

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA MINERAL E AMBIENTAL - LTM

**Mecanismos e parâmetros de adsorção de  
íons  $Mn^{2+}$  e dodecil benzeno sulfonato em  
zeólitas naturais modificadas**

TESE DE DOUTORADO

Silvio Roberto Taffarel

**Porto Alegre**

**2010**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA MINERAL E AMBIENTAL - LTM

# **Mecanismos e parâmetros de adsorção de íons $Mn^{2+}$ e dodecil benzeno sulfonato em zeólitas naturais modificadas**

Silvio Roberto Taffarel

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Jorge Rubio**

**Porto Alegre**

**2010**

*"...Devem ensinar às crianças, que o solo a seus pés é a cinza de nossos avós, para que respeitem a terra, digam aos seus filhos que a terra é enriquecida com as vidas de nosso povo. Ensinem às suas crianças o que ensinamos às nossas crianças: que a terra é nossa mãe. Tudo o que ocorrer com a terra, ocorrerá aos filhos da terra. Se os homens desprezam o solo, estão desprezando a si mesmos... O ar é precioso para o homem vermelho, pois todas as coisas compartilham o mesmo sopro - o animal, a árvore, o homem... O homem branco parece não sentir o ar que respira... Os rios são nossos irmãos, eles saciam nossa sede. Os rios transportam nossas canoas e alimentam nossas crianças. Se lhes vendermos nossa terra, vocês devem lembrar e ensinar às crianças que os rios são nossos irmãos... Não há um lugar calmo nas cidades do homem branco. Nenhum lugar para escutar o desabrochar de folhas na primavera ou o bater das asas de um inseto. Mas talvez seja porque eu sou um selvagem e não compreenda. Oruído parece apenas insultar os ouvidos. ...Cada folha reluzente, todas as praias arenosas, cada véu de neblina nas florestas escuras, cada clareira e todos os insetos a zumbir são sagrados nas tradições e na consciência do meu povo... Para o homem branco um torrão de terra é igual a outro. Porque ele é um estranho que vem de noite e rouba da terra tudo quanto necessita. A terra não é sua irmã, mas sim sua inimiga, e depois de exauri-la ele vai embora... Sua ganância empobrecerá a terra e vai deixar atrás de si os desertos... Vi milhares de bisões apodrecendo nas pradarias abandonados pelo homem branco que os abatia a tiros disparados do trem. Sou um selvagem e não compreendo como um fumegante cavalo de ferro possa ser mais valioso do que um bisão que nós, os índios, matamos apenas para sustentar a nossa própria vida. O que é o homem sem os animais? Se todos os animais acabassem, os homens morreriam de solidão espiritual, porque tudo quanto acontece aos animais pode também afetar os homens. Tudo está relacionado entre si. Tudo quanto fere a terra fere também os filhos da terra. ... De uma coisa sabemos, que o homem branco talvez um dia venha a descobrir: o nosso Universo é o mesmo Universo. Ele é o Universo da humanidade inteira. E quer bem igualmente ao homem vermelho como ao branco. E causar dano à Terra é demonstrar desprezo pelo seu próprio Universo. O homem branco também vai desaparecer, talvez mais depressa do que as outras raças. Ele continua poluindo a sua própria cama, e há de morrer numa noite, sufocado em seus próprios dejetos... "*

*Chefe Seattle -1855 - Trecho do manifesto do Chefe Seattle, respondendo em 1855 à proposta do então Presidente dos Estados Unidos de compra das terras dos índios. Este manifesto é considerado como um dos mais profícuos pronunciamentos de respeito e defesa do Meio Ambiente.*

Dedico a **Deus**, a Ele devo a força nas horas em que o desânimo e a saudade ameaçaram a continuidade deste trabalho. Aos meus adoráveis pais José e Assunta, à minha irmã Luciane e meu irmão Marcelo, minha família, o que tenho de mais precioso, que apoiou e compreendeu meus momentos de ausência sempre me amando e me dando forças. À minha namorada Larissa com muito amor e carinho.

# Agradecimentos

À **Deus**, nosso Pai amado, que tem sido o meu refúgio, meu sustento e minha fortaleza, concedendo-me a coragem para seguir sempre em frente, minha eterna gratidão.

Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, dedicação, paciência e apoio técnico. Principalmente devido a todo o aprendizado, amadurecimento, crescimento pessoal e profissional que tem me proporcionado os meus sinceros reconhecimentos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura e pela qualidade dos recursos imprescindíveis para realização deste trabalho, ao PPGE3M e ao Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

À empresa Minera Formas (Chile), pelo fornecimento das amostras de zeólita.

Aos colegas pesquisadores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS), pelas sugestões, contribuições técnicas e excelente ambiente de trabalho.

Ao colega e amigo Renato Dantas Rocha da Silva pela força e sugestões durante os estudos na realização desse e de outros trabalhos no LTM, assim como pela amizade.

À Eng. Solange G. Amaral, pelas análises de área superficial e porosidade (adsorção com nitrogênio) das amostras dos materiais adsorventes.

A todos os bolsistas técnicos e de iniciação científica do LTM, em especial à Carolina Scaraffuni Gomes e Alberto Afonso Pompeo pela dedicação, auxílio na parte experimental e de análises e pelas valiosas críticas e sugestões.

À Larissa Souza, incentivadora do meu desenvolvimento, pelo amor, carinho e confiança durante os momentos finais do doutorado.

À toda minha família que eu amo tanto e mesmo distante, sempre me apoiou e contribuiu nesta etapa importante da minha vida.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram, de uma forma ou de outra, para a realização deste trabalho.

# Resumo

Este trabalho descreve estudos de ativação e modificação superficial de uma zeólita natural chilena para investigar a eficiência na remoção dos íons manganês e dodecil benzeno sulfonato de soluções aquosas. Foi realizada a caracterização dos materiais particulados, incluindo a determinação de distribuição granulométrica, área superficial específica, espectroscopia, difratometria de raios-X, potencial zeta, dentre outros. Os estudos realizados, usando a zeólita natural pulverizada, mostraram que os processos de ativação e modificação superficial da zeólita aumentaram significativamente tanto a capacidade como a cinética de adsorção. Estudos em escala de bancada foram realizados com a adsorção dos poluentes nas zeólitas ativadas ou modificadas a fim de obter parâmetros de processo (capacidade de adsorção, cinética e pH ótimo). Na ativação com íons inorgânicos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ ), a remoção de íons  $\text{Mn}^{2+}$  foi influenciada significativamente pelo pH do meio. A adsorção de íons  $\text{Mn}^{2+}$  sobre as zeólitas ativadas apresentou bom ajuste para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a zeólita ativada com NaOH alcançou a maior taxa de adsorção. O modelo da isoterma de Langmuir mostrou o melhor ajuste aos dados de equilíbrio, atingindo um valor máximo de saturação de  $21,15 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$  para a zeólita ativada com NaCl. A capacidade máxima de adsorção depende do tipo de ativação e decresceu na seguinte ordem:  $\text{NaCl} \sim \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{zeólita natural}$ . Na modificação da zeólita com óxido de manganês (MOCZ), os resultados mostraram que as partículas de óxido têm baixa cristalinidade, e o óxido depositado sobre a superfície se encontra principalmente na forma de vernadita ( $\delta\text{MnO}_2$ ) e as partículas apresentaram ponto de carga zero (PCZ) em pH 3,8. Por outro lado, a quantidade de  $\text{Mn}^{2+}$  adsorvido aumenta com o pH e a cinética de adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$  seguiu um modelo de pseudo-segunda ordem. Isto indica que a adsorção é controlada pela adsorção química. Os dados de equilíbrio foram bem descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich, o que implica na adsorção em monocamada e há existência de uma superfície heterogênea na MOCZ, mostrando uma alta capacidade de adsorção para os íons  $\text{Mn}^{2+}$ , alcançando uma capacidade máxima de  $30,9 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . A adsorção dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  é o resultado da combinação de vários mecanismos interfaciais como: troca iônica, quimisorção e adsorção como íons determinantes de potencial. Os resultados mostraram que a zeólita modificada apresenta um bom potencial como adsorvente de íons de  $\text{Mn}^{2+}$ . Na modificação da zeólita com surfactante (ZMS), a quantidade adsorvida de SDBS (dodecil benzeno sulfonato de sódio) aumenta com o tempo de contato, alcançando o equilíbrio em aproximadamente 30

min e a cinética de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem. O pH do meio e a quantidade de CTAB (Brometo de cetiltrimetilamônio) usada influenciam na taxa de adsorção dos íons SDBS sobre a ZMS. A capacidade máxima de adsorção de 30,7 mg SDBS g<sup>-1</sup> ZMS foi obtida para a cobertura de CTAB com 660% do valor da CTCE (Capacidade de Troca Catiônica Externa) e o modelo da isoterma de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais. A adsorção do SDBS sobre a superfície da ZMS ocorreu pelas interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas do CTAB e do SDBS, principalmente para a modificação com CTAB a 100% da CTCE (cobertura em monocamada). As interações ácido-base são predominantes nas modificações com CTAB acima de 330% da CTCE (cobertura em dupla camada). A capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração de CTAB usado na modificação, alcançando valores de saturação para a ZMS acima de 330% da CTCE. Os resultados permitem acreditar que a tese contribui significativamente para o entendimento dos mecanismos de adsorção de íons inorgânicos e orgânicos utilizando zeólitas naturais devidamente ativadas e modificadas.

# Abstract

This work describes studies of activation and surface modification of a Chilean natural zeolite for the removal efficiency of manganese and dodecyl benzene sulfonate ions from aqueous solutions. A characterization of particulate materials, including determination of particle size distribution, specific surface area, spectroscopy, X-ray diffraction, zeta potential, among others were done. Studies performed using powdered natural zeolite, showed that the processes of activation and surface modification of zeolite increased significantly both the capacity and the adsorption kinetics. Bench scale studies were conducted with the pollutants adsorption on activated or modified zeolites in order to obtain process parameters (adsorption capacity, kinetics and optimum pH). After activation with inorganic ions ( $\text{Na}^+$  and  $\text{NH}_4^+$ ), the  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorption was significantly influenced by the pH.  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorption on activated zeolites showed good agreement with the pseudo second-order kinetic model and the activated zeolite with NaOH reached the highest adsorption rate. The Langmuir isotherm model showed the best agreement with the equilibrium data, reaching a maximum capacity value at  $21.15 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$  for the activated zeolite with NaCl. The maximum adsorption capacity depends on the activation type and decreased in the following order:  $\text{NaCl} \sim \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{natural zeolite}$ . On zeolite modification with manganese oxide (MOCZ), the results showed that the oxide particles have low crystallinity degree, and the oxide coated on the zeolite surface is mainly in vernadite form ( $\delta\text{MnO}_2$ ), while the particles exhibited a point of zero charge (PZC) at pH 3.8. Moreover, the amount of  $\text{Mn}^{2+}$  adsorbed increases with pH and the adsorption kinetics studies of the  $\text{Mn}^{2+}$  followed a pseudo-second order model. This indicates that the adsorption is controlled by chemical adsorption. The equilibrium data was satisfactorily described by the Langmuir and Freundlich models, which suggest a monolayer adsorption and a heterogeneous surface for the MOCZ, showing a high adsorption capacity for  $\text{Mn}^{2+}$  ion and reaching a maximum capacity of  $30.9 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . Manganese ions uptake is the result of a combination of several interfacial mechanisms such as: ion exchange, chemisorption and adsorption as potential determining ions. Results showed that the modified zeolite has a good potential as an adsorbent for  $\text{Mn}^{2+}$  ions. After zeolite modification with surfactant (ZMS), the amount of SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate) adsorbed increases with the contact time, reaching equilibrium in about 30 min, while the adsorption kinetics follow a pseudo second-order model. The medium pH and the percent coverage with CTAB (cetyl trimethylammonium bromide) highly influence the



SDBS ions uptake rate and capacity onto ZMS. A maximum adsorption capacity of 30.7 mg SDBS g<sup>-1</sup> ZMS was obtained at a CTAB loading of 660% of ECEC (External Cationic Exchange Capacity) value and the Langmuir isotherm model was the best model in fitting the experimental data. SDBS adsorption on the ZMS surface occurred by hydrophobic interaction between CTAB and SDBS carbon chains, especially for CTAB modification with 100% of ECEC (monolayer coverage). Acid-base interactions are predominant for CTAB modification above 330% of ECEC (bilayer coverage). Uptake capacity increases with increasing of CTAB concentration used in the modification, reaching a maximum value for ZMS above 330% of ECEC. The results obtained contribute for the understanding of uptake mechanisms of inorganic and organic ions on properly activated and modified natural zeolites.

# Sumário

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	viii
Lista de Figuras.....	xiv
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xix
PARTE I.....	1
1. Introdução.....	2
1.1. Objetivos.....	4
1.1.1. Objetivo geral.....	4
1.1.2. Objetivos específicos.....	4
1.2. Plano da tese.....	4
2. Revisão bibliográfica.....	6
2.1. Fundamentos de adsorção.....	6
2.1.1. Adsorção química e física.....	6
2.1.2. Forças de adsorção.....	8
2.1.3. Fatores que influenciam na adsorção.....	9
2.1.4. Troca iônica.....	10
2.1.4.1. Isoterma de troca iônica.....	11
2.1.4.2. Seletividade.....	12
2.1.5. Isotermas de adsorção.....	16
2.1.5.1. Isoterma de Langmuir.....	16
2.1.5.2. Isoterma de Freundlich.....	19
2.1.6. Cinética de adsorção.....	19

2.1.6.1. Modelos empíricos .....	20
2.2. Zeólitas .....	22
2.2.1. Classificação das zeólitas .....	24
2.2.2. Ocorrências das zeólitas naturais .....	26
2.2.3. Principais aplicações das zeólitas naturais .....	27
2.2.4. Capacidade de regeneração das zeólitas .....	32
2.3. Poluentes .....	33
2.3.1. Manganês .....	33
2.3.2. Surfactantes aniônicos .....	34
3. Integração dos artigos .....	36
3.1. Meta técnica 1. Metodologia e avaliação de mecanismos de “ativação” .....	36
3.2. Meta técnica 2. Modificação superficial com óxidos de manganês .....	38
3.3. Meta técnica 3. Modificação superficial com surfactante catiônico .....	40
PARTE II .....	43
4. On the removal of Mn <sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites .....	45
4.1. Introduction .....	45
4.2. Material and methods .....	48
4.2.1. Materials and reagents .....	48
4.2.2. Methods .....	48
4.2.3. Characterization .....	48
4.2.4. Activation and adsorption experiments .....	49
4.3. Results and discussion .....	52
4.3.1. Characterization .....	52
4.3.2. Effect of initial pH .....	55
4.3.3. Adsorption kinetics .....	57

4.3.4.	Adsorption isotherms .....	59
4.4.	Conclusions .....	61
4.5.	References .....	62
5.	Removal of Mn <sup>2+</sup> from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite .....	67
5.1.	Introduction .....	67
5.2.	Materials and methods.....	70
5.2.1.	Materials and reagents .....	70
5.2.2.	Preparation of MOCZ .....	70
5.2.3.	MOCZ characterization .....	71
5.2.4.	Methods.....	71
5.2.5.	Adsorption experiments .....	71
5.3.	Results and discussion.....	74
5.3.1.	Characterization studies .....	74
5.3.2.	Effect of MOCZ concentration on the adsorption of Mn <sup>2+</sup> .....	79
5.3.3.	Effect of initial pH on the adsorption of Mn <sup>2+</sup> by MOCZ .....	79
5.3.4.	Adsorption kinetics .....	81
5.3.5.	Adsorption isotherms .....	83
5.4.	Conclusions .....	85
5.5.	Reference.....	86
6.	Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB .....	92
6.1.	Introduction .....	92
6.2.	Material and methods .....	95
6.2.1.	Materials and reagents .....	95
6.2.2.	Preparation of ZMS.....	96
6.2.3.	Zeolite characterization.....	96

6.2.4. Surfactant analysis .....	97
6.2.5. Adsorption experiments .....	98
6.3. Results and discussion.....	98
6.3.1. Characterization .....	98
6.3.2. Effect of initial pH .....	105
6.3.3. Adsorption kinetics .....	105
6.3.4. Adsorption isotherms .....	107
6.3.5. Mechanisms of SDBS adsorption by ZMS.....	108
6.4. Conclusions .....	110
6.5. References .....	110
PARTE III .....	115
7. Considerações finais.....	116
8. Conclusões.....	121
9. Sugestões para trabalhos futuros .....	124
10. Bibliografia.....	125

# Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Tipos de isotermas de adsorção (McCabe et al., 2001). .....	16
<b>Figure 4.1:</b> Particle size distribution of the Ch-zeolite. ....	53
<b>Figure 4.2:</b> (a) Photomicrographs of a grain Ch-zeolite by SEM. Bar length is 100 $\mu\text{m}$ and the magnification 250 x. (b) Typical topographic image for the original Ch-zeolite by SEM. Bar length is 20 $\mu\text{m}$ and the magnification 750 x. ....	53
<b>Figure 4.3:</b> Zeta potential of natural and activated Ch-zeolite as a function of pH ( $C_{\text{Zeolite}} = 0.22 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_0 = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$ and $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ solution of $\text{KNO}_3$ ). Experimental error: $\pm 3.0 \text{ mV}$ . ....	55
<b>Figure 4.4:</b> Influence of pH in manganese adsorption on natural and activated Ch-zeolite. $C_{\text{Zeolite}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_0 = 3.86 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ; $t_{\text{cont}} = 120 \text{ min}$ ; $T = 20^\circ\text{C}$ . Experimental error: $\pm 0.035 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . ....	56
<b>Figure 4.5:</b> Chemical diagram species for manganese aqueous solution. $C_0 = 1.82 \text{ mM Mn}^{2+}$ . ....	57
<b>Figure 4.6:</b> Manganese ions adsorption kinetics on activated Ch-zeolite. $C_{\text{Zeolite}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_0 = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ; $\text{pH} = 6.0$ . Experimental error: $\pm 0.073 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . ....	57
<b>Figure 4.7:</b> Manganese ion, $\text{Mn}^{2+}$ , adsorption isotherms onto natural and activated Ch-zeolite. $C_{\text{Zeolite}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ; $t_{\text{cont}} = 120 \text{ min}$ ; $\text{pH} = 6.0 \pm 0.2$ . Experimental error: $\pm 0.09 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . ....	59
<b>Figure 5.1:</b> Particle size distribution of the manganese oxide coated zeolite (MOCZ). ....	74
<b>Figure 5.2:</b> SEM micrograph of zeolite samples. (a) Natural zeolite, (b) MOCZ..	75
<b>Figure 5.3:</b> X-Ray diffractogram of the MOCZ sample. ....	75
<b>Figure 5.4:</b> XPS wide scan of MOCZ. ....	76
<b>Figure 5.5:</b> Manganese high resolution XPS spectra of MOCZ (before and after $\text{Mn}^{2+}$ adsorption). ....	77
<b>Figure 5.6:</b> Oxygen XPS detailed spectra of MOCZ (before and after $\text{Mn}^{2+}$ adsorption). ....	78

<b>Figure 5.7:</b> Zeta potential of MOCZ particles as a function of pH ( $C_{\text{MOCZ}} = 0.22 \text{ g L}^{-1}$ and $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ solution of $\text{KNO}_3$ ). Experimental error: $\pm 3.0 \text{ mV}$ .	78
<b>Figure 5.8:</b> Effect of MOCZ concentration on $\text{Mn}^{2+}$ removal. $C_0 = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\text{pH} = 6.0$ . Experimental error: $\pm 0.08 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .	79
<b>Figure 5.9:</b> Effect of pH on adsorption of $\text{Mn}^{2+}$ by MOCZ and the pH changes after adsorption. $C_0 = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ; $t_{\text{cont}} = 180 \text{ min}$ ; $C_{\text{MOCZ}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ; $T = 20^\circ\text{C}$ . Experimental error: $\pm 0.04 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .	80
<b>Figure 5.10:</b> Chemical diagram species for manganese aqueous solution. $C_0 = 1.82 \text{ mM Mn}^{2+}$ .	81
<b>Figure 5.11:</b> Manganese ions adsorption kinetics on MOCZ. $C_{\text{MOCZ}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_0 = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\text{pH} = 6.0$ . Experimental error: $\pm 0.06 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .	83
<b>Figure 5.12:</b> Manganese ion adsorption isotherms onto natural zeolite and MOCZ. $C_{\text{MOCZ}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ; $T = 20^\circ\text{C}$ ; $t_{\text{cont}} = 120 \text{ min}$ ; $\text{pH} = 6.0 \pm 0.2$ ; Experimental error: $\pm 0.07 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .	84
<b>Figure 6.1:</b> Scanning electron micrography of Na-zeolite (a) and ZMS modified with $36.33 \text{ mmol L}^{-1}$ (660% of ECEC).	99
<b>Figure 6.2:</b> FTIR spectra of the CTAB, natural zeolite and ZMS.	100
<b>Figure 6.3:</b> FTIR spectra of the natural zeolite after adsorption of CTAB at different concentrations.	101
<b>Figure 6.4:</b> Zeta potential of Na-zeolite and ZMS as a function of pH ( $C_{\text{ZMS}} = 0.22 \text{ g L}^{-1}$ and $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ solution of $\text{KNO}_3$ ). Experimental error: $\pm 2\text{mV}$ .	102
<b>Figure 6.5:</b> Schematic diagram of CTAB configurations on the zeolite surface. (a) CTAB loading below 100% of ECEC, (b) CTAB loading at 100% of ECEC, (c) CTAB loading above 100% of ECEC and (d) CTAB in a bilayer.	103
<b>Figure 6.6:</b> Sulphur XPS detailed spectra of ZMS surface (100% of ECEC) after SDBS adsorption.	104
<b>Figure 6.7:</b> Surface tension (liquid/air) values as a function of SDBS concentration.	104
<b>Figure 6.8:</b> Effect of pH on the SDBS adsorption onto ZMS. $C_{\text{ZMS}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_0 \approx 90 \text{ mg L}^{-1}$ ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t_{\text{cont}} = 180 \text{ min}$ . Experimental error: $\pm 2 \text{ mg g}^{-1}$ .	105

**Figure 6.9:** SDBS adsorption kinetics on ZMS.  $C_{ZMS} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_0 \approx 80 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH } 6.0$ . Experimental error:  $\pm 2 \text{ mg g}^{-1}$  ..... 106

**Figure 6.10:** SDBS adsorption isotherms onto Na-zeolite and ZMS.  $C_{ZMS} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{cont}} = 180 \text{ min}$ ;  $\text{pH } 9.0 \pm 0.2$ . Experimental error:  $\pm 2 \text{ mg SDBS g}^{-1}$ . ..... 108



# Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.1:</b> Principais aplicações industriais das zeólitas naturais.....	3
<b>Tabela 2.1:</b> Características da adsorção física e adsorção química. Adaptação de Rutheven (1997).....	7
<b>Tabela 2.2:</b> Série de seletividade de remoção de metais pesados em solução pelas zeólitas naturais (tratadas ou não) apresentadas em diversos trabalhos.....	13
<b>Tabela 2.3:</b> Valores de energia de hidratação ( $\Delta H_{hid}$ ) de alguns cátions metálicos e seus respectivos raios hidratados.....	15
<b>Tabela 2.4:</b> Fator de separação ( $R_L$ ) e tipo da isoterma de adsorção .....	18
<b>Tabela 2.5:</b> Principais zeólitas naturais com suas fórmulas químicas e estruturas cristalinas. Fonte: (Da Luz, 1994; Baerlocher et al., 2001).....	25
<b>Tabela 2.6:</b> Características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas (Fonte: modificado de Harben e Kuzvart, 1996).....	28
<b>Table 4.1:</b> Manganese ions adsorption capacity for different materials.....	46
<b>Table 4.2:</b> Influence of zeolite pretreatment on ion uptake.....	47
<b>Table 4.3:</b> Chemical composition of natural and activated zeolites .....	54
<b>Table 4.4:</b> Adsorption of $Mn^{2+}$ ions onto Ch-zeolite. Effect of activation on kinetic models.....	58
<b>Table 4.5:</b> Adsorption isotherm parameters for the $Mn^{2+}$ onto activated Ch-zeolites.....	60
<b>Table 5.1:</b> Ions adsorption capacity by different manganese oxide coated adsorbents .....	69
<b>Table 5.2:</b> Mineral phases present in sample MOCZ .....	76
<b>Table 5.3:</b> Kinetic constants of $Mn^{2+}$ ions adsorption onto MOCZ.....	82
<b>Table 5.4:</b> Adsorption isotherm parameters for the $Mn^{2+}$ onto MOCZ.....	85
<b>Table 6.1:</b> Surfactant adsorption capacities by different adsorbents.....	94
<b>Table 6.2:</b> Chemical properties of surfactants used in this study.....	96

<b>Table 6.3:</b> Hydrophobicity percentage of various ZMS according to CTAB concentration levels related to the ECEC of zeolite. ....	99
<b>Table 6.4:</b> Adsorption of SDBS onto ZMS. Effect of modification on kinetic models.....	107
<b>Table 6.5:</b> Adsorption isotherms parameters for the SDBS onto ZMS. ....	108
<b>Tabela 7.1:</b> Estimativa de custos para a zeólita ativada. ....	118
<b>Tabela 7.2:</b> Estimativa de custos para a zeólita modificada com óxido de manganês (MOCZ). ....	118
<b>Tabela 7.3:</b> Estimativa de custos para produção da zeólita modificada com surfactantes (ZMS). ....	120

# Lista de Símbolos e Abreviaturas

® – Marca registrada

$\Delta H$  – Calor de adsorção ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )

$\Delta H_{\text{hid}}$  – Energia de hidratação ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )

BET – Modelo de isoterma de Brunauer, Emmet e Teller

$C_{\text{ads}}$  – Concentração de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ )

$C_o$  – Concentração inicial de poluentes ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$  – Concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_f$  – Concentração final de poluentes ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_{\text{ZMS}}$  – Concentração de ZMS ( $\text{g L}^{-1}$ )

CEC – *Cation exchange capacity* (Capacidade de troca catiônica)

Ch-zeólita – Zeólita natural chilena

CMC – *Critical micellar concentration* (Concentração crítica micelar)

CTAB – Cetiltrimetilamônio brometo

CTCE – Capacidade de troca catiônica externa

DAM – Drenagem ácida de minas

ECEC – *External cation exchange capacity* (Capacidade de troca catiônica externa)

Erro experimental – Erro experimental ( $\pm 1,5$  vezes o desvio-padrão entre as médias – análise estatística de variância/ fator único)

FTIR – *Fourier transform infrared spectra* (Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier)

$K$  – Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$K_F$  – Fator de capacidade do modelo de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ )

$K_{fd}$  – Constante de difusão em filme líquido ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$K_i$  – Constante de difusão intr-partícula ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )

$K_I$  – Constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

- $K_2$  – Constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
- MOCZ – *Manganese oxide coated zeolite* (zeólita modificada com óxido de manganês)
- $m$  – Massa de material adsorvente (g)
- Na-zeólita – Zeólita na sua forma sódica
- $n$  – parâmetro de intensidade do modelo de Freundlich (–)
- $q$  – quantidade de poluente adsorvido por unidade de massa de material adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_t$  – quantidade de poluente adsorvido por unidade de massa de material adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_e$  – quantidade de poluente adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_{max}$  – capacidade máxima de adsorção em altas concentrações de equilíbrio – modelo de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $R$  – Coeficiente de correlação (–)
- $R_L$  – Fator de separação adimensional
- SDBS – Dodecil benzeno sulfonato de sódio
- SEM – *Scanning electron microscope* (Microscopia eletrônica de varredura)
- T – Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $t_{\text{cont}}$  – Tempo de contato (min)
- $V$  – Volume (L)
- XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* (Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X)
- XRD – *X-ray diffraction* (difração de raios-X)
- XRF – *X-ray fluorescence* (fluorescência de raios-X)
- ZMS – Zeólita modificada com surfactante
- PZC – Point of zero charge (Ponto de carga zero)

# PARTE I

## 1. Introdução

Efluentes líquidos urbanos e industriais provenientes de lavanderias, indústrias de fertilizantes, fármacos, tingimento, curtimento de couro, refinarias de petróleo, processamento de minerais e metais, petroquímica, alimentos e serviços diversos contendo elevadas concentrações de íons poluentes, vêm exigindo cuidados especiais devido ao seu nível de periculosidade quanto à poluição e contaminação de lençóis freáticos e cursos de água (ânions tóxicos, metais pesados, compostos orgânicos, surfactantes, biocompostos e corantes). Alguns desses compostos, quando excedem o limite de tolerância causam males ao ser humano e outras formas de vida. Desta forma, o estudo e o desenvolvimento de tecnologias para a remoção sustentável de poluentes vêm merecendo destaque na área ambiental nacional e mundial.

Entre as diversas técnicas de tratamento desses poluentes se destacam: troca iônica, evaporação, osmose reversa e precipitação química, precipitação-floculação, floculação-flotação, precipitação-floculação-flotação e processos oxidativos avançados. Muitas destas técnicas apresentam desvantagens como baixa eficiência operacional, elevado custo operacional e de capital e problemas na eliminação do lodo gerado (Sharma e Forster, 1994). Das tecnologias desenvolvidas que vêm apresentando boas possibilidades de aplicação nas indústrias são aquelas que têm a adsorção como princípio fundamental (Eccles, 1999).

Os processos de adsorção, na sua maioria, envolvem a remoção em adsorventes convencionais como as resinas sintéticas de troca-iônica e os carvões ativados que são eficientes na remoção de vários poluentes (Toledo et al., 1994). No entanto, esses materiais são normalmente caros, não-seletivos e seu custo de regeneração também é elevado.

Devido a esses problemas, vários estudos têm sido feitos com relação à pesquisa de adsorventes não-convencionais de baixo custo, tais como resíduos de produtos de operações industriais e agrícolas (cascas, serragens, cinzas volantes, lamas), materiais naturais (argilas, sílica, bentonitas, zeólitas) e biosorventes (algas, quitina, quitosana, turfa, leveduras, fungos ou biomassa bacteriana e de plantas) que representam uma alternativa potencialmente econômica, destacando-se um grande número de trabalhos dedicados ao estudo da adsorção em zeólitas, pelos resultados promissores e aplicações (novas) que vêm sendo obtidos (Babel e Kurniawan, 2002; Gupta e Suhas, 2009).

As zeólitas naturais são minerais microporosos formados por aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídos por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados em estruturas tridimensionais. A substituição parcial de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nos tetraedros resulta em um excesso de carga negativa a qual é compensada por cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Erdem et al., 2004; Doula, 2006). O fato dos íons trocáveis das zeólitas serem relativamente inócuos as tornam particularmente adequadas para remover íons de metais pesados. A Tabela 1.1 mostra as principais aplicações das zeólitas naturais na área industrial.

**Tabela 1.1:** Principais aplicações industriais das zeólitas naturais.

<b>Aplicações industriais</b>	<b>Usos</b>
Detergentes	Abrandamento de água por troca catiônica
Agricultura	Retenção de nutrientes, condicionador de solo e suportes para herbicida e fungicida
Tratamento de água e efluentes	Remoção de amônia, íons metálicos, tais como cádmio, chumbo, arsênio, zinco, entre outros
Tratamento de licores radioativos	Clinoptilolita e chabazita têm sido usadas para a remoção de íons radioativos de céσιο e estrôncio
Dessecação	Controle da umidade
Controle de odor	Controle de odor resultante da exalação de amônia e gás sulfídrico
Catálise	Reações catalíticas ocorrem nos sítios ativos externos e internos das zeólitas
Nutrição animal	Nutrientes são retidos no sistema de digestão animal por um período mais prolongado

Entretanto, as zeólitas naturais têm uma capacidade de troca iônica relativamente baixa e são comumente tratadas (ativadas e/ou modificadas) por métodos químicos ou físicos antes do seu uso (Inglezakis et al., 2001; Panayotova, 2001; Englert e Rubio, 2005; Oliveira e Rubio, 2007). A ativação com  $\text{NaCl}$  é amplamente empregada porque os íons sódio são facilmente removidos por outros cátions, aumentando assim a capacidade de adsorção (Cincotti et al., 2001; Englert e Rubio, 2005; Günay et al., 2007; Oliveira e Rubio, 2007). As propriedades de troca catiônica das zeólitas naturais podem ser exploradas para modificar sua superfície externa a fim de permitir a adsorção de outras

espécies (aniônicos e orgânicos não-polares) (Haggerty e Bowman, 1994; Xu e Boyd, 1995; Li e Bowman, 1997; Dikmen e Yörükogullari, 2010).

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo geral**

O objetivo desta tese é contribuir para o estudo da problemática ambiental envolvendo íons de metais pesados e surfactantes, além de oferecer informações técnicas e científicas no campo da pesquisa de tecnologias de remoção de poluentes selecionados em efluentes sintéticos, visando uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção em zeólitas naturais modificadas.

### **1.1.2. Objetivos específicos**

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Estudo e avaliação, em nível de bancada, de diferentes métodos de ativação/modificação de uma zeólita natural chilena (36% clinoptilolita e 33% mordenita);
- Caracterização físico-química e mineralógica do material adsorvente antes e depois da ativação/modificação e adsorção;
- Estudar a remoção de íons  $Mn^{2+}$  e dodecil benzeno sulfonato (surfactante aniônico) de soluções aquosas utilizando zeólita natural modificada;
- Avaliação de parâmetros importantes tais como: pH, cinética e isothermas de adsorção, usando como base de comparação os valores de capacidade máxima de adsorção;
- Determinação dos mecanismos envolvidos na remoção dos íons selecionados;
- Estudos de avaliação de custos.

## **1.2. Plano da tese**

Esta tese é apresentada na forma de artigos (publicados em periódicos internacionais). Todos os artigos foram escritos pelo primeiro autor, Silvio Roberto Taffarel, sendo que todos os trabalhos experimentais ficaram sob sua responsabilidade.



A tese está organizada em três **Partes**, cada uma sendo constituída pelos seguintes itens:

**Parte I:** Introdução, Objetivos geral e específicos, Revisão bibliográfica e Integração dos artigos;

**Parte II:** Resultados que estão apresentados na forma de **Artigos Científicos** (publicados). Cada artigo científico representa um **Capítulo** e são subdivididos em: Introdução, Materiais e Métodos, Resultados, Conclusões e Referências Bibliográficas;

**Parte III:** Considerações finais, Conclusões, Sugestões para trabalhos futuros e Bibliografias citadas na Introdução e Revisão bibliográfica da Parte I e Considerações finais da Parte III;

Os trabalhos elaborados durante esta tese foram desenvolvidos no Departamento de Engenharia de Minas da UFRGS, no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), sob a orientação do Professor Jorge Rubio.

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1. Fundamentos de adsorção**

A adsorção tem se mostrado uma alternativa amplamente empregada na separação de componentes químicos de uma mistura fluida, quando os métodos clássicos apresentam-se inadequados ou inviáveis economicamente. Este fenômeno caracteriza-se pela existência de uma fase sólida, denominada adsorvente e de uma fase fluida denominada adsorvato. Não existe qualquer miscibilidade entre essas fases, apenas existe na interface entre as mesmas uma região de atração entre o adsorvente e algumas espécies químicas existentes na fase fluida, denominadas adsorbatos (Moreira, 2005).

A adsorção resulta de uma interação favorável entre o material adsorvente e as espécies de soluto. Algumas interações podem contribuir para a adsorção e dessorção, como atração eletrostática, ligação covalente, ponte de hidrogênio, entre outras. Na adsorção de moléculas em solução sobre a superfície sólida há muitos fatores que devem ser considerados. Alguns deles são: temperatura, pH, competição com outros solutos, quantidade de material adsorvido por unidade de massa ou área do sólido, concentração inicial de soluto necessária para produzir uma determinada cobertura (ou grau de adsorção), concentração de soluto em que ocorre a saturação da superfície, orientação das moléculas adsorvidas sobre a superfície e os efeitos da adsorção nas propriedades do sólido.

Os estudos de adsorção em cristais zeolíticos apresentam grande importância nos processos de separação por adsorção, considerando-se o crescimento das aplicações das zeólitas comerciais. Nestes processos, o comportamento dinâmico dos leitos adsorventes é determinado pela difusividade intracristalina e para o projeto e otimização de tais processos, conhecimentos detalhados do equilíbrio e cinética de adsorção das fases envolvidas são requeridos (Schwanke, 2003).

#### **2.1.1. Adsorção química e física**

A adsorção pode ser de natureza química ou física. A adsorção física ou fisissorção ocorre entre a superfície sólida e as unidades do adsorvato, onde as interações são devido às forças de van der Waals entre moléculas: são, portanto, forças relativamente fracas e o processo pode ser revertido mais facilmente. O calor de adsorção é geralmente baixo (entre 2 e 6 kcal/mol). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se

limita apenas a uma camada. O equilíbrio é alcançado em menor tempo que na adsorção química (Ciola, 1981).

Na adsorção química ou quimissorção, o adsorbato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente e admite-se que há combinação das espécies a serem adsorvidas com a superfície do sólido através de interações fortes (ligações iônica ou covalente polar). O calor de adsorção é mais alto que na adsorção física (geralmente acima de 20 kcal/mol). As unidades do adsorbato (moléculas, átomos, íons) não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os sítios ativos. Geralmente envolvem apenas a primeira camada. A adsorção química pode ser ativada ou não-ativada (Ciola, 1981). É dita ativada quando a constante cinética de adsorção varia com a temperatura segundo equação semelhante à de Arrhenius e não-ativada quando a energia de ativação é muito pequena e a adsorção ocorre muito rapidamente (Peruch, 1997).

Uma diferenciação das características dos dois fenômenos é apresentada na Tabela 2.1 (Ciola, 1981; Rutheven, 1997).

**Tabela 2.1:** Características da adsorção física e adsorção química. Adaptação de Rutheven (1997).

Característica	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção ( $\Delta H$ )	Baixo, menor que 1 – 5 vezes o calor latente de vaporização.	Alto, maior que 1 – 5 vezes o calor latente de vaporização.
Especificidade	Não específico.	Altamente específico.
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas.	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies adsorvidas.
Faixa de temperatura	Significativo somente a temperaturas relativamente baixas.	Possível em uma gama extensa de temperaturas.
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorbato.	Com transferência de elétrons (formação de ligações químicas) entre o adsorbato e a superfície.
Cinética e reversibilidade	Rápida e reversível.	Pode ser lenta e irreversível.

A adsorção física representa o fenômeno da maioria dos processos de separação por adsorção. Este princípio também é observado na adsorção de hidrocarbonetos, onde, por não ocorrer a transferência/compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e a superfície e nem a dissociação das espécies adsorvidas, o processo torna-se unicamente representado pelo fenômeno de adsorção física.

Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura e, em geral, a elevação de temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia do adsorbato na superfície do adsorvente, ocasionando dessorção do adsorbato (Nassar e Magdy, 1997).

### **2.1.2. Forças de adsorção**

Uma partícula (molécula, átomo ou íon) na superfície de um sólido encontra-se em desequilíbrio quando há existência de uma força resultante atuando sobre a mesma. Esta força resultante é a responsável pela interação entre as partículas do adsorbato e sítios superficiais do adsorvente, promovendo, desta forma, o fenômeno de adsorção. As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do adsorbato e podem ser classificadas em três tipos:

Forças de dispersão (London);

Forças eletrostáticas;

Forças hidrofóbicas.

