

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

ADSORÇÃO-REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO E ISOPROPILXANTATO EM
ZEÓLITA NATURAL FUNCIONALIZADA

Cristiane da Rosa Oliveira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**ADSORÇÃO-REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO E ISOPROPILXANTATO EM
ZEÓLITA NATURAL FUNCIONALIZADA**

Cristiane da Rosa Oliveira

Engenheira Química

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre

2006

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann – DEMAT – UFRGS

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider – DEMET – UFRGS

Profa. Dra. Katia de Quadros Wilberg – ULBRA

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Aos meus pais,
Adroaldo A. M. de Oliveira e Cleusa R. Oliveira

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que colaboraram no estímulo, compreensão, auxílio e orientação para a realização deste trabalho.

Especialmente:

- Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, amizade, apoio técnico e, principalmente, confiança e empenho que fundamentalmente proporcionaram meu amadurecimento ao longo deste período;
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura e pela qualidade dos recursos imprescindíveis para realização deste trabalho, ao PPGEM e ao DEMIN;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro;
- Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) pelo auxílio na obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pelo auxílio na obtenção dos difratogramas de raios-X;
- 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 ambiente de trabalho;
- A todos os bolsistas técnicos e de iniciação científica do LTM, em especial a Jonas Scheffler pelo auxílio e sugestões na parte experimental;
- Ao Rafa pelas valiosas contribuições e, principalmente, pelo amor e dedicação nos momentos finais do trabalho;
- Aos meus pais pela compreensão, estímulo aos estudos e amor dedicados durante toda a minha vida e, especialmente, nesta importante etapa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Fundamentos da Adsorção	4
2.1.1. Equilíbrio de Adsorção	4
2.1.2. Tipos de Adsorção	7
2.1.3. Modelos de Adsorção	9
2.1.4. Cinética de Adsorção.....	12
2.2. Materiais Adsorventes	13
2.2.1. Preparo e Caracterização de Materiais Adsorventes	17
2.2.1.1. Distribuição Granulométrica	17
2.2.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	18
2.2.1.3. Área Superficial.....	18
2.2.1.4. Capacidade de Troca Catiônica	19
2.2.1.5. Massa Específica e Porosidade.....	20
2.2.1.6. Umidade	20
2.2.1.7. Difração de Raios-X.....	21
2.2.1.8. Potencial Zeta	21
2.2.2. Modificação de Materiais Adsorventes	22
2.2.2.1. Ativação.....	22
2.2.2.2. Funcionalização	23
2.2.3. Reutilização de Materiais Adsorventes	25
2.3. Contaminantes e Poluentes	26
2.3.1. Íons Sulfato.....	26
2.3.1.1. Principais Processos de Remoção de Íons Sulfato	27
2.3.2. Reagentes de Flotação	33
2.3.2.1. Xantatos	33

2.3.2.2. Estabilidade e Precipitação de Xantatos.....	35
2.3.2.3. Toxicidade dos Reagentes de Flotação.....	37
2.3.2.4. Reagentes Residuais de Flotação.....	38
2.4. Tratamento de Efluentes.....	39
2.5. Aplicações do Processo de Adsorção.....	39
2.5.1. Flotação de Partículas Adsorventes (FPA).....	40
2.5.2. Floculação de Materiais Adsorventes.....	41
2.5.3. Leito Fluidizado.....	42
3. EXPERIMENTAL.....	44
3.1. Materiais e Reagentes.....	44
3.2. Metodologia.....	45
3.2.1. Análises Químicas, Físicas e Físico-Químicas.....	45
3.2.2. Preparo do Material Adsorvente.....	46
3.2.3. Caracterização Física, Química, Mineralógica e Físico-química da Zeólita.....	48
3.2.3.1. Distribuição Granulométrica.....	48
3.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
3.2.3.3. Área Superficial.....	48
3.2.3.4. Capacidade de Troca Catiônica.....	49
3.2.3.5. Massa Específica e Porosidade.....	49
3.2.3.6. Umidade.....	50
3.2.3.7. Difração de Raios-X.....	50
3.2.3.8. Potencial Zeta.....	50
3.2.4. Modificação do Material Adsorvente.....	51
3.2.4.1. Ativação.....	51
3.2.4.2. Funcionalização.....	51
3.2.5. Estudos de Estabilidade de Coletores de Flotação.....	52
3.2.6. Estudos de Eluição.....	52
3.2.7. Estudos de Adsorção de Poluentes em Zeólita Funcionalizada Pulverizada.....	53
3.2.8. Estudos de Reutilização da Zeólita Pulverizada Saturada.....	55
3.2.9. Estudos de Floculação.....	56
3.2.10. Estudos de Adsorção de Poluentes em Zeólita Funcionalizada Flokulada.....	57
3.2.11. Estudos de Reutilização dos Flocos de Zeólita Saturada.....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1 Preparo do Material Adsorvente.....	60

