



INFLUÊNCIA DO PH NA SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ZEÓLITA

H. M. C. Fagnani¹; D. S. Carvalho¹; O. M. Couto Junior¹; M. A. S. D. Barros¹, P. A. Arroyo¹

1-Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. E-mail: monyke_f@hotmail.com

RESUMO: Os mecanismos de sorção, que inclui adsorção e troca iônica, foram estudados com o intuito de investigar a real contribuição de cada um, na sorção de cálcio e magnésio na zeólita NaY, analisando cuidadosamente o parâmetro pH. A zeólita foi caracterizada e a cinética de sorção conduzida em pH = 4,3; 6,3; 8,3; em temperatura de 30 °C. Foi concluído que em solução mais ácida o processo de sorção é mais eficiente do que em solução básica. Isto é uma consequência do mecanismo de troca iônica seguido da adsorção. Primeiramente os íons de sódio são trocados com os íons de cálcio ou magnésio, então, os íons de cloreto são adsorvidos na superfície da zeólita carregada positivamente. Observou-se que a troca iônica é mais pronunciada do que a adsorção. Os dados estão representados com mais sucesso pelo modelo de pseudo-primeira ordem. No pH de 4,3, 1,038 meq.g⁻¹ de cálcio e 0,891 meq.g⁻¹ de magnésio foram removidos.

PALAVRA-CHAVE: Mecanismo de sorção; Adsorção; Troca iônica; Ponto de carga zero; Cinética de Sorção

ABSTRACT: Sorption mechanism, that includes adsorption and ion exchange, was investigated. Carefully analyzing the pH parameter. Sorption of calcium and magnesium at different values of pH in zeolite NaY were studied and contribution of each phenomenon evaluated. Zeolite was characterized and sorption kinetics carried out at pH = 4.3; 6.3; 8.3; and 30 °C. It was concluded that the more acid the solution, the more efficient is the sorption process. It is a consequence of the ion exchange mechanism followed by adsorption. Firstly, sodium ions are exchanged by the in-going calcium and magnesium ions. Then, chloride ions are adsorbed in the positively charged zeolitic surface. It was seen that ion exchange is more pronounced than adsorption. Data are more successfully represented by the pseudo-first order model. At pH of 4.3, 1.038 meq.g⁻¹ calcium, and 0.891 meq.g⁻¹ magnesium were removed.

KEYWORDS: Sorption mechanism; Adsorption; Ion exchange; Zero charge point; Sorption kinetics.

1. INTRODUÇÃO

Diferentes métodos têm sido utilizados na redução de teor de metais da água, tais como precipitação química, troca iônica, filtração por membranas, os métodos eletrolíticos, osmose reversa, extração por solvente e adsorção (Ahalya, *et al.*, 2003). Estas técnicas convencionais podem reduzir os níveis de íons metálicos no meio aquoso, mas não é altamente eficaz devido às limitações na variação de pH (Awwad e Farhan,

2012), motivo pelo qual este parâmetro deve ser investigado.

Na verdade, muita pesquisa é desenvolvida a fim de determinar o processo mais eficiente sem, contudo, investigar a real contribuição de cada parâmetro. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência do pH no processo de sorção, que envolve a troca iônica e a adsorção, na remoção de íons cálcio e magnésio. Os ensaios de cinética foram realizados com um conhecido trocador iônico, a zeólita NaY (Breck, 1974), que



também atua como adsorvente (Giannetto, *et al.*, 2000).

O pH é um parâmetro chave, juntamente com a concentração de metal e composição da solução, na determinação dos níveis de sorção. E, apesar de sua importância, há pouca literatura que reporta o efeitos do pH na adsorção dos íons em estudo: cálcio (Qin, *et al.*, 2010) e magnésio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Zeólita

A amostra de zeólita NaY foi caracterizada por adsorção e dessorção de N₂, utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Primeiramente, a amostra foi pesada e, então, submetida a uma corrente de N₂, sendo a amostra pré-tratada por 1 h a 300 °C. Depois do pré-tratamento, foram realizadas medições de adsorção/dessorção de N₂ na temperatura do nitrogênio líquido a 77 K. Obteve-se, assim, a área específica, o volume de poros e a distribuição de poros.

