0,9769
	DI	4,3	-	0,06580±0,02162	0,4744±0,09800	0,4078
		6,3	-	0,07717±0,02188	0,2579±0,1111	0,5596
		8,3	-	0,05716±0,01766	0,3310±0,08314	0,4629

* 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).

Tabela 8 – 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}^* (meq g ⁻¹)	k_i^{**}	C^{***} (meq g ⁻¹)	R ²
Ca^{2+}	PPO	2,7	0,0187±0,000753	0,109±0,0236	-	0,867
		4,7	0,0197±0,00117	0,0478±0,0132	-	0,798
		6,7	0,0281±0,00132	0,0754±0,0177	-	0,852
	PSO	2,7	0,0199±0,000543	7,53±1,41	-	0,952
		4,7	0,0214±0,00105	3,07±0,893	-	0,901
		6,7	0,0303±0,00114	3,30±0,795	-	0,927
	DI	2,7	-	0,000613±0,000114	0,00886±0,00135	0,684
		4,7	-	0,000769±0,000101	0,00676±0,00120	0,842
		6,7	-	0,00103±0,000154	0,0113±0,00200	0,771
Mg^{2+}	PPO	2,7	0,0204±0,000608	0,0251±0,00307	-	0,968
		4,7	0,0274±0,000640	0,0256±0,0247	-	0,980
		6,7	0,0317±0,00103	0,0594±0,00922	-	0,938
	PSO	2,7	0,0225±0,000536	1,55±0,195	-	0,986
		4,7	0,0304±0,000551	1,11±0,105	-	0,992
		6,7	0,0342±0,000715	2,38±0,307	-	0,981
	DI	2,7	-	0,000827±0,000130	0,00480±0,00170	0,751
		4,7	-	0,00111±0,000169	0,00647±0,00220	0,766
		6,7	-	0,00113±0,000217	0,0121±0,00283	0,668

* 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).

Pelas Tabela 7 e Tabela 8 é possível observar que os valores da quantidade sorvida por massa de zeólita NaY teóricos, obtidos pelas modelos ajustados são inferiores aos valores experimentais para os valores de pHs de 4,3 e 8,3 (íon Ca^{2+} , em pH 4,3 = 1,038 meq g⁻¹, em pH 8,3 = 0,932 meq g⁻¹, para íon Mg^{2+} , em pH 4,3 = 0,891 meq g⁻¹ e em pH 8,3 = 0,679 meq g⁻¹). Para o pH = 6,3 o valor teórico de quantidade sorvida foi superior ao experimental (íon Ca^{2+} em pH 6,3 = 0,718 meq g⁻¹ e íon Mg^{2+} em pH 6,3 = 0,642 meq g⁻¹). Quando analisada a sorção do íon Mg^{2+} em

zeólita NaY, a quantidade sorvida teórica em pH 6,3 (0,702 meq g⁻¹) foi superior à quantidade sorvida em pH 8,3 (0,632 meq g⁻¹). Porém, pode-se observar que o coeficiente de correlação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, nesta condição, foi baixo quando comparado com os outros ajustes. Logo, nenhum modelo cinético ajustado aos dados experimentais foi representativo para sorção de Mg²⁺ em zeólita NaY em pH 6,3.

Para zeólita NaY, por meio da Figura 29 e da Tabela 7, foi possível observar que o modelo de difusão intrapartícula não teve um bom ajuste aos dados experimentais. Já o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou coeficiente de correlação superior ao de pseudo-primeira ordem. Porém, quando observados os valores dos parâmetros e os seus respectivos erros para o modelo de pseudo-segunda ordem estes tem a mesma ordem de magnitude. Assim, os valores encontrados para o modelo de pseudo-primeira ordem são mais representativos. Segundo Crini e Badot (2008), quando a adsorção é precedida por difusão através de uma camada limite a cinética, na maior parte dos casos, segue a equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren. Logo, o modelo de pseudo-primeira ordem está de acordo com o que foi discutido até o momento, pois a geração de cargas na superfície da zeólita NaY é muito pequena perante a capacidade de troca iônica desta. Assim, a quantidade de íons adsorvidos é muito inferior a quantidade de íons que realizam a troca iônica.

Para a sílica gel, Figura 30 e Tabela 8, o modelo de difusão intrapartícula não teve bom ajuste aos dados experimentais. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou coeficiente de correlação maior para todos os valores de pH. Os erros associados aos parâmetros deste modelo, em geral, também foram inferiores ao de pseudo-primeira ordem, sendo estes menores que 10%. Logo, conclui-se que a cinética de adsorção dos íons metálicos cálcio e magnésio em sílica gel são melhor representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Este modelo assume que interações fortes é a etapa de controle de velocidade dos processos de adsorção (HO e McKAY, 1999), 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.

4.3.2. Isotherma de Sorção

As isotermas de sorção, ou seja, as curvas que descrevem o equilíbrio entre a quantidade de íon metálico sorvido no material adsorvente e a quantidade de íon metálico na solução, são mostradas na Figura 31, para o íon Ca^{2+} em zeólita NaY e na Figura 32 para o íon Mg^{2+} em zeólita NaY.

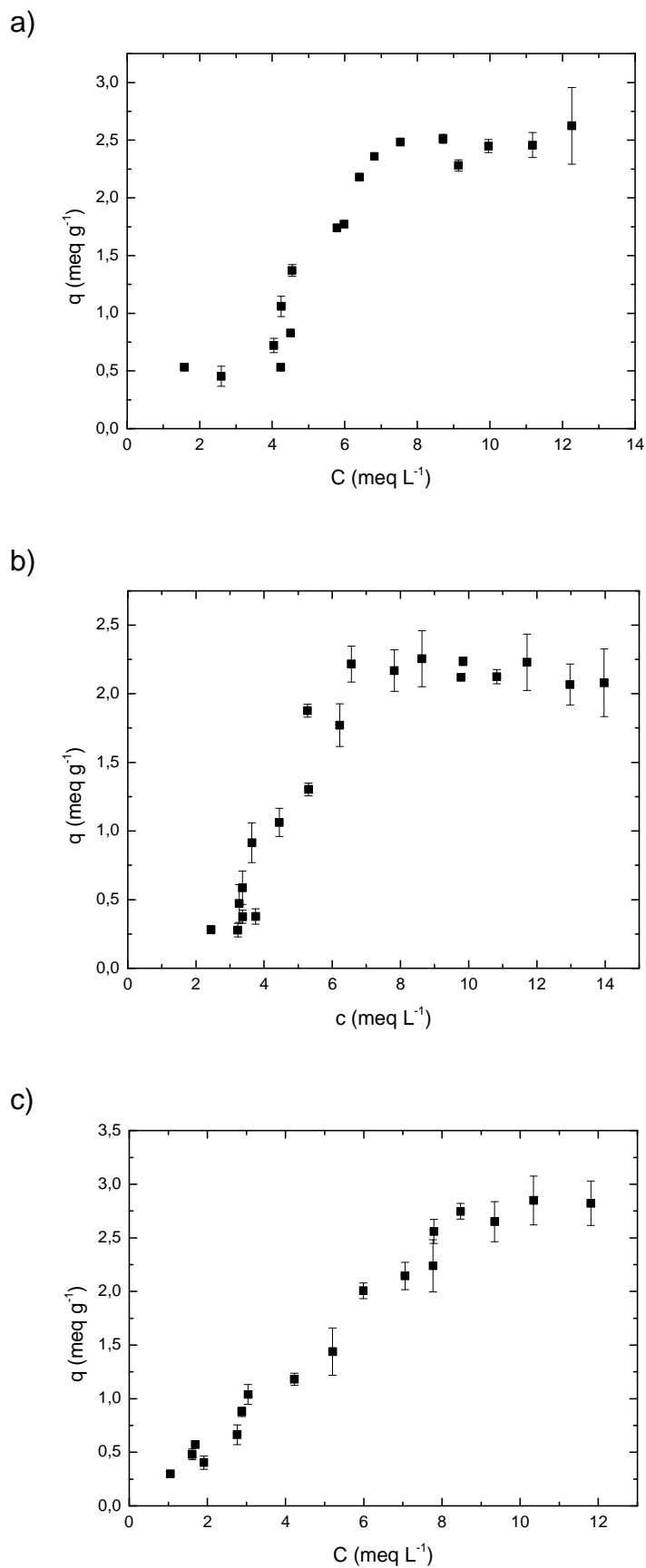


Figura 31 - Isotermas de sorção dos íons Ca^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