4.2. Caracterização do Material Adsorvente	60
4.2.1. Distribuição Granulométrica	60
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.2.3. Área Superficial	63
4.2.4. Capacidade de Troca Catiônica	65
4.2.5. Massa Específica e Porosidade.....	65
4.2.6. Umidade	65
4.2.7. Difração de Raios-X	65
4.2.8. Potencial Zeta	67
4.3. Modificação do Material Adsorvente	69
4.4. Estudos de Estabilidade de Coletores de Flotação do Tipo Xantatos.....	69
4.5. Estudos de Eluição	70
4.6. Estudos de Adsorção de Poluentes em Zeólita Pulverizada Funcionalizada.....	71
4.7. Estudos de Reutilização da Zeólita Pulverizada Saturada.....	78
4.8. Estudos de Floculação	80
4.7. Estudos de Adsorção de Poluentes em Zeólita Funcionalizada Floculada.....	87
4.8. Estudos de Reutilização dos Flocos de Zeólita Saturada	92
5. CONCLUSÕES	95
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
7. REFERÊNCIAS	98
ANEXOS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de uma isoterma de adsorção com linha de operação para processo de adsorção em batelada.....	6
Figura 2. Fluxograma geral das etapas de preparo do material adsorvente.....	47
Figura 3. Descrição esquemática das várias etapas estudadas. a). Partícula de zeólita; b) Etapa de ativação com cátions Na^+ ; c) Etapa de funcionalização com cátions Ba^{2+} ou Cu^{2+} ; d). Adsorção de íons sulfato ou isopropilxantato.....	52
Figura 4. Fluxograma geral das etapas dos estudos de adsorção de íons em zeólita pulverizada.	54
Figura 5. Fluxograma geral das etapas realizadas nos estudos de reutilização do material adsorvente pulverizado.	55
Figura 6. Fluxograma geral das etapas dos estudos de adsorção em zeólita funcionalizada floclulada.....	58
Figura 7. Fluxograma geral dos estudos de reutilização do material adsorvente floclulado.	59
Figura 8. Zeólita granulada.....	60
Figura 9. Zeólita pulverizada.....	60
Figura 10. Distribuição granulométrica da amostra de zeólita – Análise CILAS®.(Erro exp.: $\pm 0,012\%$).	61
Figura 11. Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para partículas de zeólita. Escala (barra) de $50\ \mu\text{m}$ e magnificação de 487 vezes.....	62
Figura 12. Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para partículas de zeólita. Escala (barra) de $50\ \mu\text{m}$ e magnificação de 631 vezes.....	62
Figura 13. Análise química qualitativa das amostras de zeólita.....	63
Figura 14. Isotherma de adsorção de azul de metileno na zeólita. Condições experimentais: T: 25°C ; t_{cont} : 24 h. Erro exp.: $\pm 0,3\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	64
Figura 15. Linearização da isoterma de adsorção de azul de metileno em zeólita - Modelo de Langmuir. Condições experimentais: T: 25°C ; t_{cont} : 24 h. Erro exp.: $\pm 0,3\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	64
Figura 16. Cinética de absorção de umidade do ar pela zeólita. Erro exp.: $\pm 0,45\ \text{mg}$	65
Figura 17. Difratoograma obtido por análise de raios-X da amostra de zeólita.	66

Figura 18. Potencial zeta das partículas de zeólita natural em função do pH. Erro exp.: $\pm 0,7$ mV.....	67
Figura 19. Potencial zeta das partículas de zeólita ativada com íons sódio, zeólita funcionalizada com íons bário e zeólita funcionalizada com íons cobre em função do pH. Erro exp.: (ZA-Na): $\pm 0,7$ mV; Erro exp. (ZF-Ba): $\pm 0,8$ mV; Erro exp.: (ZF-Cu): $\pm 1,3$ mV.....	67
Figura 20. Potencial zeta das partículas de zeólita saturada com íons sulfato em função do pH. Erro exp. $\pm 1,5$ mV.	68
Figura 21. Cinética de decomposição do isopropilxantato de sódio em função do pH. C_o : $0,1$ meq.L ⁻¹ ; V: $0,1$ L, Faixa de pH: $5,0 - 11,0$, T: 24°C , t: 24 h. Erro exp.: $\pm 0,004$ meq.L ⁻¹	70
Figura 22. Cinética de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário. [ZF-Ba]: 10 mg.L ⁻¹ , [SO ₄ ²⁻] _i : 700 mg.L ⁻¹ ; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25°C ; pH: $6,0$	72
Figura 23. Isoterma de adsorção de íons sulfato de soluções aquosas via adsorção em zeólita funcionalizada com íons bário. [ZF-Ba]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25°C ; pH: $6,0$	72
Figura 24. Linearização da isoterma de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZF-Ba]: 10 mg.L ⁻¹ ; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25°C ; pH: $6,0$	73
Figura 25. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 700 mg.L ⁻¹ ; m: $2,0$ g; V: $0,1$ L) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário.	74
Figura 26. Cinética de adsorção de íons isopropilxantato de soluções aquosas via adsorção em zeólita funcionalizada com íons cobre. C_o : 60 mg.L ⁻¹ ; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25°C ; pH: $8,0$	75
Figura 27. Isoterma de adsorção de isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre. C_o : 60 mg.L ⁻¹ , Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25°C ; pH: $8,0$. Erro exp.: $\pm 0,004$ meq.g ⁻¹	75
Figura 28. Linearização da isoterma de adsorção de isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre. Modelos de Langmuir e Freundlich. C_o : 60 mg.L ⁻¹ ; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25°C ; pH: $8,0$	76

Figura 29. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 10 mg.L ⁻¹ ; m: 0,1 g; V: 0,1 L) e linhas de equilíbrio dos modelos de isothermas obtidas para o processo de adsorção de íons isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre.....	77
Figura 30. Zeólita com íons sulfato.....	78
Figura 31. Zeólita com íons xantato.....	78
Figura 32. Isotherma de adsorção de íons sulfato de soluções aquosas via adsorção em zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário. [ZFR-Ba]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 24 °C; pH: 6,0. Erro exp.: $\pm 0,02$ meq.g ⁻¹	78
Figura 33. Linearização da isotherma de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZFR-Ba]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25 °C; pH: 6,0.....	79
Figura 34. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 700 mg.L ⁻¹ ; m: 2 g; V: 0,1 L) e linha de equilíbrio do modelo de isotherma obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário.	79
Figura 35. Zeólita natural pulverizada.....	81
Figura 36. Flocos de zeólita natural decantados.....	81
Figura 37. Floculação de zeólita funcionalizada com íons bário em água – Escolha do melhor polímero floculante. [ZF-Ba]: 2 g.L ⁻¹ ; Turbidez inicial: 352 NTU; T: 25 °C; Erro exp. $\pm 1,3$ NTU.....	81
Figura 38. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos em função da concentração do polímero floculante Nalco 8589. [ZF-Ba]: 2 g.L ⁻¹ ; T: 26 °C; Erro exp. \pm Turbidez: 2,2 NTU e velocidade de sedimentação: 0,21 cm.s ⁻¹	82
Figura 39. Floculação de zeólita funcionalizada com íons bário em solução aquosa de íons sulfato – Escolha do melhor polímero floculante. [ZF-Ba]: 2 g.L ⁻¹ ; C_o : 1800 mg.L ⁻¹ ; Turbidez inicial: 349 NTU; T: 25 °C; Erro exp. $\pm 1,3$ NTU.	83
Figura 40. Zeólita funcionalizada com íons bário e floculada com o floculante Mafloc 460 (catiônico).....	83
Figura 41. Zeólita funcionalizada com íons bário e floculada com o floculante Mafloc 2880 (aniônico).....	83
Figura 42. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos em função da concentração do polímero floculante Mafloc 2880. [ZF-Ba]: 2 g.L ⁻¹ ; C_o : 1800 mg.L ⁻¹ ; T: 26 °C; Erro exp. \pm Turbidez: 0,6 NTU e velocidade de sedimentação: 0,2 cm.s ⁻¹	84