A contribuição de forças tipo London está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e hidrofóbicas dependerão do sistema adsorvente/adsorbato. As forças de dispersão, também chamadas de forças de London, pertencem ao grupo das forças de van der Waals e são geralmente muito fracas. Estas forças, baseadas na teoria da mecânica quântica, foram desenvolvidas em 1930 por Fritz London. Resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade eletrônica de moléculas vizinhas (Israelachvili, 1992). As forças de van der Waals podem ser ainda divididas em outros dois grupos: (a) Forças dipolo-dipolo – Moléculas com dipolos permanentes irão interagir por interações dipolo-dipolo; (b) Forças dipolo-dipolo induzido - o campo de um dipolo permanente induz um dipolo no átomo não-polar ou molécula vizinha (Israelachvili, 1992).

Forças eletrostáticas somente atuam na presença de adsorventes que possuam carga superficial, tais como as zeólitas. As interações eletrostáticas geram contribuições

adicionais à energia de adsorção, devido ao campo elétrico que é promovido na superfície dos adsorventes iônicos. Estas interações permitem a utilização de materiais sólidos específicos como adsorventes altamente seletivos a determinadas espécies químicas, combinando, para a separação de componentes em misturas complexas, o fenômeno de adsorção física com outros, como o de peneira molecular e a utilização de sítios iônicos (Prausnitz et al., 1986).

### **2.1.3. Fatores que influenciam na adsorção**

Os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética são:

- Velocidade de agitação: melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogênea, porque diminui a espessura da camada-limite e aumenta a taxa de transferência de massa;
- Razão sólido-líquido: quanto mais alta a relação sólido-líquido, maior a taxa de adsorção;
- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície de contato e maior a taxa de adsorção;
- Concentração inicial: a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada porque esta modifica o coeficiente de difusão;
- Ionização do adsorbato: é geralmente desfavorável à adsorção por sólidos hidrofóbicos, compostos altamente ionizados são pobremente adsorvidos. Uma mudança na ionização pode afetar drasticamente a adsorção. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. O valor ótimo do pH deve ser determinado para cada adsorbato;
- Natureza do adsorvente: a estrutura química do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional;
- Solubilidade do adsorbato: grupos polares na estrutura do adsorbato geralmente diminuem a adsorção a partir de soluções aquosas pela alta afinidade dessas espécies com a água;

- Área superficial: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção, maior será a quantidade de adsorbato removido da solução;
- Temperatura: a adsorção é geralmente exotérmica. Na maioria dos sistemas, um aumento da temperatura implica em uma diminuição na quantidade adsorvida. A dessorção pode ser realizada com um aumento de temperatura;
- Distribuição da matéria mineral e presença de grupos polares na superfície do sólido são fatores que interferem no grau de adsorção (Mellah e Chegrouche, 1997).

#### **2.1.4. Troca iônica**

A troca iônica ocorre quando a adsorção do soluto (espécie iônica) na matriz adsorvente é acompanhada pela simultânea desorção de uma quantidade equivalente (mesma carga total) de espécies iônicas (Dabrowski, 2001). A quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende de suas características químicas e estruturais, e é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), comumente medida em miliequivalentes por grama ( $\text{meq g}^{-1}$ ).

Na zeólita a troca catiônica ocorre em função das cargas negativas originadas da substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nos tetraedros estruturais, compensadas pelos cátions situados em cavidades ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ), que podem ser trocados por outros do meio aquoso. Quantitativamente, avalia-se a capacidade de troca catiônica pela quantidade de Al na zeólita: quanto maior a quantidade de alumínio (menor razão Si/Al), maior o desbalanceamento de carga, maior o número de cátions de compensação e, portanto, maior a capacidade de troca catiônica (CTC) (Pabalan e Bertetti, 2001). Conforme essa observação (menor relação Si/Al equivale a maior CTC), Zamzow et al. (1990) observaram a seguinte ordem de CTC para as zeólitas estudadas: phillipsita > chabazita > erionita > clinoptilolita > mordenita.

Existem duas características importantes para qualquer reação de troca iônica: a troca equivalente entre íons (equivalência de cargas elétricas) e a preferência relativa de cada material por íons distintos (Weber, 1972). A capacidade catiônica de um material é determinada teoricamente pelo número total de grupos funcionais aniônicos da superfície por unidade de massa do mesmo. Pabalan e Bertetti (2001) ressaltam que, na prática, o comportamento de troca iônica da zeólita depende dos seguintes fatores: tamanho do íon e configuração/dimensão dos canais que determinam se um cátion pode ou não adentrar

numa estrutura particular, densidade de carga da estrutura aniônica, carga iônica (valência) e concentração da solução eletrolítica externa.

O processo de troca iônica é amplamente conhecido e utilizado no tratamento de águas e efluentes (Weber, 1972), sendo que suas principais aplicações são: abrandamento (remoção de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), remoção de metais pesados, sólidos dissolvidos e nitrogênio (na forma de  $\text{NH}_4^+$ ) (Metcalf e Eddy, 2003). Este processo consiste em uma tecnologia atrativa especialmente quando minerais de baixo custo podem ser utilizados como materiais trocadores de íons (Demir et al., 2002).

Diversos estudos relatam o fenômeno de troca iônica em zeólitas naturais. Segundo Inglezakis et al. (2002), os cátions (principalmente sódio, potássio, cálcio e magnésio) presentes na estrutura da maioria das zeólitas naturais são trocáveis com diversos cátions de soluções de metais pesados.

Muitos autores preferem converter a zeólita natural para a forma homoiônica (ou próxima a essa condição) para melhorar sua capacidade de troca iônica. Nesse caso, o mineral é tratado com uma solução salina (por exemplo, NaCl), com a finalidade de substituir seus íons trocáveis pelo cátion da solução (exemplo, clinoptilolita-Na).

De acordo com Woinarski et al. (2003), o pré-tratamento com NaCl aumenta a capacidade de troca iônica, uma vez que o  $\text{Na}^+$  é mais facilmente removido dos canais da zeólita que outros cátions, como  $\text{Ca}^{2+}$ , e promove, ainda, a remoção de impurezas de possíveis poros entupidos.

Athanasiadis e Helmerich (2005) também observaram aumento na capacidade de remoção de zinco por clinoptilolita sódica, assim como Curkovic et al. (1997) ao estudar a remoção de chumbo e cádmio em solução.

Doula e Dimirkou (2008) trataram a clinoptilolita natural com solução de nitrato de ferro (III) em condições extremamente básicas. A clinoptilolita-Fe mostrou-se eficiente na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  da água de abastecimento e, ao mesmo tempo, agiu como abrandador de água.

#### **2.1.4.1. Isoterma de troca iônica**

O processo de troca iônica pode ser representado pela reação (Equação 1) (Collela, 1996):



onde  $m$  e  $n$  são as valências dos cátions trocáveis  $M$  e  $N$  e os índices  $(aq)$  e  $(s)$  indicam solução e zeólita, respectivamente.

De acordo com Collela (1996), os dados experimentais de troca iônica obtidos no equilíbrio a uma dada temperatura e força iônica, são usualmente utilizados para obter a isoterma de troca iônica. Esta curva serve como ferramenta apropriada para avaliar de forma imediata a seletividade da zeólita por um determinado cátion ( $M^{m+}$ ) em relação a outro ( $N^{n+}$ ). Por convenção, a isoterma é representada pela fração equivalente do cátion que entra,  $E_M$  (presente em equilíbrio numa fase líquida), versus a fração equivalente  $\bar{E}_M$  do mesmo cátion na zeólita; lembrando que, por definição:  $E_M + E_N = 1$  e  $\bar{E}_M + \bar{E}_N = 1$ .

A preferência da zeólita pelo cátion  $M^{m+}$  em relação a  $N^{n+}$  pode ser expressa pelo coeficiente de seletividade  $\alpha$  (Equação 2) (Pabalan e Bertetti, 2001).

$$\alpha = \frac{m}{n} \cdot \frac{\bar{E}_M E_N}{\bar{E}_N E_M} \quad (2)$$

De acordo com os autores, os critérios de seletividade são:

se  $\alpha > (m/n)$ , a zeólita é seletiva para  $M^{m+}$ ;

se  $\alpha = (m/n)$ , a zeólita não exhibe preferência;

se  $\alpha < (m/n)$ , a zeólita é seletiva para  $N^{n+}$ .

#### **2.1.4.2. Seletividade**

Ao contrário da maioria dos trocadores iônicos não-cristalinos (ex: resinas orgânicas e géis inorgânicos), a estrutura tridimensional da zeólita cristalina impõe sua seletividade entre os íons competidores. A clinoptilolita, por exemplo, possui uma CTC relativamente baixa (aproximadamente 2,25 meq g<sup>-1</sup>), mas apresenta seletividade por cátions de raio iônico grande ( $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$ ).

As séries de seletividade de remoção de cátions pelas zeólitas naturais (tratadas ou não) obtidas em diversos trabalhos (Tabela 2.2) mostram que dentre as zeólitas mais comuns, a clinoptilolita tem sido a mais estudada.

Os resultados dos estudos de seletividade vêm apontando (independente do tipo de zeólita) a preferência pelo chumbo, entre os diferentes íons analisados. Entre os metais



menos retidos pelas zeólitas, vários autores vêm apontando o níquel (Zamzow et al., 1990; Ouki e Kavannagh, 1997; Faghihian et al., 1999; Bosco et al., 2005; Ríos et al., 2008) e o cromo III (Ouki e Kavannagh, 1997; Genç-Fuhrman et al., 2007; Ríos et al., 2008; Shinzato et al., 2009).

**Tabela 2.2:** Série de seletividade de remoção de metais pesados em solução pelas zeólitas naturais (tratadas ou não) apresentadas em diversos trabalhos.

<b>Zeólita</b>	<b>Seletividade entre íons analisados</b>	<b>Referência</b>
Clinoptilolita-Na	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^+ > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$	(Zamzow et al., 1990)
Clinoptilolita-Na	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$	(Ouki e Kavannagh, 1997)
Clinoptilolita-Na	$Pb^{2+} > Cd^{2+}$	(Curkovic et al., 1997)
Clinoptilolita	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Cs^+ > Ni^{2+}$	(Faghihian et al., 1999)
Clinoptilolita-Na	$Pb^{2+} > Ba^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Cs^+ > Ni^{2+}$	(Faghihian et al., 1999)
Clinoptilolita	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$	(Yuan et al., 1999)
Clinoptilolita-Na	$NH_4^+ > Pb^{2+} > Na^+ > Cd^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+}$	(Langella et al., 2000)
Clinoptilolita	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$	(Inglezakis et al., 2002)
Clinoptilolita	$Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$	(Erdem et al., 2004)
Clinoptilolita-Na	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$	(Mozgawa e Bajda, 2005)
Clinoptilolita	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$	(Kleinübing, 2006)
Clinoptilolita-NH <sub>4</sub>	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$	(Sprynskyy et al., 2006)
Clinoptilolita-Na	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} \approx Zn^{2+}$	(Cincotti et al., 2006)
Clinoptilolita	$Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > As^{3+} > Cr^{3+}$	(Genç-Fuhrman et al., 2007)
Clinoptilolita	$Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$	(Kocaoba et al., 2007)
Clinoptilolita-H	$Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$	(Castaldi et al., 2008)
Clinoptilolita	$Pb^{2+} > Zn^{2+}$	(Trgo et al., 2010)
Mordenita	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$	(Yuan et al., 1999)
Mordenita	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$	(Pitcher et al., 2004)
Chabazita-Na	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$	(Ouki e Kavannagh, 1997)
Escolécita	$Cr^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$	(Jimenez et al., 2004)
Escolécita	$Cr^{3+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$	(Bosco et al., 2005)

Além do tamanho do íon presente na solução e da configuração/dimensão dos canais do mineral, Langella et al. (2000) verificaram que a seletividade da clinoptilolita segue a teoria de Eisenmann (1962). Segundo esta teoria, a capacidade de uma superfície contendo cargas fixas em atrair íons de metais alcalinos pode ser explicada pelas energias de hidratação dos íons e de ligação eletrostática. Sherry (1979) estendeu esse modelo para os íons divalentes, ao verificar, assim como Colella (1996), que a preferência da zeólita por um metal ou outro também dependeria da energia livre de hidratação dos íons; metais com elevada energia de hidratação tenderiam a permanecer em solução.

Segundo Lee (1999), as medidas de mobilidade ou condutividade iônica em soluções aquosas revelam que, quanto maior o raio do íon hidratado, menor é a sua mobilidade. Assim sendo, as zeólitas são bastante seletivas para cátions monovalentes por apresentarem baixas densidades de carga, enquanto que, para cátions divalentes, a seletividade é predominantemente determinada por suas energias de hidratação (Kleinübing, 2006). Desse modo, elas tendem a preferir cátions com menor energia de hidratação, como chumbo e cádmio. Conforme Ouki e Kavannagh (1997), esse fato, por si só, explicaria a maior preferência da clinoptilolita pelo chumbo – que apresenta menor valor (absoluto) de  $\Delta H_{hid}$  que os demais íons divalentes (Tabela 2.3). No entanto, em relação à competição entre os demais íons (Cu, Cd, Zn, Cr, Co, Ni), a ordem de preferência da clinoptilolita não seguiu os valores (absolutos) decrescentes de  $\Delta H_{hid}$ , como observado na chabazita (Tabela 2.2). Verificou-se que a concentração inicial dos metais influenciou, nesse caso, a eficiência de remoção pela clinoptilolita. O maior índice de remoção ocorreu em soluções com concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; acima desse valor, os autores observaram uma diminuição na capacidade de retenção dos íons (exceto do  $\text{Pb}^{2+}$ ). Resultados semelhantes foram obtidos por Wang et al. (2007) ao estudar a remoção do níquel pela mordenita-Na, e também por Trgo e Peric (2003) no caso da remoção de zinco por tufos zeolíticos da região da Croácia, composta por 50% de clinoptilolita.

O processo de remoção de metais pela zeólita depende também de outras variáveis relacionadas às condições do tratamento como temperatura do sistema, pH da solução, tamanho dos grãos da zeólita, entre outras.

Em geral, o aumento da temperatura favorece a remoção de metais em solução pela zeólita (Curkovic et al., 1997; Woinarski et al., 2003; Jimenez et al., 2004; Wang et al., 2007).

**Tabela 2.3:** Valores de energia de hidratação ( $\Delta H_{\text{hid}}$ ) de alguns cátions metálicos e seus respectivos raios hidratados.

Íon	Raio iônico hidratado (Å)	<sup>d</sup> $\Delta H_{\text{hid}}$ (kJ/mol)	Íon	Raio iônico hidratado (Å)	<sup>d</sup> $\Delta H_{\text{hid}}$ (kJ/mol)
Íons +1					
Cs	3,29 <sup>a</sup>	-263	Na	3,58 <sup>a</sup>	-405
Rb	3,29 <sup>a</sup>	-296	Li	3,82 <sup>a</sup>	-515
K	3,31 <sup>a</sup>	-321			
Íons +2					
Ba	4,04 <sup>a</sup>	-1304	Mg	4,28 <sup>a</sup>	-1922
Sr	4,12 <sup>a</sup>	-1445	Cu	4,19 <sup>b</sup>	-2100
Pb	4,01 <sup>b</sup>	-1480	Ni	4,04 <sup>b</sup>	-2106
Ca	4,12 <sup>a</sup>	-1592	Co	4,23 <sup>b</sup>	-2054
Cd	4,26 <sup>b</sup>	-1806	Zn	4,30 <sup>b</sup>	-2044
Mn	4,38 <sup>b</sup>	-1845			
Íons +3					
Fe	4,28 <sup>c</sup>	-4376	Al	4,75 <sup>c</sup>	-4660
Cr	4,61 <sup>b</sup>	-4402			

Fontes: <sup>a</sup>Lee (1999), <sup>b</sup>Semmens e Seyfarth (1978), <sup>c</sup>Gerrtsen e Kovsky (2005), <sup>d</sup>Wulfsberg (1987).

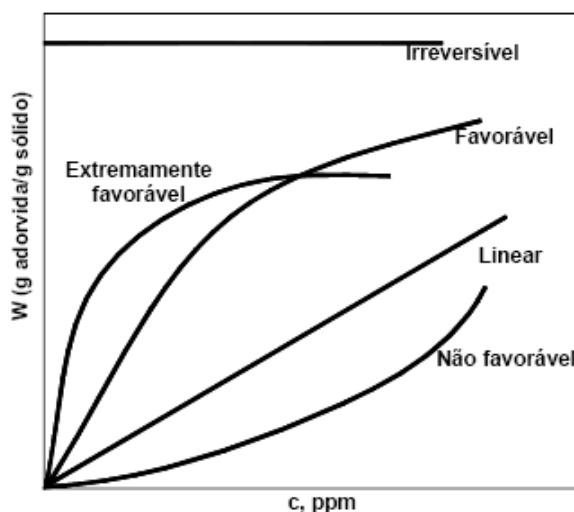
Em relação ao tamanho dos grãos da zeólita, Ouki e Kavannagh (1997) e Ören e Kaya (2006) não observaram nenhuma influência direta no processo de remoção dos íons estudados (Pb, Cu, Cd, Zn, Cr, Co, Ni), embora Sprynskyy et al. (2006) afirmem que, no caso da clinoptilolita, a menor granulometria favoreça a capacidade de adsorção de metais.

Autores como Ouki e Kavannagh (1997), Mier et al. (2001), Bosso e Enzweiler (2002), Jimenez et al. (2004), Pitcher et al. (2004), Pergher et al. (2005), Bosco et al. (2005), Wingenfelder et al. (2005), Doula (2006), Ören e Kaya (2006), Sprynskyy et al. (2006); Panuccio et al. (2007), Wang et al. (2007), entre outros, verificaram que a variação do pH da solução influenciaria na propriedade de retenção iônica pela zeólita, uma vez que, com sua diminuição, os íons  $H^+$  passariam a competir também pelos sítios de adsorção.

### 2.1.5. Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção é a relação, a uma dada temperatura, entre a quantidade de espécie adsorvida na superfície e a concentração de equilíbrio da mesma na solução (ou pressão de equilíbrio no caso de gases). As isotermas podem ser obtidas experimentalmente e representadas de forma gráfica para um determinado componente.

O comportamento típico que as isotermas podem apresentar está representado na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Tipos de isotermas de adsorção (McCabe et al., 2001).

Todos os sistemas mostram uma redução na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura e, assim, o adsorbato é removido aumentando a temperatura até mesmo para casos chamados “irreversíveis”. No entanto, a dessorção requer uma temperatura muito maior quando a adsorção é fortemente favorável ou irreversível.

As isotermas podem ser representadas por modelos simples que relacionam diretamente a massa da espécie adsorvida no adsorvente em função da concentração de equilíbrio da mesma na fase líquida. Os mais utilizados no estudo da adsorção monocomponente são os modelos de Langmuir e de Freundlich (Perry e Green, 1999).

#### 2.1.5.1. Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas (McKay et al., 1982). Porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção.

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios (Ciola, 1981). O modelo da isoterma de Langmuir segue as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados;
- Cada sítio ativo pode acomodar uma única espécie adsorvida (monocamada);
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença de outras espécies em sítios vizinhos (Ciola, 1981).

Para casos em que a adsorção ocorre em fase líquida, a equação que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 3.

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

onde  $q_e$  (mg de adsorbato/g de adsorvente) é a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio,  $q_{\max}$  (mg de adsorbato/g de adsorvente) é a quantidade máxima de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente na qual ocorre a formação de uma monocamada completa do adsorbato,  $K$  (L mg<sup>-1</sup> de adsorbato) é a constante da isoterma de Langmuir relacionada com a energia de adsorção e  $C_e$  (mg de adsorbato/litro de solução) é a concentração de adsorbato na fase líquida (não adsorvida) no equilíbrio.

A Equação 3 pode ser rearranjada, obtendo-se assim a seguinte forma linearizada:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

onde podemos obter facilmente os parâmetros de Langmuir  $q_{\max}$  e  $K$  pelos coeficientes angular e linear, respectivamente. Os parâmetros  $K$  e  $q_{\max}$  são constantes (para uma determinada T) que apresentam significado físico. O parâmetro  $K$  representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Altos valores de  $K$  indicam forte afinidade do adsorbato pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro  $q_{\max}$  representa (indiretamente) o número total de sítios disponíveis no material adsorvente, sendo que  $q_{\max}$  está relacionado com a constante de equilíbrio de Langmuir ( $K_L$ ) através da Equação 5. Assim, ambos os

parâmetros refletem adequadamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção.

$$K_L = q_{\max} K \quad (5)$$

A constante de equilíbrio ( $K_L$ ) pode ser usada para determinar a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) usando a equação de Clausius-Clapeyron (McKay et al., 1982):

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (6)$$

Valores negativos de  $\Delta H$  indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção e valores positivos do calor de adsorção indicam que calor é retirado das vizinhanças. Na maioria dos processos de adsorção, existe desprendimento de calor ( $\Delta H$  negativo).

A forma da isoterma permite prever se a adsorção é favorável ou desfavorável (Weber e Chakravorti, 1974). Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional,  $R_L$ , definido pela Equação 7 (Hall et al., 1966), podendo-se a partir deste fator avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{(1 + KC_o)} \quad (7)$$

onde  $C_o$  é a concentração inicial do adsorvato. O valor de  $R_L$  indica a forma da isoterma, de acordo com a Tabela 2.4.

**Tabela 2.4:** Fator de separação ( $R_L$ ) e tipo da isoterma de adsorção

Fator de Separação, $R_L$	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

### 2.1.5.2. *Isoterma de Freundlich*

A equação de Freundlich foi desenvolvida com o objetivo de suprir a limitação da equação de Langmuir de assumir que a adsorção em um ponto da superfície do sólido adsorvente não influencia na adsorção do ponto (sítio) vizinho e que cada sítio pode reter somente uma unidade do adsorbato, sendo que na realidade o calor de adsorção depende da concentração de adsorbato na fase sólida.

O modelo é representado por uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção, sendo útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (Fritz e Schlünder, 1981). Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, este modelo não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo ao eixo da concentração.

O modelo de Freundlich pode ser representado pela Equação 8:

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (8)$$

onde  $K_F$  é a constante relacionada à capacidade do adsorvente e  $n$  é a constante relacionada à intensidade de adsorção. A Equação 8 pode ser linearizada de maneira que os parâmetros de Freundlich possam ser determinados pelos coeficientes angular e linear:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (9)$$

A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero (Fritz e Schlünder, 1981) e sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado. O expoente  $n$  indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições favoráveis de adsorção.

### 2.1.6. *Cinética de adsorção*

O conhecimento da cinética de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, sendo que vários modelos cinéticos podem ser testados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados experimentais cinéticos com o modelo testado revela o mecanismo de adsorção. A cinética permite ainda

determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção (Ho e Mckay, 1999a, 1999b; Sengil e Ozacar, 2005). Segundo Fernandes (2005), a seqüência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos consiste em:

- Transporte das espécies de adsorbato do interior da fase fluida até a camada limite adjacente ao sólido;
- Movimento das moléculas através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Difusão das moléculas no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação do meio, portanto, um aumento da concentração de adsorbato pode acelerar o transporte de adsorbato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das espécies do adsorbato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (Fernandes, 2005).

Uma ou mais dessas etapas pode ser a etapa limitante do processo de adsorção, o qual poder ser modelado de maneira empírica ou fenomenológica. A seguir são apresentados alguns modelos empíricos para descrição da cinética de adsorção.

A velocidade específica de adsorção de poluentes pode ser afetada, entre outros, pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas e distribuição de tamanho dos poros do sólido adsorvente (Sun e Xiangjing, 1997).

#### **2.1.6.1. Modelos empíricos**

Vários modelos cinéticos empíricos de adsorção têm sido aplicados para descrever os mecanismos de adsorção entre adsorvente e adsorbato: modelo cinético de pseudo-primeira-ordem, modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, modelo de difusão intrapartícula e modelo de difusão no filme líquido.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Lagergren, 1989) é dado pela Equação 10. Este modelo assume que a taxa de soluto adsorvido por unidade de



massa de adsorvente é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido no tempo considerado.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

onde  $q_e$  e  $q_t$  são a quantidade de adsorbato adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente e  $k_1$  é a constante de adsorção de primeira ordem de Lagergren ( $\text{min}^{-1}$ ). Após integração da Equação 10 definida pela aplicação das condições de contorno  $q_t = 0$  para  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  para  $t = t$ , tem-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (11)$$

Se  $\log(q_e - q_t)$  for igual ao coeficiente linear obtido ao plotar a Equação 11, temos uma cinética de primeira ordem verdadeira. Se for diferente, mas a Equação 11 descrever bem os resultados, temos uma cinética de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado por Ho e McKay (1998) é dado pela Equação 12:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

onde  $k_2$  é a constante cinética de adsorção de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Aplicando as mesmas condições de contorno descritas anteriormente, a forma integrada da Equação 12 torna-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Este modelo é baseado na suposição de que a etapa limitante do processo pode ser a adsorção química através do compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (Taty-Costodes et al., 2003). Ainda,  $h = k_2 q_e^2$  é a taxa inicial de adsorção.

As espécies de adsorbato são transportadas da fase aquosa para a superfície do adsorvente e, posteriormente, podem difundir para o interior das partículas se estas são porosas. A difusão intra-partícula é governada pela Equação 14 (Weber e Morris, 1962):

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} \quad (14)$$

onde  $k_{dif}$  é a constante de difusão intra-partícula ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

Quando o transporte de adsorbato da fase líquida para a superfície externa da fase sólida tem um papel significativo na adsorção, o modelo de difusão no filme líquido, dado pela Equação 15 (Boyd et al., 1947), pode ser aplicado:

$$\ln(1 - F) = -k_{df} t \quad (15)$$

onde  $F$  é a fração  $q/q_e$  e  $k_{df}$  é a constante cinética. Um gráfico dos dados experimentais de  $-\ln(1 - F)$  por  $t$  com interceptação na origem sugere que o processo cinético de adsorção é controlado pela difusão no filme líquido em torno do sólido adsorvente.

## 2.2. Zeólitas

As zeólitas foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “zeo” (ferver) e “lithos” (pedra), ou seja, “pedras que fervem”, devido a sua característica peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água (Coombs et al., 1997). Somente em 1926 a propriedade de adsorção e o termo “peneira molecular”, referente à permissão de passagem de pequenas moléculas e exclusão das maiores, foram atribuídos a um tipo de zeólita denominada chabazita (Braga e Morgan, 2007).

No final dos anos 50, mais de 2000 ocorrências distintas de zeólitas naturais foram descobertas em mais de 40 países, e muitas aplicações industriais foram desenvolvidas baseadas em sua gama de propriedades físico-químicas (Celta-Brasil, 2008). De acordo com Passaglia e Sheppard (2001), existem 52 espécies de zeólitas distribuídas em 38 tipos de estruturas diferentes e mais de 150 espécies já foram sintetizadas no mundo todo (Flanigen, 1981).

As zeólitas naturais são minerais, aluminossilicatos hidratados porosos, formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e de  $\text{AlO}_4$ , ligados entre si por um átomo de oxigênio, que oferece grandes canais e grandes áreas superficiais internas para adsorção e troca iônica. Nas cavidades interconectadas estão situados os cátions metálicos e as moléculas de água (Zambow et al., 1990). O íon alumínio (III) é pequeno suficiente para ocupar a posição no centro do tetraedro de quatro átomos de oxigênio, e a substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , que tem uma carga positiva a menos que o silício, resultando em uma carga líquida negativa no lugar de cada átomo de alumínio (Breck, 1974). A carga residual negativa é neutralizada pela adsorção eletrostática de cátions trocáveis de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, tais como sódio, cálcio, potássio e magnésio. Por conseguinte, as zeólitas têm uma forte afinidade por cátions de metais de

transição, alcalinos e alcalino-terrosos, mas pouca afinidade por ânions e moléculas orgânicas não polares (Zambow et al., 1990; Mier et al., 2001; Inglezakis et al., 2002).

A estrutura da zeólita pode apresentar uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, com abertura dos poros variando de 3 a 10 Å, conforme o tipo de estrutura (Da Luz, 1994). Cabe ressaltar que a uniformidade no tamanho e na forma dos anéis de tetraedros das zeólitas contrasta, por sua vez, com a relativa variedade de tamanho dos poros de outros materiais adsorventes como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado.

As propriedades de adsorção das zeólitas resultam, portanto, de sua capacidade de troca iônica (Bailey et al., 1999). Os cátions nos canais são livres para trocar com cátions em solução tais como chumbo, cádmio, zinco e manganês (Groffman et al., 1992; Bailey et al., 1999). O fato dos íons trocáveis das zeólitas serem inofensivos (sódio, potássio, magnésio e cálcio) faz com que estas sejam particularmente adequadas para a remoção de íons de metais pesados indesejáveis presentes em águas e efluentes industriais (Curkovic et al., 1997). Depósitos deste grupo mineral ocorrem em abundância, fazendo-o rapidamente disponível e não dispendioso (Bailey et al., 1999).

Zeólitas são importantes trocadores de cátions inorgânicos. Atualmente, competem com resinas de troca iônica no processo de abrandamento de água e na purificação de efluentes e esgotos. Zeólitas mostram alta seletividade para troca de cátions, boa resistência à temperatura e radiações ionizantes, e excelente compatibilidade com o ambiente. São largamente utilizadas como adsorventes seletivos, como peneiras moleculares e como catalisadores, sendo sua propriedade de troca iônica empregada também como uma ferramenta para mudança de estrutura a fim de obter performances específicas (Collela, 1996).

Entretanto, aplicações de zeólitas naturais em escala industrial são limitadas à remoção de amônia de esgotos municipais, efluentes industriais e, em menor escala, para remoção de  $Cs^+$  e  $Sr^+$  de efluentes radioativos (Kesraoui-Ouki et al., 1994; Ouki e Kavannagh, 1997). Muitas das atuais ou potenciais aplicações das zeólitas como trocadores iônicos nas áreas, industrial, agrícola e ambiental envolvem o uso de materiais de origem natural. Isto depende de considerações econômicas, mas propriedades específicas, tais como seletividade por espécies nocivas ou tóxicas, têm também sido boas razões para usar estes materiais. Grandes quantidades de pesquisas em zeólitas naturais trocadoras de

cátions têm sido focadas nos tipos ocorrentes mais comuns, especialmente clinoptilolita, mordenita e chabazita (Collela, 1996).

### 2.2.1. Classificação das zeólitas

Existem várias classificações de zeólitas e muitas são, na realidade, derivadas de outras. Por exemplo, Armbruster e Gunter (2001) apresentam em seu trabalho uma classificação que se baseia na de Gottardi e Galli (1985) que, por sua vez, já é uma modificação da classificação de Breck (1974).

A classificação de Breck (1974) é definida em termos de unidades fundamentais de construção secundárias (*Secondary building units* - SBU's). As SBU's correspondem a estruturas geradas pelas ligações dos tetraedros (unidades primárias) como anéis, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais. As zeólitas são classificadas em 7 grupos:

- *Grupo 1 (S4R* - anel simples de 4 tetraedros): analcima, harmotome, phillipsita, gismondina, laumontita, paulingita, yugawaralita, (P).
- *Grupo 2 (S6R* - anel simples de 6 tetraedros): erionita, offretita, levyna, sodalita hidratada.
- *Grupo 3 (D4R* – anel duplo de 4 tetraedros): A, N-A, ZK-4.
- *Grupo 4 (D6R* - anel duplo de 6 tetraedros): faujasita, cabazita, gmelinita, X, Y, ZK-5, L.
- *Grupo 5 (T<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)*: natrolita, esolecita, mesolita, thomsonita, gonnardita, edingtonita.
- *Grupo 6 (T<sub>8</sub>O<sub>16</sub>)*: mordenita, dachiardita, ferrierita, epistilbita, bikitaia.
- *Grupo 7 (T<sub>10</sub>O<sub>20</sub>)*: heulandita, clinoptilolita, estilbita, brewsterita.

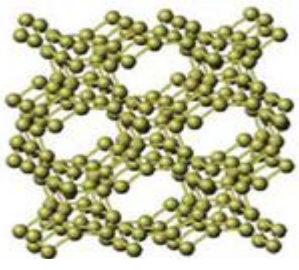
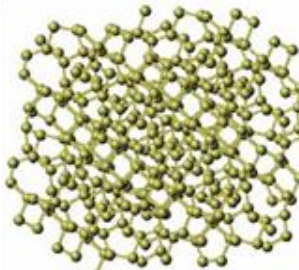

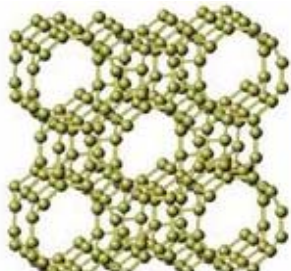
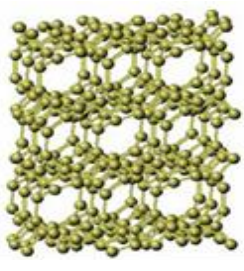
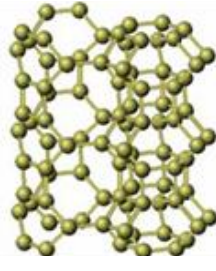
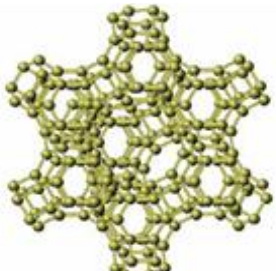
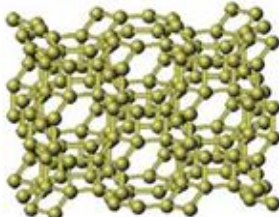
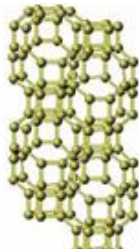
Uma classificação similar à de Breck (1974), adotada por Gottardi e Galli (1985) subdivide a família das zeólitas em:

- *Zeólitas fibrosas* (ex: natrolita, esolecita, thomsonita, edingtonita, gonnardita).
- *Zeólitas com anel de conexão simples de 4 tetraedros* (ex: analcima, wairakita, laumontita, viseita).

- Zeólitas com anel de conexão dupla de 4 tetraedros (ex: gismondina, phillipsita, garronita, amicita).
- Zeólitas com anel (simples e duplo) de 6 tetraedros (ex: gmelinita, chabazita, erionita, faujasita, levinita).
- Zeólitas do grupo da mordenita (ex: mordenita, dachiardita, ferrierita).
- Zeólitas do grupo da heulandita (ex: heulandita, clinoptilolita, estilbita, barrerita).

A Tabela 2.5 mostra os principais tipos de zeólitas naturais, bem como as respectivas fórmulas químicas e representações estruturais.

**Tabela 2.5:** Principais zeólitas naturais com suas fórmulas químicas e estruturas cristalinas. Fonte: (Da Luz, 1994; Baerlocher et al., 2001).

<p>Laumontita <math>\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></p> 	<p>Clinoptilolita <math>(\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}</math></p> 	<p>Stilbita <math>\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}</math></p> 
<p>Mordenita <math>(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math></p> 	<p>Heulandita <math>(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{-Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}</math></p> 	<p>Offretita <math>(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}</math></p> 
<p>Faujasita <math>(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}</math></p> 	<p>Phillipsita <math>(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></p> 	<p>Chabazita <math>\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></p> 

Há ainda a classificação que se baseia na configuração geométrica da estrutura cristalina da zeólita, identificada por um código de três letras, por exemplo: CHA (chabazita, willhendersonita), ERI (erionita), FAU (faujasita), HEU (clinoptilolita, heulandita), MOR (mordenita) etc. (Baerlocher et al., 2001).

Apesar de úteis, a enorme quantidade de classificações, em grande parte derivadas umas das outras, pode causar confusão para muitos pesquisadores. Por isso o critério na escolha de uma deve ser definido pela natureza do trabalho (cristalográfico, mineralógico, etc.)

### **2.2.2. Ocorrências das zeólitas naturais**

Zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos, como em ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos (Da Luz, 1994). Podem ocorrer em amígdalas e fendas de rochas ígneas, principalmente em vulcânicas básicas, e também como constituintes de rochas metamórficas de baixo grau e sedimentares (Hay e Sheppard, 2001). Segundo Barrer (1982), as ocorrências sedimentares frequentemente correspondem a depósitos de grande interesse tecnológico e, usualmente, consistem de minérios formados de cristais de zeólitas de dimensões muito pequenas.

A produção mundial de zeólita natural está estimada entre 2,5 e 3 milhões de toneladas, sendo os principais produtores: China (1,75 a 2,25 Mt), Coréia do Sul (175.000 t), Japão (140.000 a 160.000 t), Estados Unidos da América (65.000 t), Cuba (35.000 a 45.000 t), Hungria (30.000 t), Turquia (35.000 t), Eslováquia (25.000 t), Nova Zelândia (18.000 a 22.000 t), Bulgária (15.000 t), África do Sul (15.000 t), Austrália (10.000 a 12.000 t), Georgia (5.000 a 7.000 t) e Canadá, Grécia, Itália e Comunidade dos Estados Independentes com 3.000 a 5.000 t cada (Virta, 2007).

Uma vez que no Brasil as jazidas de zeólitas naturais ainda não vêm sendo exploradas, este tipo de material não se encontra disponível no mercado nacional.

No entanto, em 1995, a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) divulgou a descoberta de um depósito de zeólitas com grande potencial para exploração. A reserva, o mais importante registro de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil, localiza-se na Formação Corda (Bacia do Parnaíba). Dados preliminares apontam a ocorrência de quarenta tipos de zeólitas nesse depósito (Diniz, 1999). A zona mineralizada distribui-se por uma área superior a 1.000 km<sup>2</sup>, abrangendo parte dos estados do Maranhão e do Tocantins, e sua espessura alcança mais de 30 m (Rezende e Monte, 2005). Esta reserva

compreende um pacote de arenitos eólicos e fluviais, cujo cimento (20 - 40% da rocha) é composto predominantemente por duas espécies de zeólitas – estilbita e laumontita (Rezende, 2002).

Até essa descoberta, havia apenas notícias de algumas ocorrências no Brasil, sem possibilidades de aproveitamento econômico. Rezende e Angélica (1997) destacam as ocorrências de analcima na Formação Adamantina e heulandita na Formação Botucatu, ambas na Bacia do Paraná, além de outras, nas formações Uberaba (Bacia do Paraná) e Macau (Bacia Potiguar). Destacam-se, ainda, as zeólitas associadas a basaltos (Franco, 1952, 1953; Murata et al., 1987) e dacitos amigdaloidais (Janasi et al., 2007) da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná).

As principais zeólitas exploradas no mundo são a clinoptilolita, chabazita, mordenita e phillipsita (Rezende, 2002), sendo, provavelmente, a clinoptilolita a mais abundante de todas as espécies de zeólitas (Ming e Dixon, 1987).

### **2.2.3. Principais aplicações das zeólitas naturais**

Devido à grande uniformidade na composição e ao elevado teor de pureza, as espécies de zeólitas sintéticas são comumente utilizadas como catalisadores, enquanto as naturais, no tratamento de efluentes (Aguiar et al., 2002). Cabe ressaltar que o baixo custo das zeólitas naturais tem proporcionado e estimulado o desenvolvimento de sistemas de tratamento mais baratos (Duarte et al., 2002).