Foi também obtido o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) baseado em Regalbuto e Robles (2004). O procedimento consiste em se fazer uma mistura de 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl a 0,1 mol.L⁻¹, sob 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 mol.L⁻¹. Após 24 h de equilíbrio, em banho Dubnoff, sob agitação de 100 rpm e temperatura de 25 °C, o pH é medido com auxílio de um pHmetro de bancada. A partir de um gráfico de pH final versus pH inicial, o pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial. Este parâmetro prevê a carga na superfície do adsorvente em função do pH (SILVA, *et al.*, 2010) e é de fundamental importância na remoção de metais em águas (Bleam e McBride, 1985). Os ensaios foram realizados em soluções com pH menor, igual e maior do que o pH_{PCZ}.

2.2 Soluções

As soluções foram preparadas a partir de cloretos de cálcio (CaCl₂) e de magnésio (MgCl₂). Estes sais foram escolhidos pois os cátions possuem mesma valência e precipitam em soluções muito básicas, em pH acima de 9 (Shriver e Atkins, 2003). As soluções foram preparadas na

concentração de 15 meq.L⁻¹ de cada íon. Por fim o pH foi corrigido utilizando soluções de ácido clorídrico a 0,1 mol.L⁻¹ e hidróxido de sódio a 0,1 mol.L⁻¹.

Para tais concentrações foram obtidos os diagramas de especiação utilizando o *software* MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) acoplado ao HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database). Desta forma, foram determinadas as espécies de cada cátion presentes na solução em função do pH do meio.

2.3 Ensaios cinéticos

As cinéticas de adsorção foram estudadas por meio do contato de 200 mg de zeólita NaY com 20 mL da solução em diferentes valores de pH, na temperatura de 30 °C, sob agitação de 100 rpm, com o tempo entre 1 minuto a 48 horas. Após atingido o tempo previamente especificado, o sistema foi filtrado e efetuada a leitura da concentração de metal adsorvido e liberado durante a sorção por espectrofotometria de absorção atômica. Os testes foram realizados em triplicata. Por meio do balanço de massa da quantidade de cátions retidos e liberados da zeólita é possível determinar a quantidade de íons que realizou troca iônica e/ou adsorção, e pode ser estimado por:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W}$$

em que q_t é a capacidade de equilíbrio dos íons de metal do sorvente (meq.g⁻¹), C_0 e C_t são a concentração inicial e no equilíbrio (mg.L⁻¹) de íons de metal na solução, V é o volume da solução (L) e W é a massa (g) de sorvente. Quando se plota q versus tempo se resulta na cinética.

Os dados experimentais das curvas cinéticas (q_t versus t), foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Para a o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, Lagergren (1898) propôs uma equação da velocidade de adsorção para sistemas líquido-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. Este modelo é aplicável para estágios iniciais da adsorção. Já a equação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem parte do princípio de que o comportamento de adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem. Este modelo assume que a quimissorção pode ser a



etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção (Ho e Mckay, 1998).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da zeólita

A adsorção física de gases tem sido amplamente utilizada para a caracterização de sólidos microporosos (Giannetto, *et al.*, 2000). A adsorção/dessorção da zeólita NaY, como apresentada na Figura 1, é tida como Isoterma do tipo I segundo a classificação da IUPAC (1982). Segundo Ciola (1981), este tipo de isoterma indica que ocorre quimissorção no material, atinge a saturação a baixas pressões relativas formando uma monocamada completa, que são características de sólidos microporosos.