Figura 43. Floculação de zeólita funcionalizada com íons cobre em água – Escolha do melhor polímero floculante. [ZF-Cu]: 2 g.L ⁻¹ ; Turbidez inicial: 396 NTU; T: 25 °C; Erro exp. ± 0,9 NTU.	84
Figura 44. Zeólita funcionalizada com íons bário e floculada com Nalco 8589.....	85
Figura 45. Zeólita funcionalizada com íons bário e floculada com Flonex 9045	85
Figura 46. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos em função da concentração do polímero floculante Nalco 8589. [ZF-Cu]: 2 g.L ⁻¹ ; T: 24 °C; Erro exp. ± Turbidez: 0,8 NTU e velocidade de sedimentação: 0,1 cm.s ⁻¹	85
Figura 47. Floculação de zeólita funcionalizada com íons cobre em solução aquosa de isopropilxantato de sódio – Escolha do melhor polímero floculante. [ZF-Cu]: 2 g.L ⁻¹ ; Turbidez inicial: 400 NTU; C ₀ : 120 mg.L ⁻¹ ; NTU; T: 25 °C; Erro exp.± 0,8 NTU.....	86
Figura 48. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos em função da concentração do polímero floculante Nalco 8589. [ZF-Cu]: 2 g.L ⁻¹ ; C ₀ : 120 mg.L ⁻¹ T: 24 °C; Erro exp. ± Turbidez: 1,0 NTU e velocidade de sedimentação: 0,1 cm.s ⁻¹ ..	87
Figura 49. Isoterma de adsorção de íons sulfato de soluções aquosas via adsorção em flocos de zeólita funcionalizada com íons bário. [ZF-Ba]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 30 rpm; t _{cont} : 2 h; T: 24 °C; pH: 6,0. Erro exp.: ± 0,02 meq.g ⁻¹	88
Figura 50. Linearização da isoterma de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada com íons bário. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZF-Ba]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 30 rpm; t _{cont} : 2 h; T: 25 °C; pH: 6,0.....	88
Figura 51. Linha de operação para reator em batelada (C ₀ : 700 mg.L ⁻¹ ; C _f : 250 mg.L ⁻¹ ; m: 1,2 g; V: 0,1 L) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada com íons bário.....	89
Figura 52. Isoterma de adsorção de íons isopropilxantato de soluções aquosas via adsorção em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre. [ZF-Cu]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 30 rpm; t _{cont} : 2 h; T: 24 °C; pH: 8,0. Erro exp.: ± 0,05 meq.g ⁻¹	90
Figura 53. Linearização da isoterma de adsorção de íons isopropilxantato em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZF-Ba]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 30 rpm; t _{cont} : 2 h; T: 25 °C; pH: 8,0.....	90
Figura 54. Linha de operação para reator em batelada (C ₀ : 10 mg.L ⁻¹ ; C _f : 0,7 mg.L ⁻¹ , m: 0,7 g; V: 0,1 L) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma obtida para o processo	

de adsorção de íons isopropilxantato em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre.	91
Figura 55. Isoterma de adsorção de íons sulfato de soluções aquosas via adsorção em flocos de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário. [ZFR-Ba]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 30 rpm; t _{cont} : 2 h; T: 24 °C; pH: 6,0. Erro exp.: ± 0,04 meq.g ⁻¹	92
Figura 56. Linearização da isoterma de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZF-Ba]: 10 g.L ⁻¹ ; Agitação: 30 rpm; t _{cont} : 2 h; T: 25 °C; pH: 6,0.	92
Figura 57. Linha de operação para reator em batelada (C _o : 700 mg.L ⁻¹ ; C _f : 250 mg.L ⁻¹ ; m: 1,5 g; V: 0,1 L) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais zeólitas naturais com suas fórmulas químicas e cristalinas.....	15
Tabela 2. Produtos de solubilidade de xantatos metálicos	35
Tabela 3. Estabilidade de coletores sulfídricos em função do pH.....	35
Tabela 4. Concentração de alguns coletores nas correntes de flotação	38
Tabela 5. Principais fases minerais presentes na amostra de zeólita.....	66
Tabela 6. Influência do pH na adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário. (C_0 : 1000 mg.L ⁻¹ ; t_{cont} : 2 h; [ZF-Ba]: 10 mg.L ⁻¹ ; T: 24 °C; Erro exp.: $\pm 0,02$ meq.g ⁻¹).....	71
Tabela 7. Resumo – Estudos de adsorção de íons sulfato em zeólita.....	94
Tabela 8. Resumo – Estudos de adsorção de íons isopropilxantato em zeólita.....	94

