

LUCIANO ANTUNES

**ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE METAIS
PESADOS NO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE
MINERAÇÃO UTILIZANDO ZEÓLITAS DO TIPO 4A**

Dissertação de Mestrado – DM
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade do Extremo
Sul Catarinense - UNESC, como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof.^o Dr. Elidio
Angioletto

Co-Orientador: Prof.^o Dr. Luciano da
Silva

**CRICIÚMA
2012**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A636e Antunes, Luciano.

Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A / Luciano Antunes; orientador: Elidio Angioletto, co-orientador: Luciano da Silva. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2012.

100 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma (SC), 2012.

1. Drenagem ácida de minas. 2. Áreas degradadas pela mineração de carvão – Recuperação. 3. Metais pesados. 4. Zeólitas. I. Título.

CDD. 21ª ed. 628.16832

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 364/14ª -
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC



UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
Pró-Reitoria de Pós-Graduação, Pesquisa e Extensão
Unidade Acadêmica de Ciências, Engenharias e Tecnologias
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Mestrado)

PARECER

Os membros da banca examinadora referendada pelo Colegiado de Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Mestrado) reuniram-se nesta data para proceder à arguição da Dissertação de Mestrado – DM intitulada: “**Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A**”, apresentada pelo mestrando Luciano Antunes.

Após os atos de apresentação e defesa, e arguição do mestrando, os membros da banca examinadora consideraram-na **APROVADA**.

Criciúma, SC, 21 de maio de 2012

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo
Presidente da banca

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Membro externo à instituição

Prof. Dr. Agenor De Noni Junior
Membro interno

Prof. Dr. Elídio Angioletto
Orientador

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula
Coordenador do PPGCEM

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre ter me conduzido e me ajudado a superar mais esse desafio em minha vida.

À minha esposa Eliziane, pelo amor, carinho, incentivo, compreensão e paciência durante essa trajetória.

Gostaria de agradecer em especial ao meu orientador professor Dr. Elidio Angioleto, pelos ensinamentos e pela amizade constituída. Aos professores Carolina Resmini Melo, Marcio Rocha e Erlon Mendes pelos esclarecimentos e incentivos.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite.

Aos colegas de grupo de pesquisa: Alexandre, Aline, Bruna, Joice e Luciana.

Gostaria de agradecer à UNESC pelo incentivo intelectual e financeiro. À Prefeitura Municipal de Cocal do Sul pelo apoio financeiro.

Aos demais professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), pelo conhecimento e amizade.

RESUMO

Estudou-se a adsorção dos íons de ferro e manganês presentes em drenagem ácida de mineração (DAM) no Sul Catarinense, utilizando-se zeólitas do tipo 4A. As zeólitas foram obtidas a partir de um caulim comercial passando por uma reação hidrotermal. Para a realização dos estudos cinéticos foram coletadas amostras de DAM na mina A na cidade de Criciúma no estado de Santa Catarina. A remoção dos metais foi investigada variando a massa de zeólita e o tempo, com volume de DAM de 1,2 L, com concentração inicial de ferro e manganês de 100,49 mg/L e 4,54 mg/L. As massas de zeólita utilizadas foram de 5, 10, 15, 20 e 30 g. A concentração final dos íons de metais pesados na fase aquosa foi determinada usando Espectroscopia de Absorção Atômica. Os testes de absorção atômica ocorreram nos intervalos de tempo de: 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 180, 360, 720 e 1440 min. O tempo de contato ideal para a remoção do ferro e do manganês foi de 60 min para as massas de 15, 20 e 30 g de zeólita. A análise dos resultados cinéticos evidencia que a zeólita 4A é eficiente na adsorção dos íons de ferro e manganês presentes na DAM. A modelagem que melhor descreve o comportamento da adsorção com relação aos metais estudados são as curvas de Langmuir.

Palavras-chave: Cinética, Drenagem Ácida de Mineração, Modelagem, Reabilitação de Áreas Degradadas, Isoterma de Langmuir.

ABSTRACT

In this work, it was studied the adsorption of iron and manganese present in acid mining drainage (AMD) in Southern of Santa Catarina, using type 4A - zeolite. The zeolites were obtained from a commercial kaolin through a hydrothermal reaction. To perform the kinetic studies, samples of DAM in the mine in the town of Criciúma in the state of Santa Catarina. The removal of metals was investigated by varying the mass of zeolite and time with a volume of 1.2 L of AMD, and initial concentration of iron and manganese 100.49 mg/L and 4.54 mg/L, respectively. The used zeolite masses were 5, 10, 15, 20 and 30 g. The final concentration of heavy metal ions in the aqueous phase was determined by atomic absorption spectroscopy. The tests occurred in atomic absorption times of 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 180, 360, 720 and 1440 min. The optimum contact time for removing iron and manganese was 60 min to the zeolite masses 15, 20 and 30 g. The results showed that the kinetic Type 4A - zeolite is efficient in adsorption of iron and manganese, present in AMD. The model that best describes the behavior of adsorption with respect to the metals studied was Langmuir curves.

Keywords: Kinetics, Acid Mining Drainage, Modeling, Rehabilitation of Degraded Areas, Langmuir isotherm.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização da bacia do rio Araranguá.	30
Figura 2 – Rio Sangão após passar por Criciúma e pelas pilhas de rejeito piritoso. Afluente do rio Araranguá, SC.	31
Figura 3 – (a) Deposição inadequada dos resíduos da mineração do carvão na região sul de SC, (b) aspecto característico de uma surgência ácida na região carbonífera.	31
Figura 4 – Estrutura Básica de uma Zeólita.	32
Figura 5 – Estrutura da Zeólita X e Y.	35
Figura 6 – Vista da estrutura da zeólita A através da direção [001] (FERNANDES, 2006).	36
Figura 7 – Catálise por seleção de forma. (a) seleção de reagente (b) seleção de produto e (c) seleção de reação.	39
Figura 8 – Fluxograma da parte experimental.	53
Figura 9 – Testes de adsorção para diferentes concentrações de massa.	56
Figura 10 – Difração de Raios X do caulim comercial.	57
Figura 11 – Difração de Raios X do metacaulim (caulim após calcinação a 900°C).	58
Figura 12 – Difração de Raios X da zeólita sintetizada.	59
Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura da zeólita 4A sintetizada.	60
Figura 14 – Isoterma de equilíbrio para o ferro.	63
Figura 15 – Isoterma de equilíbrio para o manganês.	64
Figura 16 – Tela de comandos do Matlab dados experimentais para massa de 5 g de zeólita.	65
Figura 17 – Isoterma de Langmuir construída na ferramenta <i>curve fitting</i> no Matlab dados experimentais para massa de 5 g de zeólita.	66
Figura 18 – Editor de equações da ferramenta <i>curve fitting</i> no Matlab.	66
Figura 19 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 5 g de zeólita.	68
Figura 20 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 5 g de zeólita.	68
Figura 21 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 10 g de zeólita.	69
Figura 22 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 10 g de zeólita.	70
Figura 23 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 15 g de zeólita.	71
Figura 24 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 15 g de zeólita.	71

Figura 25 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 20 g de zeólita.	72
Figura 26 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 20 g de zeólita.	73
Figura 27 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 30 g de zeólita.	74
Figura 28 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 30 g de zeólita.	74
Figura 29 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons de ferro para todas as massas.	75
Figura 30 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons de manganês para todas as massas.	76
Figura 31 – Percentual de adsorção de íons de ferro no experimento. ..	77
Figura 32 – Percentual de adsorção de íons de manganês no experimento.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das Zeólitas (MENDONÇA, 2005).	34
Tabela 2 – Adsorção física e química (SOARES, 1996).	43
Tabela 3 – Concentração de metais presentes na DAM utilizada no experimento.	55
Tabela 4 – Análise química do caulim comercial.	57
Tabela 5 – Análise química da zeólita sintetizada.	59
Tabela 6 – Resultados da adsorção de ferro e manganês pela zeólita sintetizada (massa de 5, 10 e 15 g).	61
Tabela 7 – Resultados da adsorção de ferro e manganês pela zeólita sintetizada (massa 20 e 30 g).	62
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos de adsorção para 5, 10, 15, 20 e 30 g de zeólita.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	Drenagem Ácida de Mineração
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas
dpp	Diferença de Potencial
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
LAMAT	Laboratório de Materiais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO	29
3.2 ZEÓLITAS	32
3.2.1 Conceito	32
3.2.2 História	34
3.2.3 Zeólita A	36
3.2.4 Propriedades	37
3.2.4.1 Troca Iônica	37
3.2.4.2 Peneira Molecular	37
3.2.4.3 Catalisador	38
3.2.5 Aplicações	39
3.2.6 Síntese de Zeólitas	40
3.3 ADSORÇÃO	41
3.3.1 Processos de adsorção	42
3.3.2 Cinética de adsorção	43
3.3.3 Isotermas de adsorção	44
3.3.3.1 Isoterma de Langmuir	44
3.3.3.2 Isoterma de Freundlich	45
3.3.3.3 Isoterma de BET	46
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	47
3.4.1 Difração de Raios X	47
3.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X	47
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	48
3.4.4 Espectroscopia de Absorção Atômica	48
3.5 ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO	49
3.5.1 Adsorção de metais pesados de drenagem ácida de mina por zeólita natural	49
3.5.2 Aplicação de zeólita preparada a partir de caulim egípcio para a remoção de metais pesados: I. Condições Ótimas	50
3.5.3 Adsorção de Cu (II) e Pb (II) em uma sílica enxertada: isotermas e modelos cinéticos	51
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.1 METODOLOGIA	54
4.1.1 Síntese das Zeólitas 4A	54

4.2 TESTES DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO ZEÓLITAS PARA TRATAMENTO DE DAM	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	81
REFERÊNCIAS	83
ANEXO	91
ANEXO A - Artigo Apresentado no Eighth International Latin American Conference on Powder Technology (PTECH 2011)	93

1 INTRODUÇÃO

A extração e beneficiamento de carvão mineral é uma importante atividade econômica da região sul de Santa Catarina. Pela constituição geológica encontrada nesta região, neste processo são gerados efluentes caracterizados principalmente, pela expressiva acidez o que causa a solubilização e elevada concentração de metais, os quais, juntamente com a estocagem de minério e de rejeitos, constituem as principais fontes de contaminação ambiental da região (GEREMIAS et al, 2008 e ÖZTAŞ, 2008).

Dentre estes efluentes encontram-se as drenagens ácidas de mineração que, muitas vezes, são lançadas ao meio ambiente sem tratamento prévio, sendo capazes de atingir os mananciais hídricos, comprometendo a sua qualidade, havendo a necessidade de implementação de processos de remediação e monitoramento destas fontes de contaminação ambiental (MENDES, 2011).

A exploração de carvão realizada de forma pouco organizada, no que diz respeito ao meio ambiente, trouxe consigo severos impactos ambientais, entre os quais, o mais grave é o elevado grau de poluição dos recursos hídricos de três das cinco bacias que drenam esta região. A drenagem ácida de mineração constitui uma séria ameaça para a saúde humana, animais e sistemas ecológicos. Isto porque a DAM contém metais que são bioacumulativos, podendo ser causa de várias doenças e transtornos (MOTSI et al., 2009).

Os impactos da DAM não se restringem apenas à área minerada e podem atingir corpos hídricos superficiais e subterrâneos distantes do empreendimento mineiro (AKCIL e KOLDAS 2006). A contaminação gerada inviabiliza o uso da água para fins recreativos, agrícolas e de consumo humano e por animais. Assim, é de extrema importância o estudo de uma forma de tratamento eficaz para a DAM dessa região. Neste contexto, diversos estudos estão sendo conduzidos com a finalidade de minimizar os impactos ambientais causados pela DAM (HEDIN, 1994, GAZEA, 1994 e AKCIL e KOLDAS 2006).

Dessa maneira a contaminação dos recursos hídricos pela drenagem ácida de mineração foi o motivo principal para o estudo da cinética de adsorção de metais pesados em zeólitas tipo 4A.

As zeólitas têm sido alvo de muitos estudos e pesquisas tecnológicas acerca de suas propriedades catalíticas, de troca iônica, peneira molecular e adsorção. Os processos industriais utilizando zeólitas naturais ou sintéticas têm aumentado muito nos últimos anos e continuamente surgem novas aplicações. Esse grande conjunto de

aplicações ocorre porque as zeólitas apresentam características específicas de sistemas de cavidades tridimensionais que permitem a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos (SHINZATO, 2007).

Uma das aplicações das zeólitas é como material adsorvente de íons presentes em drenagens ácidas de mineração de carvão - DAM (MOTSI et al., 2009). A literatura aponta claramente vantagens na utilização de zeólita do tipo 4A para a adsorção de metais pesados em DAM, quando comparada com outros tipos de zeólitas (SHINZATO, 2007 e JAMIL, 2010). As drenagens ácidas se constituem em grave problema ambiental que está presente nos municípios da região sul do Estado de Santa Catarina e que até o momento, realmente não possui um tratamento adequado.

Para que uma tecnologia seja efetivamente empregada, devem-se realizar testes utilizando de forma eficaz o material que servirá como adsorvente e a drenagem que será tratada, a fim de otimizar ao máximo o processo, para posteriormente passar aos projetos pilotos e industriais.

Nesse sentido, para análise de processos de adsorção costumam-se apresentar os dados do comportamento cinético em forma de curvas de ruptura e de isotermas de adsorção, que representam a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorbato na fase fluída e nas partículas do adsorvente. Essas isotermas de adsorção são, a uma dada temperatura, as relações entre a quantidade de substância adsorvida e a concentração de equilíbrio de uma solução. Este equilíbrio de adsorção pode ser monocomponente ou multicomponente, de acordo com a quantidade de adsorbatos.

A importância dessa pesquisa deve-se ao fato de que por meio da utilização de zeólitas pode ser possível amenizar os problemas ambientais hídricos ocasionados pela exploração do carvão. Além disso, com a realização dessa pesquisa pode-se ampliar os estudos sobre a utilização de zeólitas para tratamento de DAM.

A síntese hidrotérmica de zeólitas através de transformações de materiais zeolíticos e outros silicatos naturais, tem sido utilizada devido à busca de fontes baratas de Al e Si, visando a obtenção de rotas alternativas de produção de adsorventes e trocadores iônicos (FERNANDES, 2007).

Dessa forma, o trabalho está estruturado basicamente em seis capítulos, que são distribuídos da seguinte forma:

- O capítulo I apresenta a parte introdutória, apresentando o tema, o problema e a justificativa do trabalho;
- No capítulo II são apresentados os objetivos do trabalho;

- O capítulo III aborda toda a revisão bibliográfica, com a geração de drenagem ácida de mineração, zeólitas, adsorção, técnicas de caracterização e estudos correlatos sobre cinética de adsorção de metais pesados em drenagem ácida de mineração;
- No capítulo IV é demonstrado todo o procedimento experimental para a realização do trabalho;
- O capítulo V expõe os resultados e discussões gerados;
- No capítulo VI revelam-se as conclusões e discussões. Para finalizar constam as referências e anexos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar zeólitas sintetizadas a partir de um caulim comercial;
- Obter as isotermas de adsorção de Langmuir de metais presentes em DAM;
- Estudar o processo de adsorção de íons metálicos sobre as zeólitas de caulim comercial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO

Com a revolução industrial o carvão começou a ser utilizado como fonte de obtenção de energia. No Brasil, a extração desse minério teve seu início no século XIX e com a exploração do carvão de maneira desordenada, o país sofre até hoje os reflexos desse processo (POMPÊO, 2004).

Drenagem ácida de mineração (DAM) é um grave problema oriundo das atividades de mineração, tanto de metais quanto de carvão, por prejudicar a qualidade de águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos. A DAM é gerada especialmente pela oxidação de minerais contendo sulfetos e tem alta capacidade de lixiviação de elementos presentes no minério e nas rochas circundantes à área minerada. Estas drenagens são caracterizadas por pH baixo, alta condutividade e altas concentrações de Al, Fe, Mn, entre outros metais e metalóides, que auxiliam na acidez destas drenagens, uma vez que podem sofrer reações de hidrólise (CAMPANER, 2009).