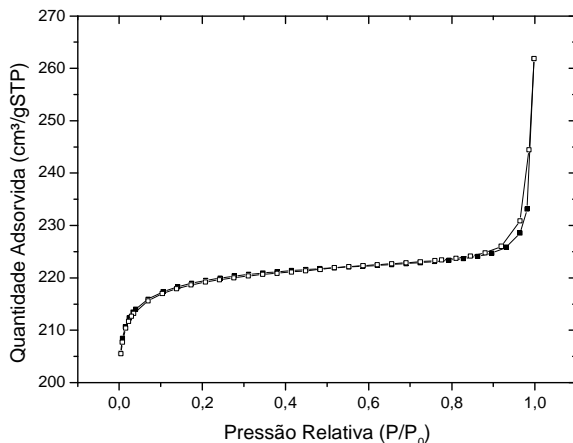


Figura 1. Isotermas de (■) adsorção e (□) dessorção de N₂ da zeólita NaY

Outra característica importante é a distribuição do tamanho do poro, já que esta pode ser relacionada com a área total do sólido e com a acessibilidade do íon de estudo no interior do adsorvente.

A Figura 2 apresenta a distribuição de tamanho de poros da zeólita NaY. Nesta, é possível observar que a maior concentração de poros encontra-se próximo a 20 Å, que, segundo a classificação da IUPAC, indica a elevada microporosidade do material. De fato, como pode ser visto na Tabela 1, cerca de 83% dos poros é composta por microporos.

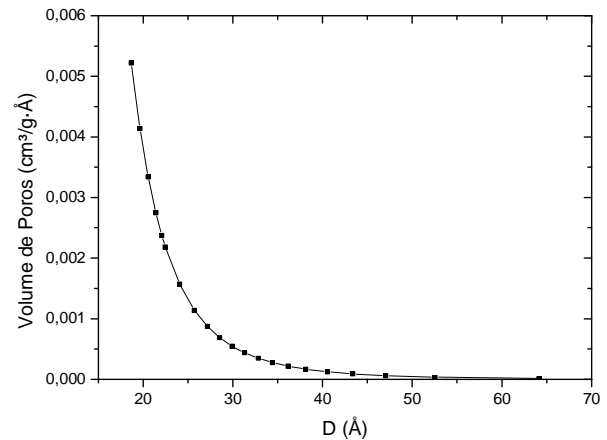


Figura 2. Distribuição de poros da Zeólita NaY

Vale lembrar ainda que devido a esta característica microporosa, a área específica foi obtida pelo modelo de Dubinin-Radushkevich.

Tabela 1 – Caracterização textural dos adsorventes

Parâmetro	Zeólita NaY
Área Específica (Dubinin-Radushkevich) (m ² .g ⁻¹)	949,48
Diâmetro médio de poros (BET) (Å)	24,11
Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,41
Volume de microporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,34

A Figura 3 apresenta o pH_{PCZ} da zeólita NaY. Os resultados indicam que o pH_{PCZ} é de 6,3.

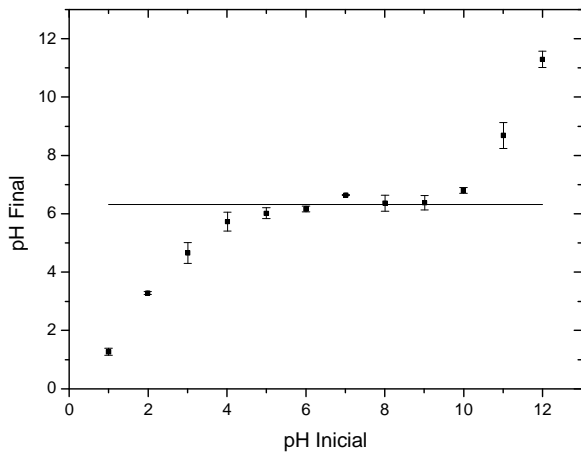


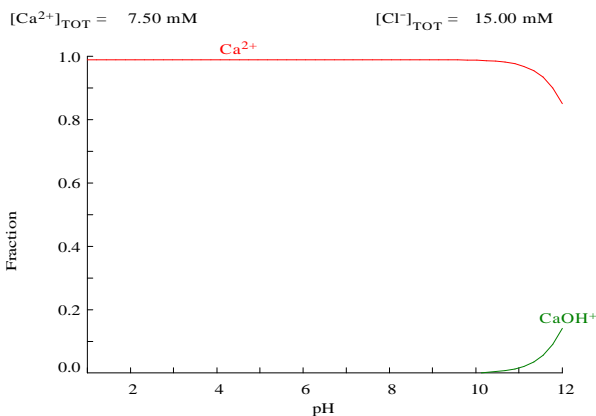
Figura 3. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) da zeólita NaY escreva na linha $pH_{PCZ} = 6,3$