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ZN	Zeólita natural
ZA-Na	Zeólita natural ativada com íons sódio
ZF	Zeólita natural funcionalizada
ZF-Ba	Zeólita natural funcionalizada com íons bário
ZF-Cu	Zeólita natural funcionalizada com íons cobre
ZFR-Ba	Zeólita natural funcionalizada e reutilizada com íons bário
ZFF-Ba	Flocos de zeólita natural funcionalizada com íons bário
ZFFR-Ba	Zeólita natural funcionalizada, floculada e reutilizada com íons bário
ZFF-Cu	Flocos de zeólita natural funcionalizada com íons cobre
ZF-SO ₄	Zeólita funcionalizada com íons bário e saturada com íons sulfato
ZFF-SO ₄	Flocos de zeólita funcionalizada com íons bário e saturada com íons sulfato
ZF-X ₂	Zeólita funcionalizada com íons cobre e saturada com íons isopropilxantato
ZFF-X ₂	Zeólita funcionalizada floculada com íons isopropilxantato adsorvidos
®	Marca registrada
[]	Concentração
1/n	Parâmetro de intensidade do modelo de Freundlich
(g)	Gasoso
C ₀	Concentração inicial de adsorvato (ensaios em batelada), mg.L ⁻¹
C _e	Concentração de adsorvato no equilíbrio, mg.L ⁻¹
C _f	Concentração final de adsorvato (ensaios em batelada), mg.L ⁻¹
CTC	Capacidade de troca catiônica, meq.g ⁻¹
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
EDX	<i>Energy Dispersion X-Ray</i>
Eq.	Equação

Erro exp.	Erro experimental ($\pm 1,5$ vezes o desvio-padrão entre as médias – análise estatística de variância/fator único - ANOVA)
h	Hora(s)
K	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir, $L \cdot mg^{-1}$
K_c	Constante cinética global de reação, min^{-1}
K_F	Fator de capacidade do modelo de Freundlich, $mg \cdot g^{-1} \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n}$
m	Massa de material adsorvente, g
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minutos
q	Quantidade de material adsorvido (adsorvato) por unidade de massa de material adsorvente, $mg \cdot g^{-1}$
q_m	Capacidade máxima de adsorção em altas concentrações de equilíbrio: Modelo de Langmuir, $mg \cdot g^{-1}$
rpm	rotações por minuto
t	Tempo, min
T	Temperatura, °C
t_{cont}	Tempo de contato
V	Volume, L

RESUMO

O presente trabalho descreve estudos relativos à remoção de íons de soluções aquosas via adsorção em zeólitas, apresentando e validando técnicas utilizando zeólitas ativadas, funcionalizadas, saturadas (após acúmulo de poluentes ou contaminantes) e na forma de flocos (ou partículas floculadas), com polímeros floculantes. A modificação de zeólitas naturais pulverizadas foi realizada pela ativação via reação das zeólitas com sais contendo os cátions Na^+ seguida de funcionalização com íons Ba^{+2} e/ou Cu^{2+} , respectivamente. Foram realizados estudos, em escala de bancada, de adsorção de íons sulfato e isopropilxantato (reagente residual da mineração) em materiais ativados e funcionalizados, nas formas floculada e pulverizada. As amostras de zeólita natural (aproximadamente 48 % clinoptilolita e 30 % mordenita) foram preparadas e caracterizadas quanto à distribuição granulométrica ($d_{\text{médio}}$: 25,4 μm), umidade (2,5 %), porosidade (0,89), área superficial ($80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), massa específica ($2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), potencial zeta, capacidade de troca catiônica ($1,08 \text{ meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$), microestrutura e composição mineralógica. Os resultados obtidos nos estudos de adsorção mostraram que a zeólita natural não apresenta qualquer capacidade de adsorção de íons sulfato e isopropilxantato, porém, a zeólita ativada (ZA-Na) e posteriormente funcionalizada proporciona significativas remoções de ambos. Os estudos de adsorção de íons sulfato em ZF com íons bário (ZF-Ba) e de isopropilxantato em zeólita pulverizada funcionalizada com íons cobre (ZF-Cu) mostraram elevada cinética ($0,24 \text{ min}^{-1}$ e $0,46 \text{ min}^{-1}$, respectivamente) com dados que seguem o modelo das reações de primeira ordem. Ainda, os dados de equilíbrio ajustaram-se adequadamente ao modelo matemático de Langmuir, sendo os valores obtidos para os parâmetros de q_m e K de $1,3 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,10 \text{ L} \cdot \text{meq}^{-1}$ para íons sulfato e de $0,34 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ e $386 \text{ L} \cdot \text{meq}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, para íons isopropilxantato. Outra descoberta foi a reutilização dos materiais adsorventes saturados com íons sulfato, na adsorção de íons bário (típico metal pesado), com subsequente uso desta zeólita saturada com íons bário (ZF-SO₄-Ba), em novos estudos de adsorção de íons sulfato (q_m Langmuir: $1,1 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$), apresentando-se como um adsorvente renovável com capacidade de realizar contínua adsorção-remoção de íons. Visando a alternativa de separação S/L das zeólitas funcionalizadas e saturadas com poluentes (e/ou contaminantes), na forma de flocos seguindo técnica desenvolvida no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM - UFRGS), foram estudadas as características de floculação para polímeros de alto peso molecular. Os flocos foram

gerados com floculantes convencionais tipo poliacrilamidas catiônica e aniônica, nas concentrações de 0,5-1,5 mg.g⁻¹. Os dados de equilíbrio obtidos nos estudos de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólitas funcionalizadas mostraram que a capacidade de adsorção (q_m Langmuir: 1,1 meq.g⁻¹) não é afetada significativamente pelo polímero catiônico. Entretanto, no caso da remoção de íons isopropilxantato a influência do floculante catiônico é constatada pela expressiva elevação da capacidade de adsorção (q_m Langmuir: 1,1 meq.g⁻¹). Os flocos saturados com íons sulfato também mostraram elevada capacidade de adsorção de íons bário (q_m Langmuir: 1,2 meq.g⁻¹). Dentro deste contexto, as zeólitas ativadas e funcionalizadas, na forma pulverizada ou na forma de flocos, criam novas opções na área de adsorção de poluentes e contaminantes em materiais naturais. Ainda as zeólitas ativadas e funcionalizadas, com íons específicos e saturadas, na forma de flocos ou pulverizada, podem ser reusadas, como adsorventes exaustos.