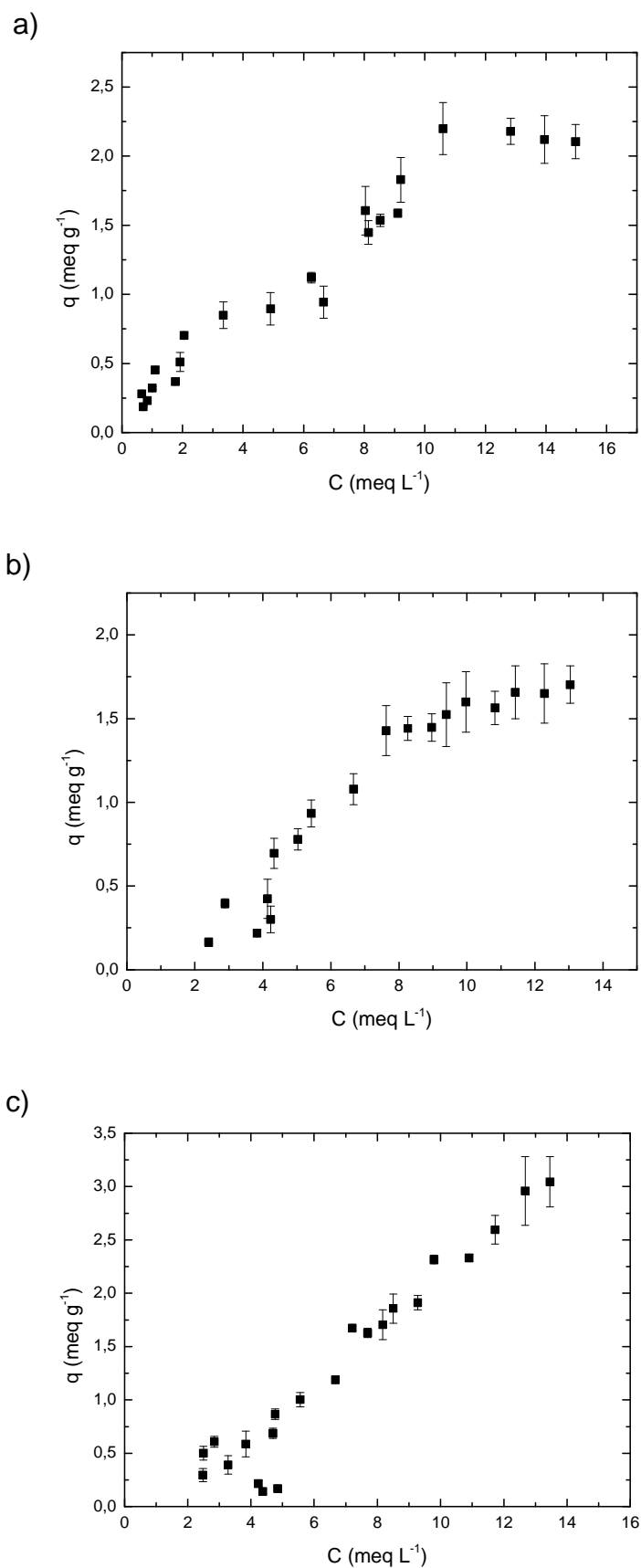


Figura 32 - Isotermas de sorção dos íons Mg^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

Tanto para o íon Ca^{2+} (Figura 31) quanto para o íon Mg^{2+} (Figura 32) sorvidos em zeólita NaY, pode-se observar que as isotermas possuem comportamentos diferentes para cada valor de pH da solução.

Em pH 4,3, segundo a classificação de McCabe *et al.* (2001), são isotermas do tipo favoráveis. Segundo a classificação de Giles *et al.* (1960), o íon cálcio e o íon magnésio apresentam isotermas do tipo S, na qual a sorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de íons sorvidos aumenta. Isto significa que houve uma associação entre os íons sorvidos. Este comportamento corrobora o que já se observaram nos estudos de cinética de sorção, em que primeiramente ocorre a atração das cargas positivas, presente na superfície da zeólita NaY, pelo cloreto em solução e do cloreto pelo íon metálico presente na solução. No caso do íon magnésio, observa-se que houve a formação de duas camadas bem definidas em etapas no processo de sorção, podendo-se dizer que a primeira camada ou etapa é atribuída à atração do cloreto pela carga positiva da superfície do adsorvente e a segunda camada ou etapa é a atração dos íons de magnésio pelo cloreto.

Em solução de pH inicial de 6,3, as isotermas também são classificadas como do tipo S, segundo Giles *et al.* (1960). Já em pH inicial de solução de 8,3, as isotermas são tidas como do tipo C, segundo Giles *et al.* (1960), que corresponde a uma participação constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. Como já dito anteriormente, e se confirmando agora, no caso em que o pH da solução for superior ao pH_{PCZ} ocorre a troca iônica do sódio com o cálcio ou magnésio. Essa troca é constante e pode-se dizer que o processo de adsorção ocorre simultaneamente.

Detoni *et al.* (2004) realizaram sorção do íon bivalente Cu^{2+} em zeólita NaY, no valor de pH de 4, em diferentes temperaturas e, observaram que, em temperatura ambiente e a 50 °C a isoterma, segundo Giles *et al.* (1960), é classificada como tipo C, enquanto, na temperatura de 80 °C a isoterma é tida como do tipo L. Ostroski *et al.* (2009) investigaram a sorção do íon bivalente Zn^{2+} em zeólita NaY, no valor de pH 4,5, temperatura de 30 °C e, encontraram isoterma do tipo H segundo a classificação de Giles *et al.* (1960). Keane (1998) estudou a sorção dos íons bivalentes Cu^{2+} e Ni^{2+} em zeólita NaY, temperatura de 25 °C, valor de pH de 5 e obteve isotermas do tipo L e do tipo H para os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} respectivamente.

A capacidade máxima de sorção da zeólita NaY por grama é maior para os íons Ca^{2+} do que para os íons Mg^{2+} . Este fato já foi observado anteriormente pelas curvas

cinéticas e, justificado pelo fato de que os íons Ca^{2+} tem raio hidratado inferior ao do íon Mg^{2+} , facilitando a entrada dos íons Ca^{2+} pelas aberturas dos poros e grandes cavidades da zeólita NaY. Por meio das isotermas isotermas, em pH 8,3, a capacidade máxima de sorção experimental não pôde ser determinada, pois o tipo de isoterma não apresenta um máximo de sorção. Em pH 4,3 para o íon cálcio a quantidade sorvida foi de 2,62 meq g^{-1} e para o íon magnésio a quantidade sorvida foi de 2,12 meq g^{-1} . Em pH 6,3, para o íon cálcio a quantidade sorvida foi de 2,23 meq g^{-1} e para o íon magnésio a quantidade sorvida foi de 1,65 meq g^{-1} .

Detoni *et al.* (2004) obtiveram 2,49 meq g^{-1} de íon bivalente Cu^{2+} sorvido em zeólita NaY, em pH 4 e em temperatura ambiente. Ostroski *et al.* (2009) realizaram a sorção do íon bivalente Zn^{2+} em zeólita NaY e, encontraram 2,83 meq g^{-1} de quantidade sorvida em pH 4,5 e temperatura de 30 °C. Por outro lado, a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaA, realizado por Xue *et al.* (2014), na temperatura de 35 °C, obteve como quantidade sorvida de 3,11 meq g^{-1} e 2,79 meq g^{-1} para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} respectivamente. Os valores encontrados na literatura da quantidade sorvida de íons bivalente em zeólita NaY, em pH abaixo do pH_{PCZ} , são próximos aos valores encontrados neste trabalho.

As isotermas para a sílica gel são apresentadas na Figura 33, para a sorção do íon Ca^{2+} e na Figura 34, para a sorção do íon Mg^{2+} .