Assim sendo, para o estudo da cinética foram escolhidos os seguintes valores de pH: $pH < pH_{PCZ} = 4,3$; $pH = pH_{PCZ} = 6,3$ e $pH > pH_{PCZ} = 8,3$. Segundo Sherman (1984) os valores de pH deste estudo não comprometem a estrutura da zeólita NaY.

3.2 Especificação de íons cálcio e magnésio

Quando ocorre a precipitação, os resultados da sorção são mascarados. Assim, a Figura 4 apresenta a especificação do cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e do cloreto de magnésio ($MgCl_2$). De acordo com a Figura 4, não há alteração de especificação nem tão pouco, como já previsto pela literatura, a precipitação dos sais abaixo do pH 9. A presença de espécies diferentes faz com que os mecanismos de remoção sejam distintos.

a)



b)

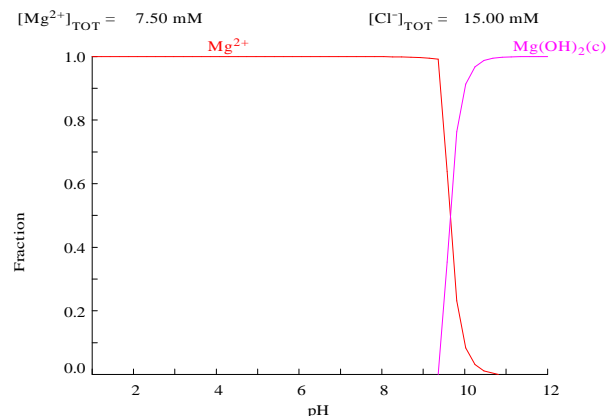


Figura 4. Especificação (a) Cloreto de Cálcio; (b) Cloreto de Magnésio;

O raio hidratado dos íons selecionados também exerce papel importante, pois ele deve ser suficientemente pequeno de forma que consiga entrar pelas cavidades da zeólita com elevada microporosidade. Segundo Nightingale (1959), o raio hidratado dos íons Ca^{2+} e do Mg^{2+} são 4,12 e 4,28 Å respectivamente, não havendo problemas para que a sorção ocorra.

3.4 Ensaios cinéticos

A Figura 5 mostra os pontos experimentais e os ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para o cálcio nos pHs de 4,3; 6,3 e 8,3. A Figura 6, por outro lado, apresenta

a cinética e os ajustes para a sorção do íon magnésio, nos pHs de 4,3; 6,3 e 8,3. Os testes foram realizados até o tempo de equilíbrio, 1 hora.

Com a finalidade de melhor visualização do processo de sorção, os pHs das solução foram medidos após os testes, isto pode ser visualizado na Figura 7.