As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às suas propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do (1) alto grau de hidratação, (2) baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); (3) alta estabilidade da estrutura cristalina e (4) presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (Harben e Kuzvart, 1996). A Tabela 2.6 apresenta as principais aplicações.

Devido à capacidade de troca iônica das zeólitas, esses minerais têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais (Dabrowski et al., 2004), domésticos (Kalló, 2001), água de abastecimento (Doula, 2006; Dimirkou, 2007), água subterrânea (Abadzic, 2001), drenagem ácida de minerações (Fungaro e Izidoro, 2006; Ríos et al., 2008) e solos contaminados (Garau et al., 2007). Cabe ressaltar também a importância do uso de zeólitas na recuperação de calor e energia solar (Tchernev, 2001), na indústria de construção civil (Collela et al., 2001), como fertilizante na agricultura (Ming e

Allen, 2001), na remoção de radionuclídeos liberados acidentalmente no meio ambiente tais como césio (Zamzow et al., 1990; Faghihian et al., 1999; Dyer et al., 2000; Abusafa e Yucel, 2002; Bosch et al., 2004) e radio (Elejalde et al., 2007), na recuperação de metais como prata (Barrer et al., 1969; Akgül et al., 2006) e na retenção de mercúrio (Melamed e Da Luz, 2006) e de arsênio (Elizalde-González et al., 2001; Habuda-Stanic et al., 2007).

**Tabela 2.6:** Características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas (Fonte: modificado de Harben e Kuzvart, 1996)

Zeólita	Tamanho poro (Å)	Composição		Principais Usos
		Si/Al	Cátion	
Poros grandes (máx. 7,5 Å)				
X	7,4	1-1,5	Na	Craqueamento e redução catalítica seletiva de NO, NO <sub>2</sub> ; remoção de CO <sub>2</sub> ; separação de frutose-glucose; separação de N <sub>2</sub> atmosférico.
Y	7,4	1,5-3	Na	
US-Y	7,4	>3	H	
Mordenita	6-7	5,5	*N*	Hidroisomerização; desengraxante
Mordenita	6-7	5-6	Na	Tratamento de efluente nuclear
Mordenita	6-7	5-10	H	Tratamento de esgoto urbano
Poros médios (máx. 6,3 Å)				
Ferrierita	5,5-4,8	5-10	H	Desengraxante
L type	6	3-3,5	K	Catalisador corretivo
Silicalita	6	Infinito	H	Remoção de SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , traços org. da água
ZSM-5	6	10-500	H	Desengraxante, craqueamento catalítico
Poros pequenos (máx. 4,3 Å)				
Chabazita	4	4	*N*	Tratamento de resíduo radioativo
Clinoptilolita	4-5	5	*N*	Tratamento de esgoto, resíduo nuclear
Erionita	4	4	*N*	Craqueamento catalítico, remoção de metais
Phillipsita	3	2	*N*	Remoção de metais em solução
A	3	1	K, Na	Concentração de álcools
A	4	1	Na	“Builder” de detergente, remoção de CO <sub>2</sub>
A	5	1	Ca, Na	Separação de iso/n-parafina, produção de CO <sub>2</sub>

\*N\* = zeólita natural com cátions variáveis - comumente representados por Na, K, Ca, Mg.

A elevada superfície interna em relação à externa, dada pela estrutura microporosa das zeólitas, permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Essa transferência, por sua vez, é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica (Aguiar et al., 2002). Esse processo seletivo, condicionado pela uniformidade dos microporos das zeólitas, permite que as mesmas sejam utilizadas como “peneiras



moleculares” (Dana, 1981). Tal aplicação baseia-se na remoção de água por aquecimento para aumentar o volume de vazios no mineral e promover, por exemplo, a separação de moléculas de hidrocarbonetos lineares (como n-pentano e n-octano) daqueles ramificados, que são maiores (Harben e Kuzvart, 1996).

Outra aplicação de grande interesse da zeólita é como substituto do tripolifosfato de sódio utilizado na fabricação de detergentes. Devido ao fato de diminuir a concentração de íons fosfato presentes em efluentes domésticos, evitando-se assim o processo de eutrofização em corpos d’água, o consumo desse mineral na forma sintética (zeólita A) vem aumentando em alguns países. Somente na Europa são consumidas aproximadamente 650.000 t por ano. Os maiores consumidores, em ordem de grandeza, são a Alemanha, o Reino Unido e a França (Europa, 2002).

Um campo que vem atraindo um grande interesse pela aplicação das zeólitas naturais é na alimentação animal. Desde então, as aplicações das zeólitas naturais neste campo se multiplicaram muito, tanto que esse uso é hoje consolidado em vários lugares. Embora os mecanismos de ação das zeólitas naturais na alimentação animal não estão completamente esclarecidos, quer devido à complexidade da matéria (já que os bons resultados dependem de várias co-causas) ou à fisiologia completamente diferente dos diversos animais tratados, os resultados obtidos mostram-se em geral satisfatórios, como rápido crescimento e uma menor incidência de doenças e mortes nos animais estudados (Colella, 2010).

Nesse sentido, algumas ações desempenhadas pelas zeólitas que se acreditam válidas são as seguintes: (a) melhor assimilação dos nutrientes pelos animais e eficiência alimentar, (b) redução da quantidade de amônia na circulação sanguínea, que é adsorvida pela zeólita e, gradualmente, liberada com o resultado de uma melhor conversão de nitrogênio das rações em proteína animal, (c) estimulação da produção de anticorpos, com conseqüente inibição de doenças, (d) retirada de substâncias tóxicas do organismo; (e) retirada das aflatoxinas ingeridas com alimentos contaminados. Pode-se observar contudo que à exceção de alguns casos em que as zeólitas agem como trocadores de cátions, em geral, a resposta positiva no seu uso na criação animal está ligada as suas propriedades de superfície, ou seja, sua capacidade de interagir com as moléculas polares. Isso causa, em algumas ocasiões, a remoção de substâncias tóxicas. Em outros casos, a modulação de espécies capazes de melhorar as condições de saúde por meio de sua liberação gradual ao

organismo. Recentemente, as aplicações na alimentação animal têm sido analisadas criticamente (Colella, 2008).

As zeólitas naturais têm sido testadas também na preparação de medicamentos e como coadjuvantes no tratamento de muitas doenças de animais (Papaioannou et al., 2005) e humanos (Andronikashvili et al., 2009). Essa prática é comum em vários países, onde as zeólitas naturais são reconhecidas como componentes da farmacopéia. A primeira aplicação considerando material enriquecido em clinoptilolita foi testada como antiácidos com base na sua natureza alcalina. Atualmente, misturas de zeólitas naturais associadas a outros coadjuvantes gástricos, tais como o carbonato de sódio ou ácido acetilsalicílico, são vendidas como medicamentos com propriedades neutralizantes. As zeólitas, por outro lado, mostraram-se igualmente úteis na redução de efeitos gástricos do estômago relacionados com a administração de medicamentos específicos (ver, por exemplo, (Fárias et al., 2003)) e também têm ação anti-diarréica. A seletividade de alguns materiais zeolíticos, pré-trocados na forma  $\text{Fe}^{+2}$ , para a glicose, confirmado *in vivo* em animais, revelaram perspectivas para tratamento de pacientes diabéticos. Esta e outras habilidades afirmadas, possivelmente devido à capacidade das zeólitas de adsorver substâncias responsáveis por várias doenças (por exemplo, enterotoxinas, ácidos biliares e glicose), abriram caminho para a preparação de medicamentos específicos, que estão no mercado, por exemplo, em Cuba (Rodríguez-Fuentes et al., 1997; Concepción-Rosabal et al., 2000).

Uma recente publicação sintetiza as várias aplicações de zeólitas naturais em biomedicina, baseadas nas propriedades antibacterianas, atividade de trocador iônico (remoção de  $\text{NH}_4^+$  do dialisado de pacientes renais durante a hemodiálise) e, potencialmente, como materiais enzimáticos miméticos e biossensores, assim como coadjuvantes no tratamento de tumores malignos (Pavelić et al., 2001; Pavelić, 2010). Possibilidade de utilização de zeólitas naturais como antiviral também tem sido considerada (Grce e Pavelić, 2005).

É também mencionado na literatura que as zeólitas naturais são amplamente utilizadas na preparação de cosméticos, na qual os efeitos saudáveis para a pele são reivindicados, embora sem qualquer prova cientificamente relevante (Colella, 2010).

A seguir são apresentados resultados específicos relacionados à remoção de alguns cátions de efluentes industriais, por adsorção em zeólitas:

### **Remoção de $\text{NH}_4^+$ de efluentes municipais e industriais**

Os principais resultados de estudos realizados para avaliar os fatores que afetam a remoção de íon amônio por adsorção em zeólitas (principalmente a clinoptilolita) mostraram que: (1) a quantidade total trocada de íon amônio decaiu com o decréscimo da concentração inicial de amônio e pelo aumento da concentração de cátions interferentes; (2) a capacidade de troca de amônio foi aproximadamente a mesma para as formas sódica e cálcica de clinoptilolita; (3) a faixa de pH ótimo para a remoção de amônio da água foi entre 4 e 8; (4) aumentando a concentração de NaCl na etapa regenerante, dentro de certos limites para um valor particular de pH, não afetou o volume de regenerante requerido (Koon e Kaufman, 1975); (5) decrescendo o tamanho de partícula da clinoptilolita aumentou a troca de amônia, bem como a quantidade eluída de amônia na fase de regeneração; (6) a vazão e a altura do leito não afetaram os resultados de regeneração (Ha e Suzuki, 1984).

### **Remoção de íons de metais pesados de efluentes industriais**

A liberação de íons de metais pesados em efluentes aquosos é um problema ambiental muito sério devido a seus conhecidos efeitos tóxicos sobre animais, plantas e até no homem (via cadeia alimentar), e seu uso difundido em muitos processos industriais e de fabricação. Dessa maneira, uma variedade de fontes de poluição é refletida na ampla faixa de concentração na qual os metais pesados estão presentes nos efluentes (Pansini, 1996).

Zeólitas naturais mostram frequentemente alta seletividade por cátions de metais pesados, o que as torna valiosas ferramentas para a purificação de efluentes industriais e/ou recuperação de metais de águas de processo. Está confirmado que zeólitas naturais pré-trocadas na forma sódica são bastante seletivas para cátions de metais pesados monovalentes, pois estes são caracterizados por baixas densidades de carga. Com respeito aos cátions divalentes, a seletividade é predominantemente determinada por suas energias de hidratação mais do que pela interação cátion-superfície. Por isto, zeólitas naturais tendem a preferir cátions com menor energia de hidratação, como chumbo e cádmio. A seqüência de seletividade exibida pela clinoptilolita natural para alguns metais, segundo Faghihian et al. (1999) é:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Ni}^{2+}$ , ou segundo Ouki e Kavannagh (1999) é:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

Homem (2001) pesquisou a remoção de chumbo, níquel e zinco em concentrações de 5, 10, 15, 20 e 30  $\text{mg L}^{-1}$  em leito fluidizado com zeólita sintética da Union Carbide Baylith® WE894, encontrando a preferência da zeólita para os metais em separado como

sendo  $\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  e para os metais aos pares, como sendo  $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ . Os resultados de isoterma de adsorção do níquel e do chumbo foram bem descritos pelo modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção de chumbo encontrada foi de  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  zeólita ( $0,4761 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$  zeólita).

### **Remoção de radionuclídeos de plantas de energia nuclear**

A descontaminação de efluentes radioativos é principalmente baseada no uso das zeólitas como trocadores de cátions. Esta escolha é fortemente apoiada pelas seguintes considerações: (1) a bem conhecida alta seletividade e capacidade de troca iônica, as quais permitem remoção do contaminante até quando eles apresentam-se em traços; (2) a resistência às radiações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e à degradação térmica, impedindo as mudanças químicas e estruturais no trocador que poderiam resultar em perda dos contaminantes; (3) compatibilidade com encapsulamento em cimento e vitrificação (Dyer, 1993); (4) a possibilidade de recuperação dos radionuclídeos que podem ser usados como fonte de calor e radiação.

A clinoptilolita teve uma variedade de papéis no controle dos efeitos do acidente de Chernobyl. Aproximadamente 500.000 toneladas de clinoptilolita foram usadas com sucesso para alcançar os seguintes objetivos: (1) a descontaminação de água com baixo nível de radioatividade, na qual a concentração de césio foi reduzida 1000 vezes; (2) a filtração com clinoptilolita reduziu em 100 vezes a radioatividade do leite, mantendo sua alta qualidade; (3) a adição de clinoptilolita ao solo reduziu o fornecimento de radionuclídeos às plantas em 2-3 vezes para césio e em 50-70% para estrôncio; (4) a adição de clinoptilolita a alimentos contaminados ( $1-3 \text{ g clinoptilolita kg}^{-1}$ ) reduziu a concentração de radionuclídeos na carne em 2-3 vezes; (5) medicamentos a base de clinoptilolita aumentaram a remoção de radionuclídeos do corpo humano em 3-5 vezes (Pansini, 1996).

#### **2.2.4. Capacidade de regeneração das zeólitas**

A regeneração da zeólita utilizada na remoção de poluentes tem como objetivo reutilizar o mineral e, ainda, recuperar os poluentes presos em sua estrutura, em caso de interesse econômico.

Uma vez que os sítios de troca das zeólitas possuem grande afinidade pelos cátions monovalentes, a maioria dos tratamentos de regeneração utiliza solução concentrada de NaCl. Muitos trabalhos têm verificado a grande eficiência desse tipo de tratamento na dessorção de chumbo da fase zeolítica. No entanto, o mesmo não tem sido observado com

o cromo (III) (Pansini et al., 1991; Bosco et al., 2005; Shinzato et al., 2009). Acredita-se que esse fenômeno ocorra devido à forte influência da energia de adsorção do  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura da zeólita, dificultando a sua troca com o  $\text{Na}^+$  (Shinzato et al., 2009). Mozgawa e Bajda (2005), estudando a adsorção de metais pesados pela clinoptilolita por meio de espectroscopia de infravermelho, verificaram que no caso do cromo (III) o processo de quimissorção supera o de troca iônica, favorecendo a irreversibilidade do processo.

Quanto à recuperação do  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando soluções contendo  $\text{Na}^+$ , vários autores confirmam a eficiência do tratamento: Shinzato et al. (2009) verificaram eficiência de 94% na recuperação de  $\text{Pb}^{2+}$  em mordenita e Bosso e Enzweiler (2002) obtiveram 85% na zeólita esolecita.

## **2.3. Poluentes**

### **2.3.1. Manganês**

O manganês se encontra em maiores proporções nas rochas metamórficas e sedimentares, e os óxidos de manganês, tais como a manganita ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), e a pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), se acumulam nos solos à medida que os constituintes mais solúveis se separam por lixiviação (Banefield et al., 1982). No subsolo, o manganês existe principalmente como dióxido insolúvel, contudo, sob condições anaeróbias ele é reduzido da valência 4 à valência 2 (Lima, 1996).

O hidróxido mangânico ( $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ), insolúvel, não se forma geralmente em águas naturais pois a oxidação de hidróxido manganoso ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) somente se realiza em águas de pH superior a 8, o que não ocorre freqüentemente (Lima, 1996). Os compostos de manganês não precipitam tão facilmente em consequência da aeração, sendo necessário que o pH da água seja elevado a 9,5 ou 10 para que surja um precipitado a princípio de aparência leitosa e em seguida de cor castanha escura ou quase negra (Lima, 1996).

Sendo assim, o manganês está presente em águas subterrâneas como um íon divalente ( $\text{Mn}^{2+}$ ) e é considerado um poluente principalmente por causa de suas propriedades organolépticas. Ainda, a intoxicação crônica por manganês (II) resulta em efeitos agudos nos pulmões, fígado, sistema nervoso central e sistema sanguíneo do corpo (Lucky et al., 1975). Os compostos de manganês são conhecidos por catalisar a oxidação de outros poluentes, tais como o  $\text{SO}_2$ , para compostos mais prejudiciais. O íon manganês (II) e seus sais estão presentes nos efluentes das seguintes indústrias: aços, células galvânicas de baterias, vidro e cerâmica, tintas/vernizes e minerais (pirolusita) (Meena et

al., 2005). Os efluentes das plantas de galvanização também contêm  $Mn^{2+}$  em níveis significantes (Pandey e Seth, 1985). No Brasil, segundo a Resolução N° 357 do Conselho Nacional do Meio-Ambiente (CONAMA) de 17 de março de 2005, o nível máximo de  $Mn^{2+}$  recomendado para emissão é de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e, segundo a Portaria MS N° 518 de 2004, o nível máximo de  $Mn^{2+}$  recomendado na água potável é de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

### **2.3.2. Surfactantes aniônicos**

Os surfactantes são compostos que se distinguem por sua estrutura anfifílica. Cada molécula contém porções hidrofílicas e hidrofóbicas, que lhes conferem a característica de atividade superficial. Dependendo do grupo hidrofílico da molécula, os surfactantes podem ser classificados em catiônicos, aniônicos, não-iônicos e anfotéricos.

Esses compostos, em soluções aquosas, se apresentam na forma de monômeros e micelas. As características importantes de agentes surfactantes são: 1) a concentração máxima de espécies dispersas em solução; 2) diminuição na tensão superficial de soluções devido à adsorção e orientação das moléculas na interface; 3) formação de micelas acima de determinada concentração (Concentração Micelar Crítica – CMC); e 4) solubilização de substâncias insolúveis (hidrofóbicas) em água através das micelas.

Surfactantes aniônicos, dentre os quais se destacam os alquilbenzenosulfonatos, são compostos usados na produção de detergentes domésticos, como também em processos industriais. Quando estes produtos são lançados em rios e lagos, eles se tornam um grande problema ambiental. Estes surfactantes, principalmente os produtos de sua degradação (sulfofenil carboxilatos, em inglês SPC), podem ficar no meio ambiente por um longo período de tempo (Eichhorn et al., 2002) e podem atingir até mesmo os reservatórios subterrâneos de água. São responsáveis por causar espuma nos rios e nas estações de tratamento de efluentes, reduzindo a penetração do oxigênio na água, constituindo um risco ambiental para organismos aquáticos aeróbicos (Eichhorn et al., 2002). Em contato com o solo, os surfactantes são adsorvidos e conseqüentemente afetam as propriedades físico-químicas e biológicas dos solos, incluindo a estabilidade dos agregados (Piccolo e Mbagwu, 1989), a condutividade hidráulica (Allred e Brown, 1994) e a retenção de água no solo (Karagunduz et al., 2001). Devido a todos estes motivos, muitas entidades reguladoras ambientais e de saúde pública fixaram limites rigorosos para emissão de surfactantes aniônicos como  $0,5 \text{ mg/L}$  para água potável e até  $1,0 \text{ mg/L}$  para lazer e outros fins (Rao, 1995).

Deste modo, para o tratamento de água, a melhor forma de eliminar surfactantes é separá-los do meio aquoso. Os métodos convencionais para remoção de surfactantes envolvem processos como: oxidação química (Lin et al., 1999) e eletroquímica (Lissens et al., 2003), membranas (Kowalska et al., 2004), precipitação química (Shiau et al., 1994), degradação fotocatalítica (Zhang et al., 2003), métodos biológicos (Jerábková et al., 1999) e adsorção (Savitsky et al., 1981; Purakayastha et al., 2002; Gupta et al., 2003; Adak et al., 2005).

### **3. Integração dos artigos**

Os estudos realizados nesta tese seguem uma linha de pesquisa voltada ao desenvolvimento de técnica, à compreensão dos mecanismos envolvidos e à aplicação de zeólitas naturais modificadas na remoção de poluentes do meio aquoso, que vem sendo desenvolvida no LTM. Em particular, alguns estudos realizados paralelamente no LTM têm mostrado certa dificuldade de remoção íons de manganês de DAM (da Silveira et al., 2009), e de surfactantes presentes em efluentes provenientes de lavagem de veículos (Rubio e Zaneti, 2009). Nesse sentido, os estudos foram conduzidos de forma a adequar as zeólitas para uma remoção eficiente desses íons específicos.

No desenvolvimento desta tese foram estudados diferentes métodos de ativação ou modificação de uma zeólita natural chilena (Ch-zeólita), com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção da mesma para a remoção de poluentes (íons manganês (II) e surfactante aniônico) de soluções sintéticas, tendo como base de comparação parâmetros como pH da solução, cinética e isothermas de adsorção. Sendo assim, este trabalho foi dividido em três etapas, onde em cada uma foram estudadas diferentes ativações ou modificações na zeólita com o intuito de elucidar os mecanismos envolvidos na remoção dos poluentes.

#### **3.1. Meta técnica 1. Metodologia e avaliação de mecanismos de “ativação”**

As características de adsorção de qualquer zeólita são dependentes da detalhada composição química/estrutural do adsorvente. A razão Si/Al, tipos de cátions e sua localização são particularmente influentes na adsorção. Estas propriedades podem ser alteradas por vários tratamentos químicos para melhorar a eficiência de separação (adsorção/troca-iônica) da zeólita natural bruta.

As zeólitas podem ser ativadas com o objetivo de melhorar substancialmente sua eficiência e seletividade (Curkovic et al., 1996; Inglezakis e Grigopoulou, 2004). De acordo com Luna (2001), as modificações podem ser do tipo troca iônica e dopagem ou substituição isomórfica. A primeira consiste na introdução de cátions por um simples processo de troca por cátions de compensação da estrutura do material. A chamada dopagem ou substituição isomórfica consiste na introdução de cátions de metais de



transição que substituem isomorficamente uma fração dos átomos T da estrutura, produzindo sítios isolados contendo o metal de transição no produto final.

Muitos trabalhos (Semmens e Martin, 1988; Panayotova, 2001; Barros et al., 2004) sugerem um pré-tratamento das zeólitas visando aumentar a habilidade de troca iônica específica (seletiva) destes materiais adsorventes. Dentro deste contexto, Curkovic et al. (1996) estudaram a remoção de metais pesados em zeólitas naturais e zeólitas naturais pré-tratadas. Os estudos mostraram que o pré-tratamento (complemento de íons sódio, potássio e cálcio) aumenta a capacidade de troca iônica e conseqüentemente a eficiência de remoção. Abusafa e Yucel (2002) mostraram um aumento na remoção de cézio de soluções aquosas a partir da adsorção em zeólita natural enriquecida com diferentes cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Importantes estudos realizados por Kang e Egashira (1997) mostraram que a modificação de diferentes tipos de zeólitas naturais (clinoptilolita e mordenita), através do contato entre os materiais e uma solução de NaOH (ativação por tratamento alcalino), proporcionou melhorias na capacidade de troca catiônica das zeólitas.

Três zeólitas da Armênia, Geórgia e Grécia foram tratadas com uma solução diluída de KOH e subseqüentemente reagida com HCl ou aquecida até 700°C. O tratamento com KOH aumentou significativamente a área específica superficial e a microporosidade devido à dissolução do material amorfo. O tratamento ácido aumentou significativamente a área específica superficial e a microporosidade do material, e diminuiu a capacidade de troca catiônica devido à dissolução parcial dos tetraedros-Si e das ligações livres, rendendo microporos secundários e destruindo os sítios específicos de troca da zeólita. O aquecimento diminuiu a área específica superficial e a microporosidade (Christidis et al., 2003).

Nesse contexto, o objetivo desta etapa foi estudar a remoção de íons de manganês sobre uma zeólita chilena (Ch-zeólita) natural e ativada, no qual os principais parâmetros estudados foram o tipo de ativação e o efeito do pH nas isotermas e na cinética de adsorção/troca-iônica (como parâmetro de avaliação de desempenho).

Primeiramente, a zeólita foi ativada através do contato com soluções  $1\text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH), sendo posteriormente usada nos estudos de remoção de íons  $\text{Mn}^{2+}$ . Os resultados mostraram que a capacidade de troca catiônica das zeólitas ativadas

aumentou em relação à zeólita natural e que os diferentes procedimentos de ativação têm papel importante no processo adsorção. A capacidade máxima de adsorção depende do tipo de ativação e diminuí na seguinte ordem: NaCl ~ NaOH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > NH<sub>4</sub>Cl > natural, sendo que a maior capacidade máxima de adsorção obtida foi de 21,3 mg Mn<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> para a zeólita ativada com NaCl.

Os dados referentes a estes estudos (Meta Técnica 1) deram origem ao artigo “On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites” publicado no periódico Minerals Engineering.

### **3.2. Meta técnica 2. Modificação superficial com óxidos de manganês**

Alguns materiais naturais como as zeólitas, quitosanas, argilas são consideradas como adsorventes alternativos de baixo custo (Babel e Kurniawan, 2003). Embora as suas capacidades de adsorção sejam geralmente menores do que os adsorventes sintéticos ou modificados, estes minerais podem substituir de forma barata os adsorventes usados no tratamento de íons de metais pesados de águas residuais. Para aumentar a capacidade de adsorção de íons de metais pesados pelos adsorventes naturais, muitas tentativas têm sido realizadas, tais como a modificação química da superfície usando óxidos metálicos (Al-Degs e Khraisheh, 2000; Gupta et al., 2005; Zou et al., 2005).

Óxidos de ferro, alumínio e manganês são considerados mais importantes removedores de metais pesados em soluções aquosas, devido a sua área superficial relativamente elevada e estrutura microporosa, possuir grupos funcionais OH capazes de interagir com íons de metais, fosfato e adsorver outros íons específicos (Al-Sewailem et al., 1999). No entanto, a maioria dos óxidos metálicos está disponível apenas na forma de pó fino ou são gerados em suspensão aquosa de flocos de hidróxido ou gel. Sob tais condições, a separação sólido/líquido é bastante difícil. Além disso, os óxidos metálicos não são adequados no uso como meio filtrante devido à sua baixa condutividade hidráulica. Recentemente, vários pesquisadores têm desenvolvido técnicas para o revestimento da superfície da areia com óxidos metálicos para superar o problema da utilização direta dos óxidos metálicos nos processos de tratamento de água. Muitos trabalhos têm mostrado a importância destes revestimentos superficiais no controle da distribuição dos íons metálicos em solos e sedimentos (Edwards e Benjamin, 1989; Zachara et al., 1995; Fuller et al., 1996).

Os óxidos de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) hidratados desempenham um papel importante no controle da concentração de metais em ambientes aquáticos naturais através de processos de adsorção e co-precipitação (Posselt et al., 1968; Balistrieri e Murray, 1982). Eles possuem uma grande área superficial, estrutura microporosa e alta afinidade por íons metálicos, proporcionando uma eficiente remoção de metais pesados em sistemas tóxicos (Zou et al., 2006a). Muitos autores têm estudado a adsorção de metais pelo dióxido ou oxihidróxidos de manganês (Fu et al., 1991; Birsen e Timothy, 2003; Zou et al., 2006b). A carga superficial (interface sólido/líquido) do  $\text{MnO}_2$  é determinada pelo pH da solução e apresenta PCZ (ponto de carga zero) variando de 2,0 a 4,5 (Kanungo e Parida, 1984b).

O objetivo desta etapa foi investigar as propriedades da zeólita modificada com óxido de manganês (MOCZ) como um adsorvente na remoção de íons de manganês (II) a partir de soluções sintéticas em batelada. Neste trabalho, foi investigado o efeito das condições experimentais como pH, tempo de contato, cinética e isothermas de adsorção e os mecanismos (químicos, físicos e interfaciais) na remoção de íons de manganês pela MOCZ.

A zeólita foi primeiramente convertida na sua forma “ativada” (Na-zeólita). Na seqüência, a Na-zeólita resultante foi adicionada a uma solução de permanganato de potássio, onde a MOCZ foi preparada utilizando um método redutivo para precipitar os colóides de óxido de manganês sobre a superfície da zeólita pela adição de uma solução de ácido clorídrico.

Os estudos de adsorção de íons  $\text{Mn}^{2+}$  mostram que a capacidade máxima de adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$  aumentou consideravelmente se comparada à zeólita natural, alcançando uma capacidade máxima de  $30,9 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . Os estudos de equilíbrio revelam que a superfície da MOCZ é heterogênea e altamente reativa, onde a remoção dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  é o resultado de uma combinação de vários fenômenos interfaciais como: troca iônica, quimisorção e adsorção como íons determinantes de potencial. Os resultados mostraram que a zeólita modificada apresenta um bom potencial como adsorvente para íons  $\text{Mn}^{2+}$ .

Os dados referentes a estes estudos (Meta Técnica 2) deram origem ao artigo “Removal of  $\text{Mn}^{2+}$  from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite” publicado no periódico Minerals Engineering.

### **3.3. Meta técnica 3. Modificação superficial com surfactante catiônico**

Alguns adsorventes naturais podem apresentar elevada capacidade de troca iônica para alguns íons (cátions), porém, podem apresentar reduzidas ou nenhuma capacidade de adsorção para outras espécies (especialmente as orgânicas, ânions e biocompostos). Entretanto, modificações destes materiais proporcionam significativos avanços na sua capacidade de adsorção.

As propriedades de troca catiônica das zeólitas naturais podem ser exploradas para modificar sua superfície externa para que outras classes de espécies químicas (aniônicos e orgânicos não-polares) também possam ser adsorvidas, resultando em um material interessante para remediação ambiental.

Devido à carga superficial negativa, as zeólitas naturais usualmente têm pouca ou nenhuma afinidade para ânions e exibem baixa adsorção para compostos orgânicos em solução aquosa. Para alterar as propriedades superficiais, um método de modificação comumente empregado é o uso de surfactantes orgânicos. Muitas pesquisas têm sido feitas sobre a modificação de zeólitas naturais com surfactantes catiônicos, sendo então usadas para remover vários tipos de contaminantes da água. Entre os surfactantes estudados até o momento estão o tetrametilamônio (Sullivan et al., 1998; Bouffard e Duff, 2000), cetiltrimetilamônio (CTMA) (Karadag et al., 2007a; Karadag et al., 2007b), hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) (Haggerty e Bowman, 1994; Bouffard e Duff, 2000; Cortes-Martinez et al., 2007; Kuleyin, 2007), octadecildimetilbenzilamônio (ODMBA) (Dakovic et al., 2007a; Dakovic et al., 2007b; Karadag et al., 2007a), n-cetilpiridínio (CPD) (Ghiaci et al., 2004), benziltetradecilamônio (BDTDA) (Kuleyin, 2007), estearildimetilbenzilamônio (SDBAC) (Lemic et al., 2007), N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,9-nonanediamônio (Noroozifar et al., 2008). Geralmente, esses surfactantes são formados por cadeias alquílicas com um grupamento amônio quaternário no final da cadeia (Smith e Galan, 1995).

A adsorção de um surfactante catiônico sobre a superfície negativamente carregada da zeólita pode ser regida principalmente pela troca catiônica e pelas interações hidrofóbicas (Xu e Boyd, 1995). Nas zeólitas naturais, as moléculas do surfactante são grandes demais para entrar nos poros e a adsorção fica limitada aos cátions trocáveis externos. Assim, a capacidade de troca catiônica externa (CTCE) passa a ser um parâmetro

importante na modificação. Em baixas concentrações de surfactante, os cátions deste são retidos por troca iônica até a formação de uma monocamada na superfície externa das partículas de zeólita. Aumentando as concentrações de surfactante disponível ( $>CTCE$ ), uma dupla camada (completa ou incompleta) de moléculas de surfactante é formada na superfície externa, onde a primeira camada é retida por troca catiônica e a segunda camada do surfactante é vinculada por interações hidrofóbicas (Haggerty e Bowman, 1994; Li e Bowman, 1997). Neste sentido, estudos foram realizados (Haggerty e Bowman, 1994; Li et al., 1998; Faghihian e Bowman, 2005; Walcarius et al., 2006) visando melhorias na capacidade de adsorção através de modificações realizadas pela introdução de grupos funcionais à superfície das partículas adsorventes.

Dikmen e Yörükogullari (2010) estudaram o comportamento da adsorção de íons de amônio quaternário (íons de cetiltrimetilamônio – CTAB) sobre uma zeólita natural (clinoptilolita). Os experimentos revelaram que a clinoptilolita é altamente receptiva à adsorção do CTAB. As isotermas de adsorção exibiram duas regiões com diferentes patamares. Cada região corresponde a um mecanismo específico durante o processo de adsorção. A primeira região é caracterizada pela baixa concentração das soluções e governada pelo processo de troca iônica entre os íons cetiltrimetilamônio e os cátions trocáveis na superfície externa da clinoptilolita. A segunda região é descrita pela combinação das interações hidrofóbicas (cadeia carbônica-cadeia carbônica) para soluções com alta concentração de CTAB.

Estudos importantes foram realizados no LTM por Oliveira (2006), onde foi desenvolvida a técnica de remoção sequencial de íons inorgânicos (bário, sulfato e cobre) e orgânicos (isopropilxantato) de soluções aquosas, utilizando zeólita natural ativada e funcionalizada. A técnica envolveu a combinação de três etapas: uma etapa inicial de troca iônica promovendo a homoionização do material adsorvente com íons sódio; uma segunda fase de troca catiônica com íons bário ou cobre (funcionalização) e uma última fase de quimissorção de íons sulfato com os íons bário ou isopropilxantato com íons cobre na superfície do material adsorvente modificado.

O objetivo desta etapa foi modificar uma zeólita natural com um surfactante catiônico (cetiltrimetilamônio brometo – CTAB) para estudar a remoção de um surfactante aniônico (dodecil benzeno sulfonato de sódio – SDBS) de soluções aquosas por adsorção em escala de bancada. As principais investigações com relação aos estudos da adsorção foram o pH da solução, a concentração de CTAB, utilizando a cinética e isotermas de

adsorção, bem como os mecanismos envolvidos na adsorção do SDBS pela zeólita modificada com surfactante (ZMS).

A ZMS foi preparada como segue: Antes do tratamento com CTAB, a zeólita foi convertida na sua forma Na (Na-zeólita). Na seqüência, a modificação superficial da zeólita foi feita com soluções de CTAB em diferentes concentrações (0%, 40%, 80%, 100%, 120%, 165%, 330%, 495% a 660% da CTCE, correspondendo a 0,045, 0,09, 0,11, 0,136, 0,182, 0,363, 0,545 e 0,726 meq CTAB g<sup>-1</sup> zeólita, respectivamente).

A adsorção do dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) pela zeólita natural foi negligenciável, aumentando significativamente após a modificação superficial com CTAB. A capacidade máxima de adsorção de 30,7 mg SDBS g<sup>-1</sup> foi obtida para a cobertura de CTAB com 660% do valor da CTCE. A adsorção do SDBS sobre a superfície da ZMS se deve as interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas do CTAB e do SDBS, principalmente para a modificação com CTAB a 100% da CTCE (cobertura em monocamada) e, para as modificações com CTAB acima de 330% da CTCE (cobertura em dupla camada), a adsorção se deve as interações ácido-base.

Os dados referentes a estes estudos (Meta Técnica 3) deram origem ao artigo “Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB” publicado no periódico Minerals Engineering.

## **PARTE II**

## **On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites**

Artigo publicado no periódico Minerals Engineering, Volume 22 (4), Março de 2009,  
Página 336-343



## 4. On the removal of $Mn^{2+}$ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites

Silvio Roberto Taffarel, Jorge Rubio

*Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Avenida Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil*

### Abstract

This paper describes studies of preparation, activation and physical characterization of a Chilean zeolite (Ch-zeolite) employed as adsorbent for manganese ions from aqueous solutions. The zeolite sample, composed mainly of clinoptilolite and mordenite, had a specific surface area of  $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $N_2$  adsorption), the particles were negatively charged in a wide pH range and presented a cation-exchange capacity of  $1.09 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ . The medium pH influenced significantly the  $Mn^{2+}$  ions adsorption capacity and best results were obtained at pH 6–6.8. The adsorption onto the activated zeolite followed the pseudo-second-order kinetic model and activation of the Ch-zeolite with NaOH resulted in the highest reaction rate. The equilibrium data showed excellent correlation with the Langmuir isotherm model. Ch-zeolite modification by treating it with NaCl ( $0.77 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ), NaOH ( $0.76 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ),  $Na_2CO_3$  ( $0.72 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) and  $NH_4Cl$  ( $0.67 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) increased its uptake ability when compared with the natural Ch-zeolite ( $0.26 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ). These data contribute to the understanding of mechanisms involved in zeolite activation and provide some practical clues to improve the adsorption efficiency (uptake capacity and kinetics) of manganese ions.

**Keywords:** Zeolite, Metal ions, Ion-exchange, Langmuir isotherms, Water treatment.

### 4.1. Introduction

Manganese is usually present in groundwater as a divalent ion ( $Mn^{2+}$ ) and it is considered a pollutant mainly because of its organoleptic properties. Manganese ions are

present in wastewaters from many industries, mainly pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ) treatment, steel alloy dry cell batteries, glass and ceramics, paint and varnish, ink and dyes, match and fire work (Meena et al., 2005) and in metal galvanization plant effluents (Pandey and Seth, 1985). In Brazil, the maximum recommended level of  $\text{Mn}^{2+}$  in drinking water is  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  whereas the United States Environmental Protection Agency (EPA) recommends a concentration lower than 0.05 ppm. Conventional treatment for manganese removal generally requires the use of strong oxidizing agents such as potassium permanganate, chlorine, hypochlorite, chlorine dioxide or ozone (Teng et al., 2001). The generation of other pollutants or toxins is the major disadvantage of these oxidizers.

Zeolite is a natural porous mineral in which the partial substitution of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  results in an excess of negative charge. This is compensated by alkali and alkaline earth cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Erdem et al., 2004; Doula, 2006). Zeolites have been used as adsorbents, molecular sieves, membranes, ion-exchangers and catalysts, mainly because zeolite exchangeable ions are relatively innocuous. Thus, zeolites are particularly suitable for removing undesirable heavy metal ions (e.g. lead, nickel, zinc, cadmium, copper, chromium and/or cobalt), radionuclides as well as ammoniacal nitrogen (ammonia and ammonium) from municipal wastewaters, electroplating effluents (Leinonen and Lehto, 2001) and agricultural wastewaters (Chung et al., 2000; Hedström, 2001).

Summaries of some reported studies of manganese ions adsorption for different materials are presented in Table 4.1. Although these adsorption capacities correspond to different experimental conditions, they are representative of the tendency to uptake  $\text{Mn}^{2+}$  ions.

**Table 4.1:** Manganese ions adsorption capacity for different materials

Material	Mn uptake ( $\text{mg g}^{-1}$ )	References
Clinoptilolite-Fe system	27,12	(Doula, 2006)
Clinoptilolite from Greece	7,69	(Doula, 2006)
Clinoptilolite from Turkey	4.22	(Erdem et al., 2004)
Na-montmorillonite	3.22	(Abollino et al., 2003)
Granular activated carbon	2.54	(Jusoh et al., 2005)
Dolomite	2.21	(Kroik et al., 1999)
Marble	1.20	(Kroik et al., 1999)
Quartz	0.06	(Kroik et al., 1999)

Natural zeolites have relatively low ion-exchange capacities, and are commonly treated (activated) by chemical or physical methods before use (Inglezakis et al., 2001; Panayotova, 2001). Ion-exchange with sodium chloride solution is widely employed, because sodium ions can readily remove other cations enhancing the adsorption capacity (Cincotti et al., 2001; Englert and Rubio, 2005; Günay et al., 2007). Summaries of reported data on the effect of various activation procedures on the adsorption of different cations are presented in Table 4.2.