ABSTRACT

The present work describes studies of ions removal from aqueous solutions by adsorption in zeolites showing and validating techniques of adsorption on activated, functionalised, saturated zeolites and on the form of flocs with flocculant polymers. The modification of powdered natural zeolites was carried out by activation with Na^+ ions (NaCl) following functionalisation with Ba^{+2} and/or Cu^{2+} ions, respectively. Batch adsorption studies of sulphate ions and isopropylxanthate were performed on activated and functionalised materials on the flocculated and powdered forms. Natural zeolite samples (approximately 48 % clinoptilolite and 30 % mordenite) were prepared and a characterization was carried out including particle size distribution (d_p : 25.4 μm), humidity (2.5 %), porosity (0.89), specific surface area ($80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), specific mass (2.2 g cm^{-3}), zeta potential, cation-exchange capacity ($1.08 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$), microstructure and mineralogical composition. Adsorption studies showed that natural zeolite does not adsorb sulphate ions neither isopropylxanthate. However, the activated and functionalised zeolites (ZAF) enables significant removals for both. Adsorption studies data of sulphate ions uptake in functionalised powdered zeolite with barium ions (ZF-Ba) and isopropyl xanthate in functionalised powdered zeolite with copper ions (ZF-Cu) showed high kinetic (0.24 min^{-1} and 0.46 min^{-1}) through a first-order reaction kinetic model. The data equilibrium obtained were properly described by Langmuir isotherms with parameters of q_m and K of 1.3 meq g^{-1} and 0.10 l meq^{-1} for sulphate ions and 0.34 meq g^{-1} and 386 l meq^{-1} for isopropyl xanthate.

Another feature was the reuse of saturated adsorbent materials with sulphate ions, on the adsorption of barium ions (typical heavy metal ion), with subsequent use of the saturated zeolite (with barium ions), on new adsorption studies that showed high capacity of sulphate ions adsorption ($q_{m \text{ Langmuir}}$: 1.1 meq g^{-1}) behaving as a renewable adsorbent with a continuous capacity of adsorption-removal of ions. Aiming a solid/liquid separation alternative of saturated and functionalised zeolites, as flocs form, flocculation features for polymers of high molecular weight were studied. Flocs were generated with conventional flocculants as cationic and anionic polyacrylamides on concentrations of $0.5 - 1.5 \text{ mg g}^{-1}$. The equilibrium data obtained with the adsorption studies of sulphate ions in flocs of functionalised zeolite showed that adsorption capacity ($q_{m \text{ Langmuir}}$: 1.1 meq g^{-1}) is not affected by the cationic flocculant, however, the

isopropylxanthate removal is highly increased ($q_{m \text{ Langmuir}}: 1.1 \text{ meq g}^{-1}$) with the cationic polymer presence. Yet, flocs saturated with sulphate ions showed high adsorption capacity ($q_{m \text{ Langmuir}}: 1.2 \text{ meq g}^{-1}$). Activated and functionalised zeolites, on the powdered or flocs form, create new options in the area of adsorption of pollutants and contaminants on natural materials. Yet, the activated and functionalised zeolites with specific ions and saturated on the flocs form or not, can be reused as form of exhausted adsorbents.

1. INTRODUÇÃO

Materiais adsorventes são amplamente estudados e aplicados em operações que envolvem a remoção de substâncias contaminantes ou poluentes em colunas de leito fixos ou expandidos. O grande interesse na produção de materiais adsorventes de grande disponibilidade, elevada seletividade e custo reduzido, se intensifica nos últimos anos direcionando os estudos para materiais não convencionais que atendam os requisitos para aplicações em processos de remoção visando substituir adsorventes convencionais onerosos (Serpa, 2000; De León, 2002; Englert, 2004).

Dentro deste contexto, especial atenção é atribuída às zeólitas naturais que são aluminosilicatos hidratados com rede cristalina tridimensional composta de tetraedros unidos pelos vértices através de átomos de oxigênio apresentando canais e cavidades interconectadas contendo, entre outros, íons de compensação que conferem à estes materiais a característica de promissores adsorventes (Da Luz, 1994).

As zeólitas são passíveis de introdução de novos grupos funcionais utilizando processos variados de modificação, melhorando substancialmente sua atividade e seletividade na remoção de uma ampla gama de substâncias (Curkovic *et al.*, 1996; Dentel *et al.*, 1998; Luna, 2001). Diversos pesquisadores mostram o uso de zeólitas naturais modificadas em aplicações ambientais, principalmente, na remoção de ânions presentes em resíduos líquidos via operações de adsorção (Da Luz, 1994; Luna, 2001; INAP, 2003; Milosevic e Canovic, 2004). O Brasil não possui jazidas de zeólitas naturais em exploração comercial, existindo apenas, vários estudos sobre ocorrências que não apresentaram possibilidades de aproveitamento econômico e, conseqüentemente, o uso de zeólitas de outros países se faz necessário (Da Luz, 1994).

No âmbito da preservação ambiental na mineração, o processo de adsorção (associado a outros processos) pode ser empregado no tratamento específico de resíduos originários de compostos resultantes da oxidação da pirita, associada a sulfetos metálicos ou ao carvão que produzem as DAM's ou drenagens ácidas de minas, que apresentam, dentre outros, uma concentração de íons sulfato (Kontopoulos, 1998; Borges, 2002; Nunes *et al.*, 2004). Ainda, existe uma preocupação crescente, na mineração, com outros resíduos provenientes do processamento mineral como, por exemplo, os reagentes de flotação que auxiliam e condicionam este processo, porém constituem as correntes de rejeito, devido à solubilidade e deadsorção (solubilização de espécies adsorvidas) (Harris, 1984; Deo e Natarajan, 1998; Okibe e Johnson, 2002).