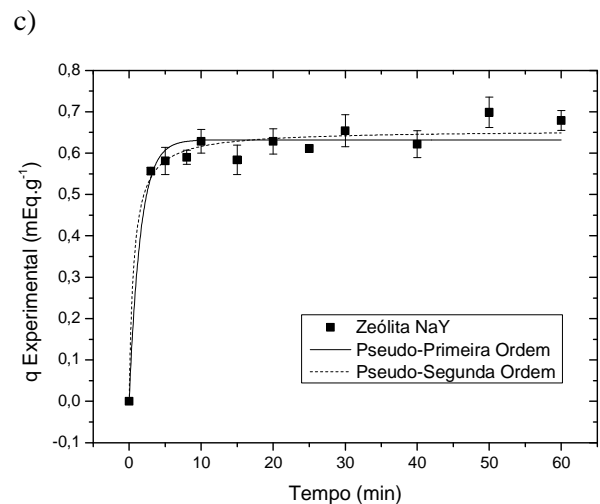
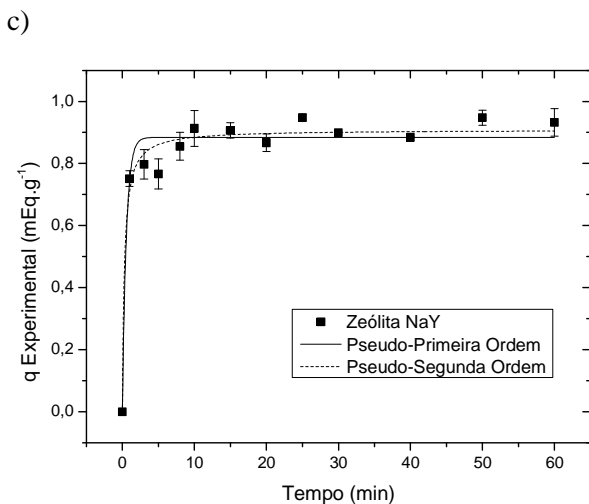
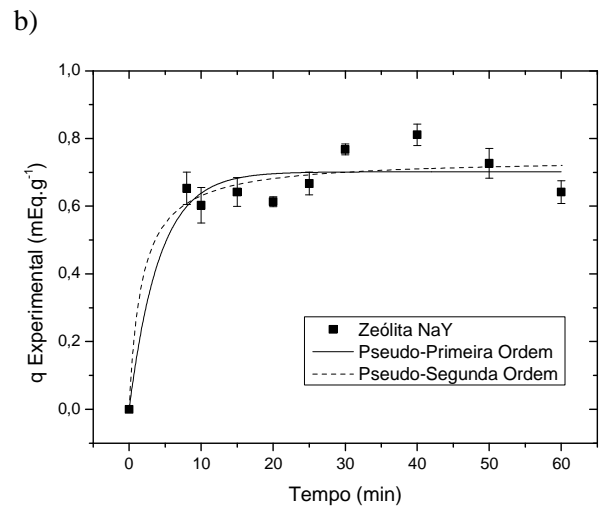
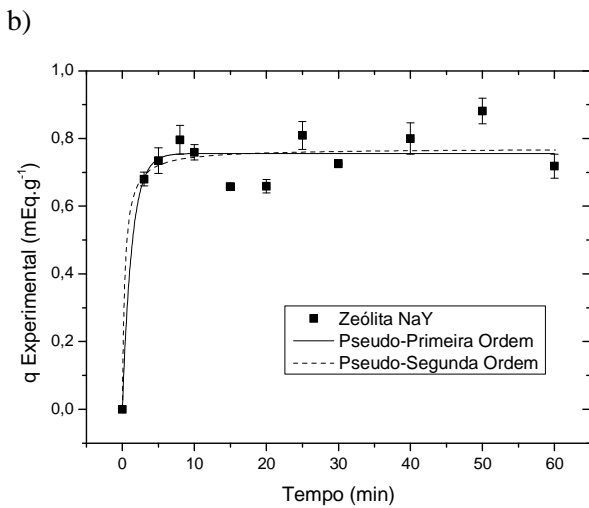
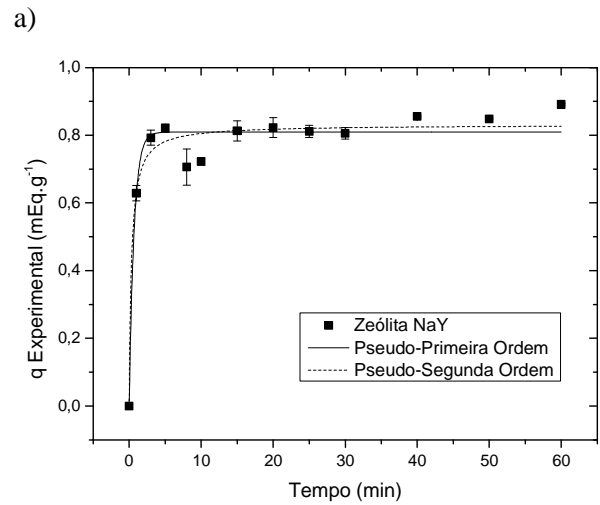
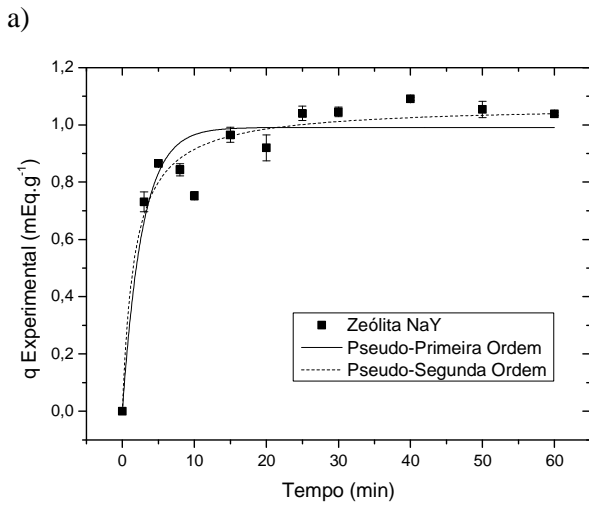