No sul catarinense, a atividade de extração do carvão já foi, por um longo período, a principal atividade econômica da região. Conhecida como região carbonífera durante muito tempo, essa região depositou rejeitos de carvão diretamente no solo. Com a atividade de mineração, diversos impactos ambientais foram gerados, tais como: problemas no solo, poluição do ar e contaminação das águas.

Atualmente, na região carbonífera, os cuidados com a exploração do carvão são maiores, pois as bacias hidrográficas de maior expressão dessa região estão parcial ou completamente contaminadas, o que compromete o desenvolvimento econômico da região (CITADINI-ZANETTE, 2002).

Os problemas de poluição hídrica na região carbonífera devem-se, na maior parte, à oxidação da pirita (sulfeto de ferro) - FeS_2 - que encontra-se associada ao carvão. Quando a pirita encontra-se exposta ao ar e às chuvas, ela se oxida gerando ácido sulfúrico e compostos de ferro, que acabam sendo carregados até os cursos de água (KAIO, 2005).

A mineração de carvão a céu aberto, principalmente, acarreta impactos negativos sobre as águas superficiais e subterrâneas, nos aspectos de redução de pH, acréscimo da condutividade, nos sólidos em suspensão e íons em solução, entre

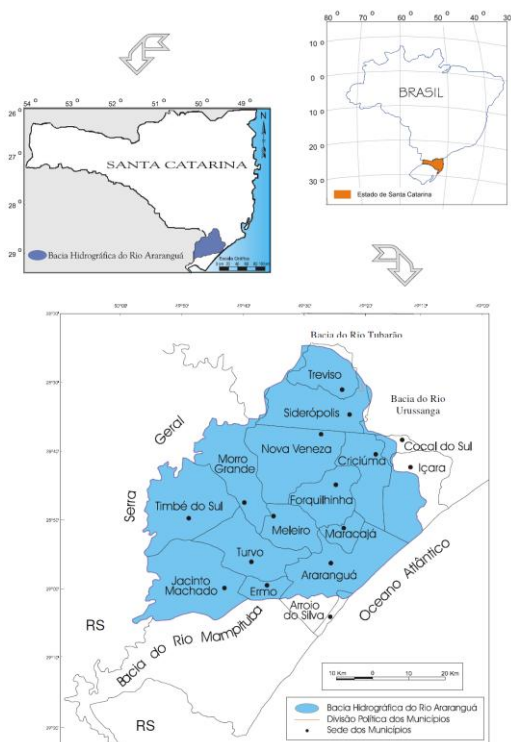
os quais denominados metais pesados (RIGOTTI, 2002, p. 106).

Na região carbonífera, a contaminação das águas evoluiu para um estágio que a coloca entre as regiões do país com pior qualidade de águas, com especial destaque para a cidade de Criciúma.

Drenada pelas bacias hidrográficas dos rios Tubarão, Urussanga e Araranguá, a região carbonífera catarinense, localizada no sul do Estado de Santa Catarina, caracteriza-se pelo alto grau de comprometimento da qualidade ambiental, sendo reconhecida pelo decreto federal 85.206/80 como a 14ª Área Crítica Nacional em termos de controle da poluição ambiental (BRASIL, 2011).

A Figura 1 mostra a localização da bacia do rio Araranguá.

Figura 1 – Localização da bacia do rio Araranguá.



Fonte: (ALEXANDRE, 2001).

De acordo com Alexandre e Krebs e IPAT-UNESC (GALATO, 2007), na região em questão, existem cerca de 5.000 ha de áreas degradadas pela extração do carvão, com 2/3 dos cursos d'água comprometidos pela drenagem ácida de mina.

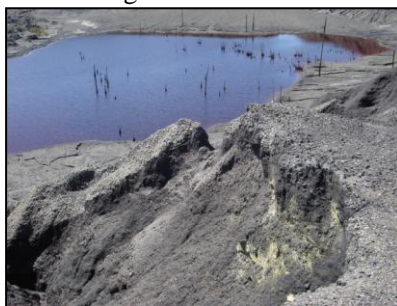
Figura 2 – Rio Sangão após passar por Criciúma e pelas pilhas de rejeito piritoso. Afluente do rio Araranguá, SC.



Fonte: (CARVALHO, 2008).

Em função de todo este impacto ambiental causado pela DAM, existe hoje, uma urgente necessidade de adequar tecnologias para amenizar e mesmo extinguir esse passivo ambiental, dentro de um marco de desenvolvimento sustentável. A Figura 3 mostra um exemplo da deposição de resíduos da mineração de carvão.

Figura 3 – (a) Deposição inadequada dos resíduos da mineração do carvão na região sul de SC, (b) aspecto característico de uma surgência ácida na região carbonífera.



(a)



(b)

Fonte: (CARVALHO, 2008).

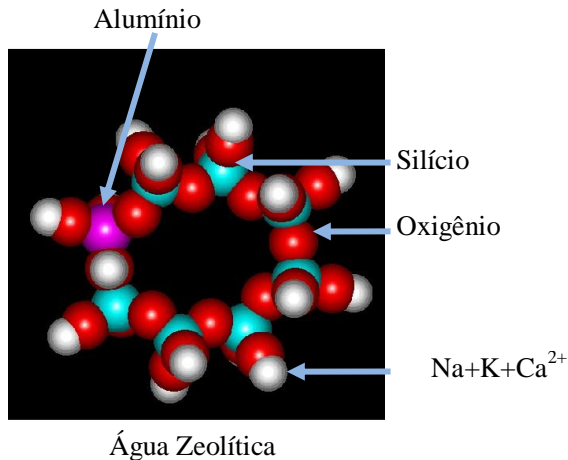
3.2 ZEÓLITAS

3.2.1 Conceito

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Eles são formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio (FALCÃO e PAIVA, 2005).

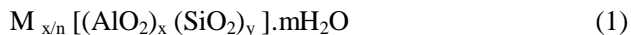
Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions intersticiais (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (DANA, 1981). Os átomos de Al e Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. Pelo fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados com os átomos vizinhos de Al ou Si (Figura 4), faz com que a estrutura das zeólitas apresente duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos de Al ou Si (FALCÃO e PAIVA, 2005).

Figura 4 – Estrutura Básica de uma Zeólita.



Fonte: (RODRIGUEZ, 2001).

A fórmula geral da composição da zeólita é (LUZ, 1995):



Onde:

M = representa o cátion de valência n que neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato.

m= número de moléculas de água.

x+y=número de tetraedros por célula unitária.

A estrutura da zeólita pode apresentar uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, com aberturas dos poros variando de 3 a 10 Å (LUZ, 1995), dependendo do tipo de cátion de compensação. De acordo com o tamanho de suas cavidades as zeólitas podem ser classificadas como: cavidade extragrande ($\theta > 9\text{Å}$), cavidade grande ($6\text{Å} < \theta < 9\text{Å}$), de cavidade média ($5\text{Å} < \theta < 6\text{Å}$) e de cavidade pequena ($3\text{Å} < \theta < 5\text{Å}$).

As zeólitas podem ser encontradas na natureza ou podem ser sintetizadas. As zeólitas naturais formam-se em locais onde rochas vulcânicas e cinza vulcânica reagem com água alcalina. As condições de temperatura, pressão e atividades das espécies iônicas são fatores determinantes para a formação das zeólitas naturais. Atualmente, são conhecidos cerca de 40 tipos de zeólitas naturais.

Na Tabela 1 apresentam-se as fórmulas das zeólitas naturais mais comuns.

Tabela 1 – Classificação das Zeólitas (MENDONÇA, 2005).

ZEÓLITAS	FÓRMULA QUÍMICA
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Philipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujazitita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Fonte: MENDONÇA, 2005

As zeólitas sintéticas são obtidas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura e pressão determinadas. Dessa forma, fazendo variar a composição da solução e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas de estruturas e composições químicas diferentes (LUZ, 1995).

3.2.2 História

As zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756, pelo mineralogista sueco Barão Axel Fredrik Cronstedt. O termo zeólita (zeo e lithos) vem do grego e significa “pedra que ferve”.

No ano de 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônio, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica (LUZ, 1995).

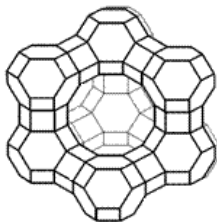
Weigel e Steinholf em 1925, foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e

rejeitava as maiores. No ano de 1932, McBrain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular (LUZ, 1995).

Somente nas décadas de 1940 e 1950 as pesquisas sobre zeólitas ganharam maior espaço. Há cerca de 40 anos as zeólitas começaram a ser utilizadas como catalisadores (MENDONÇA, 2005).

No início dos anos 50 foram descobertas as zeólitas de maior importância comercial: A, X e Y. As zeólitas X e Y possuem a mesma estrutura (Figura 5), sua diferença está na relação Si/Al. Enquanto a zeólita X tem uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5, a zeólita Y tem relação Si/Al maior que 1,5 (MELO, 2009).

Figura 5 – Estrutura da Zeólita X e Y.



Fonte: (PERGUER, 2005).

As zeólitas assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química, a partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo (MENDONÇA 2005).

No final dos anos 60 na Mobil Oil Corporation, Weisz e colaboradores apresentaram o primeiro processo que fazia uso da seletividade de forma em catálise, visando aumentar a octanagem da gasolina (MELO, 2009).

Nos anos 70, a zeólita Y passou a dominar o mercado de catalisadores de craqueamento e vários outros processos comerciais, tais como alquilação, isomerização e aromatização, foram desenvolvidos baseados em zeólitas (MELO 2009).

Atualmente as zeólitas são utilizadas como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura e principalmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica (MAESEN, 2001).

3.2.3 Zeólita A

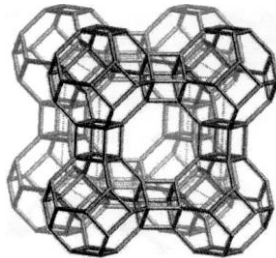
A zeólita A foi descoberta por Milton e Breck em 1956 (FERNANDES, 2006). Essa zeólita possui grande importância industrial tanto como adsorvente aditivo em detergente, ou para agricultura e ração animal, com uma razão Si/Al igual a 1 (MELO, 2010).

Normalmente, a zeólita A é sintetizada tendo o sódio como cátion trocável. Outras formas catiônicas são preparadas por troca iônica em solução aquosa (BRECK, 1984).

Devido à posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K^+), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se o cátion é o sódio (Na^+), a abertura é de 4Å e tem-se a zeólita 4A e, finalmente, se é compensada pelo cálcio (Ca^{+2}) o diâmetro é de 5Å e trata-se da zeólita 5A. Cada um desses materiais apresenta uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos (abrandadores de água) e adsorventes (MELO, 2009).

A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros; um de arranjo cúbico simples de oito tetraedros, o outro é o octaedro truncado de 24 tetraedros ou β -cage. Este último consiste de 12 tetraedros AlO_2 e 12 SiO_2 (Figura 6). Quando totalmente hidratada, existem 27 moléculas de água (FERNANDES, 2006).

Figura 6 – Vista da estrutura da zeólita A através da direção [001] (FERNANDES, 2006).



Fonte: (FERNANDES, 2006).

A zeólita A é utilizada frequentemente nas indústrias de petróleo e química como catalisador, trocador iônico e peneira molecular, como um eficiente agente de amolecimento de água, na formulação de detergente e na remoção de água na secagem de gás refrigerante (MAIA, 2007).

3.2.4 Propriedades

3.2.4.1 Troca Iônica

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade (MELO, 2009).

Essa propriedade de troca iônica da zeólita é uma função da relação Si/Al; quanto menor, mais cátions para troca. Também tem forte influência o diâmetro dos poros e o tamanho do cátion a ser trocado. A capacidade de troca é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume disponível para troca (BYRAPPA, 2006).

A localização e a incorporação das moléculas de água dependem da estrutura molecular da zeólita, ou seja, do tamanho e forma das cavidades e também dos cátions presentes. Zeólitas com aberturas pequenas de poros não trocam cátions maiores que as mesmas. A troca de cátions também é dificultada à medida que aumenta o grau de hidratação dos cátions. A velocidade de troca é função da energia de interação entre o solvente e o cátion.

De uma maneira geral, a troca de cátions nas zeólitas pode ser influenciada pela natureza, tamanho e carga do cátion; pela estrutura cristalina da zeólita e relação Si/Al; pela temperatura e concentração de cátions em solução; pelos ânions associados aos cátions em solução e pelo pH da solução (BYRAPPA, 2006).

3.2.4.2 Peneira Molecular

Os materiais sólidos de alta capacidade de adsorção que podem reter gases ou líquidos de quase todos os tipos são conhecidos como peneiras moleculares. Os materiais mais conhecidos e utilizados para essa finalidade são o carvão ativado, as argilas ativadas, entre outros. As zeólitas também são utilizadas para esse fim, pois possuem ótimo desempenho. A principal característica que difere as zeólitas das demais peneiras moleculares é a sua estrutura cristalina, que permite que a zeólita apresente poros com um único diâmetro, fator que a distingue das demais peneiras moleculares.

Com a utilização das zeólitas é possível fabricar adsorventes específicos a uma dada separação, pela escolha apropriada do cátion trocável, sendo importante considerar o tamanho de massa de zeólita.

3.2.4.3 Catalisador

As zeólitas se mostram úteis como catalisadores. A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características desses materiais.

Zeólitas possuem: alta área superficial e capacidade de adsorção; propriedades de adsorção que variam num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA, 2001).

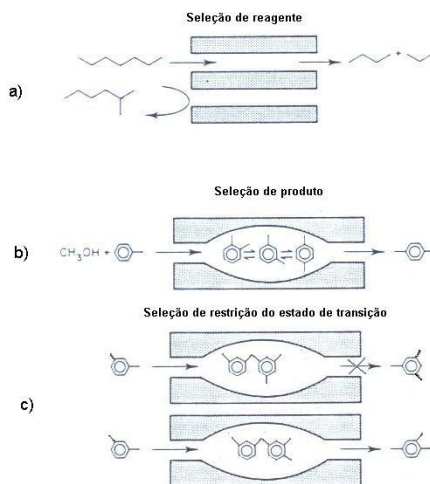
A maioria das aplicações da zeólita para catálise é baseada em tecnologias adaptadas dos catalisadores ácidos sílica/alumina, originalmente desenvolvidos para reações de craqueamento.

Existem três tipos de catálise por seleção de forma nas zeólitas:

- Catálise por seleção de reagentes (Figura 7a): somente moléculas com dimensões menores que o tamanho crítico podem entrar nos poros e alcançar as posições de catálise, e então reagir;
- Catálise por seleção de produto (Figura 7b): somente produtos menores que certas dimensões, podem deixar as posições ativas e difundir para fora, através dos canais;
- Catálise de restrição do estado de transição (Figura 7c): certas reações são evitadas, porque o estado de transição requer mais espaço do que o disponível na cavidade (FERNANDES, 2006).

Uma alta relação Si/Al favorece o craqueamento catalítico, resistência aos ácidos e estabilidade térmica.

Figura 7 – Catálise por seleção de forma. (a) seleção de reagente (b) seleção de produto e (c) seleção de reação.



Fonte: (FERNANDES, 2006).

3.2.5 Aplicações

As aplicações das zeólitas estão relacionadas à sua propriedade de troca iônica, catalítica e de sua adsorção seletiva. Essas aplicações se devem ao alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de espaços vazios (SHINZATO, 2007).

As zeólitas possuem diversas aplicações, dentre as quais destacam-se:

a) Uso em construção civil:

Por apresentarem baixa densidade aparente e alta porosidade, as zeólitas podem ser cortadas facilmente em blocos, por essa razão muitas catedrais e prédios públicos na Europa foram construídos com tufo zeolítico.

Cerca de 95% das zeólitas naturais podem ser usadas como matéria-prima na produção de cimento. As zeólitas conferem propriedades pozolânicas importantes para o cimento hidráulico, no qual o concreto deve permanecer estável debaixo d'água, em um ambiente corrosivo (MENDONÇA, 1995).

b) Agricultura

Há mais de um século que o Japão vem usando a clinoptilolita moída para melhorar a qualidade do solo destinado à agricultura. A capacidade de troca catiônica das zeólitas favorece a retenção de nutrientes, tais como potássio e nitrogênio, pelo solo.

c) Tratamento de água e efluentes

As zeólitas são usadas no tratamento de efluentes, águas residuais provenientes de áreas urbanas e de agricultura e em sistemas circulantes de água, para remoção de amônia. Íons metálicos tóxicos, tais como de cádmio, chumbo, arsênio e outros, podem ser removidos com o uso de zeólitas.