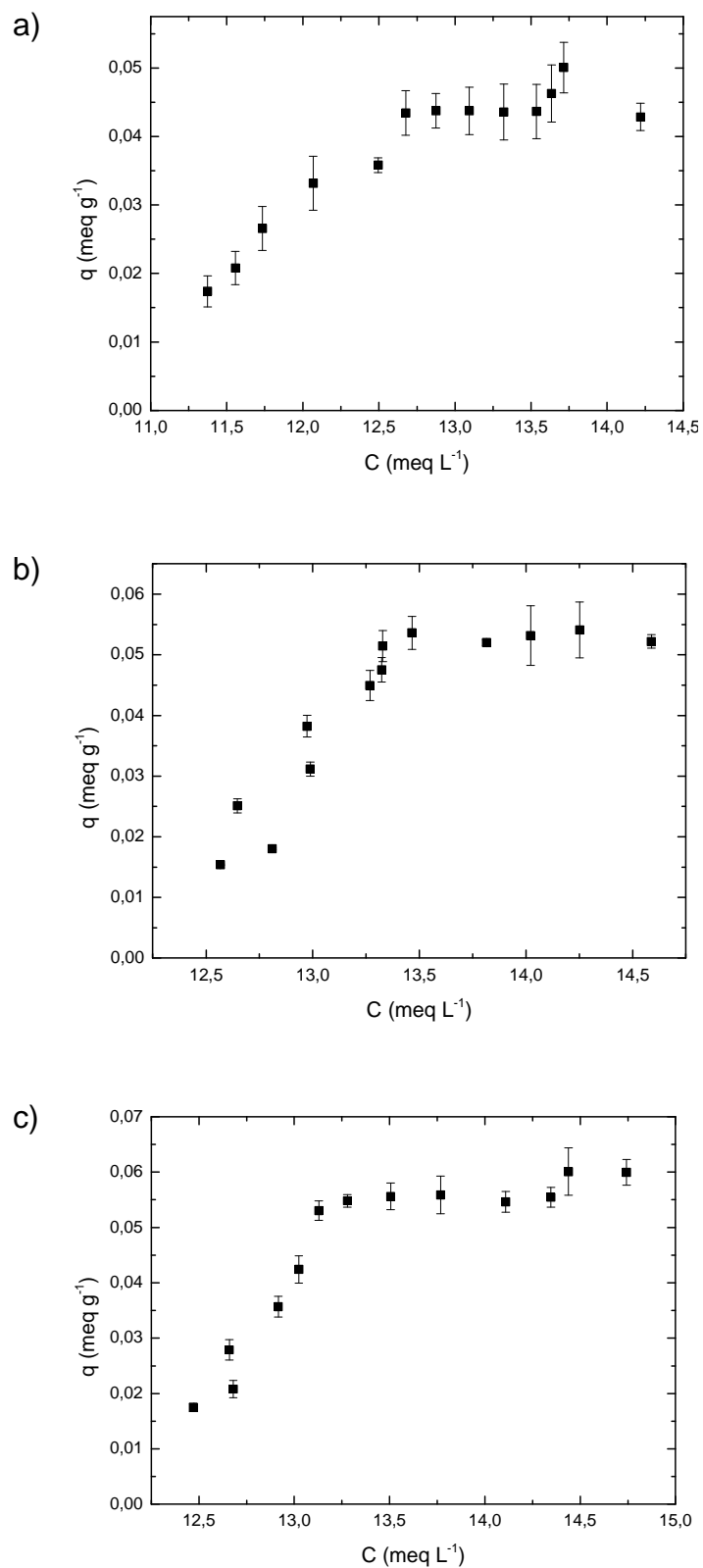


Figura 33 - Isotermas de sorção dos íons Ca^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.

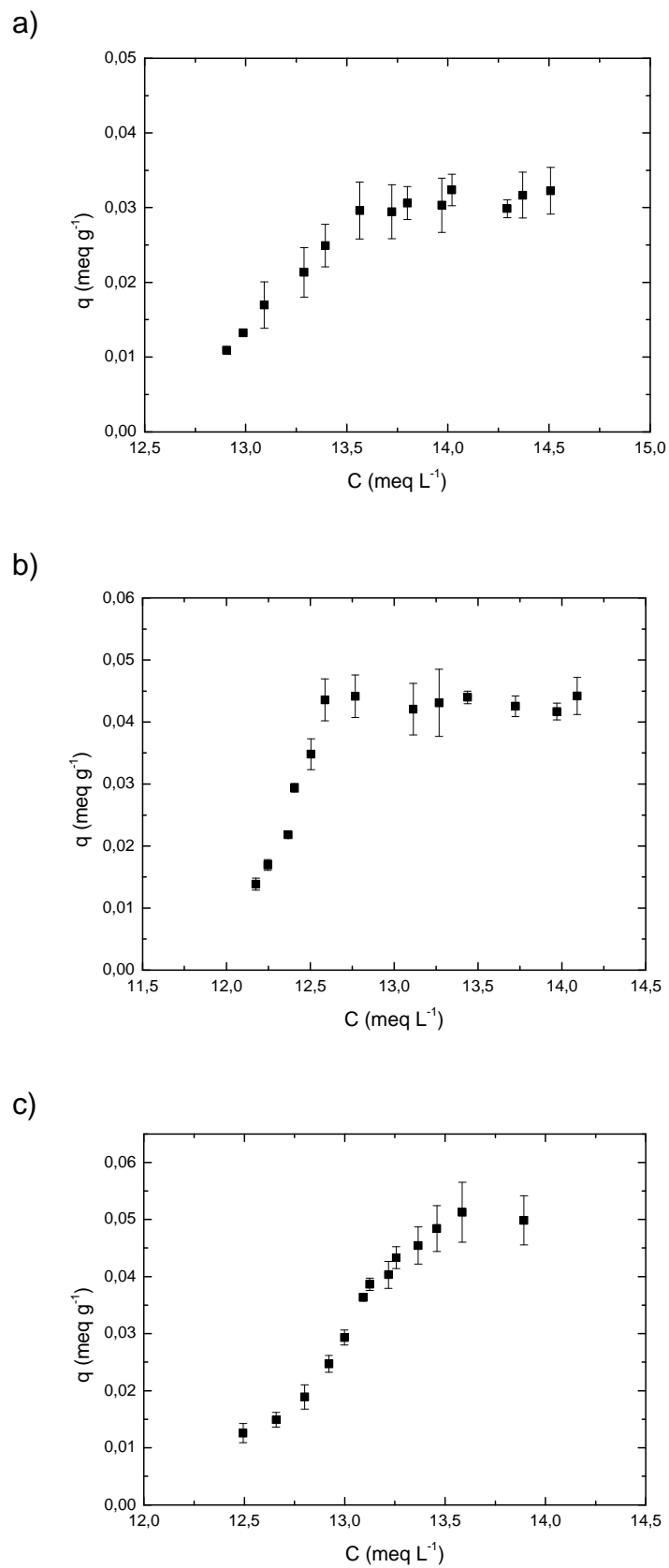


Figura 34 - Isotermas de sorção dos íons Mg^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.

Para a sorção dos íons metálicos em sílica gel, Figura 33 e Figura 34, em pH de 2,7, para os dois íons, as isotermas são do tipo *L* segundo a classificação de Giles *et al.* (1960). Já em pH 4,7 e 6,7, tanto para o Ca^{2+} quando para o Mg^{2+} , as isotermas são classificadas como do tipo *S* segundo Giles *et al.* (1960), em que a sorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de íons sorvidos na sílica gel aumenta.

Sousa *et al.* (2007) estudaram a isoterma de sorção de cátions bivalentes (Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}) em sílica gel modificada com ácido tioglicólico, em valores de pH de 4 e 7, temperatura de 25 °C, e obtiveram, segundo a classificação de Giles *et al.* (1960), isotermas do tipo *L* para todos os casos. Ávila *et al.* (2010) realizaram a sorção do íon Cu^{2+} em sílica gel organicamente modificada com 2-aminoetil-3-amino-butildimetoxissilano, em pH 8,35, temperatura ambiente e, obtiveram isoterma do tipo *L* segundo Giles *et al.* (1960). Pereira *et al.* (2010) investigaram a sorção do íon Cu^{2+} em sílica gel modificada com 4-amino-2-mercaptopirimidina, valor de pH de 5, temperatura ambiente e, observaram uma isoterma do tipo *L* segundo a classificação de Giles *et al.* (1960).