Figura 5. Resultado da cinética de sorção do Ca^{2+} e ajuste dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para pH inicial da solução a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

Figura 6. Resultado da cinética de sorção do Mg^{2+} e ajuste dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para pH inicial da solução a) 4,3; b) 6,3; c) 8,3.

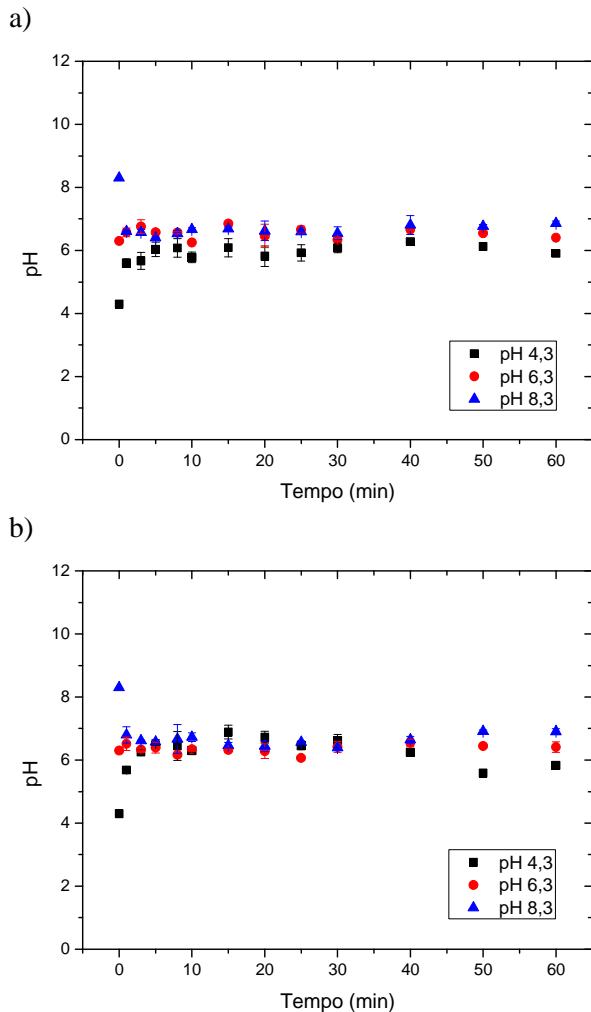


Figura 7. pH da solução após a cinética de sorção para: a) Cálcio; b) Magnésio.

Verificou, por meio das Figuras 5 e 6, para qualquer pH de estudo, o equilíbrio foi alcançado rapidamente, no tempo inferior à uma hora. Segundo os autores Qin, *et al.*, (2010) a adsorção do cálcio em zeólita CA-Seletiva, com pH 8 da solução, diferentes concentrações iniciais e temperatura de 20°C entra em equilíbrio no tempo de 70 minutos. Enquanto Tang e Sparks (1993) demonstraram que o equilíbrio completo para o processo de troca iônica entre $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ foi alcançada em 2 horas em 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.