**Table 4.2:** Influence of zeolite pretreatment on ion uptake.

Ion	Treatment	Zeolite	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )		Reference
			Natural	Modified	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NaCl and NaOH	Clinoptilolite	10.49	19.29	(Wang et al., 2007)
	NaCl	Clinoptilolite (48%)	13.4	18.3	(Englert and Rubio, 2005)
	NaCl	Clinoptilolite (50%)	8.15	12.26	(Cincotti et al., 2001)
	NaOH	Clinoptilolite	31.5	75.2	(Kang and Egashira, 1997)
Pb <sup>2+</sup>	NaCl	Clinoptilolite	80.93	122.40	(Günay et al., 2007)
	NaCl	Clinoptilolite (50%)	78.7	85.0	(Curkovic et al., 1997)
	NaCl	Clinoptilolite (50%)	32.65	64.52	(Cincotti et al., 2001)
	HCl and NH <sub>4</sub> Cl	Clinoptilolite (75%)	-	27.7	(Sprynskyy et al., 2006)
	NaNO <sub>3</sub>	Clinoptilolite	93.24	103,6	(Faghihian et al., 1999)
Cu <sup>2+</sup>	NaCl	Clinoptilolite (50%)	4.78	12.11	(Cincotti et al., 2001)
	HCl and NH <sub>4</sub> Cl	Clinoptilolite (75%)	-	25.76	(Sprynskyy et al., 2006)
Zn <sup>2+</sup>	NaCl	Clinoptilolite (50%)	4.54	8.14	(Cincotti et al., 2001)
	NaCl	Clinoptilolite	4.40	8.0	(Athanasiadis and Helmreich, 2005)
Ni <sup>2+</sup>	HCl and NH <sub>4</sub> Cl	Clinoptilolite (75%)	-	13.03	(Sprynskyy et al., 2006)
	NaNO <sub>3</sub>	Clinoptilolite	3.67	10.21	(Faghihian et al., 1999)
Ba <sup>2+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	Clinoptilolite	20.60	54.94	(Faghihian et al., 1999)
Sr <sup>2+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	Clinoptilolite	10.51	23.65	(Faghihian et al., 1999)
Cs <sup>2+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	Clinoptilolite	15.28	21.26	(Faghihian et al., 1999)
Cd <sup>2+</sup>	NaCl	Clinoptilolite (50%)	9.50	14.30	(Cincotti et al., 2001)
	HCl and NH <sub>4</sub> Cl	Clinoptilolite (75%)	-	4.22	(Sprynskyy et al., 2006)
	NaNO <sub>3</sub>	Clinoptilolite	25.29	38.21	(Faghihian et al., 1999)
Mn <sup>2+</sup>	KOH and Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Clinoptilolite (90%)	7.69	27.12	(Doula, 2006)

The aim of this work was to study the comparative adsorption of manganese ions onto a natural and activated Chilean zeolite (Ch-zeolite) whereby the main parameters

were the type of activation, kinetic parameters and adsorption isotherms. This work is part of a series of adsorption studies in a well characterized zeolitic adsorbent (Englert and Rubio, 2005; Englert et al, 2006; Oliveira and Rubio, 2007 a,b).

## **4.2. Material and methods**

### **4.2.1. Materials and reagents**

Granulated Ch-zeolite from the Minera Formas<sup>®</sup> (Chile) with grain size of about 3 mm was prepared and used in adsorption studies at bench scale. This sample corresponds to a mixture of 36% of clinoptilolite, 33% of mordenite, 26% of quartz and 5% of montmorillonite.

Synthetic ammonia solutions were prepared with ammonium chloride NH<sub>4</sub>Cl (Merck<sup>™</sup> analytical purity) for the determination of the cation-exchange capacity of the Ch-zeolite. MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O - Synth<sup>®</sup> P.A. was used in the preparation of manganese synthetic solutions for the adsorption study.

HNO<sub>3</sub> and KOH solutions were used for pH adjustment and ultra purity (> 99.999%) nitrogen gas (N<sub>2</sub>) from Air Products<sup>®</sup> was employed for specific surface area determination of the Ch-zeolite (N<sub>2</sub> adsorption method).

Solutions of 1M of sodium chloride (NaCl - Synth<sup>®</sup>), ammonium chloride (NH<sub>4</sub>Cl – Merck<sup>™</sup>), sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Merck<sup>™</sup>) and sodium hydroxide (NaOH) were used for Ch-zeolite activation. All solutions were prepared using deionised water and results were obtained in duplicate tests.

### **4.2.2. Methods**

Manganese ion concentration was determined using atomic absorption (SpectrAA 110, Varian<sup>®</sup>) and results were expressed as mg Mn L<sup>-1</sup>. Ammonia concentration was determined using a titrimetric method, with preliminary distillation step, based on the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). Results are expressed as mg NH<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup>. The solution pH was determined using a Model AM 608, ANALION<sup>®</sup>.

### **4.2.3. Characterization**

The particle size distribution of the Ch-zeolite was measured using laser diffraction equipment (CILAS<sup>®</sup> 1064) and the specific surface area using automated equipment

(Autosorb 1 - Quantachrome Instruments<sup>TM</sup>), employing multipoint BET isotherm adsorption data fitting.

The mineralogical composition of the natural Ch-zeolite was determined by X-ray diffraction (XRD) equipment (Siemens, Bruker-AXS D5000) equipped with Cu K $\alpha$  radiation. The chemical composition of Ch-zeolites samples was studied by X-ray fluorescence (XRF) (Shimadzu, XRF - 1800) and SEM photomicrographs of the external surface of zeolite were taken using a Jeol (JSM-6060) microscope.

Zeta potential measurements of zeolites as a function of medium pH were determined in a Zeta Plus<sup>TM</sup> equipment (Brookhaven Instruments). Suspensions (0.01% v/v) of the Ch-zeolite, previously sieved below 37  $\mu\text{m}$  (400 Mesh Tyler<sup>TM</sup>), in a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> solution of KNO<sub>3</sub> were used and the medium pH was controlled with the addition of HNO<sub>3</sub> (pH < 7) and KOH (pH > 7), separately. Results correspond to averaged values of duplicate tests.

#### **4.2.4. Activation and adsorption experiments**

Zeolite activation was carried out by contacting zeolite and 1M solutions of sodium chloride (NaCl), ammonium chloride (NH<sub>4</sub>Cl), sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) and sodium hydroxide (NaOH). Five grams of material were contacted with 0.1 L each solution for 24 h at room temperature and suspensions were agitated in glass flasks using an orbital shaker (Marconi<sup>TM</sup>). Then, suspensions were filtered and washed three times with 100 ml deionised water. The wet modified materials were dried at 100°C for 24 h and used throughout the adsorption studies.

The cation-exchange capacity of natural zeolite was determined by chemical modification (activation) with NaCl. A known quantity of the material (5 g) was contacted with 100 ml of a NaCl 1 M solution for 24 h at room temperature and the suspension was agitated in a glass flask using an orbital shaker (Marconi<sup>TM</sup>). Then, the suspension was filtered and washed three times with 100 ml deionised water. The wet modified material was dried at room conditions for 48 h and used further in agitated flasks experiments for ammonium removal studies. Tests of cation-exchange capacity were made by contacting 0.25 g zeolite with 0.1 L of NH<sub>4</sub>Cl solution for 2 h, using the same experimental procedure followed for manganese ions adsorption. The experimental error was about  $\pm 1.0$  mg NH<sub>3</sub>-N g<sup>-1</sup> ( $\pm 0.055$  meq NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup>).

Batch ion-exchange experiments were carried out in glass flasks (0.1 L) using the same orbital shaker at 25°C at constant agitation of 50 rpm. In the kinetic studies, suspensions (0.25 g of zeolite and 0.1 L of a 100 mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup> solution) were stirred for different periods of time (5, 10, 30, 60, 90, 120 and 150 min) at an initial pH of 6. Supernatant aliquots were collected and filtered through 8 µm filter before chemical analysis.

The adsorption studies of Mn<sup>2+</sup> onto zeolite were conducted using the same procedure during 120 min (sufficient for attaining chemical equilibrium) and varying the feed solution concentrations (5, 10, 25, 50, 100, 150, 300 and 600 mg L<sup>-1</sup>).

The effect of medium pH in Mn<sup>2+</sup> adsorption was studied adjusting initial pH values (2, 4, 5, 6, 7 and 8) before agitation in the orbital shaker. All ion-exchange results were averaged values of duplicate tests.

The Mn<sup>2+</sup> uptake ( $q$ ), expressed as Mn<sup>2+</sup> removal per unit mass of Ch-zeolite (mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>), was calculated according to Eq. (1), where  $C_o$  is the initial manganese concentration (mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>),  $C_f$  is the final concentration (mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>),  $V$  is the batch volume (L) and  $m$  is the Ch-zeolite mass (g).

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (1)$$

The kinetics of Mn<sup>2+</sup> adsorption was evaluated applying four different models: 1) the pseudo-first-order kinetic model (Lagergren, 1989), 2) pseudo-second-order kinetic model (Ho and McKay, 1998), 3) intra-particle diffusion model (Weber and Morris, 1962) and the liquid film diffusion model (Boyd et al., 1947).

The Lagergren pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of liquid/solid system is based on solid capacity. This model assumes that the rate of change of adsorbate uptake with time is directly proportional to the difference in the saturation concentration and the amount of solid uptake with time. The general equation is expressed as:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (2)$$

where  $q_{eq}$  and  $q_t$  are the amounts of metal ions adsorbed on the sorbent (mg g<sup>-1</sup>) at equilibrium and at time  $t$ , respectively, and  $K_1$  is the Lagergren pseudo-first order absorption rate constant (min<sup>-1</sup>). Integrating Equation (2) for the boundary condition  $t = 0$  to  $t = t$  and  $q = 0$  to  $q_t = q_t$ , the linear form of the equation becomes,

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (3)$$

The pseudo-second-order kinetic model is based on the amount of adsorbed adsorbate on the adsorbent. If the rate of adsorption is a second-order mechanism, the pseudo-second-order chemisorption kinetics rate equation is expressed as:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (4)$$

where  $K_2$  is the second-order adsorption rate constant ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Integrating Equation (4) between the same limits, the linear form of the equation is written as:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} \cdot t \quad (5)$$

This model is based on the assumption that the rate limiting step may be a chemical sorption involving valence forces through sharing or exchange of electrons between the adsorbent and adsorbent (Taty-Costodes, et al., 2003). Still,  $h = K_2 \cdot q_{eq}^2$  is the initial adsorption rate.

Metal ions are transported from aqueous phase to the surface of adsorbent and subsequently they can diffuse into the interior of the particles if they are porous. The intra-particle diffusion is governed by Equation 6, where  $K_i$  is the intra-particle diffusion rate constant ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ):

$$q_t = K_i \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

When the transport of the adsorbate from the liquid phase up to the solid phase boundary plays the most significant role in adsorption, the liquid film diffusion model, Equation 8, may be applied:

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} \cdot t \quad (7)$$

where  $F$  is the fractional attainment of equilibrium ( $F = q_t/q_{eq}$ ) and  $k_{fd}$  is the absorption rate constant. A linear plot of  $-\ln(1 - F)$  versus  $t$  with zero intercept would suggest that the kinetics of the adsorption process is controlled by diffusion through the liquid film surrounding the solid adsorbent.

The determination of the adsorption capacity at various equilibrium concentrations ( $C_f$  - time contact long enough) was performed by obtaining the experimental adsorption

isotherm, commonly described by Langmuir and/or Freundlich models. These models are given, respectively, by equations (8) and (9).

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \quad (8)$$

$$q = K_F \cdot C_f^{1/n} \quad (9)$$

Langmuir and Freundlich data fitting were done by linearization of Equations (8) and (9), given by Equations (10) and (11), respectively.

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{K \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_f \quad (10)$$

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_f \quad (11)$$

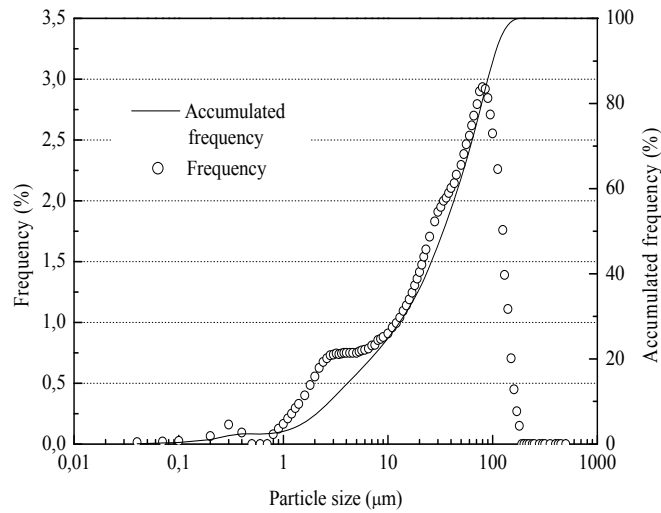
Langmuir parameters  $q_{\max}$  (mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>) and  $K$  (mg L<sup>-1</sup> Mn<sup>2+</sup>) of Equation (8) are the maximum capacity adsorption at high equilibrium concentrations (attaining adsorbent monolayer) and the equilibrium constant, respectively (Perry and Green, 1999). The parameters  $K_F$  (mg Mn<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup> Mn<sup>2+</sup>)<sup>1/n</sup>) and  $1/n$  (-) of Equation (9) are the Freundlich capacity factor and the Freundlich intensity parameter, respectively (Weber, 1972).

### 4.3. Results and discussion

#### 4.3.1. Characterization

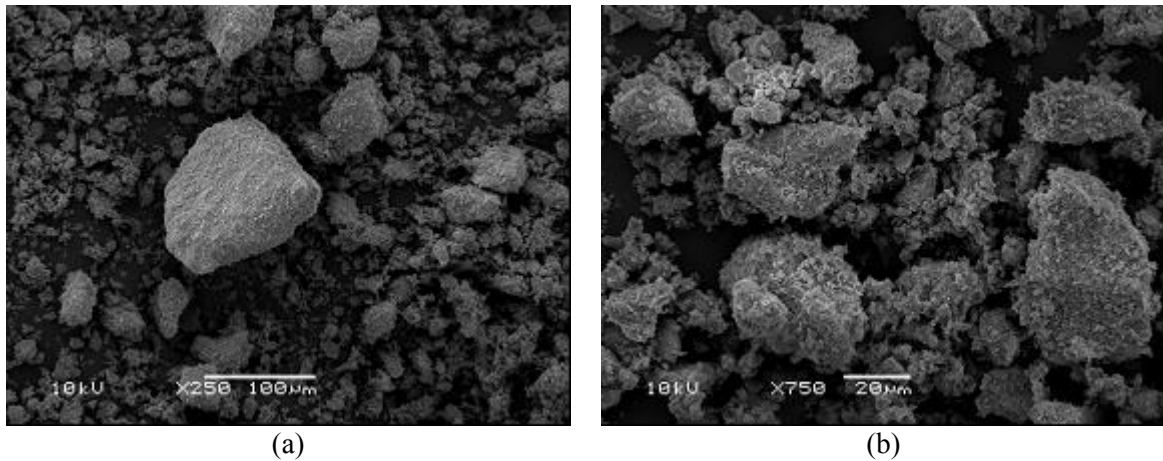
The particle size distributions of the natural zeolite are shown in Figure 4.1. This figure shows that the Ch-zeolite sample has practically 100% of particles size smaller than 149 μm (100 Mesh Tyler<sup>®</sup>), and a large number (greater than 50%) of particles smaller than 37 μm (400 Mesh Tyler<sup>®</sup>).





**Figure 4.1:** Particle size distribution of the Ch-zeolite.

Photomicrographs of the Ch-zeolite sample, obtained by SEM, are shown in Figure 4.2. This figure reveals the common features of the Ch-zeolite surface morphology (Figure 4.2 (a)), which is an irregular surface with aggregate particles. The dark spots observed in Ch-zeolite image (Figure 4.2 (b)), may represent the pore opening and cavities. This open structure facilitates solution flow in pores of the zeolite which in turn gives good adsorption kinetics.



**Figure 4.2:** (a) Photomicrographs of a grain Ch-zeolite by SEM. Bar length is 100 µm and the magnification 250 x. (b) Typical topographic image for the original Ch-zeolite by SEM. Bar length is 20 µm and the magnification 750 x.

The Ch-zeolite is composed mainly of clinoptilolite and mordenite, 36% and 33% respectively. The elemental composition data for natural and activated Ch-zeolite are shown in Table 4.3.

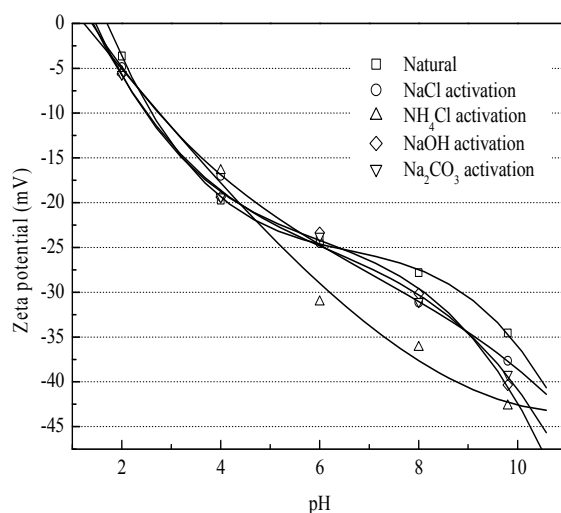
**Table 4.3:** Chemical composition of natural and activated zeolites

Constituent (%)	Natural	NaCl activation	NaOH activation	NH <sub>4</sub> Cl activation	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> activation
SiO <sub>2</sub>	72.26	74.01	69.33	76.49	69.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.42	12.33	11.18	12.78	11.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.88	6.52	7.42	7.07	8.08
CaO	6.19	3.04	7.50	1.43	6.29
K <sub>2</sub> O	1.06	0.89	0.97	0.46	0.91
TiO <sub>2</sub>	0.69	0.75	0.82	0.65	0.72
MgO	0.52	0.43	0.55	0.35	0.52
Na <sub>2</sub> O	0.34	1.14	1.43	0.12	1.33
MnO	0.25	0.26	0.29	0.24	0.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.10	0.08	0.10	0.08
SO <sub>3</sub>	0.11	0.18	0.13	0.12	0.18
SrO	0.07	0.05	0.10	0.02	0.09
ZrO <sub>2</sub>	0.04	0.05	0.06	0.05	0.06
ZnO	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02

Results show that activation by treatment with NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> causes desilication of zeolite, as well as an increase in the relative quantities of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> in the zeolites. The same treatment with NaCl cause an increase in Na<sup>+</sup> and a decrease in Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> concentration in zeolite framework, leading to an increase in the ratios Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>. Activation with NH<sub>4</sub>Cl causes a decrease in Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> concentration in according to Panayotova (2001). These changes appear to influence somewhat the Mn<sup>2+</sup> adsorption onto zeolites.

The specific surface area (BET model) was found to be 118 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> close to the values found by Englert and Rubio (2005) for a similar sample.

The mean values obtained for zeta potential of activated and natural Ch-zeolite, as well as their respective polynomial curves of third-order polynomial used for zeta potential data fitting ( $R^2 > 0.99$ ), are shown in Figure 4.3, as a function of medium pH.



**Figure 4.3:** Zeta potential of natural and activated Ch-zeolite as a function of pH ( $C_{\text{Zeolite}} = 0.22 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_0 = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$  and  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  solution of  $\text{KNO}_3$ ). Experimental error:  $\pm 3.0 \text{ mV}$ .

Results obtained show that zeolite surface groups are mainly negative in the pH range studied and that the alkaline ions uptake does not interfere much in the zeta potential measurements, confirming that the adsorption mechanism is not electrostatic (charge neutralization) but a result of an ion-exchange reaction.

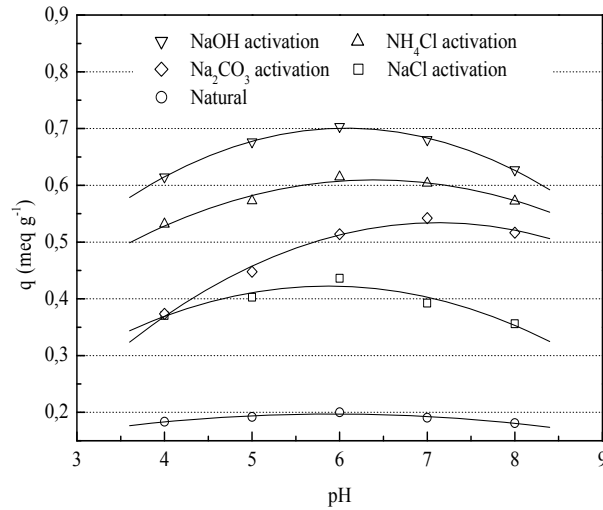
The cation-exchange capacity for the Ch-zeolite, obtained through activation of the natural sample with NaCl, was  $19.6 \text{ mg NH}_3\text{-N g}^{-1}$  ( $1.09 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ ) value close to those found by Oliveira and Rubio (2007) and by Englert and Rubio (2005). Yet, the results obtained for the natural sample without treatment was  $8 \text{ mg NH}_3\text{-N g}^{-1}$  ( $0.44 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ ).

This activation process of the Ch-zeolite clearly increases the ammonium uptake capacity by about 59%. The equivalent-based capacity was calculated according to the equivalent number of ammonium cations exchanged ( $18 \text{ mg NH}_3\text{-N meq}^{-1} \text{ NH}_4^+$ ), since this is the main ion participating in the ionic change reaction (Demir et al., 2002).

#### 4.3.2. Effect of initial pH

The pH of the aqueous solution is an important controlling parameter in the adsorption processes (Elliott and Huang, 1981) and metal ion removal usually increases with increasing pH values (Huang and Ostovic, 1978). According to these authors, the pH may affect the ionization degree (species formation) of the adsorbate and the surface property of the adsorbent (Lin and Yang, 2002). For example, the heavy metal ions may form complex with inorganic ligands such as  $\text{OH}^-$ , changing its adsorption degree. The

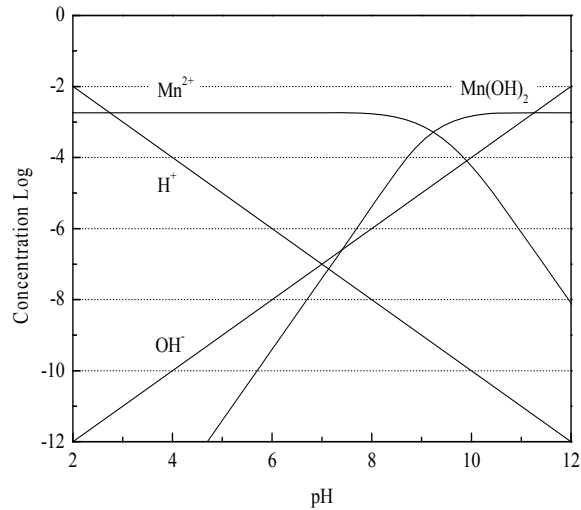
extent of these compounds formation varies with pH, ionic composition and the adsorbate ion. Results obtained showing the influence of pH in manganese adsorption on natural and activated Ch-zeolite are presented in Figure 4.4.



**Figure 4.4:** Influence of pH in manganese adsorption on natural and activated Ch-zeolite.  $C_{\text{Zeolite}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_0 = 3.86 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ;  $t_{\text{cont}} = 120 \text{ min}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ . Experimental error:  $\pm 0.035 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .

This Figure 4.4 shows that the amount of  $\text{Mn}^{2+}$  adsorbed on zeolite increases with the increase of the initial pH and also depends on the activation type. This phenomenon appears to be due to the fact that zeolites were highly selective for  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions when the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions concentration was high. Thus, at lower pH values the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions compete with metal ions for the exchange sites in zeolite leading to a low removal of the metal ion (Shriver et al., 1990); this can be seen in the chemical diagram constructed for a  $100 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$  aqueous solution system (Figure 4.5). Furthermore, the extensive repulsion of metal ions due to protonation of active sites of zeolite surface at lower pH may be another reason for decrease in  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorption at  $\text{pH} < 4$ .

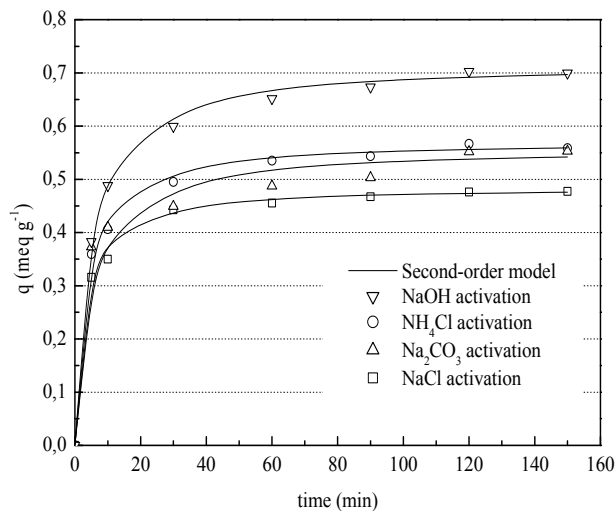
The increase in  $\text{Mn}^{2+}$  ion removal with the pH increases can be explained on the basis of a decrease in competition between protons and  $\text{Mn}^{2+}$  cations for the same functional groups and by the decrease in positive surface charge (Figure 4.3), which results in a lower electrostatic repulsion between the surface and  $\text{Mn}^{2+}$  ions before ion exchange. Adsorption results showed an optimum pH value of about 6, also important eventually in the treatment and disposal of liquid effluents (required for neutrality of the bodies' receivers' water). The decrease in adsorption at higher pH (above pH 6), is probably due to the formation of insoluble hydroxide manganese  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , as shown in Figure 4.5.



**Figure 4.5:** Chemical diagram species for manganese aqueous solution.  $C_o = 1.82 \text{ mM Mn}^{2+}$ .

### 4.3.3. Adsorption kinetics

The mechanisms for the removal of metal ions by adsorption may involve the following four stages (Mathews and Weber, 1976; Mckay, 1984): (1) transfer of ions from the bulk solution to the surface outside of adsorbent through a liquid boundary layer, (2) diffusion of ions through the boundary layer toward the surface of the adsorbent, (3) adsorption (exchange) of ions in the active sites on the surface of the adsorbent, and (4) intra-particle diffusion of ions into the interior pores of the adsorbent particle. One or more of the above mentioned stages can control the rate and the amount at which the ions are adsorbed by the adsorbent. Accordingly, four adsorption models were applied to evaluate the experimental data and results are shown in Figure 4.6 and Table 4.4.



**Figure 4.6:** Manganese ions adsorption kinetics on activated Ch-zeolite.  $C_{\text{Zeolite}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_o = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6.0$ . Experimental error:  $\pm 0.073 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .

**Table 4.4:** Adsorption of Mn<sup>2+</sup> ions onto Ch-zeolite. Effect of activation on kinetic models

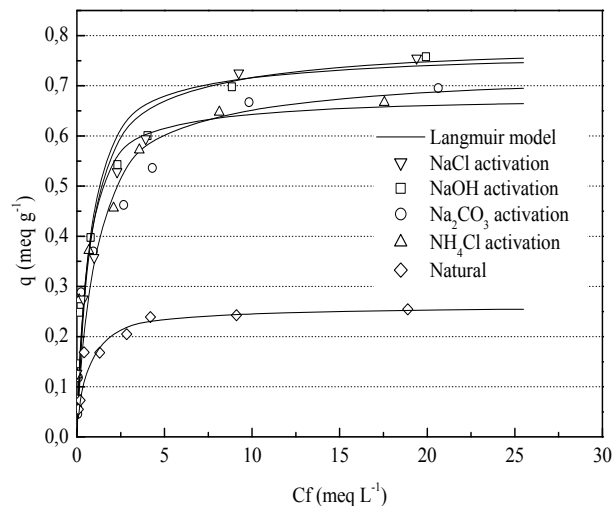
Activation	$q_e$ (exp.) (meq g <sup>-1</sup> )	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model			Intra-particle diffusion model		Liquid film diffusion model	
		$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (theor.) (meq g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (g meq <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (theor.) (meq g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_i$ (meq g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$R^2$	$K_{fd}$ (meq g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
NaOH	0.739	0.024	0.357	0.916	0.356	19.627	0.998	0.047	0.762	8.7x10 <sup>-4</sup>	0.916
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.553	0.028	0.307	0.908	0.411	15.301	0.996	0.034	0.694	1.0x10 <sup>-3</sup>	0.908
NH <sub>4</sub> Cl	0.566	0.027	0.249	0.842	0.604	15.648	0.999	0.036	0.704	9.8x10 <sup>-4</sup>	0.842
NaCl	0.477	0.026	0.188	0.892	0.823	13.274	0.999	0.030	0.674	9.5x10 <sup>-4</sup>	0.892

A comparison of the correlation coefficients results shown in Table 4 indicates that  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption on the zeolite activated does not follow a pseudo-first-order reaction. The  $q_e$  calculated values, obtained from of pseudo-first-order kinetic model, were not quite satisfactory and values are also fairly low when compared with the  $q_e$  experimental values.

The kinetic data for the  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption process illustrated in Figure 4.6 shows that adsorption rate after NaOH activation is clearly higher. Best results appear to be due to alkaline treatment that changes substantially the chemical composition of the treated zeolite. These results are important from a practical viewpoint in continuous process operation, because lower residence times are required to leading to small footprint installations.

#### 4.3.4. Adsorption isotherms

Figure 4.7 shows the  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption isotherms for the different zeolite activations made. The equilibrium data, commonly known as adsorption isotherms are basic parameters for the design of adsorption systems (Perry and Green, 1999) and these data provide information on the adsorbent capacity or the amount required to remove a pollutant mass under the system conditions. The Langmuir and Freundlich models equations are commonly used to describe the adsorption isotherms at constant temperature for application in the water and wastewater model treatment design.



**Figure 4.7:** Manganese ion,  $\text{Mn}^{2+}$ , adsorption isotherms onto natural and activated Ch-zeolite.  $C_{\text{Zeolite}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{cont}} = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 6.0 \pm 0.2$ . Experimental error:  $\pm 0.09 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .

The constants values of the models and correlation coefficients obtained are summarized in Table 4.5 and the data calculated by theoretical models (lines) are shown in Figure 4.7. Based on the correlation coefficients ( $R^2$ ) shown in Table 4.5, the adsorption isotherms, for different activation of zeolite can be better described by the Langmuir model. This model yields a better fit for the experimental equilibrium data than the Freundlich model (Table 4.5). The applicability of the Langmuir isotherm suggests monolayer coverage of the  $Mn^{2+}$  at the surface of the activated zeolite or that a similar  $Na^+$  equivalent concentration was exchanged by  $Mn^{2+}$ .

**Table 4.5:** Adsorption isotherm parameters for the  $Mn^{2+}$  onto activated Ch-zeolites

Activation	Langmuir Model			$R_L$	Freundlich Model		
	$q_{max}$ (meq $Mn^{2+}$ L <sup>-1</sup> )	$K$ (L meq <sup>-1</sup> $Mn^{2+}$ )	$R^2$		$K_F$ (meq $Mn^{2+}$ g <sup>-1</sup> (L meq <sup>-1</sup> $Mn^{2+}$ ) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
Natural	0.259	2.061	0.999	0.024	0.001	1.078	0.843
NaCl	0.774	1.490	0.996	0.030	0.037	1.048	0.972
NH <sub>4</sub> Cl	0.675	2.432	0.997	0.021	0.037	1.092	0.949
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.718	1.170	0.996	0.037	0.016	0.765	0.844
NaOH	0.761	1.927	0.996	0.023	0.049	1.161	0.968

Table 4.5 shows that the activation enhances dramatically the adsorption capacity of the zeolite studied. The natural zeolite showed an adsorption capacity of 0.26 meq  $Mn^{2+}$  g<sup>-1</sup>, value which is very close to that 0.28 meq  $Mn^{2+}$  g<sup>-1</sup> found by Doula (2006) using clinoptilolite zeolite as adsorbent. According to the Langmuir model adjustment, the maximum capacity ( $q_{max}$ ) from manganese ions adsorption, after activation with NaCl, reaches 0.77 meq  $Mn^{2+}$  g<sup>-1</sup> (21.13 mg  $Mn^{2+}$  g<sup>-1</sup>). This amount corresponds to approximately 70% of the ion-exchange capacity of this Ch-zeolite sample.

Increase in  $Mn^{2+}$  uptake by zeolite modified with NaCl is probably due to the decrease in  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $K^+$  concentration and to the higher concentration of more easily exchangeable  $Na^+$ . This mechanism is supported by results from XRF analysis (Table 4.3). Increase of  $Mn^{2+}$  uptake by zeolite modified with NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> may be related to the increase in  $Na^+$  concentration. In addition, alkaline treatment leads to significant increase in the mesopore formation following Si extraction, probably a result of a lower stable framework, causing the hydrolysis of Si-O-Si bonds by hydroxyl ions (Groen et al., 2004).



Increasing  $\text{Mn}^{2+}$  uptake by modified zeolite with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  is probably due to the decrease in  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  concentration which allows greater  $\text{Mn}^{2+}$  uptake.

The essential characteristics of Langmuir isotherm can be described by a dimensionless constant called equilibrium parameter,  $R_L$ , which is usually defined by:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K.C_o)} \quad (12)$$

where  $C_o$  is the highest initial  $\text{Mn}^{2+}$  concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $K$  is the Langmuir constant that indicates the nature of adsorption. The value of  $R_L$  indicates the type of the adsorption isotherm to be either unfavorable ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) or irreversible ( $R_L = 0$ ).

Under similar conditions, the adsorption capacity slightly decreases in the following manner: activated zeolite with  $\text{NaCl}$  > activated zeolite with  $\text{NaOH}$  > activated zeolite with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  > activated zeolite with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  > natural zeolite. The  $R_L$  values reported in Table 4.5, show that the behavior of  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption for all activation modes were favorable ( $0 < R_L < 1$ ).

#### 4.4. Conclusions

Results shows that the natural Ch-zeolite has a high specific surface area ( $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), negatively charged zeta potential and cation exchange capacity of  $1.09 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ . The effect of medium pH influences significantly the  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorption rate and capacity and the best results were obtained at pH 6. In acid medium  $\text{H}_3\text{O}^+$  are competitive ions, similar to  $\text{OH}^-$  ions in alkaline medium.  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorption onto activated Ch-zeolites was adjusted to four kinetic models, but only the pseudo-second-order kinetic model showed a good fit and  $\text{NaOH}$  activation Ch-zeolite reach the highest reaction rate. The Langmuir isotherm model, showed the best correlation to the equilibrium data, reaching saturation values at  $0.77 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$  ( $6.5 \times 10^{-3} \text{ meq Mn}^{2+} \text{ m}^{-2}$  zeolite) for the activated zeolite with  $\text{NaCl}$  (highest value). Results also show that the cation exchange capacity of the activated zeolites increased in relation to natural zeolite and that the different activation procedure have important role in the adsorption process. Maximum adsorption capacity depends on the activation type and decreased in this order:  $\text{NaCl} \sim \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{natural}$ .

## Acknowledgements

The authors would like to thank Minera Formas by supplying the zeolite sample. Authors also thank to all colleagues for the friendly atmosphere at the LTM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul and to all Institutions supporting research in Brazil (CNPq, Finep and UFRGS).

## 4.5. References

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. and Mentasti, E., Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 2003, 37(7), 1619-1627.

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 1995, Washington, DC, USA, American Public Health Association.

Athanasiadis, K. and Helmreich, B., Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. *Water Research*, 2005, 39(8), 1527-1532.

Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Myers Jr., L. S., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions on organic zeolites, Kinetics II. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2836-2842.

Chung, Y. C., Son, D. H. and Ahn, D. H., Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media. *Water Science & Technology*, 2000, 42(5-6), 127-134.

Cincotti, A., Lai, N., Orrù, R. and Cao, G., Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 84(3), 275-282.

Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S. and Filipan, T., Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, 1997, 31(6), 1379-1382.

Demir, A., Günay, A. and Debik, E., Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water S.A.*, 2002, 28(3), 329–336.

Doula, M. K., Removal of  $Mn^{2+}$  ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*, 2006, 40(17), 3167-3176.

Elliott, H. A. and Huang, C. P., Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates. *Water Research*, 1981, 15(7), 849-855.

Englert, A. H. and Rubio, J., Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 75(1-2), 21-29.

Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(2), 309-314.

Faghihian, H., Ghannadi Marageh, M. and Kazemian, H., The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  from municipal wastewater. *Applied Radiation and Isotopes*, 1999, 50(4), 655-660.

Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Moulijn, J. A. and Perez-Ramirez, J., On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 69(1-2), 29-34.

Günay, A., Arslankaya, E. and Tosun, I., Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1-2), 362-371.

Hedström, A., Ion exchange of ammonium in zeolites: a literature review. *Journal of Environmental Engineering - ASCE*, 2001, 127(8), 673-681.

Ho, Y. S. and McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70(2), 115-124.

Huang, C. P. and Ostovic, F. B., Removal of cadmium (II) by activated carbon adsorption. *J. Environ. Eng. ASCE.*, 1978, 104(5 EE5), 863-878.

Inglezakis, V. J., Hadjiandreou, K. J., Loizidou, M. D. and Grigoropoulou, H. P., Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Research*, 2001, 35(9), 2161-2166.

Jusoh, A., Cheng, W. H., Low, W. M., Aini, A. N. and Noor, M. J. M. M., Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination* 2005, 182, 347-353.

Kang, S.-J. and Egashira, K., Modification of different grades of Korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity. *Applied Clay Science*, 1997, 12(1-2), 131-144.

Kroik, A. A., Shramko, O. N. and Belous, N. V., Sewage cleaning with applying of natural sorbents. *Chem. Technol. Water* 1999, 21(3), 310.

Lagergren, S., Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoff. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 1989, 24(4), 1-39.

Leinonen, H. and Lehto, J., Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons. *Waste Management and Research*, 2001, 19(1), 45-57.

Lin, C. Y. and Yang, D. H., Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash. *Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 2002, 37, 1509–1522.

Mathews, A. P. and Weber, W. J., Effects of external mass transfer and in-particle diffusion on adsorption. *AIChE Symp. Ser.*, 1976, 73, 91–98.

Mckay, G., The adsorption of basic dye onto silica from aqueous-solution solid diffusion model. *Chem. Eng. Sci.*, 1984, 39, 129-138.

Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. and Nagar, P. N., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(1-2), 161-170.

Ming, D. and Allen, E., Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America*. 2001, 45, 619–654.

Oliveira, C. R. and Rubio, J., New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering*, 2007, 20(6), 552-558.

Panayotova, M. I., Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Management*, 2001, 21(7), 671-676.

Pandey, G. S. and Seth, P. C. (1985). *Galvanizing Plant Effluent: Appraisal of Pollution Load Current Pollution Research in India*. Environmental Publication. Karad: 209.

Perry, R. and Green, D., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th edn. 1999, New York, USA, McGraw-Hill.

Shriver, D. F., Atkins, P. W. and Langford, C. H., Inorganic Chemistry 1990, New York, USA, Freeman.

Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P. and Namiesnik, J., Study of the selection mechanism of heavy metal ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304(1), 21-28.

Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A., Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. Journal of Hazardous Materials, 2003, 105(1-3), 121-142.

Teng, Z., Yuan Huang, J., Fujita, K. and Takizawa, S., Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water. Desalination, 2001, 139(1-3), 411-418.

Ünlü, N. and Ersoz, M., Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2), 272-280.

Wang, Y. F., Lin, F. and Pang, W. Q., Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1-2), 160-164.

Weber, W. J., Physicochemical Processes for Water Quality Control, 1972, Wiley-Interscience.

Weber, W. J. and Morris, J. C., Removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption. Advances in Water Pollution Research Pergamon Press. New York, USA. 1962, 231-266.

# **Removal of Mn<sup>2+</sup> from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite**

Artigo publicado no periódico Minerals Engineering, Volume 23 (14), Novembro de 2010,  
Páginas 1131-1138

## 5. Removal of $Mn^{2+}$ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite

Silvio Roberto Taffarel, Jorge Rubio

*Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Avenida Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil*

### Abstract

The preparation, characterization, and adsorption properties of  $Mn^{2+}$  by manganese oxide coated zeolite (MOCZ) and its ability in removing  $Mn^{2+}$  by adsorption were investigated. Characterization analyses were used to monitor the surface properties (and their changes) of the coated layer and metal adsorption sites on the surface of MOCZ. The adsorption experiments were carried out as a function of solution pH, adsorbent concentration and contact time. Binding of  $Mn^{2+}$  ions onto MOCZ was highly pH dependent with an increase in the extent of adsorption with the pH of the media investigated. After the  $Mn^{2+}$  adsorption by MOCZ, the medium pH decreased and enhanced with increasing adsorbent concentration. The pseudo-second-order model fitted better among all the kinetic models suggesting that the adsorption mechanism might be a chemisorption process. The equilibrium data showed excellent correlation for both Langmuir and Freundlich isotherm model and this implies both monolayer adsorption and a heterogeneous surface existence in MOCZ. At pH=6, the  $Mn^{2+}$  uptake by MOCZ attained as high as  $1.1 \text{ meq } Mn^{2+} \text{ g}^{-1}$  at equilibrium. The results suggested that MOCZ presents a fairly good potential as an adsorbent for an efficient removal of  $Mn^{2+}$  ions from aqueous solution.

**Keywords:** Zeolite; Manganese oxide; Adsorption; Metal ions; Water treatment.

### 5.1. Introduction

The contamination of water by heavy metals through the discharge of industrial wastewater is a worldwide environmental problem. Heavy metals may come from various

industrial sources such as electroplating, metal finishing, metallurgy, chemical manufacturing, mining and battery manufacturing. Manganese is usually present in groundwater as a divalent ion ( $\text{Mn}^{2+}$ ) and it is considered a pollutant mainly because of their organoleptic properties. In Brazil, the maximum recommended level of  $\text{Mn}^{2+}$  in drinking water is  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  whereas for the United States Environmental Protection Agency (EPA) this concentration should be lower than  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ . Manganese removal becomes a problem when using groundwater as a drinking water, especially in country sites, outside big cities. Conventional treatment for manganese removal generally required the use of strong oxidizing agents such as potassium permanganate, chlorine, hypochlorite, chlorine dioxide or ozone (Teng et al., 2001). Adsorption process provides an attractive alternative treatment to other removal techniques because it is more economical and readily available. Some natural materials such as zeolites, chitosan, and clay are being considered as alternative low-cost adsorbents (Babel and Kurniawan, 2003). Due to their high abundance and low cost, zeolites are potential materials as adsorbents for removal of manganese from water (Erdem et al., 2004; Doula, 2006; Taffarel and Rubio, 2009).

Zeolite is a natural porous mineral described as crystalline hydrated aluminosilicates containing exchangeable alkali and earth alkaline cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Inglezakis et al., 2002; Erdem et al., 2004; Doula, 2006). The main reason of the interest for natural zeolite-bearing materials is the increasing demand of low-cost ion exchange and adsorbent materials in fields such as pollution control and metal recovery as well as their wide availability on the earth. Some of the attractive applications of natural zeolites are listed by Taffarel and Rubio (2009) and Englert and Rubio (2005). In order to improve the adsorption performance (namely adsorption capacity, increased mechanical strength, and resistance to chemical environments), several methods have been used to modify natural zeolites by either physical or chemical reactions.

Hydrous manganese oxides frequently play a major role in controlling trace metal concentration in natural water environments via adsorption and co-precipitation processes (Posselt et al., 1968; McKenzie, 1979; Balistrieri and Murray, 1982). They have a large surface area, microporous structure, and high affinity for metal ions, providing an efficient scavenging pathway for heavy metals in toxic systems (Zou et al., 2006). Many authors have examined trace metal adsorption by manganese dioxide and oxyhydroxides (Catts and Langmuir, 1986; Fu et al., 1991; Tamura et al., 1997; Birsen and Timothy, 2003; Zou et al., 2006). Manganese oxides generally occur in nature as poorly crystalline material,



whereby Birnessite and Vernadite ( $\delta\text{MnO}_2$ ) are the two most commonly minerals in soil (McKenzie, 1989). Surface charge of the  $\text{MnO}_2$ , as all oxides, is largely determined by solution pH and presents pHpzc (point of zero charge) values varying from 2.0 to 4.5 (Kanungo and Paroda, 1984). But, manganese oxides are available only as fine powders or are generated in aqueous suspension, like hydroxides or gels (Dong et al., 2000). Adsorbents in powdered form have practical limitations, including difficulty in solid/liquid separation, high head loss and leaching of the metal/metal oxide in the presence of the treated water. Thus, pure manganese oxide as a filter media is not used because of economic reasons and unfavorable physical, chemical and operating characteristics. In order to overcome these limitations, manganese oxide can be immobilized on adsorbents surfaces providing an effective (reactive) material for heavy metal adsorption removal from wastewater. This method appears to provide an effective (reactive) surface and may enhance the heavy metal removal from wastewater. Summaries of reported data on the adsorption of different cations by manganese oxide coated onto different adsorbents are presented in Table 5.1.

**Table 5.1:** Ions adsorption capacity by different manganese oxide coated adsorbents

Ion	Mn-coated material	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	References
As <sup>3+</sup>	Manganese oxide-coated-alumina	42.5	(Maliyekkal et al., 2009)
As <sup>3+</sup>	Manganese oxide-coated-resin	52.4	(Lenoble et al., 2004)
As <sup>6+</sup>	Manganese oxide-coated-resin	22.5	(Lenoble et al., 2004)
Cd <sup>2+</sup>	Manganese oxide modified diatomite	26.6	(Al-Degs and Khraisheh, 2000)
Cu <sup>2+</sup>	Manganese oxide modified bentonite	105.4	(Eren, 2008)
Cu <sup>2+</sup>	Manganese oxide coated zeolite	9.9	(Zou et al., 2006)
F <sup>-</sup>	Manganese oxide coated alumina	7.1	(Teng et al., 2009)
Pb <sup>2+</sup>	Manganese oxide coated zeolite	75.0	(Zou et al., 2006)
Pb <sup>2+</sup>	Manganese oxide coated bentonite	58.9	(Eren et al., 2009)
U <sup>6+</sup>	Manganese oxide coated zeolite	17.6	(Han et al., 2007)

Recent studies conducted by our research group (da Silveira et al., 2009), for the treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in South Brazil, showed that for the  $\text{Mn}^{2+}$  removal from aqueous solution is required higher pH value (closer to 9.0), while other cations ( $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) can be removed from solution at lower pH values (closer to 7.0). In

this context, the adsorption process provides an attractive alternative for  $\text{Mn}^{2+}$  removal from aqueous solution. This work is the continuation of a wide project on the activation of a natural Chilean zeolite to be used as adsorbent of toxic ions, part of which have published before (Taffarel and Rubio, 2009). The aim of this work was investigate the properties of manganese oxide coated zeolite (MOCZ) as an adsorbent for removing manganese ions from synthetic solutions in a batch laboratory system. The paper investigates the effect of experimental conditions such as pH, contact time and initial MOCZ concentration and describes the kinetics, isotherms and the adsorption mechanism of manganese removal by the MOCZ adsorption.

## **5.2. Materials and methods**

### **5.2.1. Materials and reagents**

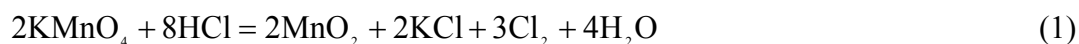
The zeolite used in the preparation of MOCZ was a Chilean natural zeolite from the Minera Formas<sup>®</sup> (Chile) with a grain size of about 3 mm. The zeolite sample was prepared and sieved with particle diameters smaller than 149  $\mu\text{m}$  (100 Mesh Tyler<sup>TM</sup>). The mineral content of this zeolite, based on XRD analysis was 36% of clinoptilolite, 33% of mordenite, 26% of quartz and 5% of montmorillonite (Taffarel and Rubio, 2009). The zeolite had an internal cation exchange capacity (ICEC) of 1.2 meq  $\text{g}^{-1}$  and an external cation exchange capacity (ECEC) of 0,1 meq  $\text{g}^{-1}$ , as determined using a modified method from that of Ming and Dixon (1987).

$\text{KMnO}_4$  – Reagen<sup>®</sup> P.A. solution and HCL – Synth<sup>®</sup> were used to prepare the MOCZ.  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – Synth<sup>®</sup> P.A. was used in the preparation of manganese synthetic solutions for the adsorption study.  $\text{HNO}_3$  and NaOH solutions were used for pH adjustment. All solutions were prepared using deionised water and results were obtained in duplicate tests.

### **5.2.2. Preparation of MOCZ**

The MOCZ was prepared as follows: Prior to the coating treatment, the zeolite was converted to its Na form by suspending 30 g of zeolite in 500 ml of a 1M NaCl solution for a period of 24 hours. The zeolite suspension was filtered and washed with deionized water. The resulting Na-zeolite was dried in oven at 100°C for 24 hours before use (Taffarel and Rubio, 2009).

MOCZ were prepared utilizing a reductive (Richter et al., 1999) procedure modified to precipitate colloids of manganese oxides onto Na-zeolite surfaces. Manganese oxide was precipitated in aqueous solution by the reaction:



Na-zeolites samples dried were poured over a heated solution at 90°C, containing potassium permanganate placed in a beaker, followed by dropwise addition of hydrochloric acid (37.5 %, wHCl/wH<sub>2</sub>O). After stirring for 1 h, the suspension was filtered, washed several times using distilled water (to remove free potassium and chloride ions), dried in oven at 100°C for 24 hours and stored in a polypropylene bottle for use.

### 5.2.3. MOCZ characterization

The particle size distribution of the MOCZ was measured using laser diffraction equipment (CILAS<sup>®</sup> 1064). The mineralogical composition of the MOCZ was determined by X-ray diffraction (XRD) equipment (Siemens, Bruker-AXS D5000) equipped with CuK $\alpha$  radiation. SEM photomicrographs of the external surface of zeolite were taken using a Jeol (JSM- 6060) microscope. The samples of MOCZ before and after manganese ions adsorption were also analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) equipment (Omicron, UHV station with SPHERA analyzer).

Zeta potential measurements of MOCZ as a function of medium pH were determined in Zeta Plus<sup>™</sup> equipment (Brookhaven Instruments). Suspensions (0.01% v/v) of the MOCZ, previously sieved below 37  $\mu\text{m}$  (400 Mesh Tyler<sup>™</sup>), in a 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> solution of KNO<sub>3</sub> were used and the medium pH was controlled with the addition of HNO<sub>3</sub> (pH < 7) and KOH (pH > 7), separately.

### 5.2.4. Methods

Manganese ion concentration was determined using Atomic Absorption Spectrophotometer (SpectrAA 110, Varian<sup>®</sup>) and results were expressed as mg Mn L<sup>-1</sup>. The solution pH was determined using a Model AM 608, ANALION<sup>®</sup>.

### 5.2.5. Adsorption experiments

Batch ion-exchange experiments were carried out in glass flasks (0.1 L) using an orbital shaker at 25 °C, at a constant agitation of 50 rpm. In the kinetic studies, suspensions (0.25 g of MOCZ and 0.1 L of a 100 mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup> solution) were stirred for different

periods of time (5, 10, 30, 60, 90, 120 and 150 min) at an initial pH of 6. Supernatant aliquots were collected and filtered through an 8  $\mu\text{m}$  filter before chemical analysis.

The adsorption studies of  $\text{Mn}^{2+}$  onto MOCZ were conducted using the same procedure during 120 min (sufficient for attaining chemical equilibrium) and varying the feed solution concentrations (25, 50, 100, 150, 225, 300, 450 and 600  $\text{mg L}^{-1}$ ).

The effect of medium pH in  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption was studied adjusting initial pH values (4, 5, 6, 7 and 8) before agitation in the orbital shaker. All ion-exchange results were averaged values of duplicate tests.

The  $\text{Mn}^{2+}$  uptake ( $q$ ), expressed as  $\text{Mn}^{2+}$  removal per unit mass of MOCZ ( $\text{mg Mn}^{2+} \text{g}^{-1}$ ), was calculated according to Eq. (2), where  $C_o$  is the initial manganese concentration ( $\text{mg Mn}^{2+} \text{L}^{-1}$ ),  $C_f$  is the final concentration ( $\text{mg Mn}^{2+} \text{L}^{-1}$ ),  $V$  is the batch volume (L) and  $m$  is the adsorbent mass (g).

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (2)$$

The kinetics of  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption was evaluated applying four different models: (1) the pseudo-first-order kinetic model (Lagergren, 1989), (2) pseudo-second-order kinetic model (Ho and McKay, 1998), (3) intra-particle diffusion model (Weber and Morris, 1962; McKay, 1984) and the liquid film diffusion model (Boyd et al., 1947). The Lagergren pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of liquid/solid system is based on solid uptake capacity. This model assumes that the rate of uptake with time is directly proportional to the difference in the saturation concentration and the amount (cumulative) of solute uptake with time. The general equation is expressed as:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (3)$$

where  $q_{eq}$  and  $q_t$  are the amounts of metal ions adsorbed ( $\text{mg g}^{-1}$ ) at equilibrium and at time  $t$ , respectively, and  $K_1$  is the Lagergren pseudo-first order adsorption rate constant ( $\text{min}^{-1}$ ). Integrating Eq. (3) for the boundary condition  $t = 0$  to  $t = t$  and  $q = 0$  to  $q_t = q_t$ , the linear form of the equation becomes,

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (4)$$

The pseudo-second-order kinetic model is based on the amount of adsorbate on the adsorbent. If the rate of adsorption is a second-order mechanism, the pseudo-second-order chemisorption kinetics rate equation is expressed as:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (5)$$

where  $K_2$  is the second-order adsorption rate constant ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Integrating Eq. (5) between the same limits, the linear form of the equation is written as:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} \cdot t \quad (6)$$

Metal ions are transported from aqueous phase to the surface of the adsorbent and subsequently they can diffuse into the interior of the particles if they are porous. The intra-particle diffusion is governed by Eq. (7), where  $K_i$  is the intra-particle diffusion rate constant ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ):

$$q_t = K_i \cdot t^{1/2} \quad (7)$$

When the transport of the adsorbate from the liquid phase up to the solid phase boundary plays the most significant role in adsorption, the liquid film diffusion model, Eq. (8), may be applied:

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} \cdot t \quad (8)$$

where  $F$  is the fractional attainment of equilibrium ( $F = q_t/q_{eq}$ ) and  $k_{fd}$  is the adsorption rate constant. A linear plot of  $-\ln(1 - F)$  versus  $t$  with zero intercept would suggest that the kinetics of the adsorption process is controlled by diffusion through the liquid film surrounding the solid adsorbent.

The determination of the adsorption capacity at various equilibrium concentrations ( $C_f$  – time contact long enough) was performed by obtaining the experimental adsorption isotherm, commonly described by Langmuir and/or Freundlich models. These models are given, respectively, by Eqs. (9) and (10).

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \quad (9)$$

$$q = K_F \cdot C_f^{1/n} \quad (10)$$

Langmuir and Freundlich data fitting were done by linearization of Eqs. (9) and (10), given by Eqs. (11) and (12), respectively.

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{K \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_f \quad (11)$$

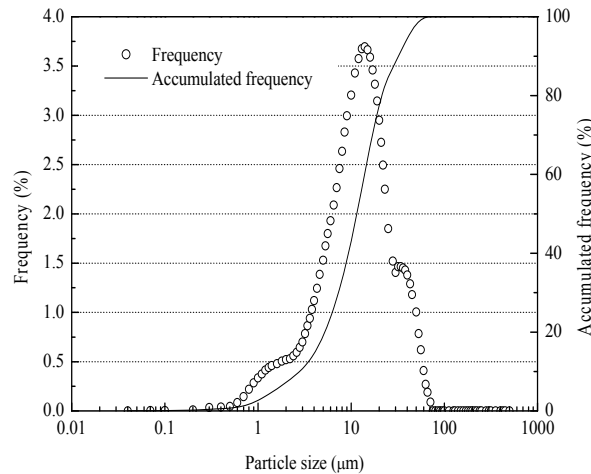
$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_f \quad (12)$$

Langmuir parameters  $q_{\max}$  ( $\text{mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) and  $K$  ( $\text{L mg}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ ) of Eq. (9) are the maximum capacity adsorption at high equilibrium concentrations (attaining adsorbent monolayer) and the equilibrium constant, respectively (Perry and Green, 1999). The parameters  $K_F$  ( $\text{mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1} (\text{L mg}^{-1} \text{ Mn}^{2+})^{1/n}$ ) and  $1/n$  (-) of Eq. (10) are the Freundlich capacity factor and the Freundlich intensity parameter, respectively (Weber, 1972).

### 5.3. Results and discussion

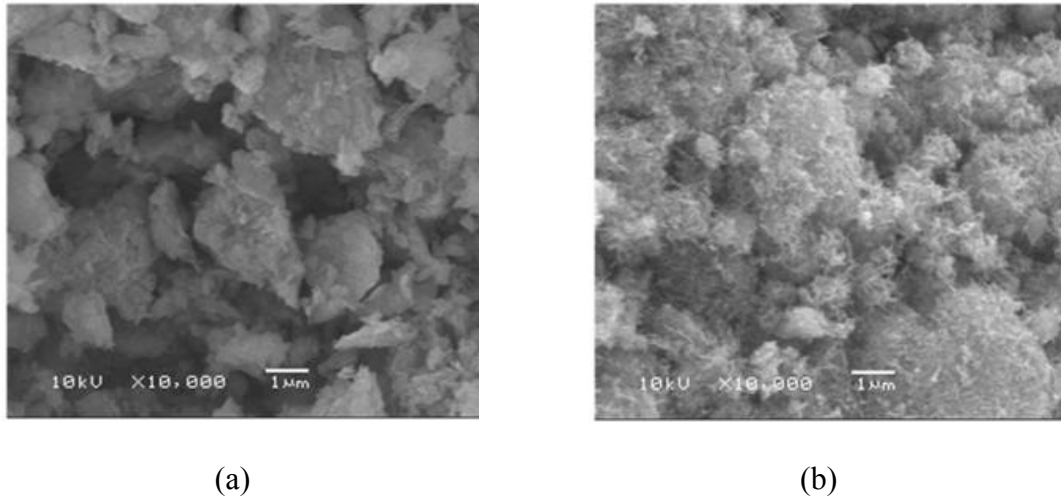
#### 5.3.1. Characterization studies

Figure 5.1 show the particle size distribution of the MOCZ whereby 100% of particles are smaller than  $100 \mu\text{m}$  ( $< 100 \text{ Mesh Tyler}^{\text{®}}$ ) with  $> 50\%$  finer than  $12 \mu\text{m}$  and the volumetric diameter average obtained for the sample was  $14.6 \mu\text{m}$ .



**Figure 5.1:** Particle size distribution of the manganese oxide coated zeolite (MOCZ).

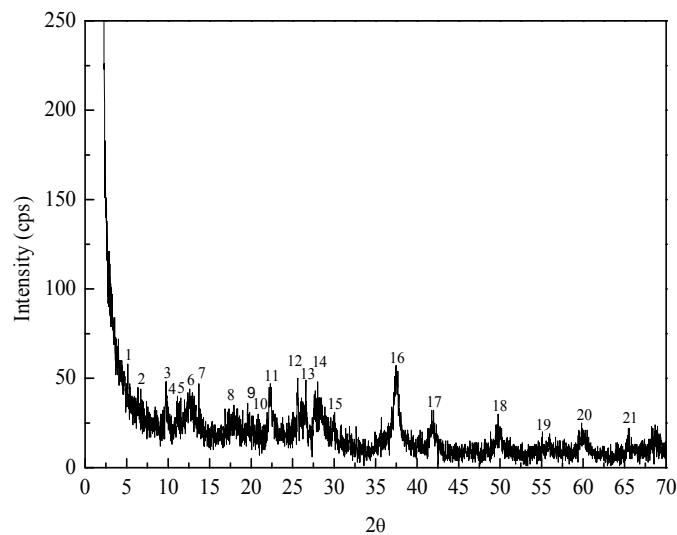
Micrographs shown in Figure 5.2 were taken at 10000x magnification to observe the changes of the zeolite surface morphology by manganese oxides deposition: natural zeolite (Figure 5.2a) and MOCZ (Figure 5.2b).



**Figure 5.2:** SEM micrograph of zeolite samples. (a) Natural zeolite, (b) MOCZ

Figure 5.2b shows that zeolite surface sites were occupied by newborn manganese oxide, which was formed during the coating process. Figure 5.2b also shows manganese oxide, formed as clusters onto the zeolite surface. The synthetic coating is composed of small particles on the surface of a more consolidated coating. It can also be observed that manganese oxides particles (diameter from 1 to 3  $\mu\text{m}$ ) appear to be growing together in surface depressions and coating cracks.

The diffractogram obtained for MOCZ sample is shown in Figure 5.3 and the main mineral phases present in sample MOCZ are presented in Table 5.2.



**Figure 5.3:** X-Ray diffractogram of the MOCZ sample.

The diffractogram of Figure 5.3 shows that MOCZ has a low crystallinity degree, and that the oxide coated on zeolite surface is presented mainly as Vernadite, also referred as  $\delta\text{MnO}_2$  (Balistrieri and Murray, 1982; McKenzie, 1989).

**Table 5.2:** Mineral phases present in sample MOCZ

Mineral phases	Molecular Formula	Peaks
Mordenite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2, 3, 7, 9, 12, 14
Clinoptilolite	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6(\text{Si}, \text{Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	4, 5, 11, 15
Vernadite	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	16, 17, 18, 19, 20, 21
Cryptomelane	$\text{K}(\text{Na})\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	6, 8
Quartzo	$\text{SiO}_2$	10, 13
Montmorillonite	$\text{Si}_{3,74}\text{Al}_{2,03}\text{Fe}_{0,03}\text{Mg}_{0,02}\text{O}_{11}$	1

XPS analyses were performed on samples of MOCZ before and after reacting with manganese ions. The wide scan of MOCZ, presented in Figure 5.4, shows the presence of manganese, oxygen, carbon, and silicon. Higher resolution spectra of manganese and oxygen signals are shown in Figures 5.5 and 5.6.

Manganese oxides are generally expressed with the chemical formula of  $\text{MnO}_x$ , due to the multiple valence states exhibited by Mn. Therefore, it is reasonable to infer the average oxidation state for a manganese mineral (Katsoyiannis and Zouboulis, 2004). The Mn 2p region consists of a spin-orbit doublet with binding energy of 654 eV (Mn 2p<sub>1/2</sub>) and 642.3 eV (Mn 2p<sub>3/2</sub>), which are characteristics of a mixed-valence manganese system ( $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$ ) as shown from the Auger plot, but it can be seen from the Mn 2p<sub>3/2</sub> peaks that  $\text{Mn}^{4+}$  predominates (Mirzaei et al., 2005).

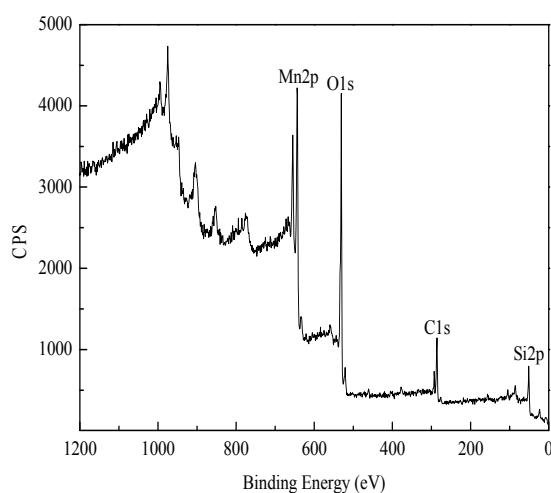
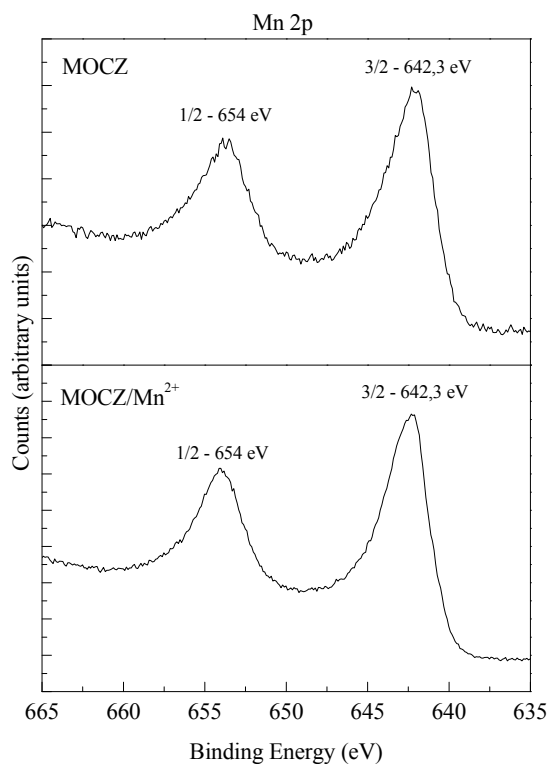
**Figure 5.4:** XPS wide scan of MOCZ.



Figure 5.5 show that the binding energy for the MOCZ spectrum, before and after manganese ions adsorption has the same oxidation state. This appears to mean that all manganese adsorbed on the MOCZ surface is in the oxidized form, i.e., the manganese oxide coated onto zeolite effectively oxidizes  $Mn^{2+}$  to  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$ .

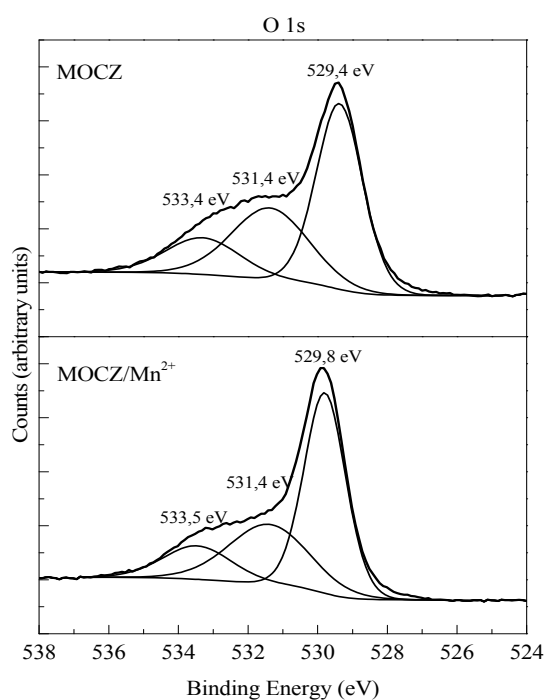


**Figure 5.5:** Manganese high resolution XPS spectra of MOCZ (before and after  $Mn^{2+}$  adsorption).

Figure 5.6 shows the binding energies of the observed photoelectron peaks of O1s. It has been reported in the literature that the main peak at 529.4 eV is related to the oxygen anions  $O^{2-}$  bound to metal cations of the structure. In the O1s region, three different contributions may be observed at 529.4, 531.4 and 533.4 eV, which can be assigned to manganese oxide (Mn–O–Mn), hydroxide (Mn–OH), and structural water, respectively (Chigane and Ishikawa, 2000).

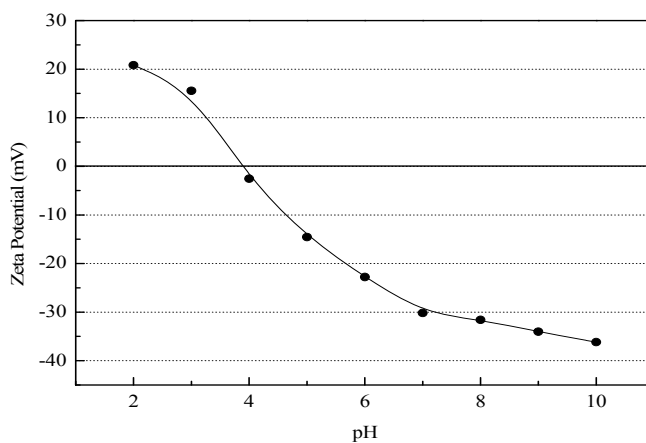
Figure 5.7 shows the zeta potential behavior of MOCZ as a function of pH. In aqueous systems, the metal oxides have surface hydroxyl groups that have acidic and basic characteristics. This type of interfacial reaction can be treated similarly as aqueous equilibrium. Reactions can be expressed as ionization and hydrolysis reactions (Fu et al., 1991):





**Figure 5.6:** Oxygen XPS detailed spectra of MOCZ (before and after  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption).

In the absence of other ionic species, the  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  are the determinant potential ions and therefore MOCZ surface charge is largely determined by solution pH.



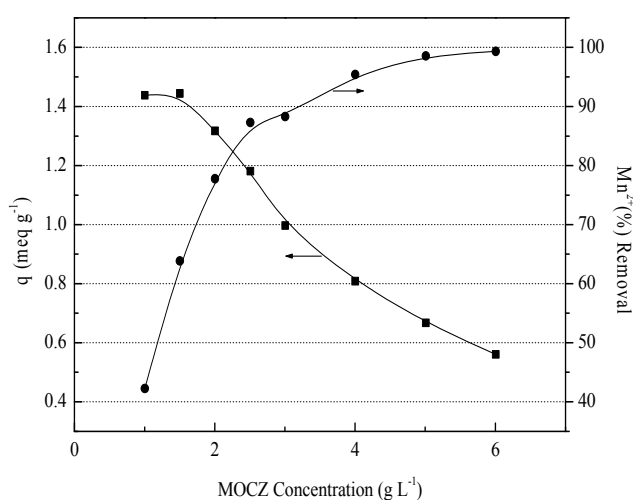
**Figure 5.7:** Zeta potential of MOCZ particles as a function of pH ( $C_{\text{MOCZ}} = 0.22 \text{ g L}^{-1}$  and  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  solution of  $\text{KNO}_3$ ). Experimental error:  $\pm 3.0 \text{ mV}$ .

The MOCZ surface charge becomes more negative when the medium pH is increased as a result of increased ratio  $\text{OH}^-$  to the  $\text{H}^+$  bounds. At low pH values, the  $\text{H}^+$  bounds at surface oxides predominate and MOCZ acquire positive surface charge. The

value that occurs the equilibrium surface between the bounds with the  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}^+$  ions (point of zero charge) was measured at pH around 3.8.

### 5.3.2. Effect of MOCZ concentration on the adsorption of $\text{Mn}^{2+}$

The adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ) and the adsorption of  $\text{Mn}^{2+}$  at different concentration of MOCZ are shown in Figure 5.8. It was observed that the percentage of  $\text{Mn}^{2+}$  adsorbed enhanced from 42 to 99% for MOCZ when the adsorbent concentration increased from 1 to 6  $\text{g L}^{-1}$ .



**Figure 5.8:** Effect of MOCZ concentration on  $\text{Mn}^{2+}$  removal.  $C_o = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6.0$ . Experimental error:  $\pm 0.08 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .

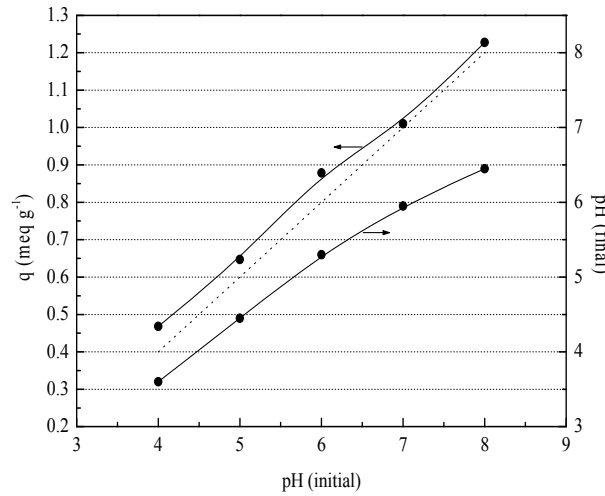
It is readily understood that the number of available adsorption sites increases at high adsorbent concentration which results in an increased of the amount of adsorbed  $\text{Mn}^{2+}$  ions. Moreover, the plot of amount adsorbed versus adsorbent concentration reveals that the uptake capacity was higher at lower concentration and reduced at higher concentrations. The main factor explaining this feature is that available adsorption sites remain unsaturated during the adsorption whereas the number of sites available for adsorption increases by increasing the adsorbent concentration.

### 5.3.3. Effect of initial pH on the adsorption of $\text{Mn}^{2+}$ by MOCZ

As shown in Figure 5.9, the  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorption by MOCZ enhances with the increase of medium pH from 4 to 8. At lower pH values,  $\text{Mn}^{2+}$  ions removal was inhibited possibly as a result of a competition between  $\text{H}^+$  and  $\text{Mn}^{2+}$  on surface exchangeable sites with an apparent preponderance of  $\text{H}^+$  ions. As the pH increased, the negative charge

density on MOCZ surface increases due to deprotonation of the metal binding sites and thus the  $Mn^{2+}$  ions adsorption increased.

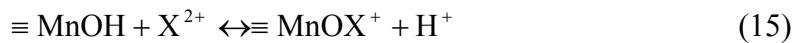
In order to understand the adsorption mechanism, the variation of solution pH and the  $Mn^{2+}$  ions adsorbed on MOCZ during adsorption was measured, and the results are shown in Figure 5.9. The pH values at the end of experiments decreased after adsorption by MOCZ. These results indicated that mechanisms by means of which  $Mn^{2+}$  ions were adsorbed onto MOCZ involved an ion exchange reaction of  $Mn^{2+}$  with  $H^+$  on the surface and also a surface complex formation (see bellow).



**Figure 5.9:** Effect of pH on adsorption of  $Mn^{2+}$  by MOCZ and the pH changes after adsorption.  $C_o = 3.64 \text{ meq } Mn^{2+} \text{ L}^{-1}$ ;  $t_{\text{cont}} = 180 \text{ min}$ ;  $C_{\text{MOCZ}} = 2.5 \text{ g } \text{L}^{-1}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ . Experimental error:  $\pm 0.04 \text{ meq } Mn^{2+} \text{ g}^{-1}$ .

The surface reactions of divalent ions with oxide surfaces has been described by a number of different authors (Hohl and Stumm, 1976; Benjamin and Leckie, 1981; Fu et al., 1991; Han et al., 2006). Main interactions are summarized as:

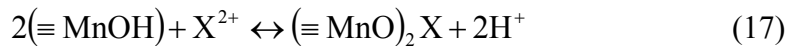
1) Association of the free metal ion with a surface hydroxyl group (ion-exchange with  $H^+$  ion),



2) Adsorption and formation of a hydrolysis complex,



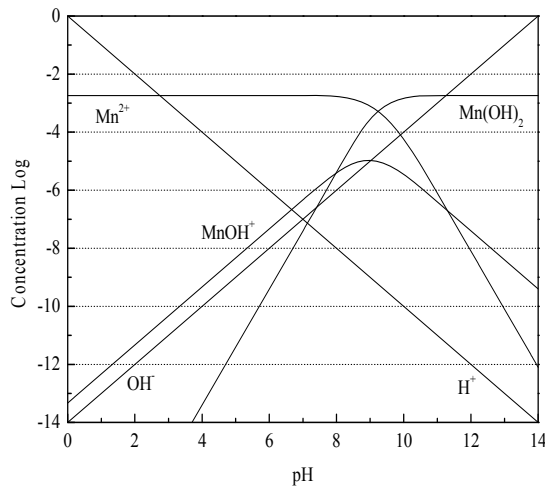
3) Formation of a bidentate complex,



According to these reactions mechanisms, the more  $\text{Mn}^{2+}$  ions ( $X = \text{Mn}$ ) are adsorbed onto MOCZ, the more hydrogen ions are released the lower the medium pH. The release of one  $\text{H}^+$  ion for each  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorbed would suggest the ion-exchange with the surface whereas the release of two  $\text{H}^+$  ions for each  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorbed would suggest either the formation of hydrolysis complex or a bidentate complex.

At low pH, the Mn species adsorbed on MOCZ are predominantly  $\text{Mn}^{2+}$  ions as shown in Figure 5.10 and the adsorption occur mainly by ion-exchange. This can be seen by final pH variation (Figure 5.9) that remains practically constant until pH 6.0 and in this case for each  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorbed is released one  $\text{H}^+$  ion.

As the medium pH increases, the formation of hydrolysis complex ( $\text{Mn}(\text{OH})^+$ ) increase and the Mn species adsorbed are mainly in a complex form. In this case for each  $\text{Mn}^{2+}$  ion adsorbed two  $\text{H}^+$  ions are released. Figure 5.9 shows that for a pH higher than 6.0 the pH variation in final pH is greater and the  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mn}(\text{OH})^+$  concentrations adsorbed will be approaching, thus  $[\equiv\text{MnOMn}^+]$  and  $[\equiv\text{MnOMnOH}]$  become approximately equal. This is clear while results showed a pH variation during adsorption; higher for initial pH values  $>6.0$  (Figure 5.9), where the concentration of  $\text{Mn}(\text{OH})^+$  is higher (Figure 5.10).



**Figure 5.10:** Chemical diagram species for manganese aqueous solution.  $C_0 = 1.82 \text{ mM Mn}^{2+}$ .

#### 5.3.4. Adsorption kinetics

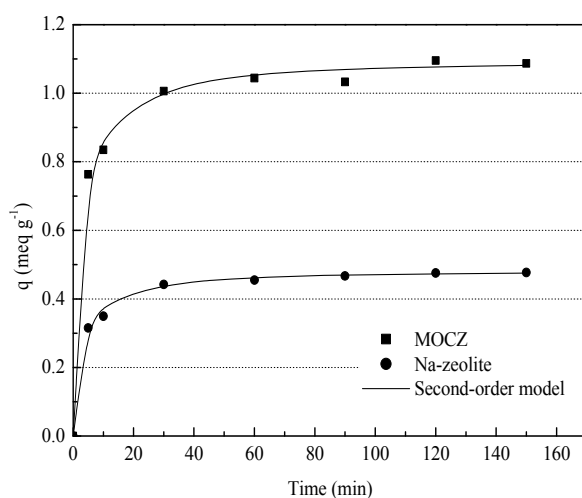
Four adsorption models were applied to interpret the experimental data and results are shown in Figure 5.11 and Table 5.3. Table 5.3 indicates that  $\text{Mn}^{2+}$  ions adsorption on the MOCZ does not follow a pseudo-first-order reaction. The  $q_e$  calculated values,

**Table 5.3:** Kinetic constants of Mn<sup>2+</sup> ions adsorption onto MOCZ

	$q_e$ (exp.) (meq g <sup>-1</sup> )	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model			Intra-particle diffusion model		Liquid film diffusion model	
		$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (theor.) (meq g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_2$ (g meq <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (theor.) (meq g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_{df}$ (meq g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_{df}$ (meq g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
MOCZ	1.095	0.03	0.436	0.808	0.384	1.081	0.999	0.066	0.637	1.09x10 <sup>-3</sup>	0.808
Na-Zeolite	0.477	0.026	0.188	0.892	0.823	0.483	0.999	0.030	0.674	9.46x10 <sup>-4</sup>	0.892

obtained from of pseudo-first-order kinetic model, were not quite satisfactory and values are also fairly low when compared with the  $q_e$  experimental values.