Por meio da Figura 33, para os íons Ca^{2+} , pode-se observar que o pH 2,7 levou a uma menor capacidade de sorção por grama de adsorvente, 0,044 meq g^{-1} , seguida pelo pH 4,7 com 0,053 meq g^{-1} e com a maior capacidade de sorção para o pH 6,7 com 0,056 meq g^{-1} . Para os íons Mg^{2+} , Figura 34, a capacidade de sorção por grama de adsorvente também seguiu a mesma ordem observada para o íon Ca^{2+} , pH 2,7 com 0,030 meq g^{-1} , pH 4,7 com 0,043 meq g^{-1} e pH 6,7 com 0,048 meq g^{-1} . Como já discutido anteriormente, em $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$, não há cargas superficiais, logo, ocorre somente adsorção. Em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ há cargas negativas geradas na superfície da sílica gel, que atrai os íons metálicos em solução. Em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ há cargas positivas geradas na superfície do adsorvente, repelindo os íons metálicos em solução.

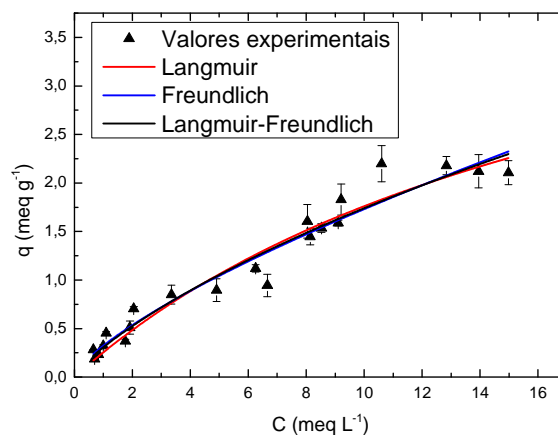
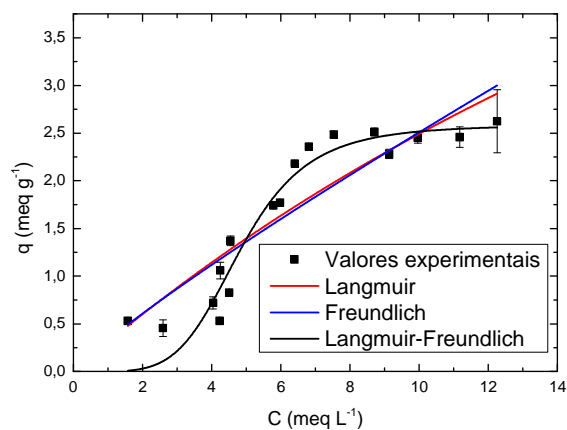
Sousa *et al.* (2007) realizaram sorção de cátions bivalentes Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} em sílica gel modificada com ácido tioglicólico, em pH de 4 e 7 e temperatura de 25 °C. Para o valor de pH de 4 a capacidade de sorção do íon Cu^{2+} foi de 3,5 meq g^{-1} , o íon Ni^{2+} foi de 2,4 meq g^{-1} e o íon Co^{2+} foi de 2 meq g^{-1} . Já para o valor de pH de 7 a capacidade de sorção do íon Cu^{2+} foi de 3 meq g^{-1} , para o íon Ni^{2+} foi de 2,4 meq g^{-1} e para o íon Co^{2+} foi de 1,8 meq g^{-1} . Ávila *et al.* (2010) estudaram a sorção do íon Cu^{2+} em sílica gel organicamente modificada com 2-aminoetil-3-amino-butildimetoxissilano, em pH 8,35, temperatura ambiente e, encontraram como capacidade de sorção de 0,44 meq g^{-1} . Já Pereira *et al.* (2010) investigaram a sorção

do íon Cu^{2+} em sílica gel modificada com 4-amino-2-mercaptopirimidina, valor de pH de 5, temperatura ambiente e, observaram capacidade de sorção de $0,7 \text{ meq g}^{-1}$. Quando comparado os valores encontrados na literatura de capacidade de sorção de cátions bivalentes em sílica gel com os valores encontrados neste trabalho, há diferenças, pois na literatura os trabalhos realizam tratamentos com a sílica gel, como organofuncionalização, que altera a suas propriedades químicas, podem aumentar a capacidade de sorção da sílica gel, modificando o mecanismo de sorção.

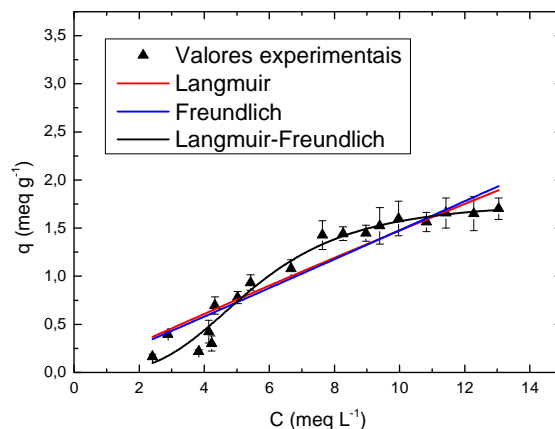
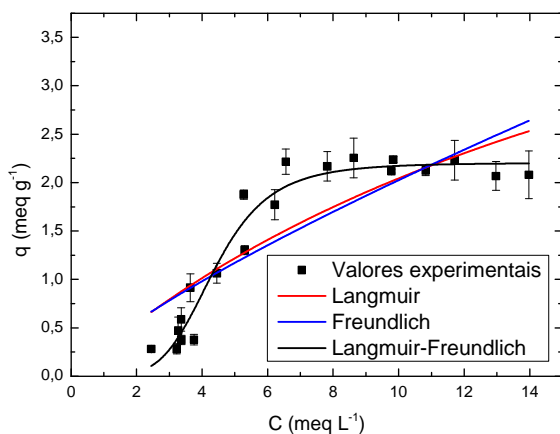
Quando comparado as Figura 31 e Figura 32 com as Figura 33 e Figura 34, a zeólita NaY tem maior capacidade de sorção do que a sílica gel.

As Figura 35 e Figura 36 apresentam os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich ajustados aos dados experimentais obtidos para as zeólitas NaY e sílica gel, respectivamente.

a)



b)



c)