Diversos estudos relatam que concentrações de íons sulfato (Kontopoulos, 1998; Borges, 2002; Nunes *et al.*, 2004), bem como de reagentes de flotação nas correntes de água são problemáticas e de remoções onerosas. Em função destes antecedentes, a necessidade de desenvolvimento de técnicas de remoção de íons torna-se crescente, atual, importante e notória. Neste contexto, os processos de adsorção em materiais modificados vêm ganhando destaque e têm sido amplamente pesquisados, devido possibilitar o uso de adsorventes com alta e seletiva capacidade de adsorção, bem como possibilidade de reutilização (Bailey *et al.*, 1999; De León, 2002).

Em relação às alternativas de separação sólido-líquido, do material esgotado ou saturado com os poluentes ou contaminantes, os processos com materiais pulverizados são restritos. Entretanto, no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS), foi desenvolvida uma nova técnica de adsorção, em leito fluidizado de flocos poliméricos com os materiais esgotados ou saturados (Serpa, 2000; De León, 2002; Englert, 2004). Por este motivo, o presente estudo centrou-se nas características alternativas de adsorção de poluentes e contaminantes em zeólitas naturais (ativadas, funcionalizadas, floculadas e pulverizadas).

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da ativação e funcionalização (modificação) de zeólitas naturais e sua aplicação na adsorção de íons, em particular os íons inorgânicos sulfato e os íons orgânicos isopropilxantato de soluções aquosas, em escala de laboratório. Ainda, o trabalho visa avaliar o potencial de adsorção do material adsorvente saturado, floculado ou pulverizado, em operações potenciais de aplicação ambiental incluindo a reutilização do adsorvente saturado.

Os objetivos específicos são:

- Preparo e caracterização do material adsorvente (zeólita natural);
- Modificação do material adsorvente a partir de ativação e funcionalização;
- Estudos experimentais em escala de bancada de adsorção de contaminantes e poluentes (íons sulfato e isopropilxantato) de soluções aquosas em zeólita natural pulverizada ativada com íons sódio e pulverizada funcionalizada com íons bário e íons cobre, respectivamente;
- Estudos experimentais em escala de bancada de adsorção de contaminantes e poluentes (íons sulfato e isopropilxantato) de soluções aquosas em flocos de

zeólita natural pulverizada funcionalizada com íons bário e íons cobre, respectivamente;

- Estudos experimentais em escala de bancada de reutilização dos materiais adsorventes (pulverizados e floculados), funcionalizados e saturados com íons sulfato, em estudos de adsorção de íons bário, e posterior remoção de íons sulfato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

A adsorção se tornou uma operação de uso crescente pela indústria por ser considerada um processo adequado para separação e purificação de misturas químicas e, principalmente, por ser um meio de separação alternativo para situações onde efluentes apresentam substâncias poluentes.

Os modelos teóricos desenvolvidos para os processos de adsorção consideram que quando duas fases imiscíveis são postas em contato, a concentração da substância em uma das fases é maior na interface da outra que no seu interior. Dependendo dos tipos de fases, pode-se considerar o processo de adsorção nos sistemas líquido-gás, líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-gás. A tendência de aumento de concentração e acúmulo de uma substância sobre a superfície de um sólido é uma característica do processo de adsorção, o qual é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração sobre a superfície da fase sólida que, dessa forma, passa a apresentar insaturação (Suits, 1961; Castellan, 1978).

2.1.1. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando não é observada variação na concentração da espécie presente em solução (Stumm e Morgan, 1997). De acordo com Inglezakis *et al.* (2002), o equilíbrio de adsorção depende, principalmente, da temperatura do sistema, da concentração inicial da solução, do tipo e concentração do material adsorvente e do pH do meio.

Weber *et al.* (1991) relata que a mudança na tensão interfacial, γ , na superfície de uma fase para adsorção de um soluto é fundamentada na expressão desenvolvida por J. Willard Gibbs, de modo que Γ_i é definido como a quantidade de soluto i , em equilíbrio, adsorvido por unidade de área do adsorvente. A Equação de Gibbs para temperatura e pressão constante tem a forma descrita na Equação 1.

$$d\gamma = -\sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Eq. 1}$$

onde, μ_i é o potencial químico do soluto no sistema.

Para soluções diluídas com concentração do soluto C , a Equação de Gibbs pode ser aproximada conforme mostra Equação 2.

$$d\gamma = -RT \frac{dC}{C} \quad \text{Eq. 2}$$

Embora a Equação de Gibbs descreva adequadas relações entre energia superficial e concentração de soluto, esta não é frequentemente aplicada devido à ocorrência de incertezas associadas à avaliação de parâmetros, principalmente, em estudos ambientais onde ocorrem freqüentes variações nas propriedades químicas, físicas e físico-químicas dos resíduos. Com isto, formas preferenciais para representar a distribuição da quantidade de soluto nas fases e interfaces de sistemas envolvem expressões que relacionam a quantidade de soluto adsorvido (q) por unidade da fase adsorvente como uma função da quantidade de soluto (C_f) em equilíbrio na fase solvente. Estas expressões quando avaliadas à temperatura constante são comumente denominadas isotermas de adsorção (Weber *et al.*, 1991).

Segundo Cooney (1999), quando uma quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de líquido contendo um soluto adsorvível o processo de adsorção ocorre até um determinado equilíbrio. O estado de equilíbrio é caracterizado por uma certa concentração de soluto no adsorvente (q) e pela concentração final de soluto na fase líquida (C_f). A partir do volume de líquido envolvido, da concentração de soluto inicial e da quantidade de material adsorvente utilizado, é possível obter uma ampla faixa de valores que podem ser relacionados como q versus C_f . Estes valores de q e C_f , na maioria das vezes, podem ser ajustados para uma ou mais equações de modelos de isotermas e a relação q versus C_f pode ser expressa na forma matemática (Cooney, 1999).

Estudos de adsorção em batelada podem ser realizados a partir do contato entre uma determinada massa (m) de material adsorvente e um certo volume (V) de solução contendo um soluto com concentração inicial (C_o). Desta forma, é possível obter, após o alcance do equilíbrio de adsorção, a concentração final de soluto na solução (C_f) e a quantidade de soluto adsorvido no material por unidade de massa do adsorvente (q).