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina (MENDONÇA, 2005). Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas: craqueamento, hidrocraqueamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, síntese orgânica e química inorgânica.

3.2.6 Síntese de Zeólitas

As zeólitas são sintetizadas, a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura de 25 a 300 °C e pressão pré-determinadas. Desta forma, com a variação da composição da solução e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (LUZ, 1995).

Algumas condições de extrema importância interferem nas características resultantes das zeólitas sintetizadas, dentre elas:

- Quanto maior for a razão Si/Al da zeólita a sintetizar, maior deve ser a temperatura de reação. As ricas em alumínio são sintetizadas entre 25 e 125 °C, as zeólitas com razão Si/Al intermediárias são obtidas entre 100 e 150 °C e as zeólitas silícicas cristalizam-se entre 125 e 200 °C;
- Quanto maior for a temperatura de cristalização, menor será o volume de cavidades da zeólita cristalizada. As zeólitas A, X e Y que apresentam volumes de cavidades elevados (0,4 cm³/g) são sintetizadas em temperaturas inferiores a 100 °C, enquanto

as zeólitas com volumes de cavidades médios e baixos (0,15 - 0,20 cm³/g) como a ZSM-5;

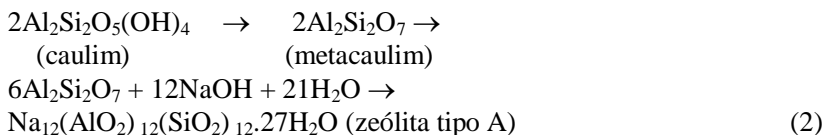
- A estabilidade da estrutura zeolítica formada é inversamente proporcional à sua abertura de cavidades. Zeólitas como as faujasitas X e Y, com diâmetro de cavidades de 7,8 Å, são mais instáveis do que a zeólita A, cujo acesso tem abertura de 4,2 Å.

Existem dois tipos de processo de síntese das zeólitas: a formação e a cristalização, a partir de um hidrogel aluminossilicato e a cristalização, a partir de caulim calcificado.

No processo que começa com um hidrogel, as zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel aluminossilicato, preparado com base em um aluminato, um silicato e uma solução de hidróxido, ambos de sódio.

No processo de sintetização de zeólita, a partir de um caulim calcificado, a primeira etapa do processo consiste na desidratação do caulim, através de um tratamento térmico, que normalmente ocorre num tempo de 2 h.

Dessa forma, o caulim torna-se metacaulim, ou seja, perdendo sua estrutura cristalina e passando a ser amorfo. As zeólitas são formadas sem aglutinante, nas quais o caulim pré-formado é convertido “*in situ*” pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100 °C durante 2,5 h. As reações de síntese das zeólitas tipo A, a partir do caulim são demonstradas a seguir (LUZ, 1995):



3.3 ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno no qual, moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (CAVALCANTE, 1998).

O mecanismo de adsorção pode ser descrito, basicamente, por três etapas consecutivas. Na primeira etapa, ocorre a transferência de massa externa do adsorvato em solução para a superfície do adsorvente; na segunda etapa, ocorre a difusão do adsorvato para os sítios de adsorção no interior do adsorvente; na terceira etapa acontece a adsorção propriamente dita. As etapas de transferência de massa externa e de difusão do adsorvato são as determinantes na velocidade de adsorção, enquanto que a última etapa não oferece nenhuma resistência ao processo. A transferência de massa ocorre em alguns minutos, mas a difusão do adsorvato pode levar algumas horas, constituindo o fator principal no que se refere ao tempo gasto no processo de adsorção, devido à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com uma complexa estrutura reticular de poros e canais recobrando inteiramente a partícula (McKAY, 1996).

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro, que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (CIOLA, 1981).

3.3.1 Processos de adsorção

A adsorção de íons metálicos (adsorvatos) em uma superfície sólida (adsorvente) pode ser de ordem física ou química. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

A adsorção química é muito comum na catálise heterogênea, ela normalmente ocorre em determinados sítios da superfície, denominados sítios ativos. Como exemplo de adsorção química tem-se a hidrogenação do eteno (C_2H_4) com hidrogênio, sendo catalisada na superfície do níquel metálico (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A adsorção física, ou fisissorção, constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. É um fenômeno reversível no

qual se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio. Na Tabela 2 são apresentadas as características da adsorção física e química.

Tabela 2 – Adsorção física e química (SOARES, 1996).

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none"> - Forças de Van der Waals. - Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol. - A espécie adsorvida conserva sua natureza. - A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente. - Especificidade baixa. - Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorbato. - Energia de ativação baixa. - Adsorção possível em multicamadas. - Fácil dessorção. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ligações químicas. - Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol. - A espécie adsorvida sofre uma Transformação, dando origem a uma espécie diferente. - A quantidade adsorvida depende tanto do adsorbato, como do adsorvente. - Especificidade elevada. - A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas. - Energia de ativação pode ser elevada. - Adsorção no máximo em monocamadas. - A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fonte: (SOARES, 1996).

3.3.2 Cinética de adsorção

O estudo da velocidade de adsorção de metais em soluções aquosas por meio de sólidos porosos é de importância, quando se deseja avaliar a eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamento de água e efluentes (MELO, 2009).

A adsorção de metais em soluções aquosas pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas.

3.3.3 Isotermas de adsorção

A adsorção caracteriza-se pelo aumento da concentração de uma substância dissolvida na interface entre uma fase condensada com uma fase gasosa ou líquida. A fase condensada é denominada adsorvente, enquanto o gás ou líquido que pode ser adsorvido é denominado adsorbato.

A adsorção depende de fatores como temperatura, natureza das substâncias presentes no meio, pressão do gás, ou concentração do corante. Um aspecto que merece destaque é com relação à superfície do sólido. A capacidade de adsorção será mais eficiente para sólidos com cavidades menores.

De maneira experimental, as medidas nesses sistemas são feitas em termos de quantidade de substância adsorvida por grama do sólido, com a finalidade de se obter as isotermas de adsorção.

As isotermas de adsorção são curvas que descrevem a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente.

Quando dois ou mais sorbatos existem em um sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de sorbato existentes na fase fluida são de fundamental importância (MELO, 2009).

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas que são convexas para cima são chamadas favoráveis, porque uma carga relativamente alta de sólidos pode ser obtida em baixa concentração no fluido. A isoterma linear é expressa por:

$$q = k \cdot c \quad (3)$$

3.3.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo mais simplificado para descrever isotermas de adsorção com formação de monocamada é o modelo de Langmuir. No modelo proposto, todos os sítios são equivalentes, a superfície do adsorvente é uniforme e a ocupação dos sítios ocorre independentemente da ocupação de sítios vizinhos (LEITE, 2007).

A isoterma de Langmuir tem sido utilizada, com sucesso, para interpretar o comportamento da adsorção no equilíbrio, de vários

sistemas. Essa isoterma é interessante para sólidos com grande área superficial, os quais em geral são usados como catalisadores.

A extensão da superfície do adsorvente coberta pela adsorção é expressa pela fração de área coberta, θ .

$$\theta = \frac{S}{N} \quad (4)$$

Na qual S é o número de sítios de adsorção ocupados e, N o número de sítios de adsorção disponíveis.

A isoterma de Langmuir é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa como:

$$q = \frac{q_0 \cdot K \cdot c}{(1 + K \cdot c)} \quad (5)$$

Cujo q_0 possui a mesma unidade de q (massa de adsorvato por massa de adsorvente), e K possui unidade de volume por massa de adsorvato. Quando K é grande e $K \cdot c \gg 1$, a isoterma é fortemente favorável, e quando $K \cdot c < 1$, a isoterma é quase linear.

Quando o processo de adsorção chega ao equilíbrio, ocorrem alterações na isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_0 \cdot K \cdot c_e}{(1 + K \cdot c_e)} \quad (6)$$

A concentração adsorvida no sólido no equilíbrio é expressa por q_e e a concentração do soluto no equilíbrio é expressa por c_e (GEANKOPLIS, 2003).

3.3.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é obtida, a partir da seguinte equação:

$$q_e = k \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Leia-se:

q_e = quantidade de metal adsorvido (mg) por g de adsorvente.

C_e = concentração do metal em solução no equilíbrio.

Os parâmetros k e n são constantes, dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios

ativos e a capacidade de adsorção de líquidos (MELO, 2009). As constantes são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente.

Esse modelo de isoterma considera a adsorção em multisítios e tem sido utilizada para descrever a adsorção de metais em solução aquosa (BARROS, 2001).

3.3.3.3 Isoterma de BET

Brunauer, Emmett e Teller (GREGG, 1982), criaram uma teoria para o fenômeno de adsorção, assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir. Eles introduziram algumas hipóteses simplificadoras, admitindo dessa forma, a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção, gerando a deposição de uma camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo são:

- Homogeneidade da superfície do sólido. Dessa maneira não considera possíveis distorções no potencial da superfície.
- Desconsideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada.
- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação (PORPINO, 2009).

A equação de adsorção desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, tem grande utilidade para descrever isotermas de adsorção com ocorrência de multicamadas. A isoterma de BET é descrita abaixo (LEITE, 2007):

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{(c-1)x}{n_m c} \quad (8)$$

Na fórmula, n é a quantidade de gás total adsorvido, n_m é a quantidade de gás numa monocamada, x é a pressão relativa, e c é uma constante dada por:

$$c = \exp\left(-\frac{H_1 - H_L}{RT}\right) \quad (9)$$

H_I e H_L representam as entalpias de adsorção da primeira camada e das camadas subsequentes respectivamente.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si, por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS, 2002).

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (equação 10), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

Na qual n corresponde ao número inteiro, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método e a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina) (ALBERS, 2002).

As zeólitas são sólidos cristalinos que apresentam padrões de DRX característicos, os quais podem ser utilizados qualitativamente, para identificar as zeólitas e detectar a existência de outras formas cristalinas, e quantitativamente, para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros de cela unitária, além de determinar as fases zeolíticas e não zeolíticas (MELO, 2009).

3.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A Espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica que determina quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na

superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos.

A técnica de fluorescência de raios X é não-destrutiva para todos os tipos de amostras. Desta forma, a técnica de fluorescência de raios X é utilizada para pesquisa e controle de qualidade em uma ampla área de atuação, a qual inclui universidades, instituições de pesquisa, indústrias petroquímicas, indústrias farmacêuticas, metalurgia, mineração, cimento etc.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz, a qual se está habitualmente acostumado (MICROLAB, 2012).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons, antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (MICROLAB, 2012).

A MEV tem grande aplicação no estudo de zeólitas e peneiras moleculares, por meio da caracterização morfológica das suas estruturas. Tamanho de partícula, morfologia dos cristais, formação de cluster e intercrescimento de fases são algumas das informações retiradas das micrografias obtidas nessa técnica (MELO, 2009).

3.4.4 Espectroscopia de Absorção Atômica

A absorção da luz por meio de átomos oferece uma ferramenta analítica poderosa para as análises quantitativas e qualitativas. A espectroscopia de absorção atômica baseia-se no princípio que

estabelece que os átomos livres em estado estável, podem absorver a luz em um certo comprimento de onda.

A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda. A espectroscopia de absorção atômica é um método de elemento único usado para a análise de traços de metal de amostras biológicas, metalúrgicas, farmacêuticas e atmosféricas. A determinação espectroscópica de espécies pode ser realizada somente em uma amostra gaseificada, na qual os átomos individuais tais como Ag, Al, Au, Fe, e Mg, estão bem separados um dos outros.

3.5 ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO

3.5.1 Adsorção de metais pesados de drenagem ácida de mina por zeólita natural

Motsi et al (2009) apresentam o estudo do comportamento de adsorção da zeólita natural (clinoptilolita), a fim de determinar a sua aplicabilidade no tratamento da drenagem ácida de mineração (DAM).

Neste trabalho, as amostras das zeólitas naturais foram utilizadas em seu estado natural sem modificações químicas. As amostras de DAM também foram coletadas. A concentração de metais pesados presentes nas amostras foi de 200, 85, 12, 15, 15 e 9 mg/L para os metais Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cd^{2+} , respectivamente.

Os testes foram realizados em batelada utilizando quantidades diferentes de zeólitas naturais (3,7 g, 7,5 g e 15 g), com 100 ml de DAM. A mistura foi agitada num intervalo de 15-360 min em 200 ml de garrafas de plástico. A concentração final dos íons de metais pesados na fase aquosa foi então determinada, usando espectroscopia de Absorção Atômica. Nos intervalos de tempo de: 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 min foram realizados os testes de absorção atômica.

Os estudos de adsorção mostraram uma adsorção rápida, em geral, para os primeiros 40 min, correspondente a cerca de 80% da remoção dos metais pesados. Após este período, diminui a taxa de adsorção.

De acordo com os estudos de equilíbrio, a sequência de seletividade pode ser dada como Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} . As Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich mostraram-se favoráveis.

Os resultados mostram que a adsorção é um processo heterogêneo, com uma taxa de adsorção inicial rápida, seguida por um ritmo mais lento.

Os testes com as amostras de DAM, mostraram que a zeólita em questão tem grande potencial como uma alternativa de baixo custo para o tratamento de DAM. Cerca de 80%, 95%, 90% e 99% de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente, foram absorvidos.

3.5.2 Aplicação de zeólita preparada a partir de caulim egípcio para a remoção de metais pesados: I. Condições Ótimas

Jamil (2010) estudou as condições ótimas para a remoção de metais pesados utilizando zeólitas A e X preparadas, a partir de caulim egípcio. Foram estudadas a fim de aplicá-lo em tratamento de efluentes industriais. A remoção do metal foi investigada utilizando soluções sintéticas de concentrações iniciais de 20 mg / L de cada metal (Cd, Cu, Pb, Zn e Ni) e mistura dos metais pré-mencionados, com concentração de 20 mg / L, em temperatura constante ($25 \pm 0,1$ °C).

As zeólitas foram preparadas usando um caulim egípcio que foi analisado por meio de fluorescência de raios X. As zeólitas A e X foram elaboradas de acordo com as patentes egípcias.

Todas as zeólitas preparadas foram caracterizadas com difração de raios X, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) de diferentes amostras.

As concentrações de metais pesados em todas as amostras foram determinadas pela espectroscopia de absorção atômica.

Os testes para a remoção do metal pesado foram feitos em bateladas, com diferentes intervalos de tempo, a fim de determinar o tempo ótimo de contato. As zeólitas A e X foram aplicadas para remover o Cd (II), Cu (II), Pb (II), Ni (II) e Zn (II) em amostras de água sintética de 20 mg / L.

Foram utilizadas diferentes doses de zeólita (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 e 1,2 g) em temperatura constante ($25 \pm 0,1$ °C), e diferentes tempos de contato (5, 10, 20, 30, 60 e 120, 1440 min).

Os resultados mostraram que a adsorção dos metais pesados estudados, tem aumento gradual com o tempo de contato, até 30 min depois, o percentual de remoção se tornou constante (isto é, o equilíbrio é atingido).

Em ambos os tipos de zeólita, os resultados revelaram que a remoção de metais pesados ampliou com o aumento da dose de zeólita. A adsorção de Cd, Cu, Pb, Ni e Zn atingiu equilíbrio com 0,8 g. A

mesma tendência foi mostrada com zeólita A, exceto para o Pb que mostra menor dose ótima (0,4 g).

3.5.3 Adsorção de Cu (II) e Pb (II) em uma sílica enxertada: isothermas e modelos cinéticos

Chiron, Guilet e Deydier (2003) estudaram a cinética de adsorção de chumbo (II) e cobre (II) para uma sílica comercial enxertada e uma não modificada. A sílica comercial é enxertada com um derivado ethyldiamine.

Vários modelos cinéticos foram aplicados para ajustar os dados experimentais. Os parâmetros cinéticos são determinados e permitem calcular a absorção de metais em função do tempo.