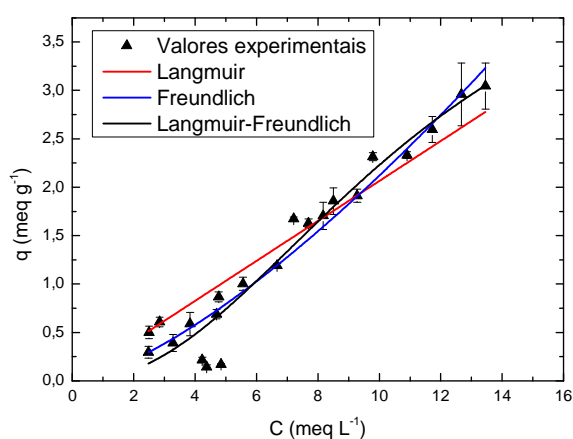
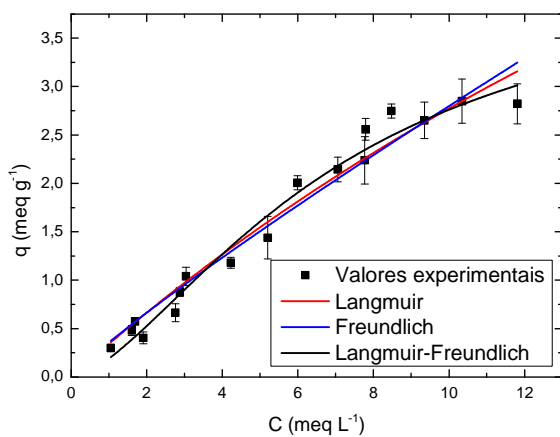
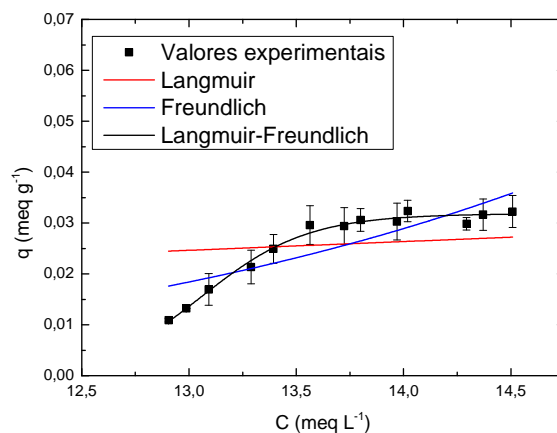
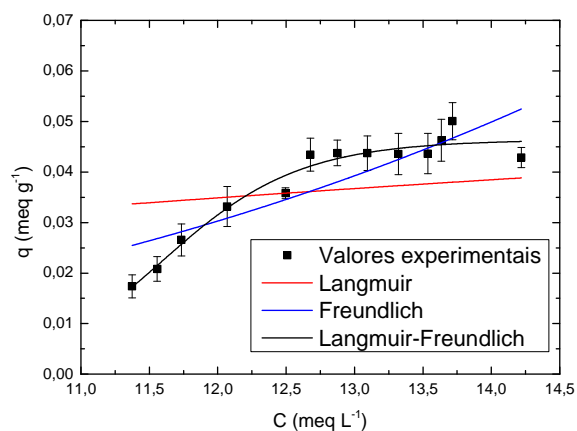
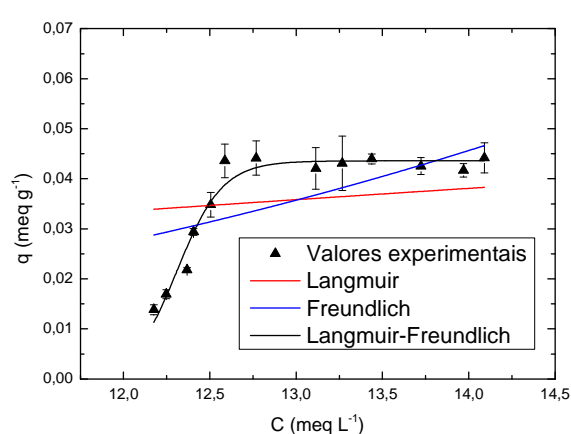
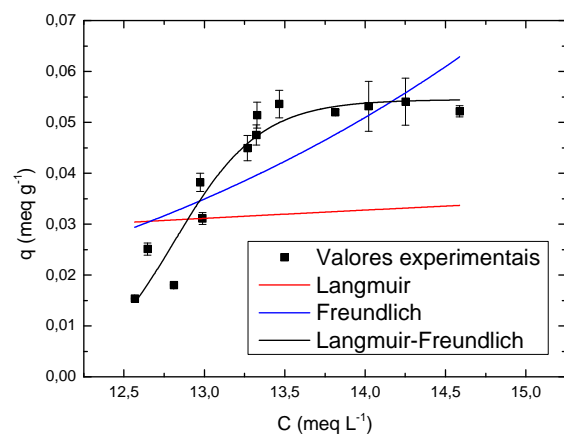


Figura 35 - Ajuste dos modelos de isoterma para a sorção de (■) íon Ca^{2+} e de (▲) íon Mg^{2+} em zeólita NaY, em pH: a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

a)



b)



c)

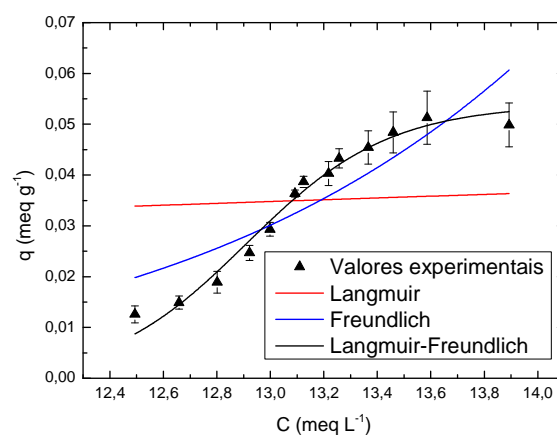
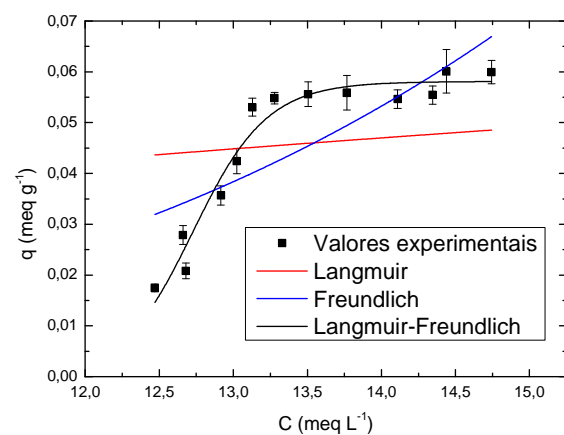


Figura 36 - Ajuste dos modelos de isoterma para a sorção de (■) íon Ca^{2+} e de (▲) íon Mg^{2+} em sílica gel, em pH: a) 2,7; b) 4,7; c) 6,7.

Por meio das Figura 35 e Figura 36 pode-se observar que os modelos de Langmuir e Freundlich não se ajustaram aos dados experimentais. Desta forma, a Tabela 9 apresenta apenas os parâmetros da isoterma de sorção obtidos no ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY e, a Tabela 10 apresenta os parâmetros obtidos para a sílica gel.

Tabela 9 – Valores dos parâmetros obtidos para o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY

Íon	pH	q_{max} (meq g ⁻¹)	b (L meq ⁻¹)	n	R ²
Ca^{2+}	4,3	2,585±0,1495	0,2059±0,009040	0,2006±0,04361	0,9124
	6,3	2,203±0,07606	0,2284±0,008070	0,1937±0,02813	0,9470
	8,3	4,320±0,8291	0,1435±0,03819	0,6314±0,09504	0,9736
Mg^{2+}	4,3	13,80±31,23	0,009030±0,03419	1,243±0,2967	0,9471
	6,3	1,782±0,1095	0,1802±0,01072	0,2930±0,04512	0,9615
	8,3	5,096±1,801	0,08916±0,02900	0,4557±0,09174	0,9379

Tabela 10 – Valores dos parâmetros obtidos para o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em sílica gel.

Íon	pH	q_{max} (µeq g ⁻¹)	b (L µeq ⁻¹)	n (10 ⁻³)	R ²
Ca^{2+}	2,7	46,43±1,500	85,99±0,4559	41,96±7,380	0,9480
	4,7	54,52±2,420	77,97±0,2950	20,34±4,020	0,9073
	6,7	58,11±1,570	78,51±0,2050	19,33±2,810	0,9494
Mg^{2+}	2,7	31,86±0,5171	76,51±0,1053	18,52±1,690	0,9829
	4,7	43,59±0,9811	81,22±0,1171	10,61±1,530	0,9507
	6,7	53,97±2,160	77,40±0,1816	20,39±2,180	0,9763

A isoterma de Langmuir-Freundlich quando em baixas concentrações, segue o comportamento da isoterma de Freundlich, e em altas concentrações, segue o comportamento da isoterma de Langmuir. Além disso, vale ressaltar que q_{max} , b e n são parâmetros da isoterma e que q_{max} é a capacidade máxima do adsorvente, b representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção e n representa a

heterogeneidade do sólido.

Quando n se aproxima de 1 o sólido se aproxima da homogeneidade. Assim, pode ser observado pela Tabela 9 e pela Tabela 10, que todas as condições de estudo comprovaram que os adsorventes são heterogêneos. No caso específico observa-se que a sílica gel (Tabela 10) é mais heterogênea do que a zeólita NaY. Este parâmetro também indica que as isotermas se distanciam da isoterma de Langmuir.