Cooney (1999), mostra o equacionamento matemático para a obtenção da quantidade de soluto adsorvido e enfatiza que a partir de um balanço mássico é possível constatar que uma quantidade de soluto adsorvido em um sólido é igual à quantidade de

soluto removido da solução como mostra a Equação 3, onde ambos os lados do balanço de massa representam quantidades de soluto.

$$q * m = V(C_o - C_f) \quad \text{Eq. 3}$$

Os valores de q podem ser obtidos a partir dos dados experimentais de C_o , V , m e C_f para cada amostra de acordo com a Equação 4, de modo que construindo o gráfico com os valores de q e C_f é possível obter a isoterma de adsorção do sistema.

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{m} \quad \text{Eq. 4}$$

A Figura 1 mostra o que acontece durante um processo de adsorção em batelada.

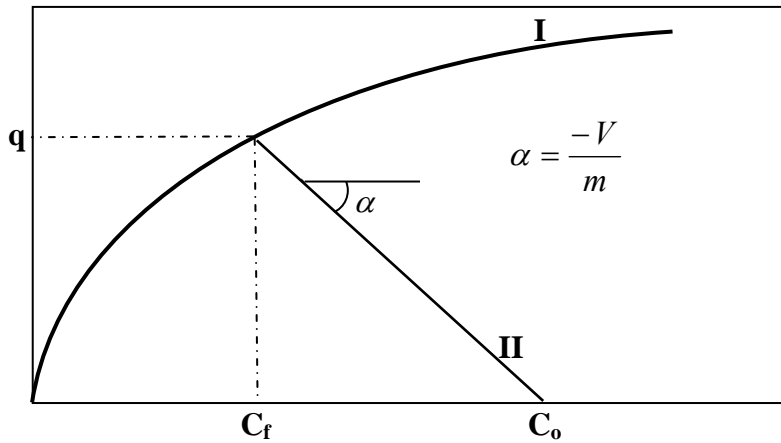


Figura 1. Representação esquemática de uma isoterma de adsorção com linha de operação para processo de adsorção em batelada.

A isoterma de adsorção é representada pela curva I da Figura 1, onde o ponto de intersecção, entre as curvas I e II, reproduz o ponto onde o equilíbrio do sistema é alcançado. A equação do trajeto linear é dada pela Equação 5.

$$q = \frac{V}{m}(C_o - C_f) \quad \text{Eq. 5}$$

onde, q e C são as coordenadas de algum ponto na linha e, assim, a derivada ou inclinação é dada pela Equação 6.

$$\frac{dq}{dC} = \frac{-V}{m} \quad \text{Eq. 6}$$

Portanto, se ocorrer um decréscimo no volume (V) ou uma elevação da massa (m) a inclinação será menor e o ponto de intersecção com a isoterma de adsorção será deslocado no sentido de minimizar o valor da concentração de equilíbrio (C_p).

2.1.2. TIPOS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção pode proceder de qualquer interação de forças de van der Waals, resultando em uma adsorção física (fisiosorção) ou pode ser originário de um processo químico e, conseqüentemente, promover uma adsorção química (quimiosorção). Segundo Weber *et al.* (1991), as forças intermoleculares envolvidas na adsorção classificam o processo em quimiosorção (adsorção química), fisiosorção (adsorção física) e eletrosorção (adsorção eletrostática), tradicionalmente distintas, de acordo com a classe predominante das forças atrativas.

Adsorção Química

O processo denominado quimiosorção, ou adsorção química, refere-se à formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido adsorvente e o adsorvato (sorvato), de modo que um rearranjo de forças é estabelecido. Segundo Weber *et al.* (1991), as ligações formadas entre moléculas do soluto com grupos específicos da superfície apresentam plenas características de ligações químicas com elevados calores de reação.

De acordo com Ortega *et al.* (1997), a adsorção química apresenta comportamento característico de adsorção localizada com as moléculas adsorvidas na superfície do material adsorvente através de um processo irreversível e específico (seletivo).

Adsorção Física

A adsorção física ou fisiosorção é um processo que ocorre a partir de interações do tipo dipolo-dipolo ou forças de London e, geralmente, é um processo reversível que apresenta baixos calores de reação.

Os sólidos moleculares apresentam forças covalentes entre os átomos e moléculas para se manterem unidos e para que esses sólidos formem retículos devem existir forças que unam essas moléculas. Estas forças são conhecidas como forças de

van der Waals, compostas basicamente por interações dipolo-dipolo e por forças de London caracterizando-se como forças mais fracas do que as covalentes.

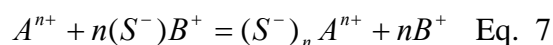
Segundo Weber *et al.* (1991), o momento dipolo é originado da separação de cargas da molécula e pode ser permanente ou induzido. As moléculas que possuem um momento de dipolo permanente são moléculas polares. Interações entre moléculas polares ou entre moléculas polares e não polares em que os momentos de dipolo são induzidos representam uma classe de adsorção física.

Conforme Stumm e Morgan (1997), as forças dipolo-dipolo são interações elétricas entre moléculas polares em que os terminais das moléculas carregadas com sinais opostos são induzidos à se manterem próximos. Seguindo o mesmo princípio, as forças de London atuam com a distinção de que a polarização é obtida pela flutuação momentânea das nuvens de elétrons.

Troca Iônica

A troca iônica ocorre quando a reação entre o soluto e a matriz adsorvente de uma ou diversas espécies iônicas é acompanhada pela simultânea desorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas (Dabrowski, 2001).

Diversas relações têm sido desenvolvidas para descrever o equilíbrio de troca iônica. Estas relações incluem equações baseadas no modelo de Guoy-Chapman para dupla camada difusa. A descrição mais comum é feita por analogia à reação química, sendo a troca de cátions dissolvidos (A) de carga n por cátions (B) monovalentes associadas com uma superfície adsorvente, um exemplo simples para descrever o processo. A Equação 7 mostra a reação em termos de estequiometria.



onde, S^- indica a carga fixa do sítio.