The correlation coefficients for the pseudo-second-order kinetic model were higher than 0.99 for MOCZ and the theoretical  $q_e$  values agreed perfectly well with the experimental  $q_e$  values data. This model is based on the assumption that the rate limiting stage can be a chemical adsorption involving valence forces through sharing or exchange of electrons between adsorbent and adsorbate. This appears to provide the best correlation of the obtained data (Taty-Costodes et al., 2003).



**Figure 5.11:** Manganese ions adsorption kinetics on MOCZ.  $C_{\text{MOCZ}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_0 = 3.64 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6.0$ . Experimental error:  $\pm 0.06 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .

The kinetic data for the  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption by MOCZ were compared with the kinetic data for adsorption by Na-zeolite, published in previous paper (Taffarel and Rubio, 2009). The kinetic data for the  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption process, illustrated in Figure 5.11, shows that adsorption rate for MOCZ is clearly higher than that of the Na-zeolite. Best results appear to be due to coated oxide deposited on zeolite surface that changes substantially the chemical composition. These results are important from a practical viewpoint, in continuous process operation, because lower residence times are required for small footprint installations.

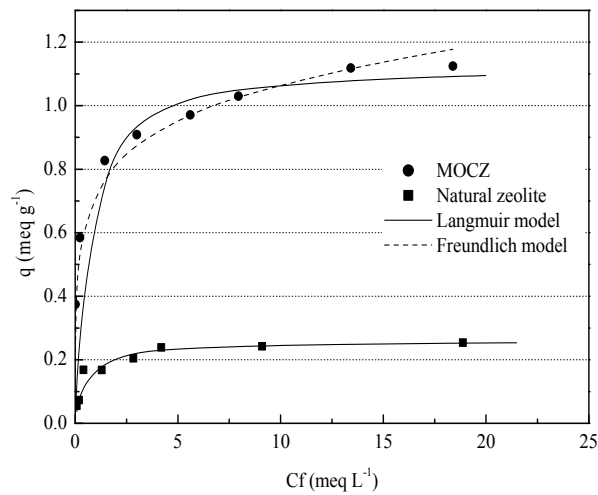
### 5.3.5. Adsorption isotherms

The equilibrium data, commonly known as adsorption isotherms are basic parameters for the design of adsorption systems (Perry and Green, 1999) and these data provide information on the adsorbent capacity or the amount required to remove a

pollutant mass under the system conditions. The Langmuir and Freundlich models' equations are commonly used to describe the adsorption isotherms at constant temperature for application in the water and wastewater model treatment design. Figure 5.12 shows the  $Mn^{2+}$  adsorption isotherms onto natural zeolite and onto MOCZ.

The values of the constants in the models and correlation coefficients obtained are summarized in Table 5.4 and the data calculated by theoretical models (solid lines) are shown in Figure 5.12. High correlation coefficients ( $> 0.99$ ) were found, showing that equilibrium data fit well both two adsorption models studied. The applicability of two isotherms models for  $Mn^{2+}$  ions adsorption on MOCZ implies both monolayer adsorption and existence of a heterogeneous surface at the MOCZ surface.

The Freundlich constant,  $K_F$ , (adsorption capacity) value was  $7.83 \times 10^{-3} \text{ meq } Mn^{2+} \text{ g}^{-1} (\text{mg } L^{-1} \text{ Mn}^{2+})^{1/n}$  and the  $n$  values at equilibrium are greater than 1, reflecting a favorable adsorption. The results indicate that the MOCZ has a strong adsorption capacity for  $Mn^{2+}$  ions in solution. The coating manganese oxide process increase the adsorption capacity ( $1.12 \text{ meq } Mn^{2+} \text{ g}^{-1}$ ) of the Chilean Zeolite if compared with NaCl and NaOH activation ( $0.77$  and  $0.76 \text{ meq } Mn^{2+} \text{ g}^{-1}$ , respectively), published in previous paper.



**Figure 5.12:** Manganese ion adsorption isotherms onto natural zeolite and MOCZ.  $C_{MOCZ} = 2.5 \text{ g } L^{-1}$ ;  $T = 20^{\circ}C$ ;  $t_{cont} = 120 \text{ min}$ ;  $pH = 6.0 \pm 0.2$ ; Experimental error:  $\pm 0.07 \text{ meq } Mn^{2+} \text{ g}^{-1}$ .

The experimental data were compared with theoretical equilibrium data obtained from the models studied (Figure 5.12). The plots confirm that the data of equilibrium fit well the Langmuir model. The Langmuir parameters equation,  $q_{max}$ , represents the monolayer saturation at equilibrium and  $K$ , indicates the binding affinity for  $Mn^{2+}$  ions.

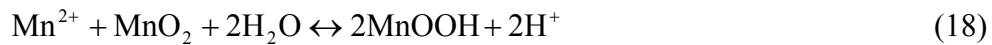


The high  $K$  value indicates a high affinity. The  $q_{max}$  and  $K$  values were  $1.12 \text{ meq Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$  and  $1.868 \text{ L meq}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ , respectively.

**Table 5.4:** Adsorption isotherm parameters for the  $\text{Mn}^{2+}$  onto MOCZ

Modification	Langmuir model			$R_L$	Freundlich model		
	$q_{max}$ (meq $\text{Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ )	$K$ (L $\text{meq}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ )	$R^2$		$K_F$ (meq $\text{Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ (L $\text{meq}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ ) <sup>1/n</sup> )	n	$R^2$
Natural zeolite	0.259	2.061	0.999	0.024	$1.0 \times 10^{-3}$	1.078	0.843
MOCZ	1.123	1.868	0.997	0.024	$7.83 \times 10^{-3}$	1.893	0.994

One plausible explanation for this higher affinity of  $\text{MnO}_2$  particles for the  $\text{Mn}^{2+}$  ion is that a specific equilibrium is established between the surface of the  $\text{MnO}_2$  and the  $\text{Mn}^{2+}$  ions in solution, according to the reaction scheme (Gabano et al., 1965; Posselt et al., 1968). More important is that  $\text{Mn}^{2+}$  ions are determining ions adsorbing at the  $\text{MnO}_2$  surface (superficial plane).



The essential characteristics of Langmuir isotherm can be described by a dimensionless constant called equilibrium parameter,  $R_L$ , which is usually defined by:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K.C_o)} \quad (19)$$

where  $C_o$  is the highest initial  $\text{Mn}^{2+}$  concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $K$  is the Langmuir constant that indicates the nature of adsorption. The value of  $R_L$  indicates the type of the adsorption isotherm to be either unfavorable ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) or irreversible ( $R_L = 0$ ).

The  $R_L$  values reported in Table 4, show that the behavior of  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption MOCZ was favorable ( $0 < R_L < 1$ ).

#### 5.4. Conclusions

The MOCZ (manganese oxide coated zeolite) had low crystallinity degree, and the oxide coated on zeolite surface is presented mainly as vernadite ( $\delta\text{MnO}_2$ ) and particles presented a ZPC at pH 3.8. The coating is composed of attached small particles on the

zeolites surfaces. The XPS spectra indicated that the valence states of the substituted manganese ions had a highly mixed state of  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$ . Results showed that the amount of  $Mn^{2+}$  adsorbed increases with pH and that the adsorption kinetics study of the  $Mn^{2+}$  followed a pseudo-second-order model. This indicates that the adsorption may be controlled by chemical adsorption. More, both the Langmuir and Freundlich models fit well equilibrium data implying the existence of a monolayer adsorption and a heterogeneous surface existence in MOCZ, showing a strong adsorption capacity for  $Mn^{2+}$  ions reaching a maximum capacity of  $1.12 \text{ meq } Mn^{2+} \text{ g}^{-1}$ .  $Mn^{2+}$  ions uptake is the result as a combination of several interfacial reactions namely, ion exchange, chemisorption and adsorption as potential determining ions. Results found showed that the modified zeolite shows a good potential as adsorbent for  $Mn^{2+}$  ions.

### **Acknowledgements**

The authors would like to thank the Minera Formas by supplying the zeolite sample and to all colleagues from LTM – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Finally, special thanks to all Institutions supporting research in Brazil (CNPq, Finep and UFRGS).

### **5.5. Reference**

Al-Degs, Y. and Khraisheh, M.A.M., The feasibility of using diatomite and Mn-diatomite for remediation of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$  from water. *Sep. Sci. Technol.*, 2000, 35, 2299–2310.

Babel, S. and Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials B*, 2003, 97, 219-243.

Balistreri, L.S. and Murray, J.W., The surface chemistry of  $\delta MnO_2$  in major ion seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46, 1041-1052.

Benjamin, M.M. and Leckie, J.O., Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 79(1), 209-221.

Birsen, A. and Timothy, A.D., Application of  $MnO_2$  coated scintillating and extractive scintillating resins to screening for radioactivity in groundwater. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. A*, 2003, 505, 458-461.

Boyd, G.E., Adamson, A.W., and Myers Jr., L.S., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions on organic zeolites, Kinetics II. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2836-2842.

Catts, J.G. and Langmuir, D., Adsorption of Cu, Pb, and Zn by  $\delta\text{MnO}_2$ : applicability of the side binding-surface complexation model. Applied Geochemical, 1986, 1, 255-264.

Chigane, M. and Ishikawa, M., Manganese Oxide Thin Film Preparation by Potentiostatic Electrolyses and Electrochromism. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(6), 2246-2251.

da Silveira, A.N., Silva, R., and Rubio, J., Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in South Brazil: Comparative active processes and water reuse. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(2), 103-109.

Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., William, M.S., and Ghiorse, C., Adsorption of Pd and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. Water Research, 2000, 34, 427-436.

Doula, M.K., Removal of  $\text{Mn}^{2+}$  ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. Water Research, 2006, 40(17), 3167-3176.

Englert, A.H. and Rubio, J., Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. International Journal of Mineral Processing, 2005, 75(1-2), 21-29.

Erdem, E., Karapinar, N., and Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280(2), 309-314.

Eren, E., Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159, 235-244.

Eren, E., Afsin, B., and Onal, Y., Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. Journal of Hazardous Materials 2009, 161, 677-685.

Fu, G., Allen, H.E., and Cowan, C.E., Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. Soil Science, 1991, 152, 72-81.

Gabano, J.P., Etienne, P., and Laurent, Etude des propriétés de surface du bioxyde de manganèse. Electrochimical Acta, 1965, 10, 947-963.

Han, R., Zou, W., Wang, Y., and Zhu, L., Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007, 93, 127-143.

Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., and Yang, J., Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 137, 384-395.

Ho, Y.S. and McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70(2), 115-124.

Hohl, H. and Stumm, W., Interaction of  $Pb^{2+}$  with Hydrated  $g-Al_2O_3$ . *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, 55(2), 281-288.

Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., and Grigoropoulou, H.P., Equilibrium and kinetic ion exchange studies of  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  on natural clinoptilolite. *Water Research*, 2002, 36(11), 2784-2792.

Kanungo, S.B. and Paroda, K.M., Interfacial behavior of some synthetic  $MnO_2$  samples during their adsorption of  $Cu^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  from aqueous solution at 300 K. *J. Colloid Interface Sci.*, 1984, 98, 252-260.

Katsoyiannis, I.A. and Zouboulis, A.I., Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. *Water Research*, 2004, 38, 1922-1932.

Lagergren, S., Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1989, 24(4), 1-39.

Lenoble, V., Laclautre, C., Serpaud, B., Deluchat, V., and Bollinger, J.-C., As(V) retention and As (III) simultaneous oxidation and removal on a  $MnO_2$ -loaded polystyrene resin. *Science of The Total Environment*, 2004, 326(1-3), 197-207

Maliyekkal, S.M., Philip, L., and Pradeep, T., As (III) removal from drinking water using manganese oxide-coated-alumina: Performance evaluation and mechanistic details of surface binding. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 153(1-3), 101-107.

McKay, G., The adsorption of basic dye onto silica from aqueous-solution solid diffusion model. *Chem. Eng. Sci.*, 1984, 39, 129-138.

McKenzie, R.M., Proton release during adsorption of heavy metals ions by a hydrous manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43, 1855-1857.

McKenzie, R.M., Manganese oxides and hydroxides. In *Mineral in soil environments*. Soil Science Society Am., ed. J.B.D.a.S.B. Weeds, Madison, Wisconsin, 1989, 439-465.

Ming, D.W. and Dixon, J.B., Quantitative Determination of Clinoptilolite in Soils by a Cation-Exchange Capacity Method. *Clays and Clay Minerals*, 1987, 35(6), 463-468.

Mirzaei, A.A., Shaterian, H.R., and Kaykhaii, M., The X-ray photoelectron spectroscopy of surface composition of aged mixed copper manganese oxide catalysts. *Applied Surface Science*, 2005, 239, 246-254.

Perry, R. and Green, D., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7<sup>th</sup> ed. 1999, McGraw-Hill, New York, USA.

Posselt, H.S., Anderson, F.J., and Weber, W.J., Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. *Environmental Science & Technology*, 1968, 2(12), 1087-1093.

Richter, M., Berndt, H., Eckelt, R., Schneider, M., and Fricke, R., Zeolite-mediated removal of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> from exhaust streams at low temperatures. *Catalysis Today*, 1999, 54, 531-545.

Taffarel, S.R. and Rubio, J., On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 2009, 22(4), 336-343.

Tamura, H., Katayama, N., and Furrich, R., The Co<sup>2+</sup> adsorption properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, and MnO<sub>2</sub> evaluated by modeling with the Frumkin isotherm. *Journal of Colloid Interface Science*, 1997, 195, 192-202.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., and Delacroix, A., Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105(1-3), 121-142.

Teng, S.-X., Wang, S.-G., Gong, W.-X., Liu, X.-W., and Gao, B.-Y., Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: Performance and mechanism *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3), 1004-1011.

Teng, Z., Yuan Huang, J., Fujita, K., and Takizawa, S., Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water. *Desalination*, 2001, 139(1-3), 411-418.

Weber, W.J., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. 1972, Wiley-Interscience.

Weber, W.J. and Morris, J.C., Removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption. In *Advances in Water Pollution Research* ed. P. Press, New York, USA, 1962, 231-266.

Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., and Shi, J., Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 279(1-3), 238-246.

Zou, W., Han, R., Chen, Z., Shi, J., and Hongmin, L., Characterization and Properties of Manganese Oxide Coated Zeolite as Adsorbent for Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006, 51, 534-541.

**Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate  
from aqueous solution using a modified natural  
zeolite with CTAB**

Artigo publicado no periódico Minerals Engineering, Volume 23 (10), Setembro de 2010,  
Páginas 771-779

## 6. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB

Silvio Roberto Taffarel, Jorge Rubio

*Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Avenida Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil*

### Abstract

This paper describes studies of surface modification of a natural Chilean zeolite with cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), to investigate the adsorption efficiency for the removal from aqueous solution of an anionic surfactant, sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), at bench scale. Modification of the zeolite with CTAB (named ZMS) was based on the external cation exchange capacity (ECEC) of  $0.11 \text{ meq g}^{-1}$ . The medium pH influences the SDBS ions adsorption rate onto ZMS and the adsorption followed the pseudo-second-order kinetic model. Equilibrium data showed excellent correlation with the Langmuir isotherm model. The adsorption capacities depended on maximum uptakes followed the CTAB concentration or coverage ranging from 40 to 660% of the ECEC. The maximum adsorption capacity of  $30.7 \text{ mg SDBS g}^{-1}$  was obtained at 660% of ECEC value. These data contribute for the understanding of mechanisms involved in zeolite modification and provide some practical clues to improve the adsorption efficiency (uptake capacity) of anionic surfactants. Results were discussed in terms of interfacial and solution chemistry phenomena.

**Keywords:** Zeolite; Zeolite modification; Adsorption; Sodium dodecyl benzene sulfonate; Water treatment.

### 6.1. Introduction

The anionic surfactants, among which are the alkylbenzene sulfonates, major constituents of synthetic detergents, are widely used in various industrial processes, such as



in paper industries, electroplating, cosmetics, food processing, laundry, vehicles washing. Also, this reagent is employed in flotation applications (as collectors). In this process, these reagents have a high specificity for a given mineral surface and are utilized in relatively low dosages. The non-reacted concentrations end up in the plant liquid effluents and their treatment is usually difficult, expensive and become a challenge in wastewater treatment. Worse, some of these organic compounds are largely employed in washing operation (domestic and industrial), contaminating the domestic effluents and, and affecting the municipal sewers and sewage treatment plants. Because of these extensive applications, a considerable amount of those surfactants is released into the environment, as wastewater, causing pollution problems. These surfactants and especially the products of their degradation (sulfophenyl carboxylate) may remain for long periods of time (Eichhorn et al., 2002) and may be responsible for foams in rivers and surface waters, thereby reducing the oxygen penetration in water and causing environmental risks for aquatic organisms (Eichhorn et al., 2002). After entering into soils, surfactants may adsorb onto soils affecting their physico-chemical and biological properties, namely: stability of soil aggregates (Piccolo and Mbagwu, 1989), hydraulic conductivity of soils (Allred and Brown, 1994), and soil water retention (Karagunduz et al., 2001). Thus, many environmental and public health regulators authorities have fixed stringent limits for anionic surfactants as standard of about  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  for drinking water and recreation up to  $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  for other purposes (Rao, 1995).

Conventional methods for surfactant removal from the water environment involve chemical and electrochemical oxidation (Lin et al., 1999; Lissens et al., 2003), membranes technology (Kowalska et al., 2004), chemical precipitation (Shiau et al., 1994), photocatalytic degradation (Zhang et al., 2003), biological methods (Jerábková et al., 1999), and adsorption (Purakayastha et al., 2002; Gupta et al., 2003; Adak et al., 2005). Summaries of reported data on the surfactant adsorption by different adsorbents are presented in Table 6.1. Adsorption of these organic compounds is far higher with synthetic resins which readily exchange like in other systems. Activated carbon and others natural adsorbents present different affinities which may depend, among others, on surface area.

Natural zeolites are microporous mineral formed from hydrated crystalline aluminosilicates, with three-dimensional structures, consisting of the tetrahedral  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$ . The partial substitution of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  results in an excess of negative charge is compensated by exchangeable cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$ ). The cation-exchange

properties of natural zeolites can be exploited to modify their surface chemistries such that other classes of compounds (anionics and non-polar organics) may also be adsorbed, resulting in an interesting property for environmental remediation. The ion exchange with cationic surfactants has been used to modify the surface properties of natural zeolites. Generally these surfactants are formed by long alkyl chains with a quaternary ammonium group at one end of the chain (Smith and Galan, 1995).

**Table 6.1:** Surfactant adsorption capacities by different adsorbents.

Surfactant	Adsorbent	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Reference
Sodium dodecyl benzenesulfonate	Styrene-divinyl-benzene polymer resin	864	Yang 2006
	Acrylic ester polymer resin	592	
Sodium dodecyl sulfate	Granite sand	1.3	Khan 2006
Dodecanoic acid	Activated Carbon	272	Wu and Pendleton, 2001
Sodium dodecyl sulfate	Tire rubber granule	4.2	Purakayastha, 2005
Sodium dodecyl benzenesulfonate	Alumina	19.8	Fu, 1996
Sodium dodecyl sulphate	Montmorillonite	48.3	Sánchez-Martín, 2008
	Illite	90.1	
	Muscovite	24.8	
	Kaolinite	87	
	Sepiolite	66.2	
	Palygorskite	44.2	

The adsorption of a cationic surfactant onto the negatively charged surface of a natural zeolite seems to be governed mainly by cationic exchange and hydrophobic interactions (Xu and Boyd, 1995). At a low surfactant concentration, the surfactant cations are exchanged with the exchangeable cations of the natural zeolite until a monolayer of surfactant cations is formed at the external surface. At higher concentrations hemimicelles or micelles, a bilayer (or more) of surfactant molecules (admicelle) are attached to the external surface, where the outer layer of surfactant molecules are bound by hydrophobic interactions. The external surface charge of the zeolite is changed from negative into

positive and now might displays anion exchange capacity (Haggerty and Bowman, 1994; Li and Bowman, 1997).

The aim of this work was to modify a natural zeolite with a cationic surfactant (CTAB) to study the removal (and mechanisms involved) of an anionic surfactant (SDBS) from aqueous solution by adsorption, at bench scale. Main parameters were the pH solution, concentration of the modifier (CTAB), adsorption kinetics and isotherms. This work is part of a series addressed to modify natural zeolites to enhance their adsorption capacities for different kinds of pollutants applications.

## **6.2. Material and methods**

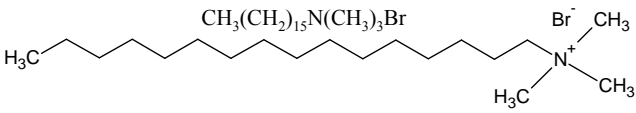
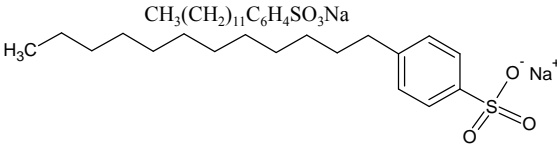
### **6.2.1. Materials and reagents**

The zeolite used in the preparation of ZMS was a Chilean natural zeolite from the Minera Forms<sup>®</sup> (Chile) with a grain size of about 3 mm. The zeolite sample was prepared and sieved with particle diameters smaller than 149 (100 Mesh Tyler<sup>®</sup>). The mineral content of this zeolite based on XRD analysis was 36% of clinoptilolite, 33% of mordenite, 26% of quartz and 5% of montmorillonite (Taffarel and Rubio, 2009). The zeolite had an internal cation exchange capacity (ICEC) of 1.2 meq g<sup>-1</sup> and an external cation exchange capacity (ECEC) of 0.1 meq g<sup>-1</sup>, as determined using a method modified from that of Ming and Dixon (1987).

Anionic surfactant, sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) used in adsorption studies was the MARANIL P46, with the specification of technical purity (an active ingredient content of 47 %), obtained from Cognis - Brazil. Cationic surfactant (CTAB) used in the ZMS modification was CETREMIDE (analytical purity of 98%), from Vetec Chemistry. The surfactants (Table 6.2) were used as received without further purification. For the adsorption tests was prepared stock solution (1000 mg L<sup>-1</sup>) of SDBS.

Hexane (analytical purity of 98.5%) obtained from Synth<sup>®</sup>, was used in hydrophobicity tests. Solutions of 1M sodium acetate (analytical purity) purchased from Dynamics, tetrabutylammnium bromide 0.5 M (analytical purity of 99%) obtained from Acros Organics and ammonium acetate 1M (active content of 97%) from Synth<sup>®</sup> were used in determining the cation exchange capacity (CTCs). Solutions of NaOH and HNO<sub>3</sub> were used to adjust the pH. Solutions of 1M sodium chloride (NaCl - Synth<sup>®</sup>) were used in obtaining the Na-zeolite. All solutions were prepared using deionized water.

**Table 6.2:** Chemical properties of surfactants used in this study.

Surfactant	Formula and structure	MW (g mol <sup>-1</sup> )
CTAB (cetyl trimethylammonium bromide)	 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	364.46
SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate)	 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	348.48

### 6.2.2. Preparation of ZMS

The ZMS was prepared as follows: Prior to the treatment with CTAB, the zeolite was converted to its Na form by suspending 30 g of zeolite in 500 ml of a 1M NaCl solution for a period of 24 hours. The zeolite suspension was filtered and washed with deionized water. The resulting Na-zeolite was dried in oven at 100°C for 24 hours before use.

Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) was employed for modifying the surface of zeolite. Five grams of Na-zeolite and varying amounts of CTAB (CTAB loading levels ranging from 0, 40, 80, 100, 120, 165, 330, 495 to 660% of ECEC of zeolite, which corresponds to 0.045, 0.09, 0.11, 0.136, 0.182, 0.363, 0.545 and 0.726 meq CTAB g<sup>-1</sup> zeolite, respectively) were put into 100 mL bottles and agitated in an orbital shaker (Marconi™) for 24 hours. The ZMS suspension was filtered and washed three times with 100 mL of deionized water. The wet ZMS was dried in oven at 60°C for 24 hours and then used in further anionic surfactant adsorption experiments.

### 6.2.3. Zeolite characterization

External surfaces of the zeolite and ZMS were characterized using a scanning electron microscope (SEM), Jeol JSM-6060 model. Fourier transform infrared spectra (FTIR) were acquired from a Varian 640 - Infrared Spectrometer equipped with Attenuated Total Reflection (ATR) accessory. The spectra were collected for each measurement over the spectral range of 400–4000 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 2 cm<sup>-1</sup>. The ZMS samples (100 and 660% of ECEC) before and after SDBS adsorption were also analyzed by X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS) equipment (Omicron, UHV station with SPHERA analyzer).

The CEC and ECEC values of natural zeolite were determined by a modified method of Ming and Dixon (1987). After the complete Na-saturation of exchangeable sites with a buffered sodium acetate solution (1M), the external exchangeable cations ( $\text{Na}^+$ ) were displaced by contact with tert-butyl ammonium bromide solution (0.5 M). The internal exchangeable cations ( $\text{Na}^+$ ) were removed by contact with ammonium acetate solution (1M). The  $\text{Na}^+$  cations exchanged were analyzed by flame photometry (Digimed, Model DM-62). The sum of the cations equivalent  $\text{Na}^+$  released by washing with tert-butyl ammonium bromide represents the ECEC and the ones released by washing with ammonium acetate represent the internal CEC.

Hydrophobicity of ZMS at different coverages was determined by a liquid-liquid partition (water/hexane) and measured the mass distribution in the two phases (Ribeiro et al., 2000). Here, a sample of 1 g was placed in a separation funnel with 100 mL of water under sufficient stirring to keep the suspension stable. Then, 100 mL of hexane was added and stirred for another 3 min. The resultant mixture was then let to stand for 5 min, the time required for separation of the phases. The quantity of material transferred to the organic phase was determined by filtration followed by drying and weighing. The results are expressed in terms of the mass ratio of material transferred to the organic phase or remained at the interface. This value is an estimation of the degree of hydrophobicity of the ZMS.

Zeta potential measurements of ZMS as a function of medium pH were determined in Zeta Plus™ equipment (Brookhaven Instruments). Suspensions (0.01% v/v) of ZMS, previously sieved below 37  $\mu\text{m}$  (400 Mesh Tyler™), in a  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  solution of  $\text{KNO}_3$  (for constant ionic force) were used and the medium pH was controlled with the addition of  $\text{HNO}_3$  (pH < 7) and  $\text{KOH}$  (pH > 7), separately. Results correspond to averaged values of duplicate tests.

#### **6.2.4. Surfactant analysis**

The SDBS concentration was determined by measuring UV absorbance at 223 nm wavelength using UV-Vis spectrophotometer (Genesys™ - Model 10UV) (Paria et al., 2005). Quartz glass cells (Hellma) of 10mm path length were used. The critical micellar concentration (CMC) of anionic surfactant was determined by measuring the surface

tension using the ring methods in a dynamic surface tensiometer (Model DST9005 - NIMA).

### 6.2.5. Adsorption experiments

Batch ion-exchange experiments were carried out in glass flasks (0.1 L) using the same shaker at 25 °C, at a constant agitation of 50 rpm. In the kinetic studies, suspensions (0.25 g of ZMS and 0.1 L of a 100 mg SDBS L<sup>-1</sup> solution) were stirred for different periods of time (5, 10, 30, 60, 90, 120 and 150 min) at an initial pH of 6. Supernatant aliquots were collected and filtered through an 8 µm filter before chemical analysis. The kinetics of SDBS adsorption was measured applying the pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model (Taffarel and Rubio, 2009).

The adsorption studies of SDBS onto ZMS were conducted using the same procedure during 180 min (sufficient for attaining chemical equilibrium) and varying the feed solution concentrations (10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 and 300 mg SDBS L<sup>-1</sup>). The determination of the adsorption capacity at various equilibrium concentrations ( $C_f$  – time contact long enough) was performed by obtaining the experimental adsorption isotherm, commonly described by Langmuir and/or Freundlich models (Taffarel and Rubio, 2009).

The effect of medium pH in SDBS adsorption onto ZMS was studied adjusting initial pH values (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 11) before agitation in the shaker. All results were averaged values of duplicate tests.

The SDBS uptake ( $q$ ), expressed as SDBS removal per unit mass of ZMS (mg SDBS g<sup>-1</sup>), was calculated according to Equation (1), where  $C_o$  is the initial SDBS concentration (mg SDBS L<sup>-1</sup>),  $C_f$  is the final concentration (mg SDBS L<sup>-1</sup>),  $V$  is the batch volume (L) and  $m$  is the ZMS mass (g).

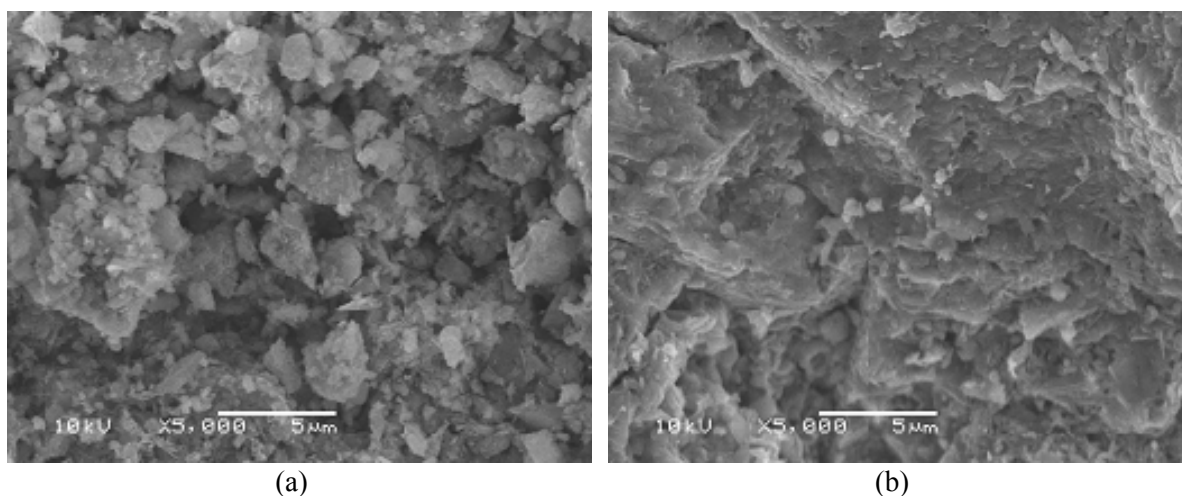
$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (1)$$

## 6.3. Results and discussion

### 6.3.1. Characterization

Figure 6.1 shows the micrographs of Na-zeolite (a) and ZMS modified with 660% of ECEC (b) revealing some features of its irregular surface morphology and some particle aggregation (Figure 6.1a). The image also shows that the zeolitic material occurs mostly in the form of crystals, fading when the surface is covered with an organic layer (Figure

6.1b). Furthermore, the dark spots in Figure 6.1a, representing open cavities and pores are virtually covered by organic layer (see Figure 6.1b). This probably is due to the surfactant adsorbed on the external surface of the zeolite crystals.



**Figure 6.1:** Scanning electron micrography of Na-zeolite (a) and ZMS modified with 36.33 mmol L<sup>-1</sup> (660% of ECEC).

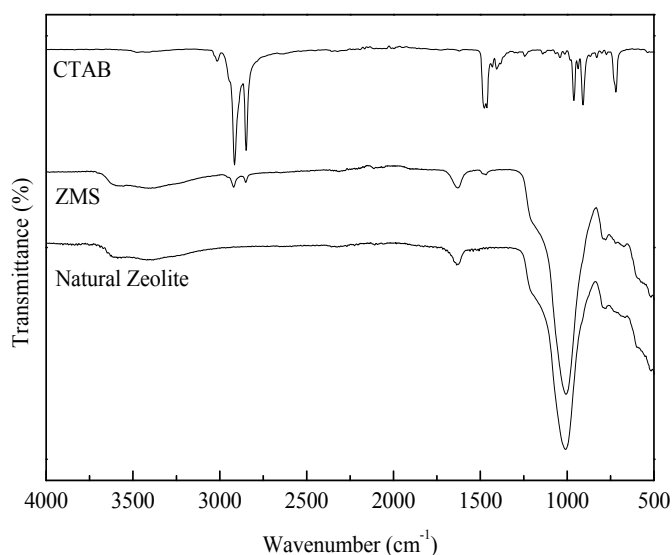
The cation exchange capacity (CEC) and external cation exchange capacity (ECEC) were 1.28 and 0.11 meq g<sup>-1</sup> respectively.

Table 6.3 summarises results of hydrophobicity of Na-zeolite (0% of ECEC) and ZMS. As can be seen, the modified zeolite, with 100% of ECEC, showed the highest degree, concentration which coincides with the formation of a CTAB monolayer at the external surface of Na-zeolites.

**Table 6.3:** Hydrophobicity percentage of various ZMS according to CTAB concentration levels related to the ECEC of zeolite.

Modification	Hydrophobicity (% weight)
0%	17
40%	69
80%	98
100%	99
120%	99
165%	95
330%	92
495%	90
660%	90

The FTIR spectra of natural zeolite, ZMS and pure CTAB are shown in Figure 6.2. For the natural zeolite, the major bands of the aluminosilicate appeared in the range of 500–1300  $\text{cm}^{-1}$ . These bands are associated with Si–O–Si and Si–O–Al bending and stretching. As these vibrations are within the crystal structure, the adsorbed CTAB did not affect the linkage of Si–O and Al–O bonds. Thus, the band position remained the same even at the highest surfactant loading level (Figure 6.3). There are two others groups of bands, which appear in the natural zeolite: 1630–1640, 3000–3700  $\text{cm}^{-1}$ . In the first group, the absorption band are related to the  $\nu_2$  (H–O–H) bending vibration of water molecules adsorbed on the natural zeolite (1635  $\text{cm}^{-1}$ ). In the second group, the broad band is related to the overlapping asymmetric ( $\nu_3$ ) and symmetric ( $\nu_1$ ) (H–O–H) due to OH stretching vibration of the structural OH groups at (3610 and 3387  $\text{cm}^{-1}$ ), respectively.

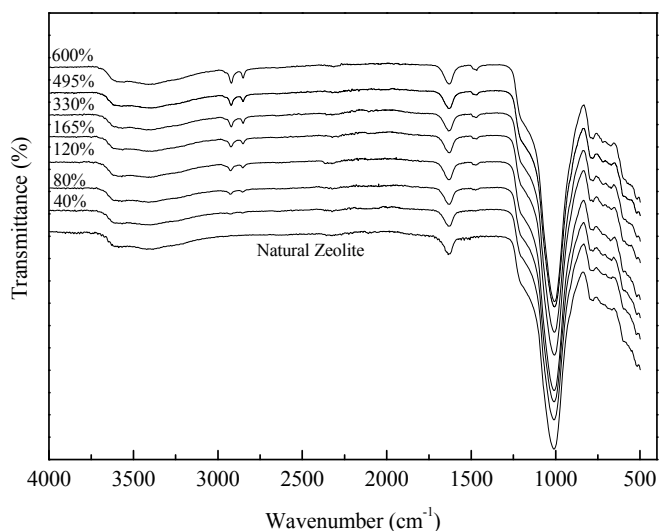


**Figure 6.2:** FTIR spectra of the CTAB, natural zeolite and ZMS.

The vibration bands of the surfactant can be grouped into two categories: those associated with methylene tails and those with alkylammonium head groups. The peak around 3015 $\text{cm}^{-1}$  was assigned to the symmetric stretching mode  $\nu_s$  of the trimethylammonium headgroup  $\text{CH}_3\text{-N}$  of CTAB. In the FTIR spectrum of the crystalline CTAB the most intense absorption bands at around 2915 and 2850  $\text{cm}^{-1}$  arise from the  $\text{CH}_2$  asymmetric ( $\nu_{as} \text{CH}_2$ ) and symmetric ( $\nu_s \text{CH}_2$ ) stretching vibration modes of methylene groups, respectively. The bands around 2946 and 2871  $\text{cm}^{-1}$  are due to the asymmetric and symmetric stretching modes of terminal  $\text{CH}_3\text{-R}$  group, respectively. The FTIR absorption bands at 1461–1476 and 720  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to the methylene scissoring mode and methylene rocking mode.



For the ZMS FTIR, the  $\nu_{as}$ ,  $\nu_s$  of  $\text{CH}_2$  and methylene modes are clearly visible, revealing the adsorbed CTAB onto zeolite surface. A shift from low frequencies characteristic of highly ordered, all-trans conformations, to higher frequencies and increased widths are accompanied by an increase in the number of gauche conformers (the “disorder” of the chain) (Weers and Scheuing, 1990). At a CTAB adsorption of 40% of ECEC, these bands were located at 2927 and 2853 $\text{cm}^{-1}$ , reflecting a large number of gauche conformers adsorbed onto zeolite (Figure 6.3).

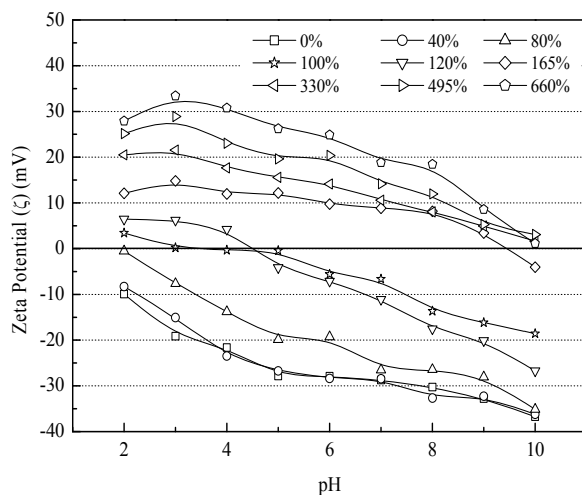


**Figure 6.3:** FTIR spectra of the natural zeolite after adsorption of CTAB at different concentrations.

At 80% of ECEC, these bands shifted to 2924 and 2851 $\text{cm}^{-1}$ , revealing a decrease in the number of gauche conformers in the zeolite. As the CTAB adsorbed reached to 120% of ECEC, the  $\nu_{as}$ ,  $\text{CH}_2$  band shifted to 2922  $\text{cm}^{-1}$ , while the  $\nu_s$ ,  $\text{CH}_2$  band remained at 2851  $\text{cm}^{-1}$ . Further increases in CTAB loading beyond 165% of ECEC resulted in minor shift of the  $\nu_{as}$ ,  $\text{CH}_2$  to 2920  $\text{cm}^{-1}$ , slightly larger than that of the pure CTAB (2915  $\text{cm}^{-1}$ ), while the  $\nu_s$ ,  $\text{CH}_2$  band remained at 2850 $\text{cm}^{-1}$  the same to 2850  $\text{cm}^{-1}$  for the CTAB. The location of these bands revealed that an all-trans arrangement of adsorbed CTAB could be achieved at the CTAB loading approximately equal to twice of the ECEC of the minerals.