Na Figura 5, observou-se, para os íons de cálcio o pH 4,3 favoreceu a sorção 1,038 meq.g^{-1} , seguido do pH 8,3 = 0,932 meq.g^{-1} e pH 6,3 =

0,718 meq.g^{-1} . Para os íons de magnésio, Figura 6, o comportamento foi similar. O pH 4,3 sorveu 0,891 meq.g^{-1} , enquanto o pH 8,3 = 0,679 meq.g^{-1} e o pH 6,3 = 0,642 meq.g^{-1} . O pH 6,3, além de ter a menor quantidade de íons sorvido apresentou um comportamento de cinética não esperado, havendo pequenas oscilações na quantidade sorvida. Este fato ocorre devido o pH da solução ser o mesmo do material, não havendo assim diferença de cargas que auxiliem na sorção. A sorção dos dois metais é maior quando o pH é menor que o pH_{PCZ} , ou seja, no pH = 4,3. Isto ocorre devido à atração do hidrogênio pelo cloreto e do cloreto pelo íon metálico que não foram trocados. Qin, *et al.*, (2010) afirmou, para o cálcio, que com o aumento de pH a quantidade adsorvida aumenta. Gascó e Méndez (2005) também concluíram que em pH 9 o cálcio e o magnésio teve uma maior sorção sobre a caulinita do que em pH 6,5, sabendo que o pH_{PCZ} deste material é de 7,73, e ainda afirmam que este fato ocorre pois em pH baixos os íons de hidrogênio competem com os dos metais pelos sítios superficiais.

A quantidade sorvida dos íons de cálcio foram superiores aos de magnésio. Como mencionado anteriormente, os íons de cálcio tem o raio hidrato inferior ao dos íons de magnésio, facilitando, assim, a entrada do cálcio pelas cavidades da zeólita.

Por meio da Figura 7, observou-se que a carga que foi criada na superfície da zeólita pela solução que estava em pHs diferentes do pH_{PCZ} , foi neutralizada instantaneamente, ou seja, a maioria do processo de sorção é obtido quase que imediatamente. Logo, conclui-se que primeiramente ocorre a troca iônica seguida da adsorção. Os íons de sódio são trocados com os de cálcio ou magnésio, essa reação é rápida e grande parte da sorção ocorre nessa etapa. Depois os íons de cloreto são adsorvidos na superfície da zeólita carregada positivamente.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros da cinética de adsorção obtidos nos ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o Ca^{2+} , enquanto que a Tabela 3 apresenta esses parâmetros para o Mg^{2+} . Em que q_{eq} é a quantidade de íons sorvido no equilíbrio (meq.g^{-1}), k_1 e k_2 as constantes de velocidade (min^{-1}) de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem respectivamente.



Tabela 2 – Parâmetros de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem da cinética de sorção do Ca^{2+} em diferentes pHs.

pH	$q_{\text{exp.}}$ (meq. g^{-1})	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
		q_{eq} (meq. $\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_{eq} (meq. $\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2 (min^{-1})	R^2
4,3	1,038	0,80909±0,01568	1,49498±0,29191	0,95053	0,83076±0,01746	3,80012±1,27022	0,95752
6,3	0,718	0,70165±0,02686	0,24065±0,07285	0,91585	0,74108±0,04187	0,77412±0,52654	0,92752
8,3	0,932	0,63203±0,01177	0,64422±0,12715	0,96337	0,65561±0,01293	2,38533±0,75235	0,9769

Tabela 3 – Parâmetros de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem da cinética de sorção do Mg^{2+} em diferentes pHs.