Para determinar a quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente foi utilizada a equação:

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m_{ads}} \quad (11)$$

Em que:

C_o = Concentração inicial do metal;

C_t = Concentração de metal no tempo t ;

m_{ads} = Quantidade de adsorvente na solução.

Um modelo cinético que propõe Chiron e que descreve o processo de adsorção é o de pseudo primeira ordem. Esse modelo tem sido sugerido pelos autores (HO E MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (12)$$

Na qual k_1 é a constante de velocidade de adsorção, com unidade de tempo⁻¹. Após a integração da equação 12, com a condição inicial de $q_t = 0$ em $t = 0$, tem-se:

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 \cdot t \quad (13)$$

Dessa forma, a captura de metais com o tempo, no modelo de pseudo primeira ordem proposto por Chiron é expresso pela equação 14:

$$q_t = q_e(1 + e^{-k_1 t}) \quad (14)$$

Neste mesmo trabalho Chiron cita outro modelo simples de adsorção de pseudo segunda ordem em sua forma diferencial, apresenta-se:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Sendo k_2 a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem, com unidade de massa de adsorvente por massa de adsorvato por tempo. Integrando o modelo encontra-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} - \frac{1}{q_e} = k_2 \cdot t \quad (16)$$

Rearranjando a equação 16, tem-se o modelo cinético de pseudo segunda ordem baseado na Isoterma de Langmuir para determinar a adsorção do metal em função do tempo (equação 17).

$$q = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{(1 + q_e \cdot k_2 \cdot t)} \quad (17)$$

Assim:

q = massa de metal adsorvido por massa de zeólita [mg/g_{zeólita}]

t = tempo [min]

k_2 = constante cinética de Langmuir [g_{zeólita}/mg.min]

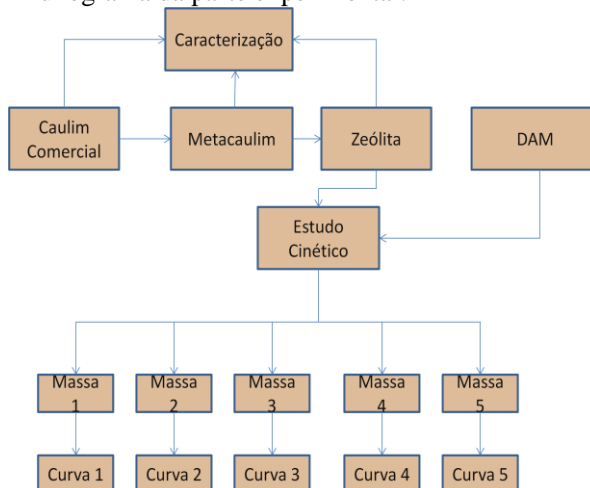
q_e = concentração de equilíbrio [mg/g_{zeólita}]

As curvas geradas a partir da equação 17 confirmaram que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. As curvas de adsorção em função do tempo sugerem que em duas etapas o mecanismo ocorre. A primeira parte indica que uma rápida adsorção acontece durante os primeiros 30 min, após esse período o equilíbrio é alcançado lentamente. Quase 90% da remoção para o Cu (II) e Pb (II) ocorreu dentro de 1 h.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Toda a parte experimental desse trabalho está esquematizada no fluxograma da Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma da parte experimental.



Fonte: Dados do pesquisador.

O trabalho está dividido em duas etapas principais: síntese das zeólitas e testes de adsorção de metais pesados (Fe, Mn) presentes em DAM. Neste capítulo são apresentados os procedimentos e metodologias utilizadas para a síntese das zeólitas 4A, a partir de um caulim comercial, além dos testes de adsorção realizados.

Os procedimentos experimentais contidos nesse trabalho foram realizados no I-PARQUE (Parque Científico e Tecnológico) que pertence a Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). As análises de Difração de Raios X foram efetuadas no Laboratório de Caracterização de Materiais. As análises químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X aconteceram no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do SENAI de Criciúma. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura ocorreram no Laboratório de microscopia da UFSC, a análise de área superficial por BET foi executada no laboratório do curso de Engenharia Química da UFSC e as Espectrometrias de Absorção Atômica foram feitas no Laboratório de Absorção Atômica do IPAT pertencente ao I-

PARQUE. A análise de distribuição granulométrica da zeólita foi produzida no laboratório LAMAT também pertencente ao I-PARQUE.

4.1 METODOLOGIA

4.1.1 Síntese das Zeólitas 4A

O material de partida para síntese de zeólitas foi caulim comercial, que foi submetido à calcinação, a 900 °C por 2 h frio a frio em forno de rolos, para completa transformação do caulim cristalino em metacaulim amorfo, por meio da desidroxilação (MELO, 2009). Conforme descreve Melo, 2011, quando uma metacaulinita reage com NaOH a uma temperatura entre 70 e 105 °C, em uma reação hidrotermal, geralmente o material obtido é uma zeólita do tipo A ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$). Dessa forma, para a síntese de zeólitas tipo 4A a partir do metacaulim obtido, fez-se uma reação hidrotermal, misturando-se metacaulim com hidróxido de sódio, sob condições de tempo e temperatura controlados. Manteve-se a mistura em agitação mecânica por 2,5 h à temperatura de 80 °C. A relação metacaulim/NaOH, em massa foi de 1,85 e a de metacaulim/H₂O foi de 286 (massa em g/volume em L). Essas relações foram calculadas a partir das relações teóricas para se obter uma zeólita tipo 4A comercial (MELO, 2011).

Após o tempo de reação estipulado, a amostra foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 16 h, com o intuito de promover a formação de cristais, esse tempo é conhecido como tempo de envelhecimento. Após o tempo de envelhecimento, foi novamente agitada por 2,5 h à temperatura de 80 °C. Em seguida, a amostra foi lavada com água na mesma temperatura de reação e filtrada. O retido (zeólita) foi levado à estufa para secagem a 60 °C por 20 h (MELO, 2011).

O caulim utilizado para síntese de zeólita, o metacaulim obtido no processo de calcinação e a zeólita obtida pela reação hidrotermal foram caracterizados por meio de Difração de Raios X. O equipamento utilizado foi o Modelo Shimadzu XRD-6000. Utilizou-se tubo de cobre com 30 mA de corrente e, 30 kV de diferença de potencial e velocidade de 4 graus.min⁻¹. Identificaram-se as fases por comparação com o conjunto de difração padrão JCPDS.

A zeólita obtida foi caracterizada também por Fluorescência de Raios X (utilizando-se o equipamento PHILIPS PW 2400). A perda ao fogo foi determinada, através da obtenção do peso da amostra, antes e depois de ser levada a 1000 °C por 30 min. Os elementos foram

detectados com a fusão de pó do material, misturados com fundente tetraborato de lítio.

Análise de Área Superficial da Zeólita foi realizada pela Análise Superficial de BET utilizando o adsorptômetro automático (Quantachrome 1C), através da determinação da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K.

O diâmetro médio de partícula da zeólita foi obtido pelo analisador de tamanho de partícula. O equipamento utilizado foi o modelo Cilas 1064 líquido em água. Foi utilizado Silicato de Sódio como agente dispersante, a faixa de diâmetro usada foi de 4 μm a 500 μm .

As análises de absorção foram realizadas por meio da Espectrometria de Absorção Atômica Chama (Fast Sequential Atomic Absorption 42 Spectrometer. AA240FS - Varian). Para análise dos cátions, utilizou-se a chama de acetileno-óxido nitroso.

4.2 TESTES DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO ZEÓLITAS PARA TRATAMENTO DE DAM

Para a realização dos testes de adsorção foram coletadas amostras de DAM de uma surgência ácida, oriunda de uma boca de ventilação da mina A, localizada no bairro Sangão, no município de Criciúma. Análises de DAM realizadas anteriormente mostram uma maior concentração dos metais: alumínio, cromo, ferro e manganês. (GALATTO, 2007).

Dessa forma, a partir da amostra de DAM coletada, foi realizado uma Espectrometria de Absorção Atômica na DAM, com o objetivo de quantificar a presença desses metais na amostra.

Tabela 3 – Concentração de metais presentes na DAM utilizada no experimento.

Metais	Concentração [mg/L]
Alumínio	1,2
Cromo	0,55
Ferro	100,49
Manganês	4,54

Fonte: Dados do pesquisador.

A tabela 3 identifica a maior concentração de íons de ferro e manganês na amostra de DAM utilizada no experimento, razão pela qual se elegeram esses metais para determinar a cinética de adsorção. Esses

metais estão presentes em concentrações muito acima do permitido pela legislação vigente (CONAMA). O padrão exigido pelo CONAMA para lançamento de efluentes em corpos hídricos para o ferro deve ser menor que 15 mg/L, e menor que 1 mg/L no caso do manganês.

Os testes de adsorção foram realizados em temperatura de 20 °C, controlando-se o tempo de adsorção (5, 10, 15, 20, 30 50, 70, 180, 360, 720 e 1440 min) e utilizando-se quantidades diferentes de massa de zeólita (5, 10, 15, 20 e 30 g) para mesma quantidade de efluente de DAM (1200 mL), conforme mostra a Figura 9. Nos tempos de adsorção o pH da solução foi medido.

Figura 9 – Testes de adsorção para diferentes concentrações de massa.



Fonte: Dados do pesquisador.

A amostra de DAM apresentou um pH inicial de 6,5. As concentrações iniciais de ferro e manganês foram determinadas e deu-se início ao procedimento experimental. Nos tempos estipulados, foram retiradas alíquotas de 15 mL de DAM diretamente das soluções, suficientes para realização de análise de absorção atômica, para poder quantificar a adsorção dos íons ferro e manganês pela zeólita. O equipamento utilizado para a análise foi o Espectrômetro de Absorção Atômica Forno de Grafite (Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer. AA240FS - Varian). O pH foi medido utilizando-se pHmetro (modelo W3B, marca BEL). A análise estatística aconteceu com o auxílio do software Microsoft Excel e a determinação dos parâmetros cinéticos utilizando o *Curve Fitting Toolbox* do software Matlab. Os resultados quantitativos foram representados como média e desvio padrão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 4 se apresenta o resultado da análise química do caulim comercial. Pode se observar a pequena presença de Fe que é um dos principais elementos contaminantes, indicando que o caulim é adequado pela presença de alumínio e silício numa razão próxima de 1 que é a requerida para a obtenção de zeólitas 4A.

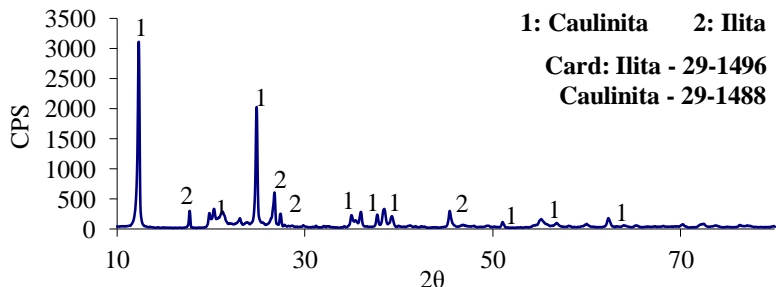
Tabela 4 – Análise química do caulim comercial.

Elemento	Teor [%]
Al ₂ O ₃	36,55
CaO	0,07
Fe ₂ O ₃	0,39
K ₂ O	1,93
MgO	0,09
MnO	0,01
Na ₂ O	0,14
P ₂ O ₅	0,07
SiO ₂	48,76
TiO ₂	0,01
Perda ao fogo	12,00

Fonte: Dados do pesquisador.

Na Figura 10 se apresenta o difratograma de raios X do caulim comercial, em que se observam os picos característicos do caulim. Essas informações são importantes, pois indicam a pequena presença de fases cristalinas contaminantes na matéria-prima.

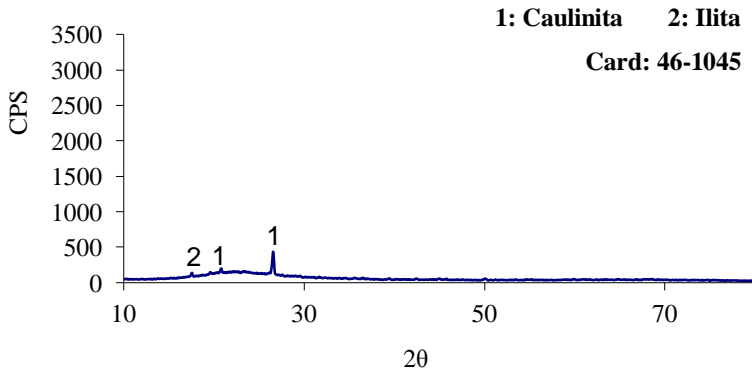
Figura 10 – Difração de Raios X do caulim comercial.



Fonte: Dados do pesquisador.

Na Figura 11 observa-se o difratograma de raios X do caulim após a calcinação, se verifica a presença de material amorfo (metacaulim), e ainda um pequeno percentual de caulinita e illita. O uso de metacaulim para a síntese de zeólitas pela rota escolhida é condição essencial, pois a presença de fases cristalinas dificulta a obtenção de zeólitas.

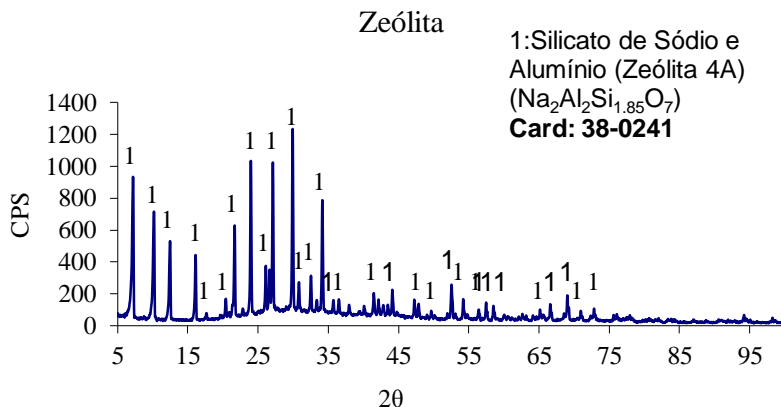
Figura 11 – Difração de Raios X do metacaulim (caulim após calcinação a 900°C).



Fonte: Dados do pesquisador.

Na Figura 12 demonstra-se a Difração de Raios X da zeólita 4A sintetizada. Verifica-se a formação de zeólita de sódio, sendo este o cátion de troca iônica.

Figura 12 – Difração de Raios X da zeólita sintetizada.



Fonte: Dados do pesquisador.

Na Tabela 5 é apresentada a análise química da zeólita sintetizada, realizada por Fluorescência de Raios X. A análise confirma a presença majoritária de alumínio, silício e sódio, típico de zeólita 4A. A perda ao fogo de 13,30% é decorrente da perda de água de constituição da zeólita.

Tabela 5 – Análise química da zeólita sintetizada.

Elemento	Teor [%]
Al_2O_3	28,62
CaO	0,07
Fe_2O_3	<0,01
K_2O	0,01
MgO	<0,01
MnO	<0,01
Na_2O	24,30
P_2O_5	<0,01
SiO_2	31,7
TiO_2	<0,01
Perda ao fogo	13,30

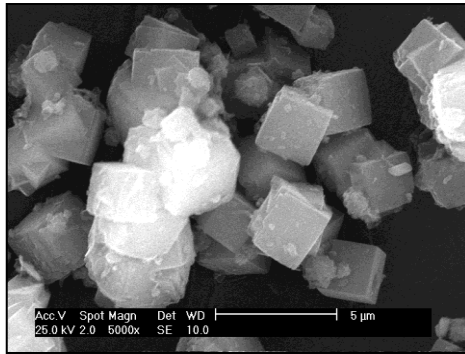
Fonte: Dados do pesquisador.

Os ensaios de área superficial demonstram que a zeólita sintetizada também apresentou uma área de 66,22 g/m^2 , e o ensaio de

distribuição granulométrica apresentou um diâmetro médio de partícula de 12,72 μm . Esse resultado é compatível e mesmo superior quando comparado a outras zeólitas do tipo 4A (WANG, 2007 e HUI, 2005).

A morfologia da zeólita 4A sintetizada pode ser vista na Figura 13, por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. Observa-se o formato cúbico típico de zeólita 4A.

Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura da zeólita 4A sintetizada.