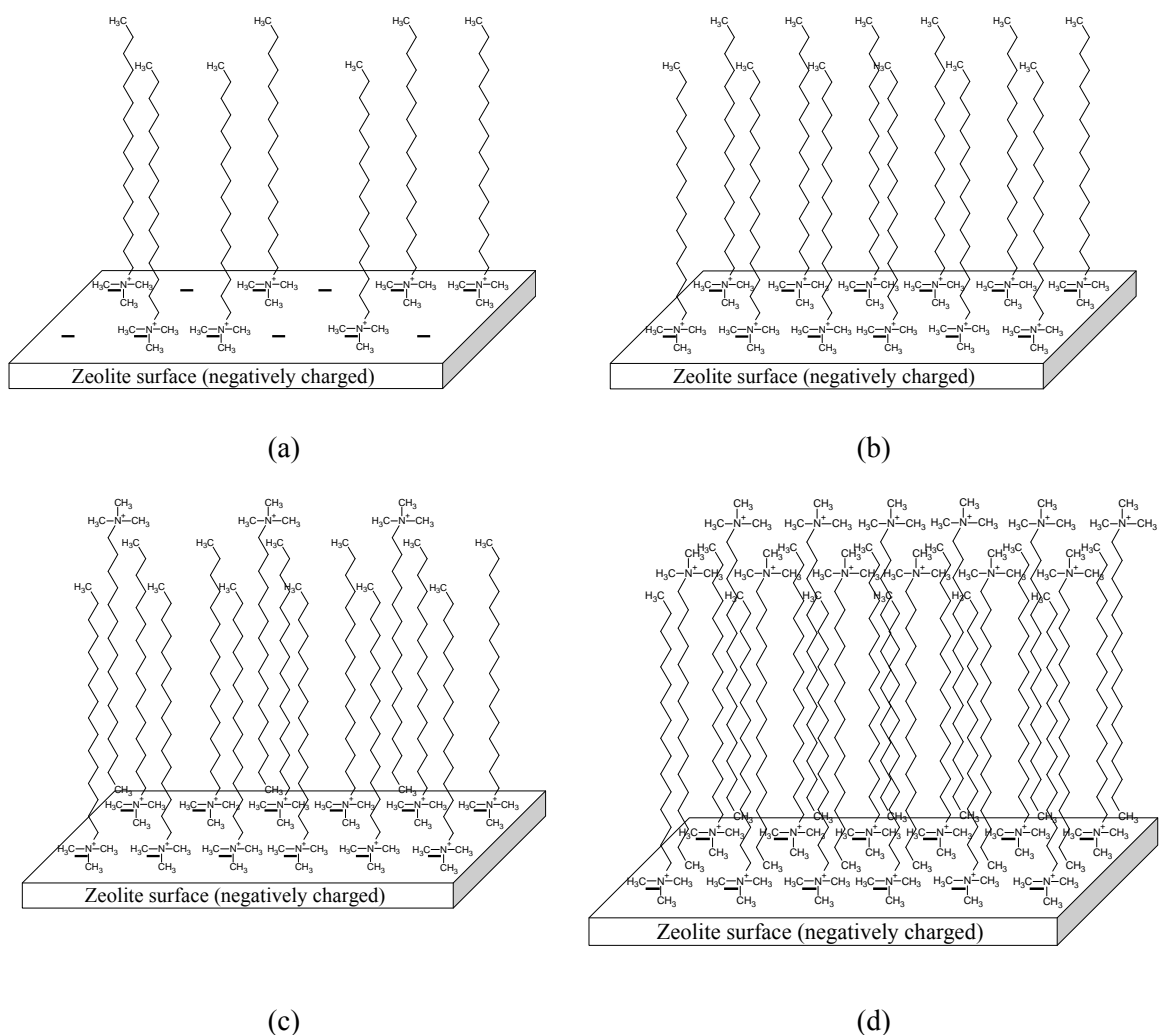
Similar behaviours were found in other systems; band positions were located at 2920 and 2851  $\text{cm}^{-1}$  for kaolinite modified by HDTMA to a bilayer surfactant surface coverage (Li and Gallus, 2005). And, at 2917 and 2849  $\text{cm}^{-1}$  for montmorillonite modified by HDTMA to 200% CEC (He et al., 2004), and at 2921 and 2851  $\text{cm}^{-1}$  for Al-montmorillonite modified by CTAB to 300% CEC (Xue et al., 2007).

The results of zeta potential of Na-zeolite (0% of ECEC) and ZMS are shown in Figure 6.4. The Na-zeolite displays negative charge in all pH range (2 - 10). The surface modification of Na-zeolite with increasing of CTAB loadings result in the change of particles zeta potential from negative to positive charge reflecting, probably, the transition between monolayer and bilayer coverage on the ZMS (Figure 6.5) (Li and Bowman, 1998).



**Figure 6.4:** Zeta potential of Na-zeolite and ZMS as a function of pH ( $C_{ZMS} = 0.22 \text{ g L}^{-1}$  and  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  solution of  $\text{KNO}_3$ ). Experimental error:  $\pm 2\text{mV}$ .

The zeolites modified with CTAB at concentrations below the ECEC have negative charge probably due to the formation of a sub-monolayer on the number of exchangeable active sites on the external zeolite surface (Figure 6.5a). The surface progressively loses its negative charge with increasing adsorbed CTAB while becomes more hydrophobic toward the zero point charge (ZPC). The modified zeolite with  $0.11 \text{ meq g}^{-1}$  of CTAB (100% of ECEC) showed ZPC at pH close to 4.0. The ZPC which the CTAB loading level was in agreement with the zeolite's ECEC ( $0.11 \text{ meq g}^{-1}$ ) may correspond to a complete monolayer surface coverage by CTAB and is a good indicator for a surface exhibiting maximum hydrophobicity (Li and Bowman, 1998) (Figure 6.5b). Visual observations showed rapid flocculation of ZMS suspensions when the adsorbed CTAB reaches the 100% of the ECEC. Above the ZPC, a second layer or an incomplete second layer of CTAB molecules reverses the surface charge and the surface becomes hydrophilic again (Figure 6.5c and d). This reversal in surface charge appears to be responsible for the anions adsorption by ZMS (Haggerty and Bowman, 1994; Li et al., 1998; Li and Bowman, 2001). Upon bilayer adsorption of CTAB the surface again becomes hydrophilic and the colloidal particles re-disperse.

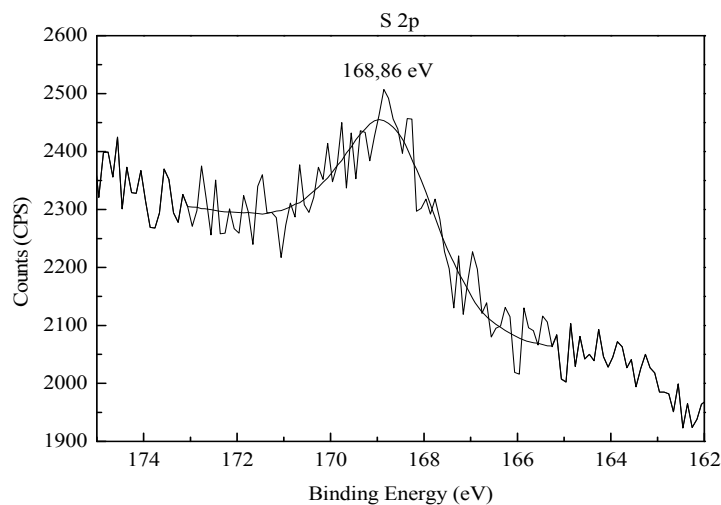


**Figure 6.5:** Schematic diagram of CTAB configurations on the zeolite surface. (a) CTAB loading below 100% of ECEC, (b) CTAB loading at 100% of ECEC, (c) CTAB loading above 100% of ECEC and (d) CTAB in a bilayer.

XPS analyses were performed on samples of ZMS (100 and 660% of ECEC) after adsorption of SDBS ions. The presence of sulfur to investigate the monolayer or bilayer formation was evaluated. The XPS analyses of ZMS (660% of ECEC) after SDBS adsorption do not reveal the sulphur presence on ZMS surface. This probably occurred due to the formation of a bilayer following an interaction between the SDBS sulphonate groups and the amino groups on ZMS surface, reducing the signal for the sulphur. Conversely, the adsorption onto ZMS (100% of ECEC) occurs mainly through the hydrophobic interactions between carbon chains of CTAB monolayer and SDBS. In this case, the SDBS sulphonate group is on the outer side of adsorbed layer facilitating the sulphur identification. Figure 6.6 shows the XPS analysis to the ZMS (100% of CECE).

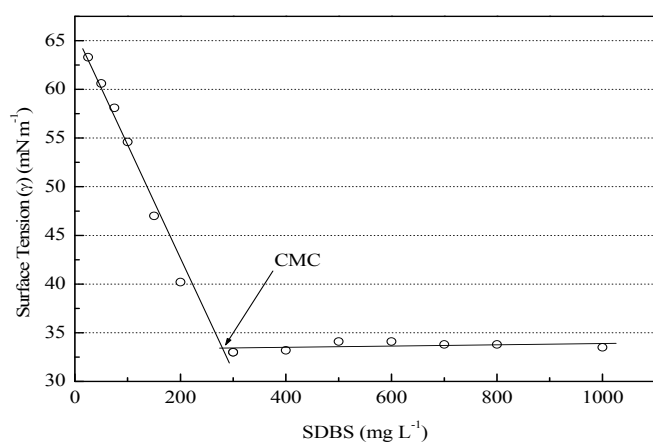
The S 2p spectrum region shows that sulphur was present in a low concentrations, which is due to the lower ratio of sulphur atoms in SDBS molecules. Further detailed

analysis of the sulphur chemistry was conducted using spectra with a higher signal-to-noise ratio. The S 2p region consists of a peak at binding energy of 168.8 eV (S 2p<sub>1/2</sub>), characteristic of the sulphonic group (Moulder et al., 1992).



**Figure 6.6:** Sulphur XPS detailed spectra of ZMS surface (100% of ECEC) after SDBS adsorption.

Figure 6.7 shows the surface tension (liquid/air) data of solutions at different SDBS concentrations. As can be seen in Figure 6.7 the critic micelle concentration (CMC) of the SDBS is reached at approximately 300 mg L<sup>-1</sup> (CMC is the concentration above which micellar formation begins). The ions of the surfactant can form organized aggregates, hemimicelles or micelles, in which the lipophilic hydrocarbon chains are oriented toward the interior of the so-called micelles. Above the CMC, the addition of more surfactant increases the number of micelles, but does not increase the surfactant concentration in monomers form available for adsorption.



**Figure 6.7:** Surface tension (liquid/air) values as a function of SDBS concentration.

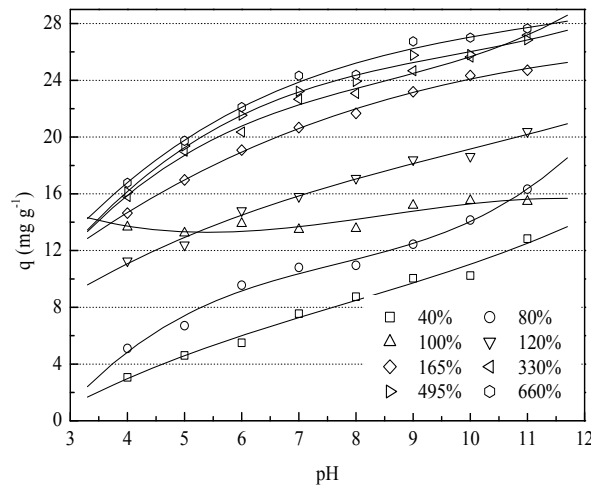
### 6.3.2. Effect of initial pH

The interaction between of SDBS and ZMS can be affected by the pH of the aqueous medium in two ways:

(a) The charge of the sulphonate groups of the SDBS, and its net charge depend on the solution pH.

(b) The surface of ZMS is also pH-dependent (Figure 6.4), the overall charge may vary with solution pH and the degree of neutralization of the amine groups.

The effect of pH on the SDBS anions ( $\text{RSO}^{3-}$ ) uptake by ZMS is shown in Figure 6.8. The SDBS anions adsorption by ZMS increases with the increase of medium pH. The observed decrease in the uptake at low pH values for both ZMS may be attributed to the protonation of SDBS sulphonate groups leading to a lower concentration of anionic SDBS species interacting with the ZMS's active sites. The increase in SDBS removal with the increases in pH may be due to the presence of cetyl trimethyl ammonium bromide (strong basic nature).



**Figure 6.8:** Effect of pH on the SDBS adsorption onto ZMS.  $C_{\text{ZMS}} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_0 \approx 90 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{cont}} = 180 \text{ min}$ . Experimental error:  $\pm 2 \text{ mg g}^{-1}$ .

For the ZMS (100% ECEC), the hydrophobic interactions between SDBS and CTAB chains appears to be the most important mechanism involved in anionic surfactants adsorption and in this case the pH does not play any role on adsorption process.

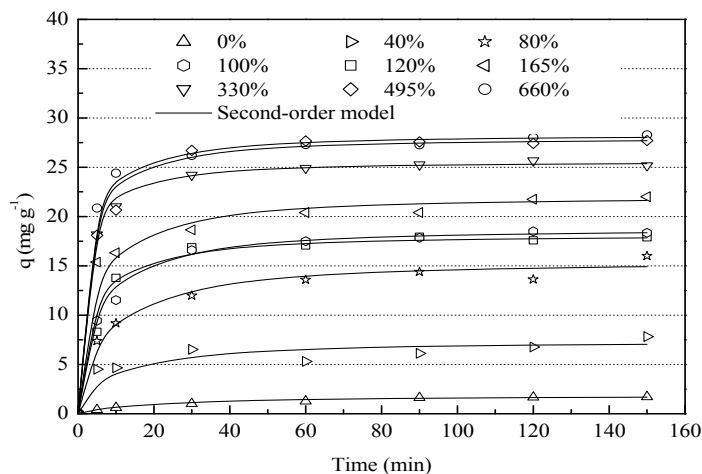
### 6.3.3. Adsorption kinetics

Figure 6.9 shows the experimental data of SDBS adsorption onto Na-zeolite (0% of ECEC) and ZMS (40, 80, 100, 120, 330, 495 and 660% of ECEC). The models parameters

used to evaluate the experimental data are summarized in Figure 6.9 and Table 6.4. A comparison between the correlation coefficients results, shown in Table 6.4, indicates that the SDBS molecules adsorption on the ZMS does not follow a pseudo first-order reaction. The  $q_{eq}$  calculate values, obtained from of pseudo-first-order kinetic model, were not quite satisfactory and values are also fairly low when compared with the  $q_{eq}$  experimental values.

The correlation coefficients for the pseudo second-order kinetic model were higher than 0.99 for all the modified zeolites and the theoretical  $q_{eq}$  values agree very well with the experimental data.

Short time periods to achieve the reaction equilibrium reflect the physical adsorption, whereas long periods indicate chemical adsorption or difficulty of accessing the active sites of the adsorbent surface. The SDBS adsorption data onto ZMS, shown in Figure 6.9, show that the required time to reach equilibrium is 30 min approximately. This relatively short time indicates that the adsorption is governed by physical interactions. These results are important from a practical viewpoint in continuous process operation, because lower residence times are required for small footprint installations.



**Figure 6.9:** SDBS adsorption kinetics on ZMS.  $C_{ZMS} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_o \approx 80 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH } 6.0$ . Experimental error:  $\pm 2 \text{ mg g}^{-1}$ .

As SDBS have negative sulphonate groups (negative charge), they are repelled by the negatively charged zeolite surface. Moreover, due to strong interaction between the zeolite and water, which excludes organic solutes of zeolite, the adsorption by the natural zeolite is negligible (Chiou et al., 1983). Thus, the anionic surfactants are hardly adsorbed onto Na-zeolite (0% of ECEC) (Figure 6.9). So, the increase in adsorption capacity is due

to the surface modification with CTAB which induce higher interaction between CTAB molecules at zeolite surface with the anionic surfactant (SDBS).

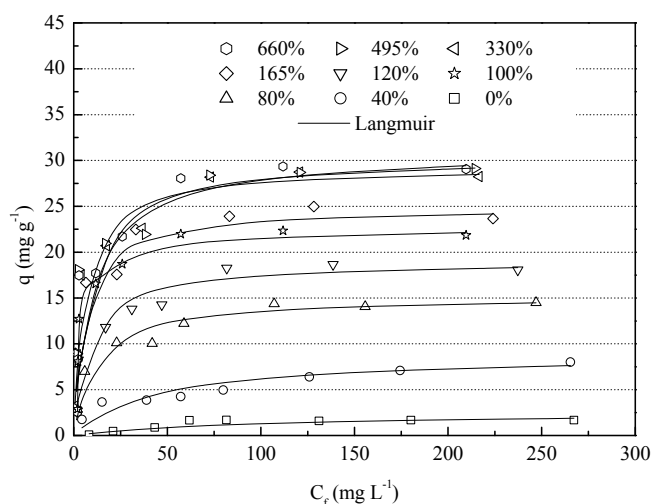
**Table 6.4:** Adsorption of SDBS onto ZMS. Effect of modification on kinetic models.

Modification	$q_e(\text{exp})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{eq}$ (theor.) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1}$ $\text{min}^{-1}$ )	$q_{eq}$ (theor.) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
0%	1.72	0.017	1.552	0.972	0.032	1.870	0.977
40%	7.82	0.013	4.920	0.746	0.018	7.390	0.968
80%	16.0	0.015	10.370	0.851	0.010	15.530	0.988
100%	18.49	0.023	9.006	0.873	0.013	18.85	0.998
120%	17.95	0.024	6.810	0.765	0.018	18.190	0.998
165%	22.0	0.028	11.000	0.927	0.013	22.110	0.997
330%	25.66	0.015	8.638	0.646	0.028	25.600	0.999
495%	27.71	0.026	7.799	0.712	0.020	28.009	0.999
660%	28.28	0.031	9.692	0.896	0.021	28.355	0.999

When a complete formation of an organic monolayer by CTAB (100% of ECEC) occurs, the adsorption via electrostatic interaction will not be the predominant mechanism. In this case, the hydrophobic interactions will be the most important mechanism involved in anionic surfactants adsorption. When the zeolite is modified with CTAB concentrations above 100% of ECEC, the surfaces acquires positive charge by adsorption of CTAB cationic molecules and consequently becomes receptive to the negatively charged molecules of SDBS. In this case, the electrostatic interactions will predominate over the hydrophobic interactions. The residual amount of SDBS after the adsorption using the modified natural zeolite (660% of ECEC) was approximately  $9.3 \text{ mg L}^{-1}$  (removal of 88%).

#### 6.3.4. Adsorption isotherms

In general, adsorption isotherms are of L type (initial concave curvature) following Giles and Smith classification (1974), indicating a high affinity between the adsorbent and adsorbate. Yet, since the ZMS active sites become saturated, the adsorption of new SDBS molecules occur with great difficulty. The values of the constants in the models and the correlation coefficients obtained are summarized in Table 6.5. The applicability of Langmuir isotherm suggests a monolayer coating of SDBS molecules onto ZMS surface.



**Figure 6.10:** SDBS adsorption isotherms onto Na-zeolite and ZMS.  $C_{ZMS} = 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{cont}} = 180 \text{ min}$ ;  $\text{pH } 9.0 \pm 0.2$ . Experimental error:  $\pm 2 \text{ mg SDBS g}^{-1}$ .

Figure 6.10 shows that the SDBS adsorption capacity increases with increase of CTAB loading onto zeolite surface. However, the maximum adsorption capacity remains unchanged for the modification with 330, 495 and 660% of ECEC probably because for these modifications were the formation of bilayers of CTAB onto zeolite.

**Table 6.5:** Adsorption isotherms parameters for the SDBS onto ZMS.

Modification	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_{\text{max}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{(L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}\text{)}$	$n$	$R^2$
0%	2.56	0.010	0.706	0.033	1.249	0.808
40%	8.82	0.024	0.963	1.143	2.873	0.955
80%	15.10	0.092	0.996	3.227	3.256	0.905
100%	22.75	0.164	0.9981	4.752	2.924	0.870
120%	18.92	0.125	0.996	4.230	3.224	0.824
165%	24.77	0.177	0.995	5.914	3.257	0.626
330%	29.15	0.190	0.998	6.432	3.014	0.806
495%	30.19	0.134	0.996	6.623	3.131	0.653
660%	30.70	0.111	0.993	5.670	2.771	0.621

### 6.3.5. Mechanisms of SDBS adsorption by ZMS

Main mechanisms reported in the adsorption of organics compounds onto mineral surfaces are: ligand exchange, anion/cation exchange, cation exchange, hydrogen bonding, van der Waals interactions and hydrophobic effects (Gu et al., 1994; Arnarson and Keil,



2000). However, there are no studies on adsorption of SDBS onto organic modified (like ZMS) in the literature.

The surface property of ZMS plays a key role in SDBS adsorption efficiency which depends upon the way zeolite is modified with CTAB. Adsorption by zeolite is negligible presumably because of the strong dipole interaction between zeolite and water, which excludes organic solutes from this portion of the zeolite (Chiou et al., 1983). Thus, SDBS is not amenable for adsorption at the natural zeolite, when the CTAB loading level is 0% (Figure 6.8). After zeolite was modified with CTAB hydrophobic organic monolayer surface coverage by CTAB would induce more contact and interaction with soluble SDBS, and then enhance the adsorption of SDBS by van der Waals interactions. Considering the variability and numerous functional groups of SDBS molecules and the properties of ZMS surface, it is proposed that multiple mechanisms are involved in the adsorption of SDBS by ZMS. A complete organic monolayer surface coverage by CTAB with 100% of ECEC (monolayer coverage – 99% of hydrophobicity) means that electrostatic interaction, ligand exchange and cation bridging could not be the predominant mechanism. Hydrophobic interaction and hydrogen bonding are suggested to be alternative mechanisms in SDBS adsorption by ZMS (100% of ECEC). A large number of hydrogen bonds between C or N of CTAB and alkyl, aromatic and sulphonic groups of SDBS was additionally guarantee the effective adsorption (Custelcean and Jackson, 2001; Stefov et al., 2003). This appear to be due to the aromatic and sulphonate groups of SDBS and their planar shape and delocalized  $\pi$ -bonds interact strongly with ammonium centers of CTAB (Sheng et al., 1996). Hydrophobic effects involve apolar moieties of the organic matter that interact unfavorably with water and are expelled from solution onto a surface, which relaxes the imposed water structure around such moieties and results in a favorable gain in entropy of the system (Tipping, 1990).

SDBS is an organic molecule with an acid character due the sulphonic groups; thus, when dissolved in water (pH 9), it was expected that this pollutant would preferably adsorb onto ammonium sites with basic characteristics. At pH 9, if the acid–base interactions were the main adsorption mechanism, acid pollutant would be expected to have greater affinity for ZMS ( $\text{pH}_{\text{PZC}} > \text{pH}$ ). In fact, when comparing the adsorption capacity, it was observed that ZMS (165, 330, 495 and 660% of ECEC) has a better performance for SDBS than ZMS (40, 80, 100 and 120% of ECEC). This confirmed that the acid-base interactions play also an important role in the adsorption mechanism.

## 6.4. Conclusions

The adsorption of sodium dodecyl benzene sulphonate, (SDBS), by natural zeolites was negligible, enhancing significantly after surface modification (ZMS) with CTAB, cetyl trimethylammonium bromide. The amount of SDBS adsorbed increases with the contact time, reaching equilibrium in about 30 min and followed the pseudo-second-order kinetic adsorption model. The medium pH and the percent coverage with CTAB highly influence the SDBS ions adsorption rate and uptake capacity onto ZMS. The adsorption capacity increases with increasing of CTAB loading used in the modification and reaching saturation values for ZMS over 330% of ECEC (bilayer coverage). Maximum adsorption capacity of 30.7 mg SDBS g<sup>-1</sup> ZMS was obtained at CTAB loading of 660% the ECEC value and the Langmuir isotherm model was the best in fitting the experimental data. SDBS adsorption on ZMS surfaces is believed to be due to the hydrophobic interaction between CTAB molecules and the surfactant moieties mainly for CTAB modification with 100% of ECEC (monolayer coverage). Acid-base interactions are predominant for CTAB modification above 330% of ECEC (bilayer coverage). Monolayer and multilayers coverage, hydrophobic interactions and acid-base interactions play an important role in the adsorption process.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the Minera Formas, from Chile, by supplying the natural zeolite samples. Thanks also to all colleagues for their friendship at LTM (31 years in 2010), Universidade Federal do Rio Grande do Sul and to all Institutions supporting research in Brazil (CNPq, Finep and UFRGS).

## 6.5. References

- Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A., 2005. Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: A case study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254 (1-3), 165-171.
- Allred, B., Brown, G. O., 1994. Surfactant induced reduction in soil hydraulic conductivity. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 14, 174–184.
- Arnarson, T. S., Keil, R. G., 2000. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry*, 71 (3-4), 309-320.

Chiou, C. T., Porter, P. E., Schmedding, D. W., 1983. Partition equilibriums of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science and Technology*, 17 (4), 227-231.

Custelcean, R., Jackson, J. E., 2001. Dihydrogen bonding: Structures, energetics, and dynamics. *Chemical Reviews*, 101 (7), 1963-1980.

Eichhorn, P., Rodrigues, S. V., Baumann, W., Knepper, T. P., 2002. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in brazilian surface waters and pursuit of their polar metabolites in drinking waters. *The Science of The Total Environment*, 284 (1-3), 123-134.

Giles, C. H., Smith, D., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm i. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (3), 755-765.

Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J. F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environmental Science and Technology*, 28 (1), 38-46.

Gupta, S., Pal, A., Ghosh, P. K., Bandyopadhyay, M., 2003. Performance of waste activated carbon as a low-cost adsorbent for the removal of anionic surfactant from aquatic environment *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38 (2), 381-397.

Haggerty, G. M., Bowman, R. S., 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*, 28 (3), 452-458.

He, H., Frost, R. L., Zhu, J., 2004. Infrared study of HDTMA<sup>+</sup> intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (12), 2853-2859.

Jerábková, H., Králová, B., Náhlík, J., 1999. Biofilm of pseudomonas C12B on glass support as catalytic agent for continuous SDS removal. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 44 (4), 233-241.

Karagunduz, A., Pennell, K. D., Young, M. H., 2001. Influence of a nonionic surfactant on the water retention properties of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65, 1392-1399.

Kowalska, I., Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K., Winnicki, T., 2004. Separation of anionic surfactants on ultrafiltration membranes. *Desalination*, 162, 33-40.

Li, Z., Anghel, I., Bowman, R. S., 1998. Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19 (6), 843 - 857.

Li, Z., Bowman, R., 1997. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science and Technology*, 31, 2407-2412.

Li, Z., Bowman, R. S., 1998. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading. *Environmental Science and Technology*, 32 (15), 2278-2282.

Li, Z., Bowman, R. S., 2001. Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Research*, 35 (16), 3771–3776.

Li, Z., Gallus, L., 2005. Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion sorption, cation desorption, and ftir. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264 (1-3), 61-67

Lin, S. H., Lin, c. M., Leu, H. G., 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation. *Water Research*, 33 (7), 1735-1741.

Lissens, G., Pieters, J., Verhaege, M., Pinoy, L., Verstraete, W., 2003. Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes. *Electrochimica Acta*, 48 (12), 1655-1663.

Ming, D. W., Dixon, J. B., 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays and Clay Minerals*, 35 (6), 463-468.

Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., 1992. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. In: J. Chastain (ed). Perkin-Elmer Corporation, Minnesota.

Paria, S., Manohar, C., Khilar, K. C., 2005. Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on a cellulosic surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 252, 221-229.

Piccolo, A., Mbagwu, J. S. C., 1989. Effects of humic substances and surfactants on the stability of soil aggregates. *Soil Science*, 147, 47–54.

Purakayastha, P. D., Pal, A., Bandyopadhyay, M., 2002. Adsorption of anionic surfactant by a low-cost adsorbent. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 37 (5), 925 - 938.

Rao, C. S., 1995. *Environmental pollution control engineering*, Wiley Eastern Ltd.

Ribeiro, T. H., Smith, R. W., Rubio, J., 2000. Sorption of oils by the nonliving biomass of a salvinia sp. *Environmental Science and Technology*, 34, 5201-5205.

Sheng, G., Xu, S., Boyd, S. A., 1996. Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter. *Environmental Science and Technology*, 30 (5), 1553-1557.

Shiau, B.-J., Harwell, J. H., Scamehorn, J. F., 1994. Precipitation of mixtures of anionic and cationic surfactants: III. Effect of added nonionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 167 (2), 332-345.

Smith, J. A., Galan, A., 1995. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environmental Science and Technology*, 29 (3), 685-692.

Stefov, V., Pejov, L., Soptrajanov, B., 2003. Experimental and quantum chemical study of pyrrole self-association through N-H...[p] hydrogen bonding. *Journal of Molecular Structure*, 649 (3), 231-243.

Taffarel, S. R., Rubio, J., 2009. On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22 (4), 336-343.

Tipping, E., 1990. Interactions of organic acids with inorganic and organic surfaces. *Organic acids in aquatic ecosystems, life sciences research reports*. In: E.M. Perdue and E.T. Gjessing, Wiley, New York, 209–221.

Weers, J. G., Scheuing, D. R., 1990. Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloidal and Interface Science. In: D.R. Scheuing (Ed.). Washington, DC, ACS Symposium Series 447, American Chemical Society, 87.

Xu, S., Boyd, S. A., 1995. Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. *Environmental Science and Technology*, 29 (12), 3022-3028.

Xue, W., He, H., Zhu, J., Yuan, P., 2007. FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67 (3-4), 1030-1036.

Zhang, T., Oyama, T., Horikoshi, S., Zhao, J., Serpone, N., Hidaka, H., 2003. Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (1), 13-24.

## **PARTE III**

## 7. Considerações finais

Nos últimos anos, o uso das zeólitas naturais vem atraindo grande interesse no cenário tanto nacional quanto mundial. Cada vez mais, empresas têm surgido atuando na exploração, processamento e aplicação das zeólitas. Devido as mais diversas áreas de aplicação, tem se observado um aumento crescente no consumo das zeólitas. Estima-se que para este ano o consumo mundial de zeólitas alcance a marca de 5,5 milhões de toneladas (Wang e Peng, 2010).

Empresas como a Celta Brasil têm se dedicado à pesquisa e ao desenvolvimento envolvendo este mineral, objetivando sua aplicação. Muitas aplicações industriais foram desenvolvidas baseadas na gama de propriedades físico-químicas que a zeólita natural proporciona (Gobbi e Filho, 2010; Gobbi e Hespanhol, 2010; Gobbi et al., 2010; Maia e Filho, 2010):

- Tratamento de água e efluentes – usado como meio filtrante na remoção de sólidos e na remoção de ferro, manganês, amônia, nitrogênio amoniacal e metais pesados;
- Nutrição animal – usado como cama com o objetivo de eliminar umidade, mau cheiro (higienização). Usado com aditivo alimentício na ração animal e como sequestrante de microtoxinas;
- Agricultura – usado como aditivo para fertilizantes, melhorando a retenção de adubo e umidade;
- *Builder* para sabões em pó – utilizado na substituição do tripolifosfato, como agente redutor de dureza da água.

O uso de zeólitas naturais para aplicações ambientais está ganhando novos interesses de pesquisa, principalmente devido às suas propriedades e significativa ocorrência mundial. A aplicação das zeólitas naturais para o tratamento de água e efluentes tem sido realizada, mas ainda é uma técnica promissora em processos de tratamento. Nas últimas décadas, a utilização das zeólitas naturais tem sido centrada na remoção de amônio e metais pesados, devido à sua natureza de troca iônica (Kesraoui-Ouki et al., 1994; Hedström, 2001; Caputo e Pepe, 2007). Além da presença de cátions na água, ânions e compostos orgânicos são amplamente encontrados em efluentes. Nos últimos anos, a



zeólita natural e suas formas modificadas também têm sido relatadas para a remoção de ânions e orgânicos provenientes de sistemas de água.

Entretanto, trabalhos em escala piloto e para verificar sua viabilidade em nível industrial ainda não estão consolidados. A maioria dos processos de adsorção é realizada em leito fixo devido ao melhor comportamento fluidodinâmico (Davidson et al., 1985). No entanto, algumas desvantagens são observadas como as formações de canais preferenciais e de zonas inativas que resultam num menor aproveitamento do sólido adsorvente devido ao escoamento preferencial do líquido na coluna. Ainda, adsorventes finos e pulverizados não podem ser usados em leito fixo devido ao problema da compressão do leito, que leva a problemas de escoamento.

Estudos realizados no LTM, utilizando o processo de adsorção em leito fluidizado com adsorventes pulverizados floculados, apresentaram bons resultados. Serpa et al. (2005) observaram que a remoção de azul de metileno obtida em leito fluidizado de carvão ativado pulverizado floculado, foi superior às obtidas em leito fluidizado e leito fixo de carvão ativado granular, nas mesmas condições experimentais. Segundo Englert (2004), a utilização de flocos de zeólita natural e carvão ativado pulverizados em reator de leito expandido/fluidizado mostrou-se eficaz na adsorção de nitrogênio amoniacal ( $11 \text{ mg NH}_3\text{-N g}^{-1}$ ) e fenol ( $132 \text{ mg g}^{-1}$ ), respectivamente, dentro das condições experimentais estabelecidas (taxas de aplicação de  $38$  e  $19 \text{ m h}^{-1}$ , respectivamente).

A escolha por um sistema que opere em regime fluidizado se justifica pela eliminação dos fatores negativos da utilização direta do material pulverizado, e por estabelecer um maior contato entre a fase sólida e a fase líquida, o que implica numa maior transferência de massa (Renken e Yang, 2000).

Embora ocorra um aumento da capacidade de adsorção, o tratamento e a modificação da zeólita natural com a finalidade de melhorar suas características de material adsorvente devem passar primeiramente por uma análise econômica e ambiental dos seus benefícios reais.

Nesse trabalho, foram realizadas estimativas dos custos envolvidos no processo de ativação e modificação da zeólita natural. Foi feita uma avaliação prévia do consumo de reagentes em cada etapa. O consumo energético envolvido nas etapas de agitação, filtração e secagem não foram considerados. As estimativas de custos com reagentes e os custos dos produtos finais são mostradas nas Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3.

Como observado na Tabela 7.1, a zeólita ativada com NaCl foi a que apresentou o menor custo e dentre as ativações foi também a que apresentou a maior capacidade de troca catiônica, sendo assim é a que apresenta a melhor relação custo benefício para o tratamento de efluentes, na remoção de cátions principalmente no caso do manganês (cátion estudado), onde a troca iônica se mostra eficiente.

**Tabela 7.1:** Estimativa de custos para a zeólita ativada.

Ativação	Custo com reagentes (R\$ kg <sup>-1</sup> )	Custo final (R\$ kg <sup>-1</sup> )	Capacidade de Tratamento (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )*	Custo de Tratamento (R\$ m <sup>-3</sup> )
NaCl	0,26	0,66	2,35	0,28
NaOH	2,0	2,4	2,31	1,03
NH <sub>4</sub> Cl	2,62	3,02	2,06	1,46
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,65	3,05	2,20	1,38

\*Foi usado como base de cálculo um efluente modelo com concentração de 10 mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>. Considerando que o efluente tratado tenha concentração final de 1 mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>.

O custo final para a produção da MOCZ foi de aproximadamente 59,00 R\$ kg<sup>-1</sup> sendo relativamente alto. Contudo, como mostrado nos estudos de adsorção, a MOCZ apresentou excelentes resultados, mostrando-se promissora para o tratamento de águas e efluentes.

**Tabela 7.2:** Estimativa de custos para a zeólita modificada com óxido de manganês (MOCZ).

Modificação	Custo com reagentes (R\$ kg <sup>-1</sup> )	Custo final (R\$ kg <sup>-1</sup> )	Capacidade de Tratamento (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )*	Custo de Tratamento (R\$ m <sup>-3</sup> )
MOCZ	58,65	59,05	3,43	17,21

\*Foi usado como base de cálculo um efluente modelo com concentração de 10 mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>. Considerando que o efluente tratado tenha concentração final de 1 mg Mn<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>.

Se compararmos a Figura 4.1 e 5.1 pode-se observar que o diâmetro médio da amostra da zeólita natural ficou em torno de 37 µm, bem maior que o medido para a amostra de MOCZ que foi de aproximadamente 12 µm. Isso mostra que grande parte das partículas de MnO<sub>2</sub> formadas não ficaram depositadas na superfície da zeólita. Um dos fatores que pode ter levado a precipitação das partículas de MnO<sub>2</sub> em solução e não na superfície da zeólita foi o uso excessivo de permanganato de potássio usado na modificação da zeólita, acarretando em uma elevação nos custos.

Uma forma de minimizar os custos é precipitando as partículas de óxido de manganês sobre a zeólita pelo método oxidativo, partindo da reação com reagentes como o  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  e o  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (de menor custo que o permanganato) em meio oxidante e fortemente ácido (Kanungo e Parida, 1984a).

Remoção de manganês é comum no tratamento de águas municipais. O manganês ocorre naturalmente na água, especialmente águas subterrâneas (aquíferos, lençóis freáticos, poços) na forma dissolvida, principalmente devido ao tipo de solo ou pelo lançamento de efluentes industriais. Normalmente não provoca efeitos de saúde adversos, pois é essencial para a dieta humana. Entretanto, a água que contém quantidades excessivas de manganês pode manchar roupas, tubulações, e às vezes adicionar sabor e aspecto indesejado para a água. Métodos de controle de manganês em sistemas de distribuição incluem principalmente a oxidação e remoção por filtração. Nesse sentido, a adsorção se mostra promissora, com menor custo e evitando o uso de agentes oxidantes. As zeólitas ativadas e modificadas se mostraram eficientes e podem ser utilizadas no tratamento de águas contaminadas com manganês.

A zeólitas organofílicas (ZMS) apresentam características interessantes para o tratamento de efluentes, tanto em sua forma mais hidrofóbica (modificação em monocamada – 100% da CTCE), removendo moléculas orgânicas; quanto na sua forma hidrofílica (modificação em dupla camada – > 330% da CTCE), removendo anions. Contudo, ainda é necessário um estudo mais detalhado envolvendo esse tipo de material, bem como a possibilidade de regeneração/reciclagem da zeólita saturada, o que tornariam maiores as perspectivas de uso da ZMS em processos contínuos.

A Tabela 7.3 mostra os custos referentes à modificação da zeólita natural com CTAB (surfactante catiônico). Pode-se observar que o custo de modificação aumenta consideravelmente, devido à quantidade de reagentes utilizados na modificação e principalmente devido ao alto preço do CTAB. Uma maneira de diminuir os custos de produção seria usar um surfactante catiônico de menor valor comercial. Entretanto, seria necessária uma avaliação prévia quanto à eficiência deste novo material.