pH	$q_{\text{exp.}}$ (meq. g^{-1})	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
		q_{eq} (meq. $\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_{eq} (meq. $\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2 (min^{-1})	R^2
4,3	0,891	0,9908±0,03362	0,3659±0,07811	0,90118	1,06804±0,03555	0,5584±0,15792	0,94802
6,3	0,642	0,75586±0,02172	0,76944±0,29903	0,91466	0,77048±0,02926	3,73871±3,70992	0,91512
8,3	0,679	0,88408±0,01685	1,84458±0,41323	0,95082	0,90881±0,01533	3,95668±1,15473	0,97165

Por meio do coeficiente de correlação, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, tanto para o cálcio quanto para o magnésio em todos os valores de pH, foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Porém, quando observado os resultados e os seus respectivos erros para os coeficientes de velocidade, os erros encontrados pelo modelo de pseudo-segunda ordem tem a mesma ordem de grandeza dos resultados. Assim, os valores encontrados para o modelo de pseudo-primeira ordem são mais representativos.

4. CONCLUSÃO

Os sais de estudo são o cloreto de cálcio e cloreto de magnésio, pois ambos os íons tem a mesma valência e precipitam acima do pH 9 na concentração inicial da solução. Seus raios hidratados são inferiores as cavidades da zeólita NaY, cuja é microporosa com diâmetro médio de poros de 24,11Å, área específica de 949,48 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, e pH_{PCZ} de 6,3.

Os pHs das soluções foram regulados em 4,3; 6,3 e 8,3. O maior valor de sorção foi obtido no pH

4,3 para o Ca^{2+} e Mg^{2+} , 1,038 e 0,891 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, devido a atração do hidrogênio pelo cloreto e deste pelo íon metálico que não foram trocados. O modelo que melhor se adaptou aos pontos foi o de pseudo-primeira ordem.

Também provou-se que o mecanismo inicial e responsável pela maior quantidade sorvida é a troca-iônica, porém ela também causa dessorção dos íons no tempo acima de uma hora por se tratar de uma força fraca.

5. REFERÊNCIAS

- AHALYA, N., RAMACHANDRA, T.V., KANAMADI, R. D., "Biosorption of heavy metals." *Res. J. Chem. Environ.*, v. 7, p. 71-78, 2003.
- AWWAD, M. A., FARHAN, M. A., "Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder." *American Journal of Chemistry*, v. 2(4), p. 238-244, 2012.
- 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”, *J. Colloid Interface Science*, v.103, 1985.

BRECK, D. W., “Zeolite Molecular Sieve”, John Wiley & Sons: New York, 1974.

CIOLA, R., “Fundamentos da Catálise”. Ed 1, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

GASCÓ, G., MÉNDEZ, A.; “Sorption of Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and K⁺ by clay minerals.” *Desalination* v.182 p.333-338, 2005.

GIANNETTO, G., MONTES, A., RODRÍGUEZ, G., “Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales.” Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

HO, Y. S., MCKAY, G., “Kinetic models for the adsorption of dye from aqueous solution by wood.” *Trans. Chem. Eng.*, v.76, p.83-91, 1998.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. *Reporting Physisorption data for gas/solid systems*, v.54, p.2201-2218, 1982.

LAGERGREN, S., “Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe.” *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v.24, p.1-39, 1898.

NIGHTINGALE, E. R., “Phenomenological theory of ion solvation effective radii of hydrated ions.” *The Journal of Physical Chemistry*, v.63(8), p.1381-1387, 1959.

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, p540-545, 2010.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., “Química Inorgânica.” 3ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2003.

REGALBUTO, J. R., ROBLES, J., “The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.” University of Illinois: Chicago, 2004.

SHERMAN, J. D., “Ion exchange separations with molecular sieve zeolites.” *Zeolites: Science and Technology*, NATO ASI Series, Boston, 1984.

SILVA, F. M., SANTANA, S. A. A., BEZERRA, C. W. B., SILVA, H. A. S., “Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaulis da Bananeira (*Musa sp.*)” *Caderno de Pesquisa*, v.17(3), p.71-77, 2010.

TANG, L., SPARKS, D. L., “Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation.” *Soil Sci. Am. J.*, v.57, p.42-46, 1993.

6. AGRADECIMENTOS

À Capes pelo suporte financeiro.