O parâmetro b de Langmuir indica a força de sorção dos íons nos adsorventes e, em geral, este parâmetro teve valores maiores para a zeólita NaY (Tabela 9) do que para a sílica gel (Tabela 10). Isto está de acordo com a discussão realizada até o momento. O mecanismo de sorção que prevalece na zeólita NaY é a troca iônica, ou seja, ocorre uma atração forte, enquanto, na sílica gel as atrações fracas têm grande importância no mecanismo. Quando analisada a sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita NaY (Tabela 9), pode-se observar que a maior força de sorção ocorre no pH 6,3, que é o pH_{PCZ} . Neste pH o mecanismo que prevalece é a troca iônica, enquanto, no pH de 4,3 e 8,3 ocorre, além da troca iônica, atrações mais fracas que contribuem para um aumento na capacidade de sorção da zeólita NaY, mas diminui a força de sorção. Para a sorção do íon Mg^{2+} em sílica gel, a maior força de sorção foi observada no pH de 4,7, ou seja, no pH_{PCZ} , pois neste valor de pH o mecanismo de sorção que prevalece é a adsorção. Porém, na sílica gel (Tabela 10), é evidente que ocorre atrações entre os íons metálicos e o adsorvente, podendo essas atrações contribuir para um aumento na força de sorção, que é o caso da sorção do íon Ca^{2+} em sílica gel, no qual, a sua maior força de sorção se dá no pH de 2,7.

Pela Tabela 9 verifica-se que para a sorção do íon Ca^{2+} em zeólita NaY a capacidade máxima de sorção em pH 8,3 foi de $4,3200 \text{ meq g}^{-1}$, seguido do pH 4,3 com $2,5853 \text{ meq g}^{-1}$ e, por último, o pH 6,3 com $2,2033 \text{ meq g}^{-1}$. Exceto em pH 8,3, para o qual o valor experimental da capacidade máxima de sorção não pôde ser determinado, nos outros valores de pH, o valor teórico está de acordo com o valor experimental. Para a sorção do íon Mg^{2+} em zeólita NaY, a capacidade máxima do adsorvente em pH 4,3 foi de $13,795 \text{ meq g}^{-1}$, seguido do pH 8,3 com $5,0961 \text{ meq g}^{-1}$, e pelo pH 6,3 com $1,7816 \text{ meq g}^{-1}$. O valor teórico da capacidade de sorção em pH 4,3 se distancia muito do experimental, devido à isoterma apresentar dois patamares, que o modelo utilizado não ajusta. Em pH 6,3 o valor teórico encontrado está de acordo com o experimental.

Para a sorção do íon Ca^{2+} em sílica gel (Tabela 10), a capacidade máxima de

sorção foi, em pH 2,7 de 0,0464 meq g⁻¹, em pH 4,7 de 0,0545 meq g⁻¹ e em pH 6,7 de 0,0581 meq g⁻¹. Comparando os valores experimentais com os valores da capacidade máxima de sorção obtidos pelo ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich conclui-se que estes são correspondentes. Para os íons Mg²⁺ sorvidos em sílica gel (Tabela 10), a capacidade máxima de sorção foi, em pH 2,7 de 0,0319 meq g⁻¹, em pH 4,7 de 0,0436 meq g⁻¹ e em pH 6,7 de 0,0540 meq g⁻¹. Ao se comparar esses valores da máxima capacidade de sorção obtidos pelo ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich, com os valores experimentais, somente o valor observado em pH de 6,7 se distancia, concluindo, desta forma, que o modelo de Langmuir-Freundlich não ajusta bem os dados nestas condições.

Os ajustes dos modelos de isoterma aos dados experimentais auxiliaram na visualização do mecanismo que prevalece na zeólita NaY e na sílica gel. A zeólita NaY realiza, predominantemente, troca iônica. Mas, quando é submetida à solução que esteja com pH diferente do seu pH_{PCZ}, são geradas na sua superfície, cargas que realizam atrações com os íons que estão na solução, aumentando, assim, a capacidade de sorção da zeólita NaY. Estas atrações são fracas quando comparada a troca iônica. Já na sílica gel predomina a adsorção, mas foi possível observar que as cargas geradas na superfície do adsorvente, quando este foi submetido a uma solução de pH diferente do pH_{PCZ}, contribui, e muito, para um aumento na capacidade de sorção do material. A atração que as cargas geradas na superfície da sílica gel realiza com os íons que estão na solução, é forte, porém não tanto quando a adsorção.

5. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu que fosse avaliado o mecanismo de sorção presente em dois materiais sólidos para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Um com características exclusivamente adsorvente (sílica gel) e outro que é reconhecido pela sua grande capacidade de troca iônica (zeólita NaY). A influência do pH durante a sorção também foi avaliada.

Por meio dos ensaios cinéticos realizados na zeólita NaY, observou-se que a capacidade de sorção do adsorvente foi maior em pH de 4,3 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), seguido do pH de 8,3 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) e, por último, o pH de 6,3 ($\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$). Em todos os valores de pH ocorre a troca iônica dos íons metálicos Ca^{2+} ou Mg^{2+} que estão em solução com o íon Na^+ que está na zeólita NaY. Quando o pH da solução é diferente do pH_{PCZ} da zeólita NaY, também, ocorrem atrações fracas entre as cargas geradas na superfície do adsorvente com os íons em solução. Em caso do pH da solução ser inferior ao pH_{PCZ} do adsorvente (4,3), este estará carregado positivamente, que atraem os cloretos que estão em solução, que por sua vez, atraem os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} que estão em solução. Ou ainda, devido à troca iônica realizada, a superfície se encontra carregada positivamente pelos íons que realizaram a troca iônica (Ca^{2+} ou Mg^{2+}). Por outro lado, quando o pH da solução é superior ao pH_{PCZ} da zeólita NaY (8,3), esta se encontra carregada negativamente, que atraem os íons metálicos Ca^{2+} ou Mg^{2+} que estão em solução. O mecanismo de adsorção na zeólita NaY ocorre simultaneamente com a troca iônica, porém a quantidade sorvida por esse mecanismo é pequena quando comparada à com a troca iônica.

A cinética de sorção dos íons metálicos em sílica gel o valor de pH que obteve a maior capacidade de sorção foi o 6,7 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), seguido do pH 4,7 ($\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$) e por último o pH 2,7 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$). Em pH 4,7 ocorre somente o processo de adsorção. Em pH 6,7, além da adsorção, são criadas cargas negativas na superfície do material adsorvente que atraem os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} . E em pH 2,7, são criadas cargas positivas na superfície do adsorvente que repelem os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Concluiu-se que os mecanismos de adsorção e atração fraca entre o adsorvente e os íons metálicos ocorrem simultaneamente até o tempo de 50 minutos, após, o

mecanismo de adsorção prevalece. A quantidade sorvida por adsorção é mais significativa do que a sorvida por atrações fracas.

Já, as isotermas, tanto para a zeólita NaY quando para a sílica gel, demonstraram, que o mecanismo de sorção predominante é independente do pH. Por outro lado, as atrações fracas que ocorre entre a superfície do adsorvente e os íons em solução são influenciadas pelo valor do pH.

O ajuste dos dados experimentais de isoterma ao modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich permitiu observar que, as condições que obteve a maior quantidade sorvida não são as mesmas condições que obteve a maior força de atração adsorvente-adsorvato. A troca iônica que ocorre na zeólita NaY é forte quando comparado com as atrações que ocorre entre superfície carregada do adsorvente e íons metálicos da solução. Na sílica gel, a adsorção é uma atração adsorvente-adsorvato forte e, as a atração que ocorre entre superfície carregada do adsorvente com os íons metálicos da solução são fracas.

O ajuste dos dados experimentais da cinética de sorção aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, só vem a confirmar o que já foi concluído. A cinética de sorção da zeólita NaY se ajustou melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, indicando que a adsorção foi precedida por difusão por meio de uma camada limite, devido a geração de cargas na superfície da zeólita NaY ser muito pequena perante a capacidade de troca iônica desta, logo, a quantidade de íons adsorvidos é muito inferior a quantidade de íons que realizam a troca iônica. Para a sílica gel o modelo que foi mais representativo foi o de pseudo-segunda ordem, assumindo que a sorção forte é a etapa de controle de velocidade dos processos de adsorção.

Enfim, nota-se que o estudo do mecanismo de sorção presente na zeólita NaY e na sílica gel é muito importante, pois, o simples fato de alterar o valor do pH da solução pode transformar uma sorção extremamente favorável em desfavorável. Além do conhecimento detalhado do processo de sorção de cada material poder auxiliar no projeto de equipamentos industriais.