Fonte: Dados do pesquisador.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados da adsorção de ferro e manganês pela zeólita sintetizada. A amostra chamada de DAM1 refere-se às concentrações iniciais dos metais presentes na DAM, antes da adsorção. Os demais resultados referem-se às concentrações absolutas das amostras após a adsorção. Os resultados mostram um decréscimo na concentração de metais pesados na DAM com o passar do tempo. Observa-se ainda que quanto maior a quantidade de adsorvente, mais eficiente mostrou-se a adsorção. A análise do comportamento da adsorção com a variação do tempo apresentou comportamento complexo, apresentando dessorção que mudou com a variação da massa.

Tabela 6 – Resultados da adsorção de ferro e manganês pela zeólita sintetizada (massa de 5, 10 e 15 g).

Amostra	Massa de zeólita [g]	Tempo de contato [min]	Concentração de Ferro [mg/L]	Concentração de Manganês [mg/L]	pH
DAM1	-	-	100,49	4,54	6,5
1	5	5	94,44	4,32	6,9
2		10	93,10	4,30	6,9
3		15	90,12	4,20	6,9
4		20	89,73	4,25	6,9
5		30	85,54	4,10	6,9
6		50	84,24	4,10	6,9
7		70	70,09	3,98	7,0
8		180	33,57	3,84	7,0
9		360	12,35	2,98	7,2
10		720	7,02	2,70	7,3
11		1440	8,18	2,62	7,3
12	10	5	91,92	4,31	7,0
13		10	83,16	3,93	6,9
14		15	79,32	3,79	7,0
15		20	75,11	3,61	7,0
16		30	73,20	3,57	7,1
17		50	61,67	3,33	7,0
18		70	53,52	3,16	7,1
19		180	23,94	2,49	7,1
20		360	10,17	1,74	7,8
21		720	11,75	1,54	8,0
22		1440	10,55	1,24	8,1
23	15	5	59,24	2,33	7,0
24		10	48,39	1,90	7,2
25		15	40,12	1,47	7,3
26		20	35,06	1,30	7,8
27		30	23,45	1,03	7,8
28		50	14,49	0,87	7,8
29		70	11,04	0,83	8,3
30		180	13,99	0,31	8,5
31		360	11,82	0,50	8,2
32		720	15,18	0,53	8,5
33		1440	13,79	0,38	8,8

Fonte: Dados do pesquisador.

Tabela 7 – Resultados da adsorção de ferro e manganês pela zeólita sintetizada (massa 20 e 30 g).

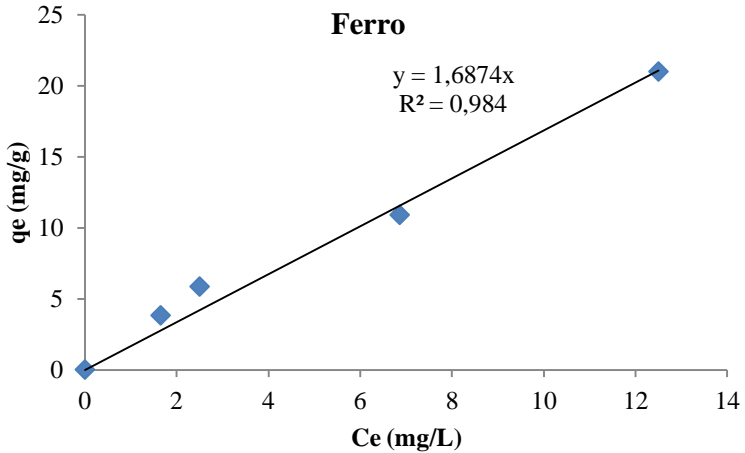
Amostra	Massa de zeólita [g]	Tempo de contato [min]	Concentração de Ferro [mg/L]	Concentração de Manganês [mg/L]	pH
DAMI	-	-	100,49	4,54	
1	20	5	80,00	3,91	6,8
2		10	54,28	2,28	7,1
3		15	36,57	1,33	7,4
4		20	28,86	0,96	7,5
5		30	19,77	0,73	7,6
6		50	14,15	0,62	7,8
7		70	9,65	0,47	7,9
8		180	9,06	0,40	7,6
9		360	8,51	0,22	8,4
10		720	11,81	0,35	8,8
11		1440	16,66	0,34	9,1
12	30	5	50,17	1,77	7,3
13		10	18,45	0,50	7,8
14		15	8,82	0,29	8,0
15		20	10,40	0,34	8,2
16		30	5,60	0,22	8,3
17		50	6,29	0,24	8,5
18		70	6,53	0,22	8,2
19		180	13,56	0,60	7,9
20		360	15,70	0,22	8,5
21		720	26,08	0,21	8,8
22		1440	35,84	0,28	9,4

Fonte: Dados do pesquisador.

Com os dados de adsorção obtidos, foram construídas as isotermas para a obtenção dos parâmetros cinéticos de adsorção para o ferro e o manganês.

As isotermas de equilíbrio de adsorção para o Ferro e Manganês, foram determinadas com os resultados experimentais das concentrações de equilíbrio na fase líquida C_e versus q_e que representa a concentração da fase sólida. As figuras 14 e 15 exibem as isotermas de equilíbrio para o ferro e o manganês.

Figura 14 – Isoterma de equilíbrio para o ferro.



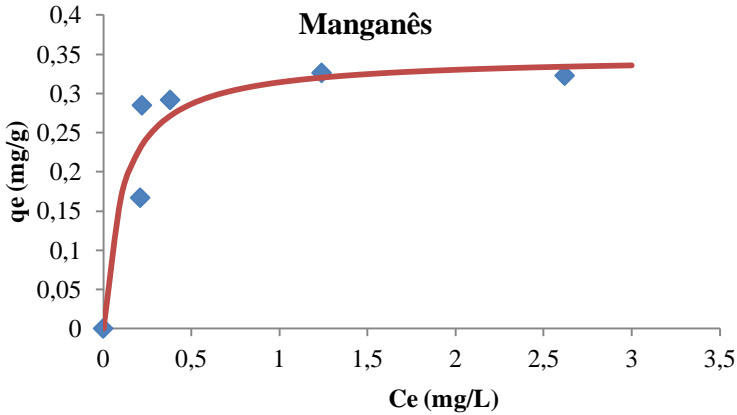
Fonte: Dados do pesquisador.

A partir da Figura 14 percebe-se a relação linear na isoterma de equilíbrio para o Ferro, para o ajuste da melhor reta foi utilizada a equação 3. O valor da constante de adsorção, correspondente ao coeficiente angular da reta é 1,6874 L/g. Desta forma, a isoterma pode ser escrita como:

$$q_e = 1,6874 \cdot c_e \quad (18)$$

Com relação ao manganês a isoterma segue o modelo de Langmuir (equação 6). A relação entre concentração de equilíbrio da fase fluida, e equilíbrio no sólido, apresenta coeficientes $q_0 = 0,348$ mg/g e $K = 9,382$ L/mg.

Figura 15 – Isoterma de equilíbrio para o manganês.



Fonte: Dados do pesquisador.

Para determinar a quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente dos dados experimentais foi utilizada a equação baseada no trabalho de CHIRON (2003):

$$qt = \frac{C_o - C_t}{m_{ads}} \cdot V \quad (19)$$

No qual:

C_o = Concentração inicial do metal;

C_t = Concentração de metal no tempo t ;

m_{ads} = Quantidade de adsorvente na solução;

V = Volume da Solução.

Dessa forma, visando explicitar a maneira como foi construída a curva dos dados experimentais adota-se como exemplo:

Obter o segundo ponto (5 min) da curva dos dados experimentais referentes à adsorção de Fe em uma massa de 20 g de zeólita.

De acordo com a equação 19 foram obtidas a concentração inicial (C_o) do Fe, que foi de 100,49 mg/L e a concentração final (C_t) do Fe no tempo de 5 min, que foi de 80 mg/L (Conforme Tabela 6). Dessa forma, a equação para determinar a adsorção de Fe por cada grama da massa da zeólita em questão foi:

$$qt = \frac{100,49 - 80}{20} \cdot 1,2 \quad (20)$$

$$qt = 1,23 \quad (21)$$

O resultado pode ser observado na equação 21 que foi de 1,23, isso significa que no tempo de 5 min cada grama de zeólita adsorveu 1,23 mg Fe/L (DAM).

Para a construção das curvas de Langmuir e conseqüentemente a obtenção dos parâmetros cinéticos de adsorção do Fe e do Mn utilizou-se a equação 17 (CHIRON, 2003):

$$q = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{(1 + q_e \cdot k_2 \cdot t)} \quad (22)$$

Em que: q = massa de metal adsorvido por massa de zeólita [mg/g_{zeólita}]

t = tempo [min]

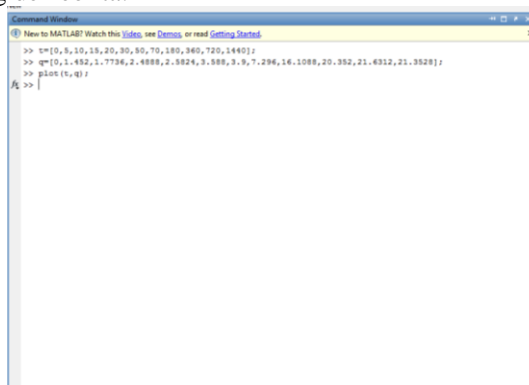
k_2 = constante cinética de Langmuir [g_{zeólita}/mg.min]

q_e = concentração de equilíbrio [mg/g_{zeólita}]

Uma vez que o t (tempo) já era conhecido, posteriormente tratou-se de calcular o q . Ele foi obtido por meio dos dados experimentais calculados a partir da equação 19. Para obter a constante cinética (k_2) e a concentração em equilíbrio (q_e) utilizou-se o *software* Matlab.

Inicialmente, os valores de t e q foram inseridos na tela de comando do Matlab, conforme mostra a Figura 16.

Figura 16 – Tela de comandos do Matlab dados experimentais para massa de 5 g de zeólita.



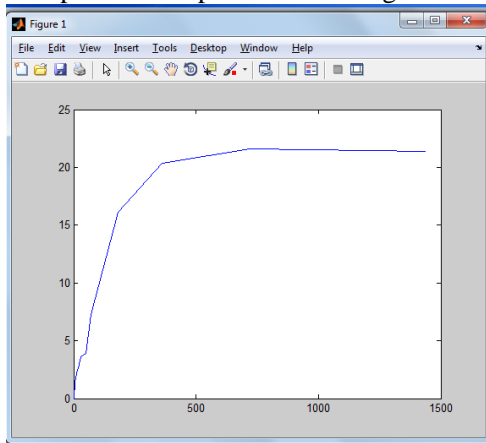
```

Command Window
New to MATLAB? Watch this video, see Demos, or read Getting Started
>> t=[5,9,10,15,20,30,50,70,100,360,720,1440];
>> q=[0,1.452,1.7734,2.4858,2.5824,3.588,3.9,7.294,14.1088,20.352,21.6312,21.3528];
>> plot(t,q)
f1 >> |
  
```

Fonte: Dados do pesquisador.

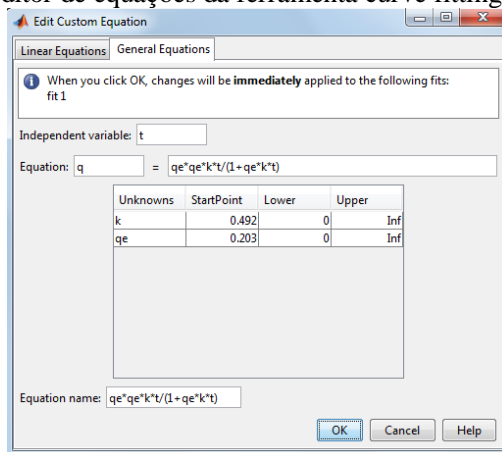
Posteriormente foi utilizada a ferramenta *curve fitting* do Matlab. Essa ferramenta constrói a Isoterma de Langmuir a partir dos dados experimentais (Figura 17). Para a obtenção da constante cinética de Langmuir (k_2) e a constante de equilíbrio (q_e) a equação 22 foi inserida no editor de equação da ferramenta *curve fitting* (Figura 18).

Figura 17 – Isoterma de Langmuir construída na ferramenta *curve fitting* no Matlab dados experimentais para massa de 5 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

Figura 18 – Editor de equações da ferramenta *curve fitting* no Matlab.



Fonte: Dados do pesquisador.

A Tabela 8 mostra os parâmetros cinéticos obtidos no Matlab para a melhor relação massa de adsorvente *versus* massa adsorvida para os metais analisados.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos de adsorção para 5, 10, 15, 20 e 30 g de zeólita.

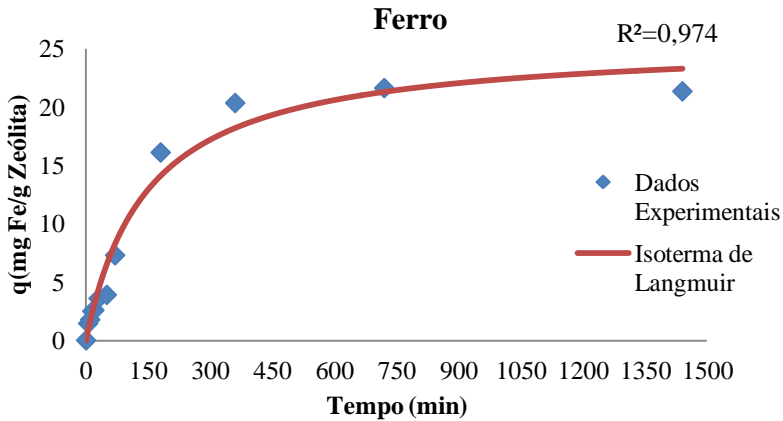
Massa		Ferro	Margem de Erro		Manganês	Margem de erro
5 g	k_2	0,0002633		k_2	0,048	
	q_e	26,0	$\pm 1,5$	q_e	0,32	$\pm 0,02$
10 g	k_2	0,001453		k_2	0,05815	
	q_e	11,4	$\pm 0,5$	q_e	0,33	$\pm 0,02$
15 g	k_2	0,02089		k_2	0,546	
	q_e	7,0	$\pm 0,3$	q_e	0,29	$\pm 0,01$
20 g	k_2	0,02231		k_2	0,5619	
	q_e	5,6	$\pm 0,5$	q_e	0,25	$\pm 0,03$
30 g	k_2	0,1931		k_2	3,151	
	q_e	3,4	$\pm 0,5$	q_e	0,2	$\pm 0,1$

Fonte: Dados do pesquisador.

O método matemático utilizado para a obtenção dos parâmetros cinéticos foi o de números quadrados. Visando uma melhor visualização das isotermas, as curvas de adsorção de metais pesados pela zeólita foram plotadas no *software Microsoft Excel*.

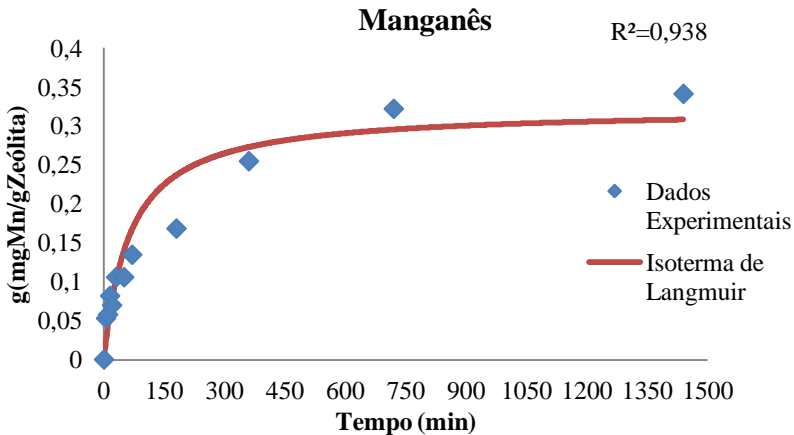
As Figuras 19 e 20 mostram a dependência da concentração de íons dos metais (Fe e Mn) adsorvidos nas zeólitas com o tempo na solução, com a massa de zeólita de 5 g em um volume de 1,2 L de DAM.