**Tabela 7.3:** Estimativa de custos para produção da zeólita modificada com surfactantes (ZMS).

<b>Modificação</b>	<b>Custo com reagentes (R\$ kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Custo final (R\$ kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacidade de Tratamento (m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>)<sup>*</sup></b>	<b>Custo de Tratamento (R\$ m<sup>-3</sup>)</b>
40%	1,58	1,98	0,45	4,40
80%	3,17	3,57	0,77	4,64
100%	3,84	4,24	1,16	3,65
120%	4,76	5,16	0,97	5,32
165%	6,35	6,75	1,27	5,31
330%	12,70	13,1	1,49	8,79
495%	19,05	19,45	1,55	12,54
660%	25,40	25,80	1,57	16,43

<sup>\*</sup>Foi usado como base de cálculo um efluente modelo com concentração de 20 mg SDBS L<sup>-1</sup>. Considerando que o efluente tratado tenha concentração final de 0,5 mg SDBS L<sup>-1</sup>.

## 8. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. Os estudos realizados mostram que os processos de ativação e modificação superficial da zeólita natural (ZN) aumentaram significativamente sua capacidade de adsorção. Em função desses resultados, conclui-se que as zeólitas ativadas e modificadas mostram-se como uma boa opção na área de adsorção de poluentes ou contaminantes.
2. Os resultados de caracterização mostram que a ZN apresentou alta área superficial ( $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sendo que as partículas são negativamente carregadas e apresentaram uma capacidade de troca catiônica total de  $1,09 \text{ meq g}^{-1}$  e capacidade de troca catiônica externa de  $0,11 \text{ meq g}^{-1}$ . Esta zeólita é composta principalmente por clinoptilolita (36%), mordenita (33%), quartzo (26%) e montmorilonita (5%).
3. Na ativação com íons inorgânicos, o efeito do pH do meio influencia significativamente a taxa de adsorção e a capacidade de adsorção de íons  $\text{Mn}^{2+}$ , sendo os melhores resultados obtidos em pH 6 – 6,8. Em meio ácido os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  são competitivos, semelhantemente aos íons  $\text{OH}^-$  em meio alcalino. A adsorção de íons  $\text{Mn}^{2+}$  sobre as zeólitas ativadas foram ajustadas por quatro modelos cinéticos, mas somente o modelo cinético de pseudo-segunda ordem mostrou um bom ajuste e a zeólita ativada com NaOH alcançou a maior taxa de adsorção. O modelo da isoterma de Langmuir mostrou o melhor ajuste para os dados de equilíbrio (pH 6 – 6,8), atingindo valores de saturação em  $21,15 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$  ( $1,78 \times 10^{-1} \text{ mg Mn}^{2+} \text{ m}^{-2}$  zeólita) para a zeólita ativada com NaCl (valor mais elevado). Os resultados mostram também que a capacidade de troca catiônica das zeólitas ativadas aumentou em relação à zeólita natural e que os diferentes procedimentos de ativação têm papel importante no processo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção depende do tipo de ativação e decresce na seguinte ordem: NaCl ~ NaOH >  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  >  $\text{NH}_4\text{Cl}$  > natural.
4. A caracterização da MOCZ mostra que uma camada de óxido de manganês foi depositada sobre a zeólita natural. Essa camada possui baixo grau de cristalinidade, sendo que o óxido depositado se apresenta principalmente na forma de vernadita ( $\delta\text{MnO}_2$ ) e as partículas apresentam PCZ em pH 3,8. A camada de óxidos é

composta por pequenas partículas agregadas na superfície da zeólita. Os espectros de XPS indicaram que as valências dos íons manganês adsorvidos tinham um estado misto de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . Os resultados mostram que a quantidade de íons  $Mn^{2+}$  adsorvidos aumenta com o aumento do pH e a adsorção de íons  $Mn^{2+}$  é o resultado de uma combinação de várias reações interfaciais como: adsorção por troca iônica, quimisorção (reações de complexação) e íons determinante de potencial. A cinética de adsorção de íons  $Mn^{2+}$  pela MOCZ segue o modelo de pseudo segunda-ordem, indicando que a adsorção pode ser controlada pela adsorção química. Ainda, ambos os modelos de isoterma, de Langmuir e Freundlich, ajustaram-se bem aos dados de equilíbrio, implicando na adsorção em monocamada e a existência de uma superfície heterogênea na MOCZ, mostrando uma alta capacidade de adsorção para íons de  $Mn^{2+}$  (capacidade máxima de adsorção de  $30,9 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ). Os resultados mostram que a zeólita modificada (MOCZ) apresenta um bom potencial como adsorvente para íons de  $Mn^{2+}$ . Além disto, a rápida adsorção permite considerar o uso da MOCZ para a adsorção de metais pesados em leitos pois o tempo de contato entre a solução de metais e o adsorvente é geralmente curto neste processo.

5. A adsorção do dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) pela zeólita natural foi negligenciável, aumentando consideravelmente após a modificação superficial (ZMS) com cetiltrimetilamônio brometo (CTAB). A quantidade de SDBS adsorvida aumenta com o aumento do tempo de contato, alcançando o equilíbrio em aproximadamente 30 min, seguindo o modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem. O pH do meio e a porcentagem de cobertura com CTAB influencia significativamente a taxa de adsorção e a capacidade de adsorção dos íons SDBS sobre a ZMS. A capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração de CTAB usado na modificação, alcançando valores de saturação para a ZMS acima de 330% da CTCE (formação da dupla camada). A capacidade máxima de adsorção de  $30,7 \text{ mg SDBS g}^{-1} \text{ ZMS}$  foi obtida para a modificação com CTAB a 660% da CTCE e o modelo da isoterma de Langmuir foi o que descreveu melhor os dados de equilíbrio. A adsorção de SDBS sobre a superfície da ZMS é devido às interações hidrofóbicas entre as moléculas do CTAB e do surfactante principalmente para a modificação com CTAB a 100% da CTCE (formação da monocamada). As interações ácido-base são predominantes para a modificação

com CTAB acima de 330% da CTCE (formação da dupla camada). A formação da mono e dupla camadas, as interações hidrofóbicas e ácido-base tem um papel importante no processo de adsorção.

Os resultados permitem acreditar que a tese contribui grandemente para o entendimento de mecanismos de adsorção de íons inorgânicos e orgânicos em zeólitas naturais devidamente ativadas e modificadas.

## **9. Sugestões para trabalhos futuros**

1. Estudo teórico-experimental em escala de bancada de regeneração dos materiais adsorventes saturados com poluentes;
2. Estudos de otimização da adsorção de poluentes em zeólitas ativadas e modificadas em sistemas de interesse prático, com avaliação de custos.
3. Estudo teórico-experimental em sistemas contínuos de adsorção-separação sólido-líquido (S/L) em filtros e em leito fluidizado.



## 10. Bibliografia

- Abadzic, S.D.R., J.N. Particle release and permeability reduction in a natural zeolite (clinoptilolite) and sand porous medium. *Environmental Science Technology*. 35, 4502-4508, 2001.
- Abusafa, A. e Yucel, H. Removal of  $^{137}\text{Cs}$  from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: Clinoptilolite. *Separation Purification Technology*. 28, 103-116, 2002.
- Adak, A., Bandyopadhyay, M., e Pal, A. Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 254(1-3), 165-171, 2005.
- Aguiar, M.R.M.P., Novaes, A.C., e Guarino, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*. 25(6), 1145-1154, 2002.
- Akgül, M., Karabakan, A., Acar, O., e Yürüm, Y. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 94, 99-104, 2006.
- Al-Degs, Y. e Khraisheh, M.A.M. The feasibility of using diatomite and Mn-diatomite for remediation of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  from water. *Sep. Sci. Technol.* 35, 2299–2310, 2000.
- Al-Sewailem, M.S., Khaled, E.M., e Mashhady, A.S. Retention of copper by desert sands coated with ferric hydroxides. *Geoderma*. 89, 249-258, 1999.
- Allred, B. e Brown, G.O. Surfactant induced reduction in soil hydraulic conductivity. *Ground Water Monitoring and Remediation*. 14, 174–184, 1994.
- Andronikashvili, T., Pagava, K., Kurashvili, T., e Eprikashvili, L. Possibility of application of natural zeolites for medicinal purposes. *Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.* 3(2), 158-167, 2009.
- Armbruster, T. e Gunter, M.E. Crystal structures of natural zeolites. In: D.L. Bish; D.W. Ming (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45, 1-67, 2001.
- Athanasiadis, K. e Helmreich, B. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. *Water Research*. 39(8), 1527-1532, 2005.
- Babel, S. e Kurniawan, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 97(1-3), 219-243, 2002.

- Babel, S. e Kurniawan, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials B*. 97, 219-243, 2003.
- Baerlocher, C., Meier, W.M., e Olson, D.H. Atlas of zeolite framework types, 5<sup>th</sup> revised edition. Published on behalf of the structure commission of the international zeolite association. Disponível em <http://www.iza-structure.org/databases>. Acesso em 10/04/2008, 2001.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., e Adrian, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metais. *Water Research*. 33(11), 2469-2479, 1999.
- Balistrieri, L.S. e Murray, J.W. The surface chemistry of  $\delta\text{MnO}_2$  in major ion seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 46, 1041-1052, 1982.
- Banefield, L.D., Judkins, J., e Weand, B.L. *Process Chemistry for Water na Wastewater Treatment*. Engiewood Cliffs: Pretice-Hall. 35-54, 1982.
- Barrer, R.M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, London, 360 p., 1982.
- Barrer, R.M., Davies, J.A., e Rees, L.V.C. Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in chabazite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 31, 219-232, 1969.
- Barros, D.M., Silva, E.A., Arroyo, P.A., Tavares, C.G., Schneider, R.M., Suszek, M., e Aguiar, E.F. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*. 59, 5959-5966, 2004.
- Birsen, A. e Timothy, A.D. Application of  $\text{MnO}_2$  coated scintillating and extractive scintillating resins to screening for radioactivity in groundwater. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. A*. 505, 458-461, 2003.
- Bosch, P., Caputo, D., Liguori, B., e Collela, C. Safe trapping of Cs in heat-treated zeolite matrices. *Journal of Nuclear Materials*. 324, 183–188, 2004.
- Bosco, L.M., Jimenez, R.S., e Carvalho, W.A. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *J. Colloid Interf. Sci.* . 281, 424–431, 2005.
- Bosso, S.T. e Enzweiler, J. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*. 36, 4795-4800, 2002.
- Bouffard, S.C. e Duff, S.J.B. Uptake of dehydroabiestic acid using organicallytailored zeolites. *Water Research*. 34, 2469-2476, 2000.
- Boyd, G.E., Adamson, A.W., e Myers Jr., L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions on organic zeolites, Kinetics II. *J. Am. Chem. Soc.* . 69, 2836-2842, 1947.

- Braga, A.A.C. e Morgan, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*. 30, 178-188, 2007.
- Breck, D.W. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. John Wiley and Sons, New York, 771 p., 1974.
- Caputo, D. e Pepe, F. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 105, 222-231, 2007.
- Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S., e Melis, P. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  cations. *Journal of Hazardous Materials*. 156(1-3), 428-434 2008.
- Celta-Brasil. Zeocel. Disponível em <http://www.celtabrasil.com.br/>. Acesso em 10/04/2008. 2008.
- Christidis, G.E., Moraetis, D., Keheyan, E., Akhalbedashvili, L., Kekelidze, N., Gevorkyan, R., Yeritsyan, H., e Sargsyan, H. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*. 24, 79-91, 2003.
- Cincotti, A., Lai, N., Orrù, R., e Cao, G. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. *Chemical Engineering Journal*. 84(3), 275-282, 2001.
- Cincotti, A., Mamei, A., Locci, A.M., Orru, R., e Cao, G. Heavy Metals Uptake by Sardinian Natural Zeolites: Experiment and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45, 1074-1084, 2006.
- Ciola, R. *Fundamentos da Catálise*. Editora da USP: Moderna, São Paulo, 1981.
- Colella, C. Natural Zeolites: Applications in Animal Agriculture. *Encyclopedia of Animal Science* (on-line). DOI: 10.1081/E-EAS-120043495. 2008.
- Colella, C. An overview of bio-medical and veterinary applications of natural zeolites. in *Zeolite 2010 – 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*. Sofia, Bulgaria, 2010.
- Collela, C. Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*. 31, 554-562, 1996.
- Collela, C., Gennaro, M., e Aiello, R. Use of zeolitic tuff in the building industry. In: D.L. Bish; D.W. Ming (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45, 551-587, 2001.

- Concepción-Rosabal, B., Balmaceda-Era, J., e Rodríguez-Fuentes, G. Characterization of Fe<sup>2+</sup>-containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides. *Microporous and Mesoporous Materials*. 38, 161-166, 2000.
- Coombs, D.S., Alberti, S., Armbruster, T., Artioli, G., Collela, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., e Vezzalini, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Canadian Mineralogist*. 35, 1571-1606, 1997.
- Cortes-Martinez, R., Solache-Rios, M., Martinez-Miranda, V., e Alfaro-Cuevas, R. Sorption behavior of 4-chlorophenol from aqueous solutions by a surfactantmodified Mexican zeolitic rock in batch and fixed bed systems. *Water Air and Soil Pollution* 183, 85-94, 2007.
- Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., e Filipan, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*. 31(6), 1379-1382, 1996.
- Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., e Filipan, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*. 31(6), 1379-1382, 1997.
- Da Luz, A.B. Zeólitas: Propriedades e usos industriais. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). 68, 1994.
- da Silveira, A.N., Silva, R., e Rubio, J. Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in South Brazil: Comparative active processes and water reuse. *International Journal of Mineral Processing*. 93(2), 103-109, 2009.
- Dabrowski, A. Adsorption: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 93, 135-224, 2001.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P., e Robens, E. Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange methods. *Chemosphere*. 56, 91-106, 2004.
- Dakovic, A., Matijasevic, S., Rottinghaus, G.E., Dondur, V., Pietrass, T., e Clewett, C.F.M. Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff. *Journal of Colloid and Interface Science*. 311, 8-13, 2007a.
- Dakovic, A., Tomasevic-Canovic, M., Rottinghaus, G.E., Matijasevic, S., e Sekulic, Z. Fumonisin B-1 adsorption to octadecyldimethylbenzyl ammonium-modified clinoptilolite-rich zeolitic tuff. *Microporous and Mesoporous Materials*. 105, 285-290, 2007b.

- Dana, J.D. Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut). Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., São Paulo, 642 p., 1981.
- Davidson, F., Clift, R., e Harrison, D. Fluidization. London Academic, 746, 1985.
- Demir, A., Günay, A., e Debik, E. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. Water S.A. . 28(3), 329–336, 2002.
- Dikmen, S. e Yörükogullari, E. Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide onto clinoptilolite rich natural zeolite from Gördes deposit of Manisa (Turkey). in Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolite. 80-81, 2010.
- Dimirkou, A. Uptake of Zn<sup>2+</sup> ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples. Water Research. 41, 2763-2773, 2007.
- Diniz, S. Reserva de zeólita do Maranhão pode tirar o mineral da lista de importação nacional. Disponível em <[http://www.radiobras.gov.br/ct/1999/materia\\_170999\\_7.htm](http://www.radiobras.gov.br/ct/1999/materia_170999_7.htm)>. Acesso em 20/11/2003. 1999.
- Doula, M.K. Removal of Mn<sup>2+</sup> ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. Water Research. 40(17), 3167-3176, 2006.
- Doula, M.K. e Dimirkou, A. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu<sup>2+</sup> ions from heavily contaminated drinking water samples. Journal of Hazardous Materials. 151, 738-745, 2008.
- Duarte, A.C.P., Monte, M.B.M., Da Luz, A.B., e Leal, G.P. Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. CETEM - Comunicação técnica elaborada para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa em Recife (PE), no período de 26 a 29 de novembro de 2002, 8 p., 2002.
- Dyer, A. Use of zeolites in treatment of nuclear waste. Analytical Proceedings of the Meeting of the Radiochemical Methods Group. 30(190-191), 1993.
- Dyer, A., Las, T., e Zubair, M. The use of natural zeolites for radioactive waste treatment: studies on leaching from zeolite/cement composites. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 243(3), 839-841, 2000.
- Eccles, H. Treatment of metal-contaminated wastes: Why select a biological process? TIBTECH. 17, 462-465, 1999.

- Edwards, M. e Benjamin, M.M. Adsorption filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 61, 1523-1533, 1989.
- Eichhorn, P., Rodrigues, S.V., Baumann, W., e Knepper, T.P. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface waters and pursuit of their polar metabolites in drinking waters. *The Science of The Total Environment.* 284(1-3), 123-134, 2002.
- Eisenman, G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. *Biophysics Journal.* 2, 259-323, 1962.
- Elejalde, C., Herranz, M., Idoeta, R., Legarda, F., Romero, F., e Baeza, A. Retention of radium from thermal waters on sand filters and adsorbents. *Journal of Hazardous Materials.* 144, 645-648, 2007.
- Elizalde-González, M.P., Mattusch, J., Einicke, W.D., e Wennrich, R. Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal.* 81, 187-195, 2001.
- Englert, A.H. Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leito expandido/fluidizado. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 104, 2004.
- Englert, A.H. e Rubio, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing.* 75(1-2), 21-29, 2005.
- Erdem, E., Karapinar, N., e Donat, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science.* 280(2), 309-314, 2004.
- Europa. Eutrophication of waters, role of phosphates, preventive measures, phosphates and alternative detergent builders – a report produced for the directorate-general environment of the European Commission. Disponível em <<http://europa.eu.it/comm/environment/>>. Acesso em 21/11/2003. 2002.
- Faghihian, H. e Bowman, R.S. Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Water Research.* 39, 1099-1104, 2005.
- Faghihian, H., Ghannadi Marageh, M., e Kazemian, H. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  from municipal wastewater. *Applied Radiation and Isotopes.* 50(4), 655-660, 1999.
- Farías, T., Ruiz-Salvador, A.R., e Rivera, A. Interaction studies between drugs and a purified natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials.* 61, 117-125, 2003.

- Fernandes, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis-SC, 78, 2005.
- Flanigen, E.M. Crystal structure and chemistry of natural zeolites. In: F.A. Mumpton (ed.). *Reviews in Mineralogy*. 4, 165-175, 1981.
- Franco, R.R. Scolecita, Pelotas, RS. *Boletim da USP*. 159(11), 24-30, 1952.
- Franco, R.R. Zeólitas dos basaltos do Brasil Meridional (Gênese e Paragênese). *Boletim da USP*. 150(10), 5-69, 1953.
- Fritz, W. e Schlünder, E.U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I: Adsorption equilibria. *Chem. Eng. Sci.* 36(4), 731-741, 1981.
- Fu, G., Allen, H.E., e Cowan, C.E. Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. *Soil Science*. 152, 72-81, 1991.
- Fuller, C.C., Davis, J.A., Coston, J.A., e Dixon, E. Characterization of metal adsorption variability in a sand and gravel aquifer, Cape Cod, Massachusetts, USA. *J. Contaminant Hydrol.* 22, 165-187, 1996.
- Fungaro, D.A. e Izidoro, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*. 29(4), 735-740, 2006.
- Garau, G., Castaldi, P., Santona, L., Deiana, P., e Melis, P. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma*. 142, 47-57, 2007.
- Geç-Fuhrman, H., Mikkelsen, P.S., e Ledin, A. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*. 41, 591-602, 2007.
- Gerritsen, M. e Kovscek, A.R. Experimental investigation and high resolution simulator of in-situ combustion processes. Quaternary Report – Department of Petroleum Engineering. Stanford University, California, 11 p., 2005.
- Ghiaci, M., Abbaspur, A., Kia, R., e Seyedeyn-Azad, F. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology*. 40(217-229), 2004.
- Gobbi, S.A. e Filho, F.B. Reduction of environmental pollution caused by phosphate through the use of natural zeolite (clinoptilolite) production of powder detergents. in *Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*. Sofia, Bulgaria, 97-98, 2010.

- Gobbi, S.A. e Hespanhol, I. Removal of helminth eggs from municipal sewage for reuse of treated wastewater and urban non-potable water in agricultural irrigation applying rapid filters of sand and natural zeolite. in *Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolite*. Sofia, Bulgaria, 99-100, 2010.
- Gobbi, S.A., Santos, E.R., e Silva, J. Study of the use of modified clinoptilolite as antimicrobial agent. in *Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolite*. Sofia, Bulgaria, 101-102, 2010.
- Gottardi, G. e Galli, E. *Natural Zeolites*. Springer, Berlin, 409 p., 1985.
- Grce, M. e Pavelić, K. Antiviral properties of clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 79, 165-169, 2005.
- Groffman, A., Peterson, S., e Brookins, D. Removing lead from wastewater using zeolite. *Water Environment and Technology*. 54-59, 1992.
- Günay, A., Arslankaya, E., e Tosun, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 146(1-2), 362-371, 2007.
- Gupta, S., Pal, A., Ghosh, P.K., e Bandyopadhyay, M. Performance of Waste Activated Carbon as a Low-Cost Adsorbent for the Removal of Anionic Surfactant from Aquatic Environment *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 38(2), 381-397, 2003.
- Gupta, V.K., Saini, V.K., e Jain, N. Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand. *Colloid Interface Science*. 288, 55-60, 2005.
- Gupta, V.K. e Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*. 90(8), 2313-2342, 2009.
- Ha, K.-S. e Suzuki, M. Model calculation of chemical regeneration of spent clinoptilolite from ammonium treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 17(3), 297-303, 1984.
- Habuda-Stanic, M., Kules, M., Kalajdzca, B., e Romić, Z. Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination*. 210, 157-162, 2007.
- Haggerty, G.M. e Bowman, R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*. 28(3), 452-458, 1994.



- Hall, K.R., Eagleton, C., Acrivos, A., e Vermeulen, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 5(2), 212-219, 1966.
- Harben, P.W. e Kuzvart, M. *Industrial Minerals – a Global Geology*. Industrial Minerals Information Ltd, London, 462 p., 1996.
- Hay, R.L. e Sheppard, R.A. Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: an overview. In: D.L. Bish; D.W. Ming (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45, 217-234, 2001.
- Hedström, A. Ion exchange of ammonium in zeolites: a literature review. *Journal of Environmental Engineering - ASCE*. 127(8), 673–681, 2001.
- Ho, Y.S. e McKay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*. 70(2), 115-124, 1998.
- Ho, Y.S. e McKay, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*. 25, 171-193, 1999a.
- Ho, Y.S. e McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 34, 451-465, 1999b.
- Homem, E.M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. *Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas-SP*, 112, 2001.
- Inglezakis, L.V. e Grigopoulou, H. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of Hazardous Materials*. 112, 37-43, 2004.
- Inglezakis, V.J., Hadjiandreou, K.J., Loizidou, M.D., e Grigoropoulou, H.P. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Research*. 35(9), 2161-2166, 2001.
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., e Grigoropoulou, H.P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  on natural clinoptilolite. *Water Research*. 36(11), 2784-2792, 2002.
- Israelachvili, J.N. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press London, 1992.
- Janasi, V.A., Negri, F.A., Montanheiro, T.J., Freitas, V.A., Rocha, B.C., e Reis, P.M. Geochemistry of the eocretacic basalt magmatism in the Piraju-Ourinhos region, SE Brazil, and implications to the stratigraphy of the Serra Geral Formation. *Revista Brasileira de Geociências*. 37, 148-162, 2007.

- Jerábková, H., Králová, B., e Náhlík, J. Biofilm of *Pseudomonas* C12B on glass support as catalytic agent for continuous SDS removal. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 44(4), 233-241, 1999.
- Jimenez, R.S., Bosco, S.M.D., e Carvalho, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*. 27, 734-738, 2004.
- Kalló, D. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: D.L. Bish; D.W. Ming (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45, 519-550, 2001.
- Kang, S. e Egashira, K. Modification of different grades of korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity. *Applied Clay Science*. 12, 131-144, 1997.
- Kanungo, S.B. e Parida, K.M. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  on Various Crystalline Modifications of  $\text{MnO}_2$  at 300°K. *Journal of Colloid and Interface Science*. 98(1), 245-251, 1984a.
- Kanungo, S.B. e Parida, K.M. Interfacial behavior of some synthetic  $\text{MnO}_2$  samples during their adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  from aqueous solution at 300 K. *Journal of Colloid and Interface Science*. 98, 252-260, 1984b.
- Karadag, D., Akgul, E., Tok, S., Erturk, F., Kaya, M.A., e Turan, M. Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 52, 2436-2441, 2007a.
- Karadag, D., Turan, M., Akgul, E., Tok, S., e Faki, A. Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 52, 1615-1620, 2007b.
- Karagunduz, A., Pennell, K.D., e Young, M.H. Influence of a nonionic surfactant on the water retention properties of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*. 65 1392–1399, 2001.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R., e Perry, R. Natural zeolite utilization in pollution control: a review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 59, 121-126, 1994.
- Kleinübing, S.J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em colunas de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 85 p., 2006.
- Kocaoba, S., Orhan, Y., e Akyüz, T. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*. 214, 1-10, 2007.
- Koon, J.H. e Kaufman, W.J. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal of Water Pollution Control Federation*. 47(3), 448-465, 1975.

- Kowalska, I., Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K., e Winnicki, T. Separation of anionic surfactants on ultrafiltration membranes. *Desalination*. 162, 33-40, 2004.
- Kuleyin, A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 144, 307-315, 2007.
- Lagergren, S. Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoff Kungliga Svenska Vetenskapakademiens Handlingar. 24(4), 1-39, 1989.
- Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., De Gennaro, B., Gennaro, M., e Colella, C.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  exchange for  $\text{Na}^+$  sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous and Mesoporous Materials*. 37, 337-343, 2000.
- Lee, J.D. Química inorgânica. Editora Edgrad Blücher, São Paulo, 527 p., 1999.
- Lemic, J., Tomasevic-Canovic, M., Adamovic, M., Kovacevic, D., e Milicevic, S. Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 105, 317-323, 2007.
- Li, Z., Anghel, I., e Bowman, R.S. Sorption of Oxyanions by Surfactant-Modified Zeolite. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 19(6), 843 - 857, 1998.
- Li, Z. e Bowman, R. Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. *Environmental Science and Technology*. 31, 2407-2412, 1997.
- Lima, A.F. Problemas de Engenharia Sanitária. Editora Universitária de UFPE – Pernambuco. 175-192, 1996.
- Lin, S.H., Lin, c.M., e Leu, H.G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*. 33(7), 1735-1741, 1999.
- Lissens, G., Pieters, J., Verhaege, M., Pinoy, L., e Verstraete, W. Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes. *Electrochimica Acta*. 48(12), 1655-1663, 2003.
- Lucky, T.D., Venugopal, B., e Hutcheson, D. Heavy Metal Toxicity and Harmonology. Academic Press, New York, 1975.
- Luna, J.F. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*. 24(6), 885-892, 2001.
- Maia, G.V.C. e Filho, F.B. Increasing levels of zeolites (clinoptilolite) in diets for dogs - influence on fecal consistency and fecal odor reduction. in *Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolite*. Sofia, Bulgaria, 176-177, 2010.

- McCabe, W.L., Smith, J.C., e Harriott, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 6<sup>a</sup> ed. Editora McGraw-Hill, 1114, 2001.
- McKay, G., Blair, H.S., e Gardner, J.R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science*. 27, 3043-3057, 1982.
- Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, C., e Nagar, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 122(1-2), 161-170, 2005.
- Melamed, R. e Da Luz, A.B. Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents. *Science of the Total Environment*. 368, 403-406, 2006.
- Mellah, A. e Chegrouche, S. The Removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite. Centre de Developpement des Materiaux, Lab. The Trait. Des. Minerais. BP. 43, 621-629, 1997.
- Metcalf e Eddy, e. Wastewater engineering: treatment and reuse, ed. G. Editores: Tchobanoglous, Burton, F. L., Stensel, H. D. Metcalf e Eddy, Inc. McGraw Hill, 1819, 2003.
- Mier, M.V., Callejas, R.L., Gehr, R., Cisneros, B.E.J., e Alvarez, P.J.J. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Water Research*. 35(2), 373-378, 2001.
- Ming, D.W. e Allen, E.R. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. In: D.L. Bish; D.W. Ming (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45, 453-518, 2001.
- Ming, D.W. e Dixon, J.B. Quantitative Determination of Clinoptilolite in Soils by a Cation-Exchange Capacity Method. *Clays and Clay Minerals*. 35(6), 463-468, 1987.
- Moreira, A.M. Separação Adsorptiva de Misturas Etanol-Água por Processo PSA. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos - SP, 101, 2005.
- Mozgawa, W. e Bajda, T. Spectroscopic study of heavy metals sorption on clinoptilolite. *Physics and Chemistry of Minerals*. 31, 706-713, 2005.
- Murata, K.J., Formoso, M.L.L., e Roisenberg, A. Distribution of zeolites in lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of Geology*. 95, 455-467, 1987.

- Nassar, M.M. e Magdy, Y.H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chemical Engineering Journal*. 66, 223-226, 1997.
- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Gorgij, M.N., e Naderpour, H.R. Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N',N',N'-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent. *Journal of Hazardous Materials*. 155, 566-571, 2008.
- Oliveira, C.R. Adsorção-Remoção de Íons Sulfato e Isopropilxantato em Zeólita Natural Funcionalizada. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 108, 2006.
- Oliveira, C.R. e Rubio, J. New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering*. 20(6), 552-558, 2007.
- Ören, A.H. e Kaya, A. Factors affecting adsorption characteristics of  $Zn^{2+}$  on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 131, 59-65, 2006.
- Ouki, S.K. e Kavannagh, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management & Research*. 15(4), 383-394, 1997.
- Ouki, S.K. e Kavannagh, M. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Water Science and Technology*. 39(10-11), 115-122, 1999.
- Pabalan, R.T. e Bertetti, F.P. Cation-exchange properties of natural zeolites. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45, 453-518, 2001.
- Panayotova, M.I. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Management*. 21(7), 671-676, 2001.
- Pandey, G.S. e Seth, P.C., *Galvanizing Plant Effluent: Appraisal of Pollution Load Current Pollution Research in India*, in *Environmental Publication*. 1985: Karad. p. 209.
- Pansini, M. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineralium Deposita*. 31, 563-575, 1996.
- Pansini, M., Colella, C., e De Gennaro, M. Chromium removal from water by ion Exchange using zeolite. *Desalination*. 83, 145-157, 1991.
- Panuccio, M.R., Sorgonà, A., Rizzo, M., e Cacco, G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: batch experimental studies. *Journal of Environmental Management*. 1-11, 2007.

- Papayioannou, D., Katsoulos, P.D., Panousis, N., e Karatzias, H. The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 84(161-170), 2005.
- Passaglia, E. e Sheppard, R.A. The crystal of zeolites. In: D.L. Bish; D.W. Ming, (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45, 69-116, 2001.
- Pavelić, K. Clinoptilolite: Cellular and molecular effect on tumor cells. in *Zeolite 2010 – 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*. Sofia, Bulgaria, 28-29, 2010.
- Pavelić, K., Sobotić, B., e Colić, M. Biomedical applications of zeolites. Paper A32O01. in *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century* (A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula and J. Viedrine, editors) *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 135, 8 pp. (CD-Rom), 2001.
- Pergher, S.B.C., Caovilla, M., Detoni, C., e Machado, N.R.C.F. Remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria. *Química Nova*. 28, 397-401, 2005.
- Perry, R. e Green, D. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill, New York, USA, 1999.
- Peruch, M.G.B. Adsorção de corantes textéis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 27-49, 1997.
- Piccolo, A. e Mbagwu, J.S.C. Effects of humic substances and surfactants on the stability of soil aggregates. *Soil Science*. 147, 47–54, 1989.
- Pitcher, S.K., Slade, R.C.T., e Ward, N.I. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites *Science of the Total Environment*. 334/335, 161-166, 2004.
- Posselt, H.S., Anderson, F.J., e Weber, W.J. Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*. 2(12), 1087-1093, 1968.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., e Azevedo, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1986.
- Purakayastha, P.D., Pal, A., e Bandyopadhyay, M. Adsorption of Anionic Surfactant by a Low-Cost Adsorbent. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 37(5), 925 - 938, 2002.
- Rao, C.S. *Environmental Pollution Control Engineering*. Wiley Eastern Ltd., 301, 1995.

- Renken, C. e Yang, J. Heavy metal adsorption to a chelating resin in a binary solid fluidized bed. *Chemical Engineering and Technology*. 23(11), 2000.
- Rezende, N.G.A.M. A zona zeolítica da Formação Corda – Bacia do Parnaíba. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 141 p., 2002.
- Rezende, N.G.A.M. e Angélica, R.S. Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil. In: C. Schobbenhaus; E.T. Queiroz; C.E.S. Coelho (ed.) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CPRM. 4, 193-212, 1997.
- Rezende, N.G.A.M. e Monte, M.B.M. Zeolitas Naturais. CETEM/COPM, Rio de Janeiro. 33, 699-720, 2005.
- Ríos, C.A., Williams, C.D., e Roberts, C.L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 156(1-3), 23-35, 2008.
- Rodríguez-Fuentes, G., Barrios, M.A., Iraizoz, A., Perdomo, I., e Cedré, B. Enterex: Anti-diarreic drug based on purified natural clinoptilolite. *Zeolites*. 19, 441-448, 1997.
- Rubio, J. e Zaneti, R.N. Treatment of washrack wastewater with water recycling by advanced flocculation–column flotation. *Desalination and Water Treatment*. 8, 146-153, 2009.
- Rutheven, D.M. *Encyclopedia of Separation Technology*. Kirk-Othmer Encyclopedia. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- Savitsky, A.C., Wiers, B.H., e Wendt, R.H. Adsorption of organic compounds from dilute aqueous solutions onto the external surface of type A zeolite. *Environmental Science and Technology*. 15(10), 1191-1196, 1981.
- Schwanke, R.O. Determinação da Difusividade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas Y por Métodos Cromatográficos. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 95, 2003.
- Semmens, M.J. e Martin, P.W. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Research*. 22(5), 537-542, 1988.
- Semmens, M.J. e Seyfarth, M. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In: L.B. Sand & F.A. Mumpton (ed.). *Natural zeolites: occurrence properties*. 517-526, 1978.
- Sengil, I.A. e Ozacar, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*. 40, 565-572, 2005.

- Serpa, A.L.W., Schneider, I.A.H., e Rubio, J. Adsorption onto fluidized powdered activated carbon flocs – PACF. *Environment Science and Technology*. 39(3), 885-888, 2005.
- Sharma, D.C. e Forster, C.F. The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould. *Bioresource Technology*. 49, 31-40, 1994.
- Sherry, H.S. Ion exchange properties of the natural zeolite erionite. *Clays and Clay Minerals*. 27, 231-237, 1979.
- Shiau, B.-J., Harwell, J.H., e Scamehorn, J.F. Precipitation of Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants: III. Effect of Added Nonionic Surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*. 167(2), 332-345, 1994.
- Shinzato, M.C., Montanheiro, T.J., Janasi, V.A., Andrade, S., e Yamamoto, J.K. Remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da Formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. *Química Nova*. 32(8), 1989-1994, 2009.
- Smith, J.A. e Galan, A. Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water. *Environmental Science and Technology*. 29(3), 685-692, 1995.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., e Namiesnik, J. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 304(1), 21-28, 2006.
- Sullivan, E.J., Carey, J.W., e Bowman, R.S. Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 206, 369-380, 1998.
- Sun, G. e Xiangjing, X.U. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Ind. Eng. Res.* 36, 808-812, 1997.
- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., e Delacroix, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*. 105(1-3), 121-142, 2003.
- Tchernev, D.L. Natural zeolites in solar energy heating, cooling, and energy storage. In: D.L. Bish; D.W. Ming (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45, 589-617, 2001.
- Toledo, B., Utrilla, J.R., Garcia, M.A.F.C., e Astilla, C.M. Influence of the oxygen surface complexes of activated carbons on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: Effect of sodium chloride and humic acid. *Carbon*. 32, 93-100, 1994.



- Trgo, M. e Peric, J. Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 260, 166-175, 2003.
- Trgo, M., Perić, J., Vukojević Medvidović, N., e Nuić, I. The effect of lead and zinc concentration ratio in aqueous solutions on their removal on fixed bed of zeolite clinoptilolite. in *Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolite*. Sofia, Bulgaria, 257-258, 2010.
- Virta, R.L. Zeolites - US Geological Survey Minerals Yearbook - 2006. Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeolmoyb06.pdf>. Acesso em 15/4/2008. 2007.
- Walcarius, A., Marouf, B., Lamdaouar, M.A., Chlihi, K., e Bessiere, J. Sulfidation of lead-loaded zeolite microparticles and flotation by amyloxanthate. *Langmuir*. 22, 1671-1679, 2006.
- Wang, S. e Peng, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 156, 11-24, 2010.
- Wang, X.-S., Huang, J., Hu, H.-Q., Wang, J., e Qin, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. *Journal of Hazardous Materials*. 142, 468-476, 2007.
- Weber, T.W. e Chakravorti, R.K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 20, 228-238, 1974.
- Weber, W.J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. John Wiley & Sons, New York, 639, 1972.
- Weber, W.J. e Morris, J.C., eds. *Removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption*. In *Advances in Water Pollution Research* ed. P. Press. 1962: New York, USA. 231-266.
- Wingensfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., e Schulin, R. Removal of heavy metal from mine waters by natural zeolites. *Environmental Science and Technology*. 29, 4606-4613, 2005.
- Woinarski, A.Z., Snape, I., Stevens, G.W., e Stark, S.C. The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. *Cold Regions Science and Technology*. 37, 159-168, 2003.
- Wulfsberg, G. *Principles of Descriptive Chemistry*. Brooks/Cole Publishing, Monterey, 23 p., 1987.

- Xu, S. e Boyd, S.A. Alternative Model for Cationic Surfactant Adsorption by Layer Silicates. *Environmental Science and Technology*. 29(12), 3022-3028, 1995.
- Yuan, G., Seyama, H., Soma, M., Theng, B.K.G., e Tanaka, A. Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies. *Journal of Environmental Science and Health (Part A, Environmental Science and Engineering)*. 34, 625-648, 1999.
- Zachara, J.M., Gassman, P.L., Smith, S.C., e Taylor, D. Oxidation and adsorption of Co(II) EDTA<sup>2-</sup> complexes in subsurface materials with iron and manganese oxide grain coatings. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59, 4449-4463, 1995.
- Zambow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R., e Shanks, D.E. Removal of heavy metais and other cations from wastewater using zeolites. *Separation Science and Technology*. 25(13-15), 1555-1569, 1990.
- Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R., e Shanks, D.E. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation Science and Technology*. 25(13-15), 1555-1569, 1990.
- Zhang, T., Oyama, T., Horikoshi, S., Zhao, J., Serpone, N., e Hidaka, H. Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives. *Applied Catalysis B: Environmental*. 42(1), 13-24, 2003.
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., e Shi, J. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 279(1-3), 238-246, 2006a.
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Shi, J., e Hongmin, L. Characterization and Properties of Manganese Oxide Coated Zeolite as Adsorbent for Removal of Copper(II) and Lead(II) Ions from Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 51, 534-541, 2006b.
- Zou, W.H., Chen, Z.H., Han, R.P., Xie, S., e Shi, J. Removal of copper cation and lead cation from aqueous solution by manganese-oxide-coated-sand. *Acta Scientiae Circumstantiae*. 25, 779-784, 2005.