Assim, a partir dos resultados obtidos no presente trabalho e suas respectivas conclusões são propostas algumas sugestões para dar continuidade a este estudo:

- avaliação do mecanismo de sorção presente em um material que tenha tanto capacidade de troca iônica quanto de adsorção;
- obtenção dos dados termodinâmicos, com a finalidade destes auxiliarem e ampliarem a compreensão do mecanismo de sorção presente no adsorvente;

- avaliar o processo de desorção nestes materiais, para proporcionar o entendimento das forças de sorção presentes.

6. REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 154–161, 2011.
- AHMED, S.; CHUGHTAI, S.; KEANE, M. A. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 13, p. 57–64, 1998.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso da sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, p. 496–503, 2000.
- ALBARRAN, L.; LÓPEZ, T.; QUINTANA, P.; CHAGOYA, V. Controlled release of IFC-305 encapsulated in silica nanoparticles for liver cancer synthesized by sol–gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, p. 131–136, 2011.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHY, M. I.; ISSA, A. A.; KHRAISHEH, M. A.; WALKER, G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. **Water research**, v. 40, p. 2645–2658, 2006.
- ALPATOVA, A.; VERBYCH, S.; BRYK, M.; NIGMATULLIN, R.; HILAL, N. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: Heavy metal removing in the hybrid complexation – ultrafiltration process. **Separation and Purification Technology**, v. 40, p. 155–162, 2004.
- ANDERSON, M. A.; FERGUSON, J. F.; GAVIS, J. Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 54, p. 391–399, 1976.

- ARMISTEAD, C. G.; TYLER, A. J.; HAMBLETON, F. H.; MITCHELL, S. A.; HOCKEY, J. A. The surface hydroxylation of silica. **Journal of Physical Chemistry**, v. 73, p. 3947–3953, 1969.
- ARUP, K. S.; YIZHAK, M. **Ion exchange and solvent extraction: A series of advances**. Ed. Marcel Dekker, Vol. 16, Nova York, 2004.
- ATES, A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. **Powder Technology**, v. 264, p. 86–95, 2014.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. Editora Marcel Dekker, Inc: New York - U.S.A., 2003.
- ÁVILA, T. C. de; SEGATELLI, M. G.; BEIJO, L. A.; TARLEY, C. R. T. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. **Química Nova**, v. 33, p. 301–308, 2010.
- BARRER, R. M. Intracrystalline Diffusion. **Molecular Sieves Zeolites**, v. 102, p. 1–36, 1971.
- BARROS, M. A. S. D. **Remoção de Cr³⁺ de efluentes industriais e sintéticos por ação de clinoptilolita de ocorrência natural**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá - Paraná: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 1996.
- BARROS, M. A. S. D.; ZOLA, A. S.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; TAVARES, C. R. G. Binary ion exchange of metal ions in Y and X zeolites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 413–421, 2003a.
- BARROS, M. A. S. D.; ZOLA, A. S.; OSTROSKI, I. C.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Evaluation of NaX and NaY packed beds for chromium uptake from multicomponent solution. **Acta Scientiarum Technology**, v. 36, p. 279–286, 2014.

- BARROS, S. E. DA C.; CURVELLO, F. A.; MACHADO-JR, H. F.; GOMES, A. V. da C. Efeitos “in vitro” da zeólita NaY sobre fontes de cálcio e fósforo em rações para frangos de corte. **Revista Universidade Rural, Série Ciências da Vida**, v. 22, p. 89–95, 2003b.
- BEKKUM, H. V.; FLANIGEM, E. M.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Elsevier: Amsterdam, 1991.
- BIŠKUP, B.; SUBOTIĆ, B. Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 37, p. 17–31, 2004.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, p. 1501–1507, 1984.
- 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 Interface Science**, v. 103, p. 124–132, 1985.
- BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieve**. John Wiley & Sons: New York, 1974.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna, 1ª. ed., São Paulo - SP, 1981.
- COKER, E. N.; REES, L. V. C. Kinetics of ion exchange in quasi-crystalline aluminosilicate zeolite precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, p. 171–178, 2005.
- COUGHLAN, B.; KEANE, M. A. The effects of the environment on the growth of nickel metal particles supported on a range of Y zeolites prepared by ion exchange and impregnation. **Zeolites**, v. 11, p. 2–11, 1991.

- CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399–447, 2008.
- CRITTER, S. A. M.; AIROLDI, C. Adsorption – desorption processes of calcium on Brazilian soils. **Geoderma**, v. 111, p. 57–74, 2003.
- CRONSTEDT, A. F. RÖN och BESKRIFNING Om en oberkant barg art, som kallas Zeolites. **Akad. Handl. Stockholm**, v. 18, p. 120–130, 1756.
- D'ACUNZO, F.; CAPITANI, D.; MASCI, G.; CHERUBINI, C.; UNSINI, O. Polymerization, grafting and adsorption in the presence of inorganic substrates: Thermal polymerization of styrene with untreated and γ -irradiated silica gel as a case study. **Polymer**, v. 54, p. 6695–6701, 2013.
- DETONI, C.; CAOVIALLA, M.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita NaY e seu uso na remoção de Cu^{2+} em soluções aquosas. **Espaço Química**, v. 1, p. 1–5, 2004.
- DUTTA, D.; CHATTERJEE, S.; PILLAI, K. T.; PUJARI, P. K.; GANGULY, B. N. Pore structure of silica gel: a comparative study through BET and PALS. **Chemical Physics**, v. 312, p. 319–324, 2005.
- EBELMEN, M. C. R. **Acad. Sci**, v. 25, p. 854, 1847.
- EGERTON, T. A.; STONE, F. S. Adsorption of carbon monoxide by calcium-exchanged zeolite Y. **Transactions of the Faraday Society**, v. 66, p. 2364–2377, 1970.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, p. 616–645, 2009.

- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.
- FILHO, N. L. D.; CARMO, D. R.; ROSA, A. H. An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 965–972, 2006.
- FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385–470, 1906.
- GANDHI, M. R.; MEENAKSHI, S. Preparation and haracterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu(II) and Pb(II). **International journal of biological macromolecules**, v. 50, p. 650–657, 2012.
- GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A. Sorption of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} and K^{+} by clay minerals. **Desalination**, v. 182, p. 333–338, 2005.
- GAZOLA, F. C.; PEREIRA, M. R.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A. Removal of Cr^{3+} in fixed bed using zeolite NaY. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, p. 253–261, 2006.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3ª ed. ed. PTR Prentice Hall: USA, 1993.
- GHOSH, M. M.; YUAN, J. R. Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides. **Environmental Progress**, v. 6, p. 150–157, 1987.
- GIANNETTO, G. P.; MONTES, A. R.; RODRÍGUES, G. F. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 2000.

- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chem. Soc.**, p. 3973–3993, 1960.
- GONG, C.; DONAHOE, R. J. An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. **Applied Geochemistry**, v. 12, p. 243–254, 1997.
- GRAHAM, T. J. **Chem. Soc.**, v. 17, p. 318, 1864.
- GREGG, S. I.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. Academy Press Inc., 2^a ed., 1982 .
- HELFFERICH, F. **Ion exchange**. Dover Publication, INC: New York, 1995.
- HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33–72, 1990.
- HILDEBRANDO, E. A. et al. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, v. 58, p. 453–458, 2012.
- HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. **Discussions of the Faraday Society**, v. 52, p. 334–342, 1971.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.
- HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. **Separation & Purification Reviews**, v. 29, p. 189–232, 2000.
- HSIA, T. H.; LO, S. L.; LIN, C. F. As (V) adsorption on amorphous iron oxide: triple layer modelling. **Chemosphere**, v. 25, p. 1825–1837, 1992.