Figura 19 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 5 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

Figura 20 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 5 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

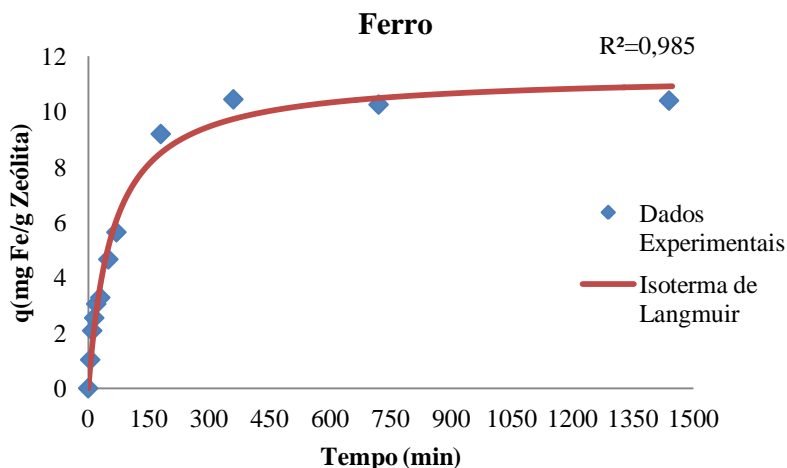
Observou-se que a massa de 5 g de zeólita atingiu o equilíbrio no tempo de 720 min para o ferro. Em contrapartida, para o manganês, o equilíbrio aconteceu no tempo de 1440 min. Nessa análise pode-se observar uma seletividade da zeólita para o ferro.

Os íons de ferro foram adsorvidos em uma relação percentual acima de 90% enquanto que os íons de manganês foram adsorvidos num percentual de 32% para a massa de 5 g de zeólita. Além disso, para cada grama de zeólita foram adsorvidos aproximadamente 21 mg/L de ferro e 0,34 mg/L de manganês no equilíbrio.

A massa de zeólita de 5 g atingiu o padrão exigido pelo CONAMA para lançamento de efluentes em corpos hídricos para o ferro que é menor que 15 mg/L. Já para o manganês, em que o padrão exigido é menor que 1mg/L, não foi atingido.

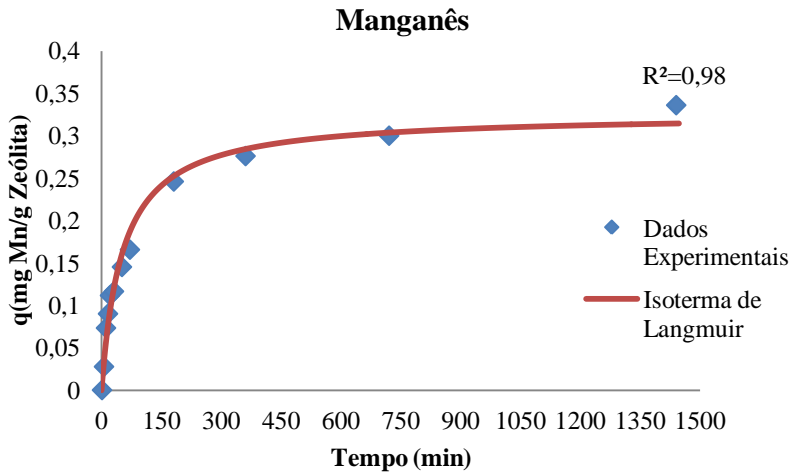
Nas Figuras 21 e 22 tem-se a dependência da concentração de íons dos metais (Fe e Mn) adsorvidos nas zeólitas com o tempo na solução, com a massa de zeólita de 10 g em um volume de 1,2 L de DAM.

Figura 21 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 10 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

Figura 22 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 10 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

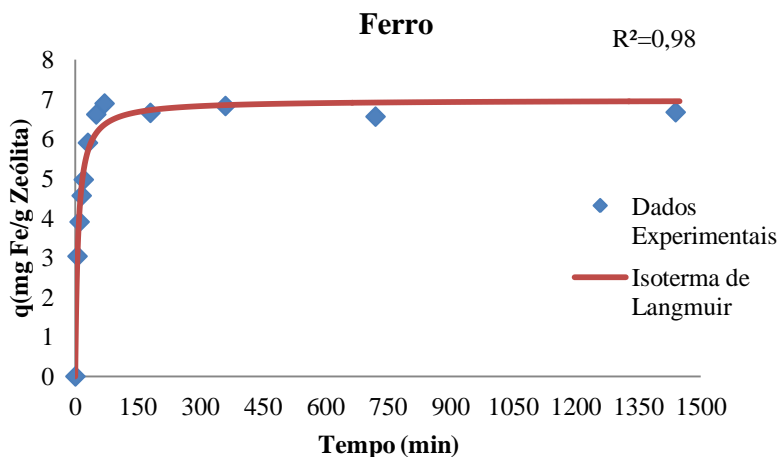
No experimento, utilizando a massa de 10 g de zeólita, a adsorção de equilíbrio para o ferro ocorreu no tempo de 360 min, enquanto que para o manganês o equilíbrio foi atingido no tempo de 720 min.

Os íons de ferro foram adsorvidos em uma relação percentual próxima de 90%, enquanto que os íons de manganês foram adsorvidos em um percentual de aproximadamente 70% para a massa de 10 g de zeólita. Cabe destacar que para cada grama de zeólita foram adsorvidos aproximadamente 10,4 mg/L de ferro e 0,3 mg/L de manganês.

A massa de zeólita de 10 g novamente como na massa de 5 g atingiu o padrão exigido pelo CONAMA para lançamento de efluentes em corpos hídricos, para o ferro, mas o mesmo não aconteceu para o manganês. De acordo com Motsi (2009) a adsorção de manganês diminui com a presença de íons de outros metais presentes numa solução. Em contrapartida, o ferro não sofre alteração significativa no processo de adsorção em soluções com a presença de íons concorrentes.

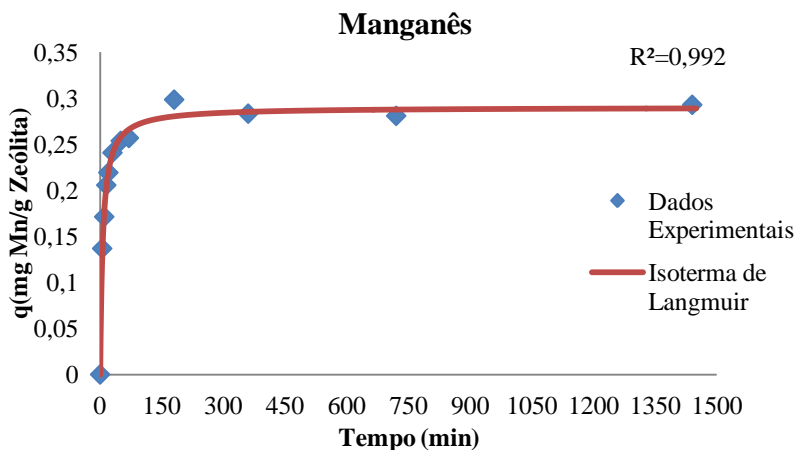
A dependência da concentração de íons dos metais (Fe e Mn) adsorvidos nas zeólitas com o tempo na solução, com a massa de zeólita de 15 g para um volume de 1,2 L de DAM pode-se observar nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 15 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

Figura 24 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 15 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

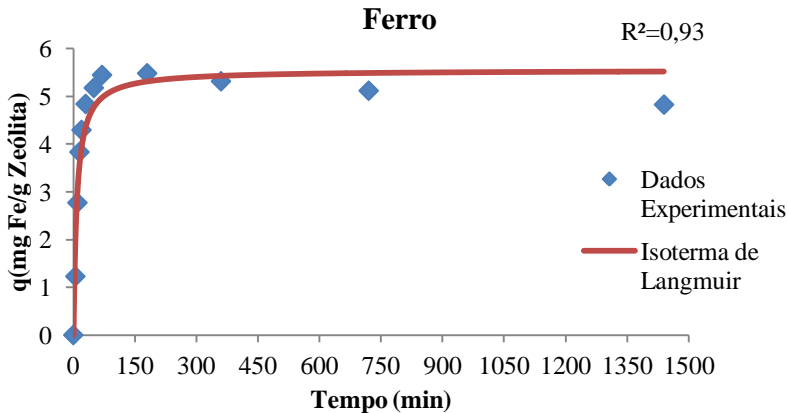
As Figuras 23 e 24 mostram a cinética de adsorção dos metais em estudo utilizando a massa de 15 g de zeólita. A massa de zeólita de 15 g

atingiu o padrão exigido pelo CONAMA para lançamento de efluentes em corpos hídricos, tanto para o ferro como para o manganês.

Pode-se observar que o equilíbrio para o ferro e o manganês também ocorreu em tempos distintos. A adsorção de equilíbrio para o ferro aconteceu no tempo de 70 min, enquanto que para o manganês o equilíbrio foi atingido no tempo de 180 min. Os íons de ferro foram adsorvidos em uma relação percentual acima de 88% para o ferro enquanto que os íons de manganês foram adsorvidos em um percentual acima de 90% para a massa de 15 g de zeólita. Além disso, para cada grama de zeólita foram adsorvidos aproximadamente 6,88 mg/L de ferro e 0,29 mg/L de manganês.

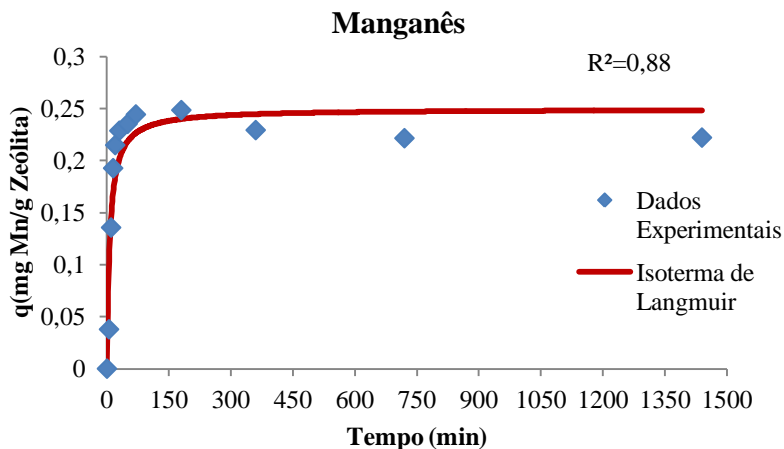
As Figuras 25 e 26 mostram a dependência da concentração de íons dos metais (Fe e Mn) adsorvidos nas zeólitas com o tempo na solução, com a massa de zeólita de 20 g para um volume de 1,2 L de DAM.

Figura 25 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 20 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

Figura 26 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 20 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

Nesse experimento observa-se que o equilíbrio para o ferro e o manganês também ocorreu em tempos distintos. Análogo ao experimento com massa de 15 g, a adsorção de equilíbrio para o ferro utilizando a massa de 20 g ocorreu no tempo de 70 min, enquanto que para o manganês o equilíbrio foi atingido no tempo de 180 min.

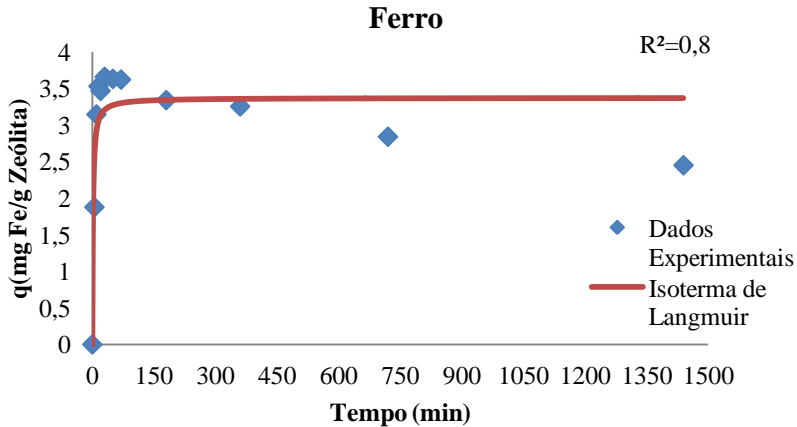
Os íons de ferro e manganês foram adsorvidos em uma relação percentual acima de 90% para a massa de 20 g de zeólita. Em cada grama de zeólita foram adsorvidos aproximadamente 5,45 mg/L de ferro e 0,24 mg/L de manganês.

Também se observa que essa massa atingiu o padrão exigido pelo CONAMA para lançamento de efluentes em corpos hídricos, tanto para o ferro como para o manganês.

A Figura 25 mostra que após o tempo de 180 minutos inicia-se um processo de dessorção dos íons de ferro na zeólita, o mesmo ocorre com o manganês, (conforme se observa na Figura 26) que inicia um processo de dessorção após 360 minutos. Esse processo de dessorção evidenciado no maior tempo de contato com a massa de 20 g de zeólita, pode ser explicado, considerando que ocorre uma produção de íons OH^- o que leva a um aumento do pH (AGUIAR E NOVAES, 2002). Surge então um aspecto competitivo que leva a retirar os íons metálicos já adsorvidos na zeólita. Esse fator explica porque a isoterma de Langmuir não apresenta um bom ajuste para a massa de 20 g de zeólita.

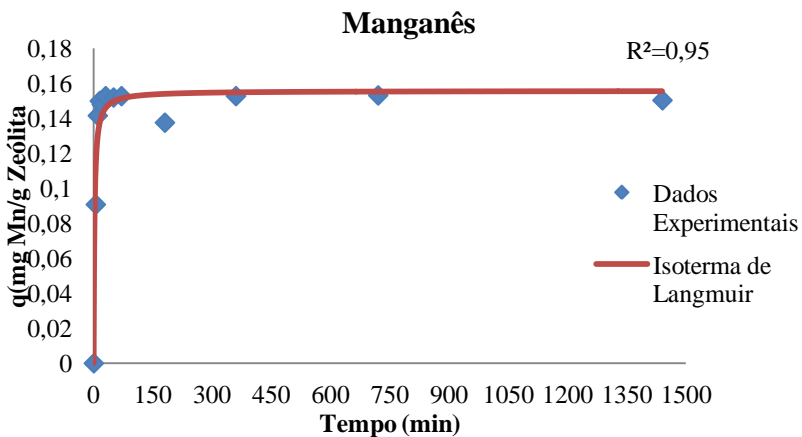
Nas Figuras 27 e 28 tem-se a dependência da concentração de íons dos metais (Fe e Mn) adsorvidos nas zeólitas com o tempo na solução, com a massa de zeólita de 30 g para um volume de 1,2 L de DAM.

Figura 27 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons ferro para massa de 30 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

Figura 28 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons manganês para massa de 30 g de zeólita.



Fonte: Dados do pesquisador.

Conforme se observa nas Figuras 27 e 28, a adsorção de equilíbrio ocorreu no mesmo tempo para os metais analisados. O equilíbrio foi atingido no tempo de 50 min.

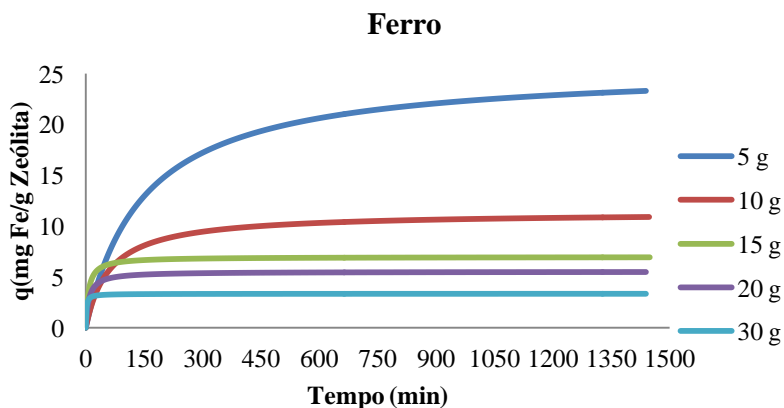
Os íons de ferro e manganês foram adsorvidos em uma relação percentual de 94% para a massa de 30 g de zeólita. Em cada grama de zeólita foram adsorvidos aproximadamente 3,63 mg/L de ferro e 0,15 mg/L de manganês.

A massa de 30 g de zeólita também atingiu o padrão exigido pelo CONAMA para lançamento de efluentes em corpos hídricos, tanto para o ferro como para o manganês.

Novamente como na massa de 20 g, o experimento utilizando uma massa de zeólita de 30 g mostra a ocorrência de uma dessorção de íons de ferro e manganês. O processo de dessorção inicia-se após o tempo de 70 minutos para íons de ferro e manganês. Esse fator explica porque a isoterma de Langmuir não apresenta um bom ajuste para a massa de 30 g de zeólita.

A Figura 29 mostra a isoterma de Langmuir para o ferro em todas as massas de zeólitas utilizadas no presente estudo.

Figura 29 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons de ferro para todas as massas.



Fonte: Dados do pesquisador.

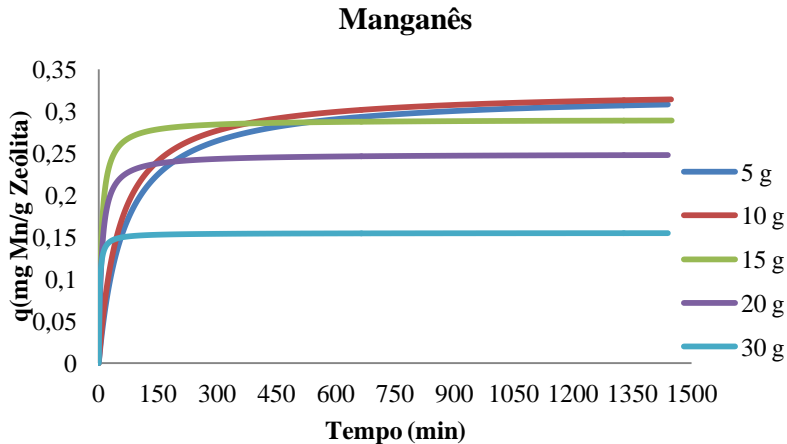
Os estudos mostraram uma adsorção rápida do ferro, em geral, para os primeiros 60 min para as massas de zeólita de 15, 20 e 30 g,

correspondente ao total de cerca de 85% da remoção do ferro. Após este período, diminui a taxa de adsorção.

Motsi et al. (2009) destacam que em soluções com a presença de mais de um metal, o ferro não sofre alterações significativas no processo de adsorção. A Figura 29 mostra que a concentração de ferro por grama de zeólita é maior quando a massa de zeólita utilizada é menor, pelo fato de ocorrer um menor número de sítios ativos em relação as massas maiores. Com o aumento da massa há mais sítios disponíveis para a adsorção.

A Figura 30 mostra a isoterma de Langmuir para o manganês em todas as massas de zeólitas utilizadas no trabalho.

Figura 30 – Isoterma de Langmuir para adsorção de íons de manganês para todas as massas.



Fonte: Dados do pesquisador.

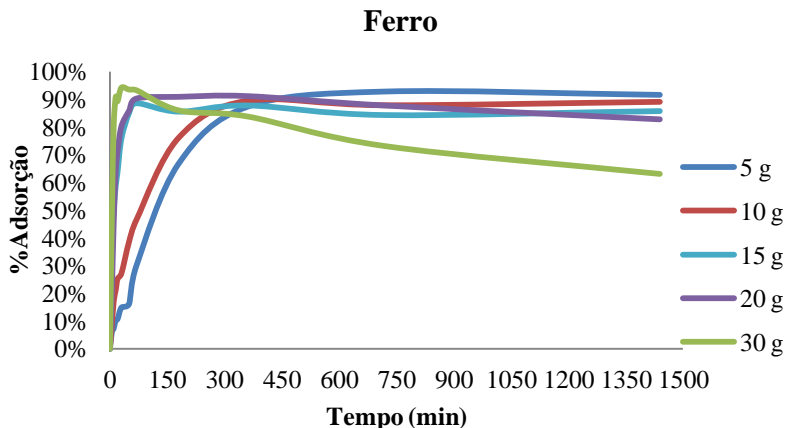
Os estudos mostraram uma menor eficiência de adsorção para o manganês quando comparada à adsorção de ferro. Em geral, a adsorção para os primeiros 60 min para as massas de zeólita de 15, 20 e 30 g foi correspondente ao total de cerca de 80% da remoção do manganês. Após este período, a exemplo do ferro, diminui a taxa de adsorção.

Cabe destacar que em soluções com a presença de mais de um metal, o manganês sofre alterações significativas no processo de adsorção (MOTSI et al., 2009).

Os resultados observados nas Figuras 29 e 30 mostram que a adsorção é um processo heterogêneo, ou seja, aproximadamente 85% dos íons de ferro e manganês são adsorvidos nos primeiros 60 minutos, em seguida a adsorção tem um ritmo mais lento (MOTSI et al., 2009).

A relação percentual de adsorção para os adsorvatos (ferro e manganês), nos ensaios de adsorção, é apresentada nas Figuras 31 e 32.

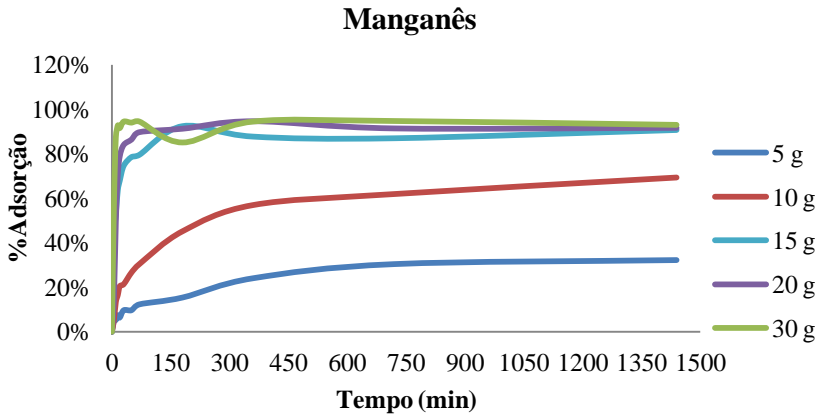
Figura 31 – Percentual de adsorção de íons de ferro no experimento.



Fonte: Dados do pesquisador.

A partir da Figura 31 observa-se que o percentual de adsorção é influenciado pela massa do adsorvente utilizada. As soluções com a utilização das massas de 15, 20 e 30 g possuem uma rápida adsorção dos íons de metais para os primeiros 50 minutos. Em contrapartida, as massas de 20 e 30 g apresentam um processo de dessorção após 180 minutos em contato com a massa de zeólita. A massa de zeólita de 5 g é a que apresenta ao final do experimento o maior percentual de adsorção de íons de ferro. Porém, enquanto as massas de 15, 20 e 30 g de zeólitas necessitam de 50 minutos para obterem um percentual de adsorção de aproximadamente 90% dos íons de ferro, a massa de 5 g precisa de 720 minutos para obter esse percentual.

Figura 32 – Percentual de adsorção de íons de manganês no experimento.



Fonte: Dados do pesquisador.

A Figura 32 mostra o percentual de adsorção de íons de manganês para todas as massas de zeólitas utilizadas no experimento. O manganês apresenta um comportamento diferente no processo de adsorção com relação ao ferro. As massas de zeólitas de 5 e 10 g utilizadas no experimento demonstram que os íons de manganês apresentam uma significativa alteração no processo de adsorção com relação ao ferro na mesma massa utilizada.

Nas massas de 20 e 30 g de zeólitas, assim como os íons de ferro, os íons de manganês do experimento sofrem uma dessorção. Essa dessorção é relativamente pequena em torno de 1 a 2 %, enquanto nos íons de ferro essa dessorção varia de 20 a 30% com relação ao percentual adsorvido.

Foi observado que um aumento na dosagem da massa resultou em uma elevação na taxa de adsorção de metais pesados até os primeiros 50 minutos. Isso ocorre porque com o acréscimo da massa há uma introdução de mais sítios de adsorção, que adsorvem mais cátions da solução (JAMIL, 2010).

Além disso, a capacidade de adsorção é influenciada por diversos fatores que afetam a remoção de metais, tais como o tipo de adsorvente, a concentração e o tempo de contato do adsorvente, tamanho de partícula, pH e temperatura (JAMIL, 2010).

A diferença no processo de adsorção do ferro e do manganês indica que diferentes mecanismos de adsorção podem ser envolvidos na adsorção de cada metal da solução (AMARASINGHE, 2007).

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os parâmetros utilizados para síntese de zeólitas demonstraram, por meio dos resultados obtidos pela caracterização por DRX e pelo MEV, que foram adequados para obtenção de zeólitas tipo 4A.

O processo de adsorção de DAM por meio da zeólita 4A mostrou uma seletividade maior para o ferro nos primeiros 50 minutos de experimento. Esse fator é justificado pelo fato do manganês sofrer alterações no seu processo de adsorção quando colocado em soluções com outros metais. Outro fator para a seletividade do ferro está ligado a maior eletronegatividade do ferro com relação ao manganês.

O aumento na dosagem da massa do adsorvente resultou em um acréscimo na taxa de adsorção de Fe e Mn presentes na DAM. Com o aumento da massa do adsorvente, ocorre uma introdução de mais sítios de adsorção, que adsorvem mais cátions da solução.

As análises mostraram uma adsorção mais rápida para os primeiros 60 min (massas de 15, 20 e 30 g), correspondendo ao total de aproximadamente 85% da remoção do ferro e 80% da remoção do manganês. Após este período, a exemplo do ferro, a taxa de adsorção diminuiu.

Em contrapartida, à medida em que a quantidade de adsorvente diminui, aumenta a quantidade de metais adsorvidos por grama de zeólitas. Esse fato é bem evidente na menor massa (5 g) de adsorvente utilizada. No equilíbrio em cada grama dessa massa de zeólita foram adsorvidos aproximadamente 21 mgFe/L de DAM e 0,34 mgMn/L de DAM. Porém, a utilização de uma massa de adsorvente menor, implica num processo de adsorção mais lento, pelo fato de possuir menos sítios de adsorção. Quando foi utilizada a maior massa (30 g), em cada grama de zeólita no equilíbrio, foram adsorvidos aproximadamente 3,63 mg/L de ferro e 0,15 mg/L de manganês. A escolha pela quantidade de massa de zeólita a ser utilizada para a remoção de metais pesados da DAM depende do tempo e da concentração da solução.

Os dados experimentais obtidos, a partir dos estudos realizados, apresentaram um bom ajuste para a isoterma de Langmuir, em função do tempo nas massas de 10 e 15 g de zeólitas utilizadas no experimento. Nas massas de 20 e 30 g de zeólitas em que foram utilizadas a isoterma de Langmuir, não apresentaram um bom ajuste, devido à dessorção de íons de ferro e manganês. O processo de dessorção é justificado pela produção de íons OH^- que leva a um aumento do pH e gera uma competitividade que conduz à retirada dos íons metálicos já adsorvidos na zeólita.

Os íons de ferro e manganês apresentam um comportamento diferente no processo de adsorção, o que indica que diferentes mecanismos de adsorção podem ser envolvidos na adsorção de cada metal da solução.

Os experimentos demonstraram que todas as massas de adsorvente utilizadas atingiram o equilíbrio dentro dos parâmetros exigidos pelo CONAMA para o ferro. No caso do manganês, somente as massas de adsorvente de 5 e 10 g não atingiram o equilíbrio.

A remoção do ferro por meio da zeólita em todas as massas utilizadas foi acima de 90%.

Assim, a zeólita sintetizada mostrou-se um excelente material que pode ser utilizado como adsorvente de metais pesados de drenagem ácida de mineração de carvão. A partir desse trabalho podem-se realizar estudos de adsorção de outros íons presentes na DAM, além de ampliar estes estudos utilizando reatores.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso and GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova** [online]. 2002, vol.25, n.6b, pp. 1145-1154

ALBERS, A. P. F. et al. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. *Cerâmica* [online]. 2002, vol.48, n.305, pp. 34-37.

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12–13, p. 1139-1145, 2006.

ALEXANDRE, Nadja Zim. **Análise integrada da qualidade das águas da Bacia do Rio Araranguá (SC)**. Florianópolis: Ed. UFSC, 2000. 297 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

AMARASINGHE, B.M.W.P.K., WILLIAMS, R.A., 2007. **Teawaste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater**. *Chem. Eng. J.* 132 (1–3), 299–309.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; p. 106 e 107, 1999.

BARBOSA, J. P. **Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense**. Relatório técnico elaborado pelo CETEM/MCT ao SIECESC, 3 volumes, (2000).

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, 105 p., 2001.

BRASIL. Decreto n. 85.206, de 25 de setembro de 1980. Altera o artigo 8º do Decreto nº 76.389, de 3 de outubro de 1975, que dispõe sobre as medidas de prevenção e controle da poluição Industrial. Enquadramento a Região Sul de Santa Catarina como a 14ª Área Crítica Nacional, para efeitos de controle da poluição gerada pelas atividades de extração, beneficiamento e usos do carvão mineral. **Coletânea de legislação do**

IBAMA. Disponível em: <http://servidor.ipaam.br/legislacao/FEDERAL.>>. Acesso em: 11 novembro 2011.

BRECK, D.; “**Zeolite Molecular Sieves**”, Robert E. Krieger Publishing Company – Malabar, Florida, 1984.

BYRAPPA, K; YOSHIMURA, M.; “Handbook of hydrothermal technology” William Andrew Publishing, LLC – Norwich, New York. U.S.A.; 2001. In: FERNANDES, Alberto de Andrade. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz.** São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Exatas) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

CAMPANER, Veridiana Polvani e LUIZ-SILVA, Wanilson. **Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil.** Química Nova, Vol 32, número 1, p. 146-152, 2009.

CARVALHO, Heloísa Tânia Da Ré. . **Avaliação socioeconômica e ambiental em uma área impactada pela extração do carvão:** estudo de caso no bairro Colonial em Criciúma-SC. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 2008

CAVALCANTE JR, C. L.; **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial.** Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, 188p. 1998.

CHIRON, N.; GUILLET, R.; DEYDIER, E. **Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models.** Water Research, v. 37, n. 13, p. 3079-3086, 2003. ISSN 0043-1354. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403001568> <>

CIOLA.R, **Fundamentos da catálise**, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CITADINI – ZANETTE, V. **Diagnóstico da região carbonífera no sul de Santa Catarina_ Recuperação de áreas degradadas pela mineração de carvão.** Revista de Tecnologia e Ambiente, Criciúma, v. 5, n.2. 1999. pp. 51- 61.

DANA, J.D. 1981. **Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut).** São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 642 p.

FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de (NH₄)₂SO₄.** In: XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Rio de Janeiro, 13 a 14 de jul. 2005.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz.** São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Exatas) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

FERNANDES, N. R. C., MIOTTO, D. M. M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas.** Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Química Nova, Vol 30, nº5, p. 1108 – 1114, 2007.

GALATTO, S. L., BACK, A. J., LOPES, R. P., BIF, D. Z., SANTO, E. L. **Emprego de coberturas secas no controle da drenagem ácida de minas – Estudos em campo.** Em: Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, n. 2, p. 229-236, 2007.

GAZEA, B.; ADAM, K.; KONTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 1, p. 23-42, 1996.

GEANKOPLIS, Christie J. **Transport processes and separation process principles:** (includes unit operations). 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003. 1052 p.

GEREMIAS RL, R. ; MACAN, JM ; PEDROSA, R. C. ; LARANJEIRA, M. C. M. ; SILVANO, J ; FAVERE, V. T. (2008) Use of coal mining waste for the removal of acidity and metal ions AL (III), FE (III) and Mn (II) in acid mine drainage. **Environmental Technology**

GIANETTO et al. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

GREGG, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press: London, 1982.

HEDIN, R. S.; WATZLAF, G. R.; NAIRN, R. W. Passive Treatment of Acid Mine Drainage with Limestone. **J. Environ. Qual.**, v. 23, n. 6, p. 1338-1345, 1994/11-12 1994.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The sorption of lead(II) ions on peat. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1-3, p. 89-101, 2005.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2784-2792, 2002.

JAMIL, T. S. et al. **Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions**. *Desalination*, v. 258, n. 1-3, p. 34-40, 2010. ISSN 0011-9164. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002080> <>.

JHA, V. K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 148-153, 2008.