- HUANG, S.; CHEN, P.; YAN, B.; WANG, S.; SHEN, Y.; MA, X. Modification of Y zeolite with alkaline treatment: Textural properties and catalytic activity for diethyl carbonate synthesis. **American Chemical Society**, v. 52, p. 6349–6356, 2013.
- IAMAMOTO, M. S.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of Co(II) and Cu(II) on silica gel surface modified with pyridinium ion from acetone and ethanol solutions. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 134, p. 275, 1990.
- ILER, R. K. **The chemistry of silica**. John Wiley & Sons: New York, 1958.
- INCE, N. H.; APICKYAN, I. G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, p. 4169–4176, 2000.
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisorption data for gas/solid systems**, v. 54, p. 2201–2218, 1982.
- IZA, site <http://www.iza-structure.org/>; visitado em junho de 2014;
- JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129-130, p. 46–53, 2012.
- JO, Y.-H.; DO, S.-H.; JANG, Y.-S.; KONG, S.-H. **The removal of metal ions (Cu²⁺ and Zn²⁺) using waste-reclaimed adsorbent for plating wastewater treatment process**, World Congress on Engineering and Computer Science 2010. San Francisco, USA, 2010.
- KEANE, M. A. Role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites I. Alkali metal and nickel ion-exchange equilibria. **Microporous Materials**, v. 3, p. 93–108, 1994.
- KEANE, M. A. Role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites II. Copper ion-exchange equilibria. **Microporous Materials**, v. 3, p. 385–394, 1995a.

- KEANE, M. A. Role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites III. Equilibrium properties of the Ni/Cu/Na-Y and Ni/Cu/K-Y zeolite systems. **Microporous Materials**, v. 4, p. 359–368, 1995b.
- KEANE, M. A. The role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites IV. Cerium ion exchange equilibria. **Microporous Materials**, v. 7, p. 51–59, 1996.
- KEANE, M. A. The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers. **Colloids and Surfaces**, v. 138, p. 11–20, 1998.
- KOLTHOFF, I. M.; STENGER, V. A. The adsorption of calcium and copper from ammoniacal medium by silica gel. **Journal of Physical Chemistry**, v. 38, p. 475–486, 1933.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, p. 291–300, 1998.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.
- LEE, C. K.; LOW, K. S.; CHEW, S. L. Removal of anionic dyes by water hyacinth roots. **Advances in Environmental. Research**, v. 3, p. 343–351, 1999.
- LI, S. L.; WU, J. Y.; XIA, Z. Z.; WANG, R. Z. Study on the adsorption isosteres of the composite adsorbent CaCl₂ and expanded graphite. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 1501–1506, 2011.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. McGraw Hill International, 6^a. ed., 2001.

- MITCHELL, S. A. Surface properties of amorphous silicas. **Chemical Industry**, v. 924, 1966.
- MURAVIEV, D.; NOGUEROL, J.; VALIENTE, M. Separation and concentration of calcium and magnesium from sea water by carboxylic resins with temperature-induced selectivity. **Reactive & Functional Polymers**, v. 28, p. 111–126, 1996.
- NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1381–1387, 1959.
- OSCIK, J. **Adsorption**. John Wiley & Sons: New York, 1982.
- OSTROSKI, I. C.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; DANTAS, J. H.; ARROYO, P. A.; LIMA, O. C. M. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1404–1412, 2009.
- OSTROSKI, I. C.; DANTA, J. H.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Competing ion exchange of Zn²⁺ and Fe³⁺ in NaY zeolite. **Adsorption Science and Technology**, v. 30, p. 275–292, 2012.
- OSTROSKI, I. C.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; BARRO, M. A. S. D. Experimental and modelling studies of ion exchange equilibria between zeolite NaY and an electrolytic solution of iron. **Fluid Phase Equilibria**, v. 372, p. 76–84, 2014.
- PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect on oxide surfaces as incipient wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 239–252, 1995.
- PEI, L.-X.; LV, Z.-M.; ZHANG, L.-Z. Selective adsorption of a novel high selective desiccant for prospective use in heat and moisture recovery for buildings. **Building and Environment**, v. 49, p. 124–128, 2012.

- PEREIRA, A. S.; FERREIRA, G.; CAETANO, L.; MARTINES, M. A. U.; PADILHA, P. M.; SANTOS, A.; CASTRO, G. R. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 175, p. 399–403, 2010.
- PIERCE, M. L.; MOORE, C. B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. **Water Research**, v. 16, p. 1247–1253, 1982.
- PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, p. 738–744, 2003.
- QIN, C.; WANG, R.; MA, W. Characteristics of calcium adsorption by Ca-Selectivity zeolite in fixed-pH and in a range of pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 540–545, 2010a.
- QIN, C.; WANG, R.; MA, W. Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-Selective zeolite. **Desalination**, v. 259, p. 156–160, 2010b.
- REDONDO, J. A. Brackish-, sea- and wastewater desalination. **Desalination**, v. 138, p. 29–40, 2001.
- RÍOS R., C. A.; OVIEDO V., J. A.; HANAO M., J. A.; MACÍAS L., M. A. A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 190, p. 61–67, 2012.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Wiley: New York, 1984.
- SALAMA, T. M.; OTHMAN, I.; SIRAG, M.; EL-SHOBAKY, G. A. Comparative study of molybdenum oxide in NaY zeolite prepared by conventional impregnation and vapor-phase deposition techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, p. 312–320, 2006.

- SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous catalysis in practice**. McGraw-Hill, Inc: USA, 1980.
- SATYA SAI, P. M.; KRISHNAIAH, K. Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 51–60, 2005.
- SCHUBERT, U.; HÜSING, N. **Synthesis of Inorganic Materials**. Wiley: Weinheim, 2005.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4^a ed. ed. Bookman: Porto Alegre, 2008.
- SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.
- SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. Taylor and Francis: New York, 2006. v. 2047
- SOUSA, K. S.; FILHA, V. L. S. A.; PINTO, V. H. A.; FONSECA, M. G.; ESPÍNOLA, J. G. P.; ARAKAKI, L. N. H. Quimissorção de cations divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico - a influência do pH e força iônica. **Química Nova**, v. 30, p. 528–534, 2007.
- SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. vol. 1, 3^a ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA: Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2005.
- STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62–69, 1968.
- SUNDSTROM, D. W.; KLEI, H. E. **Wastewater treatment**. Prentice-Hall, Inc: Englewood Cliffs, NJ, 1979. v. 26

- TANG, L.; SPARKS, D. L. Cation-exchange kinetics on Montmorillonite using pressure-jump relaxation. **Soil Sci. Soc. Am.**, v. 57, p. 42–46, 1993.
- TEUTLI-SEQUEIRA, A.; SOLACHE-RÍOS, M.; OLGUÍN, M. T. Influence of Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and NH₄⁺ on the sorption behavior of Cd²⁺ from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material. **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 46–52, 2009.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. Elsevier Science & TechnologyBooks, 1998.
- TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3^a ed. ed. Editora McGraw Hill: Nova York, USA, 1980.
- TRIGUEIRO, F. E.; MONTEIRO, D. F. J.; ZOTIN, F. M. Z.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 337–341, 2002.
- VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6^a ed. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203–216, 2001.
- WATSON, J. S. **Separation methods for waste and environmental applications**. Marcel Dekker Inc: EUA, 1999.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: the state of the art. **Environmental Science**, v. 29, p. 455–492, 1986.
- XU, Y.; CAI, L.; SHAO, L.; CHEN, J. Preparation and characterization of NaY zeolite in a rotating packed bed. **Petroleum Science**, v. 9, p. 106–109, 2012.

- XUE, Z.; LI, Z.; MA, J.; BAI, X.; KANG, Y.; HAO, W.; LI, R. Effective removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions by mesoporous LTA zeolite. **Desalination**, v. 341, p. 10–18, 2014.
- YASSUE-CORDEIRO, P. H. ZANDONAI, C. H.; SILVA, C. F da; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Estudo da análise textural e propriedade de barreira de filmes poliméricos de quitosana com zeólita Y trocada com prata**; X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá - SP, 2014
- YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 235, p. 153–163, 2004.
- YU, Q.; KAEWSARN, P. A model for pH dependent equilibrium of heavy metal biosorption. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 16, p. 753–757, 1999.
- ZAMZOW, M.; EICHBAUM, B. R.; SANDGREN, K. R.; SANKS, D. E. Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites. **Separation Science and Technology**, v. 25, p. 1555–1569, 1990.
- ZHOU, R.; ZHANG, Q.; SHAO, J.; WANG, Z.; CHEN, X.; KITA, H. Optimization of NaY zeolite membrane preparation for the separation of methanol/methyl methacrylate mixtures. **Desalination**, v. 291, p. 41–47, 2012.