KAIO André Fernandes. **Estudo de caso: processos utilizados para recuperação das áreas impactadas com rejeito de carvão**. 2005. 44p. Monografia (Especialização em Gestão de Recursos Naturais). Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2005.

KREBS, A. S. J. **Contribuição ao conhecimento dos recursos hídricos subterrâneos da Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá: SC.** 2004. 375 p. v. 1. Tese (Doutorado em Geografia) - Departamento de Geografia, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

LEITE, Elisa Soares. **Simulação de Redes Porosas Metal Orgânicas Usadas no Armazenamento de Gás Natural.** 2007

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Química Nova, Vol. 24, nº. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A.B. 1995. **Zeólitas: propriedades e usos industriais.** Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 35 p. CETEM/CNPq (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995.

MAESEN, T.; MARCUS, B. The Zeolite Scene: An Overview. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice.** [S. l.]: Elsevier, 2001. p. 1-9. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137).

MAIA A. A. B. et. al. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A.** Cerâmica vol. 53, n.327, São Paulo, 2007.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for removal of pollutants from wastewater.** Florida: CRC Press, 1996, 186 p.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas.** 2009. 78p Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

MELO, C. R. e RIELLA, H. G.. **Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica.** *Cerâmica* [online]. 2010, vol.56, n.340, pp. 340-346.

MELO, Carolina Resmini et al. Production of metakaolin from industrial cellulose waste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** v. 106, p. 1-8, 2011.

MENDES, E.; BARROS, E.; ZOCHE, J.; ALEXANDRE, N.; GALATTO, S.; BACK, M.; PEREIRA, J; FRASSETTO, J;

ANGIOLETTO, E. (2011) Kinetic analysis of constructed systems for the recovery of contaminated areas by acid mine drainage. **Environmental Science and Pollution Research**.

MENDONÇA, Luciano Aragão de. **Estudo de Viabilidade Técnica de Recuperação de Metais a partir de Zeólitas Comerciais Desativadas**. 2005. 55f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MICROLAB. **Microscópio Eletrônico de Varredura**. Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Geologia. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em 12 jan 2012.

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. Química Nova, 2009, vol32, n. 2 pg. 538-542.

MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. **Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite**. International Journal of Mineral Processing, v. 92, n. 1-2, p. 42-48, 2009. ISSN 0301-7516. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751609000349>>.

MOTSI, T. **Remediation of acid mine drainage using natural zeolite**. 2010. 230p. A thesis submitted to The University of Birmingham for the degree of Doctor of philosophy. School of Chemical Engineering The University of Birmingham United Kingdom.

MUSTAFA, K. Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, n. 0, p. 383-389, 2012.

ÖZTAŞ, N. A.; KARABAKAN, A.; TOPAL, Ö. Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1–3, p. 200-205, 2008.

PETERSON, M. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. Tese de doutorado, Programa de Pós-

graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, (2007).

PINO, Gabriela A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. Rio de Janeiro, 2005. 113p. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-J, 2005. Disponível em: < http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/db2www/PRG_0651. D2W/SHOW?Cont=7596:pt&Mat=&Sys=&Nr =& Fun=&CdLinPrg=pt>. Acesso em 12 dez 2007.

POMPÊO, Marcelo Luiz Martins et al. **Qualidade da água em região alterada pela mineração de carvão na microbacia do rio Fiorita**. (Siderópolis, Estado de Santa Catarina, Brasil). Acta Scientiarum Biological Sciences, Maringá, v. 26, número2, p.125-136, 2004.

PORPINO, Karina Karla Pacheco. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo ucidus cordatus**. João Pessoa, 2009. 90p. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, 2005.

RIGOTTI, Nilo. **Meio ambiente e carvão: impactos da exploração e utilização**. Porto Alegre: FINEP/CAPS/PADCT/GTM/PUCRS/UFSC/FEPAM, 2002. 498p (cadernos de planejamento e gestão ambiental: 2).

RODRIGUEZ, G. **Eliminación de Metales Tóxicos mediante Zeólitas Naturales-Habana Cuba-Inst**. Superior Minero Metalúrgico, 2001.

SHINZATO, Mirian Chieko. **Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica**. Rev. Inst. Geol., 2007, vol.27-28, no.1-2, p.65-78. ISSN 0100-929X.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 100p, 1998.

WANG, S.; ARIYANTO, E. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 25-31, 2007.

ANEXO

ANEXO A - Artigo Apresentado no Eighth International Latin American Conference on Powder Technology (PTECH 2011)

Study of adsorption kinetics of heavy metals in acid drainage from coal mining in type A zeolites

Luciano Antunes^{1,a}, Elidio Angioletto^{1,b}, Carolina Resmini Melo^{2,c}, Márcio Roberto da Rocha^{1,d}, Alexandre Canarin Madeira^{3,e}, Erlon Mendes^{3,f}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Ciências, Engenharia e Tecnologias, Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), Av. Universitária, 1105 – CP. 3167, CEP. 88806-000, Bairro Universitário, Criciúma, SC, Brasil

² Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, Brasil

³Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), Av. Universitária, 1105 – CP. 3167, CEP. 88806-000, Bairro Universitário, Criciúma, SC, Brasil

^aluc@unesc.net, ^belidio@unesc.net, ^cresmini1@yahoo.com.br, ^dmdr@unesc.net, ^exandimadeira@hotmail.com ^ferlon@unesc.net

Keywords: adsorption, zeolite, acid drainage.

Abstract: The present work studied the adsorption of ions of iron and manganese of the effluent from coal acid mine drainage (AMD), located in South of the Santa Catarina using for this purpose type 4A zeolite. Were tested the Langmuir adsorption isothermal model. Tests of adsorption of heavy metals were performed by varying the adsorption time and the ratio of the volume of effluent and the amount of adsorbent. The results showed the efficiency of kinetic adsorption of iron and manganese ions by the zeolite.

1. INTRODUCTION

Zeolites have been the subject of many studies and technological research about their catalytic properties, ion exchanges and like molecular sieve adsorption. Industrial processes using natural or synthetic zeolites have greatly increased in recent years and new applications are continually emerging. This great set of applications is

because zeolites have special features such as three-dimensional system of cavities that allow the transfer of matter between the intra-crystalline spaces [1].

One of the applications of zeolites is like adsorbent material of ions present in AMD of coal mines [2]; that is a serious environment problem that is present in the states of south of Brazil, which so far, doesn't have an effective treatment.

The impacts of AMD are not restricted to the mined area, since they can reach surface and underground water bodies (sources) distant from the project mining [3]. Contamination generated does not allow the use of this water for recreational purposes, agricultural and/or human consumer [4]. Thus, it is extremely important to study an effective treatment for AMD in south of Brazil.

It's common for analysis of adsorption processes to present the kinetic behavior data in the form of breakthrough curves and adsorption isothermals, which represent the equilibrium relationship between the adsorbate concentration in fluid phase and particles of the adsorbent. These adsorption isothermals are, at a given temperature, the relationship between the amount of substance adsorbed and the equilibrium concentration of a solution. The adsorption equilibrium can be monocomponent or multicomponent, according to the amount of adsorbates.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Obtention of zeolite

The material used for synthesis of zeolites was a commercial kaolin. This material was submitted to calcination at 900°C for two hours in roll furnace, for complete transformation of kaolin into metakaolin crystalline amorphous, by your dehydroxylation. The metakaolin is more reactive than kaolin. The control of time and temperature parameters is very important to obtain the desired phases.

For the synthesis of type 4A zeolite from metakaolin, this material was a submitted on a hydrothermal reaction. The metakaolin was mixed with sodium hydroxide, under time and temperature control. The mixture was stirred mechanically for 2.5 hours at a temperature of 80°C. The ratio of metakaolin/NaOH (in weight) was 1.85 and the ratio of metakaolin/water was 286 (mass/volume). After the reaction time, the

sample was allowed to stand at room temperature for aging for 16 hours. After the aging time, it was again stirred for 2.5 hours at 80 ° C. The sample was washed with water in the same reaction temperature and filtered. The zeolite retained on the filter was dried in an oven at 60°C for 20 hours.

The initial material used to synthesis of zeolite, the zeolite material after calcination and samples obtained by the hydrothermal reaction were characterized by X-ray diffraction (Shimadzu XRD-6000). The zeolite obtained was also characterized by X-ray fluorescence (Philips PW 2400), atomic absorption spectrometry and, analysis of surface area by BET.

2.1. The use of zeolites to AMD treatment

The adsorption tests were carried out by controlling the time of adsorption (5, 10, 15, 20, 30 50, 70 and 180 minutes) and mass quantities of zeolite (2, 5, 10 and 20g) for the same amount AMD from coal effluent (1200mL).

After a set time, samples were taken from AMD and atomic absorption analysis performed to quantify the adsorption of iron and manganese ions by the zeolites. An atomic absorption spectrometer and graphite furnace (Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer. AA240FS - Varian) were used to samples analysis. The pH was measured using a pHmeter - model W3B/BEL. Analysis of the initial quantities of iron and manganese in the reference sample of AMD as received were also made.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The Fig. 1 shows de X-Ray diffraction of 4A Zeolite, after sintering. It was observed formation of sodium zeolite, which is the cation from ion exchange.

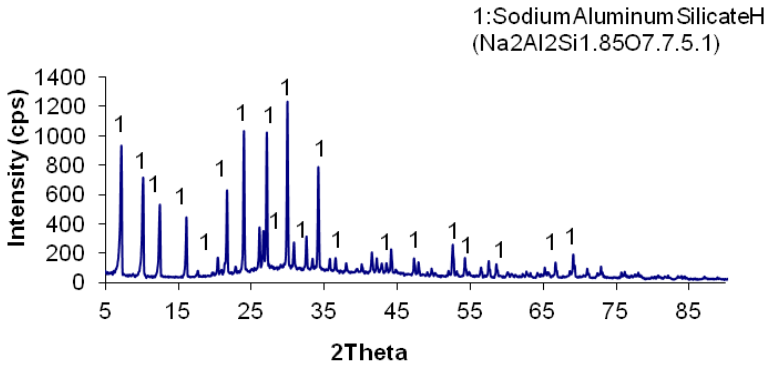


Fig. 1: X-Ray diffraction of the sintered 4A zeolite.

Table 1 shows the chemical analysis by X-ray fluorescence of sintered zeolite. The analysis confirms the greater amount of aluminum, silicon and sodium, typical of 4A zeolite.

Table 1: Chemical analysis of sintered zeolite.

Element	[%]
Al ₂ O ₃	28,62
CaO	0,07
Fe ₂ O ₃	<0,01
K ₂ O	0,01
MgO	<0,01
MnO	<0,01
Na ₂ O	24,30
P ₂ O ₅	<0,01
SiO ₂	31,7
TiO ₂	<0,01
LOI	13,30

The porosity of the sintered zeolite was also found to be satisfactory, being of 66.22 g/m², showing its high internal surface area responsible to strong cation exchange.

Table 2 presents the results of the adsorption of iron and manganese in the sintered zeolite. The sample 1 is the reference (initial AMD sample), who refers to the initial quantities of metals present in

the AMD before adsorption. The other results refer to the absolute concentrations of the samples after adsorption. It can be seen a remarkable adsorption of heavy metals in the pores of the zeolite. The greater the amount of adsorbent, proved to be more efficient adsorption. The same occurred with a time of adsorption; the greater the contact time, the greater the ion exchange.

Table 2: Adsorption results of iron and manganese in the synthesized zeolite.

Sample	Zeolite mass [g]	Contact time [min]	Iron amount [mg/L]	Manganese amount [mg/L]
Reference	-	-	100,49	4.54
1	5	5	94.44	4.32
2		10	93.10	4.30
3		15	90.12	4.20
4		20	89.73	4.25
5		30	85.54	4.10
6		50	84.24	4.10
7		70	70.09	3.98
8		180	33.57	3.84
9	10	5	91.92	4.31
10		10	83.16	3.93
11		15	79.32	3.79
12		20	75.11	3.61
13		30	73.20	3.57
14		50	61.67	3.33
15		70	53.52	3.16
16		180	23.94	2.49
17	20	5	80.00	3.91
18		10	54.28	2.28
19		15	36.57	1.33
20		20	28.86	0.96
21		30	19.77	0.73
22		50	14.15	0.62
23		70	9.65	0.47
24		180	9.06	0.40

Using the adsorption data, were plotted the Langmuir curves to obtain the kinetics parameters of adsorption of iron and manganese. It was observed that after 180 min only the mass of 20g of zeolite could reach the required by CONAMA specifications (National Environmental Council) to discharge of effluents into water bodies, which is less than 15mg/L for iron and less than 1 mg/L for manganese.

Fig. 2 and 3 show the dependence of the concentration of ions adsorbed on zeolite with the time. q represents the metal mass in milligrams per gram of zeolite. The equation used to achieve the kinetic parameters is presented in Equation 1:

$$q = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{(1 + q_e \cdot k_2 \cdot t)} \tag{1}$$

Where: q = mass of adsorbed metal per mass of zeolite [mg/g_{zeolite}]
 t = time [min]
 k_2 = kinetic constant of Langmuir [g_{zeolite}/mg.min]
 q_e = equilibrium concentration [mg/g_{zeolite}]

Table 3 shows the kinetic parameters obtained for the best ratio for the adsorbent mass versus adsorbed mass, for the analyzed metals.

Table 3: Adsorption kinetic parameters to 20g of zeolite.

Iron		Manganese	
k_2	0,0169	k_2	0,473
q_e	5,19	q_e	0,278

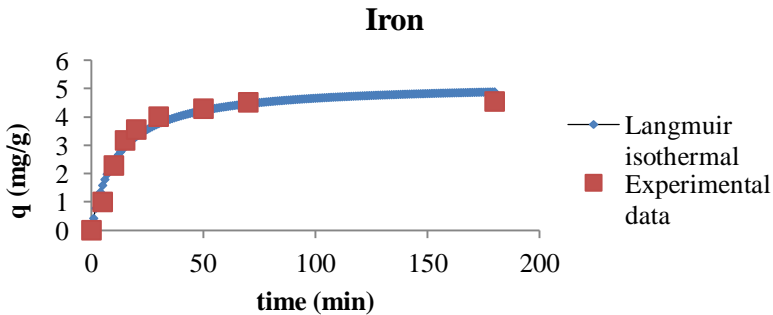


Fig. 2: Langmuir isotherm to adsorption of iron ions.

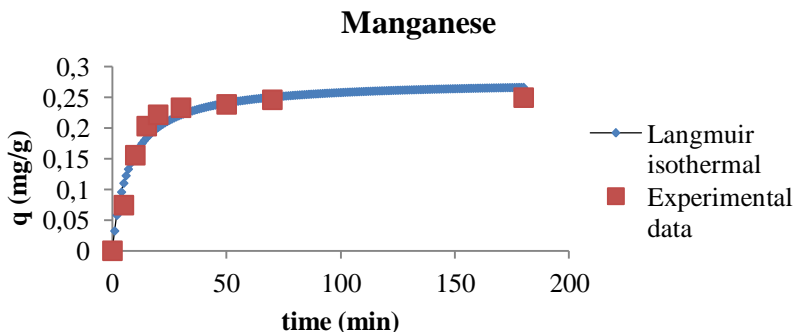


Fig. 3: Langmuir isotherm to adsorption of manganese ions.

Both the iron ions such as manganese were adsorbed on a percentage ratio above 90% for the 20g of zeolite.

4. CONCLUSION

The parameters used for synthesis of zeolites demonstrated, by the results obtained from XRD analysis, which were suitable for obtaining type 4A zeolites.

At the maximum time of the experimental design, only the mass of 20g of zeolite reached equilibrium within the parameters required by CONAMA. Thus, the sintered zeolite proved to be an excellent material that can be used as adsorbent of heavy metals from acid drainage produced in coal mines.

5. REFERENCES

- [1] SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 27-28, 65-78, (2007).
- [2] T. MOTSI, N. A. ROWSON, M. J. H. SIMMONS. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeólita. Int. J. Miner. Process., 92, p. 42-48, (2009).
- [3] BARBOSA, J. P. Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense. Relatório técnico elaborado pelo CETEM/MCT ao SIECESC, 3 volumes, (2000).

[4] PETERSON, M. Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, (2007).

[5] GEANKOPLIS, Christie J. Transport processes and separation process principles: (includes unit operations). 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003. 1052 p.