Considerando a constante de equilíbrio da Lei das massas para a reação obtém-se,

$$K_B^A = \frac{(a_{S^-})_n (a_B)^n}{(a_A)(a_{ASB})^n} \quad \text{Eq. 8}$$

onde, a_i é a atividade química das espécies envolvidas e K_B^A é denominado coeficiente de seletividade, no qual está relacionado com o tamanho e carga do íon e tipo de

mineral (Weber *et al.*, 1991). De acordo com Cheremisinoff e Dekker, (1995), o grau ou extensão de troca iônica depende do tamanho e valência dos íons adsorvidos, da concentração de íons na solução, da natureza da substância química e da temperatura.

A troca iônica é reconhecida como uma operação unitária de grande importância para outros processos como filtração, destilação e adsorção, sendo amplamente aplicada em áreas como recuperação de metais de efluentes industriais, separação de misturas gasosas, adequação de águas industriais, purificação e desmineralização de águas, entre outros (Inglezakis e Grigoropoulou, 2001; Cheremisinoff e Dekker, 1995).

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.

2.1.3. MODELOS DE ADSORÇÃO

Diversos pesquisadores propõem, a partir de dados experimentais, expressões matemáticas que se ajustam à diferentes curvas isotérmicas em condições experimentais definidas. No entanto, os modelos (equações) usualmente aplicados ao ajuste de dados são os Modelos de Isoterma de Langmuir e de Freundlich.

Para limites suficientemente pequenos de valores de C (sistemas diluídos), as isotermas tendem a aproximarem parâmetros na forma linear da Lei de Henry (Equação 9).

$$q = mC_f \quad \text{Eq. 9}$$

onde, m é uma constante (Cooney, 1999).

Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir assume que a energia de adsorção para cada molécula é igual e independente da cobertura superficial, de modo que a adsorção ocorre apenas em sítios localizados sem interação entre as moléculas adsorvidas (Weber *et al.*, 1991).

Para reproduzir (modelar) o comportamento de uma adsorção em monocamada em uma superfície, o modelo de Langmuir supõe a adsorção de moléculas sob um

número fixo bem definido e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma molécula por vez, e sem que esta interaja com as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície. A forma matemática da isoterma de Langmuir resulta da suposição de que quando uma solução é posta em contato com um material adsorvente e alcança o equilíbrio, a taxa que as moléculas são adsorvidas na superfície é igual à taxa que as moléculas saem da superfície (Cooney, 1999).

O modelo de Langmuir concluiu que como o número de sítios por unidade de massa do adsorvente é fixo, a adsorção pode ocorrer até uma condição de equilíbrio quando todos os sítios são ocupados, que corresponde à condição de formação completa da camada monomolecular de cobertura da superfície pelas espécies adsorvidas.

De acordo com Cooney (1999), a taxa de adsorção (Equação 10) é proporcional à concentração do soluto no fluído (C_f) e à fração da área superficial não coberta do adsorvente ($1 - \theta$).

$$\text{Taxa de Adsorção} = b * C_f (1 - \theta) \quad \text{Eq. 10}$$

onde, θ é a fração da superfície coberta e b é uma constante. A suposta homogeneidade dos sítios superficiais implica que b tem o mesmo valor para todos os sítios e o fato de que a formação de uma camada monomolecular é possível, significa que a taxa de adsorção é proporcional à $(1 - \theta)$ e, portanto, a adsorção cessa quando $\theta = 1$.

A taxa de desorção é supostamente proporcional à quantidade de soluto na superfície, conseqüentemente,

$$\text{Taxa de Desorção} = b' * \theta \quad \text{Eq. 11}$$

onde, b' é uma constante e, equacionando as duas taxas obtém-se,

$$b * C_f (1 - \theta) = b' * \theta \quad \text{Eq. 12}$$

ou

$$\theta = \frac{b * C_f}{(b' + b * C_f)} = \frac{K * C_f}{(1 + K * C_f)} \quad \text{Eq. 13}$$

onde,

$$K = \frac{b}{b'} \quad \text{Eq. 14}$$

Usualmente, em aplicações práticas, a descrição do comportamento do processo de adsorção é dada em termos de quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q), desde que θ e q sejam proporcionais, é possível equacionar conforme mostrado na Equação 15.

$$q = \frac{K * q_m * C_f}{1 + K * C_f} \quad \text{Eq. 15}$$

onde, q_m é constante e significa o máximo valor que q tende para que uma dada C_f torne-se elevada. Fisicamente, a capacidade máxima, q_m , representa a concentração de espécies adsorvidas na superfície quando uma completa cobertura de camada monomolecular é alcançada. As constantes K e q_m podem ser determinadas a partir de dados experimentais de q versus C_f . Ainda, a Equação 15 pode ser reescrita dando origem à Equação 16.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K * q_m * C_f} \quad \text{Eq. 16}$$

A partir desta equação é possível constatar que o gráfico de $1/q$ versus $1/C_f$ fornece uma linha reta de inclinação $1/(Kq_m)$ e intersecção $1/q_m$.

Alternativamente a Equação 16 pode ser multiplicada por C_f fornecendo a Equação 17.

$$\frac{C_f}{q} = \frac{C_f}{q_m} + \frac{1}{K * q_m} \quad \text{Eq. 17}$$

Por outro lado, o gráfico C_f/q versus C_f pode ser linearizado apresentando inclinação de $1/q_m$ e uma intersecção de $1/(Kq_m)$.

Segundo Dabrowski (2001), os fundamentos propostos pelo modelo de Langmuir foram desenvolvidos para processos de quimiosorção e, com algumas restrições, para fisiosorção.

Isoterma de Freundlich

O modelo da isoterma de Freundlich é aplicado, normalmente, em processos de adsorção em monocamada (quimiosorção), adsorção em multicamada (adsorção envolvendo forças de van der Waals) e adsorção em superfícies que não apresentam completa homogeneidade (Yang, 1998).

O modelo de isoterma de Freundlich é representado pela Equação 18.

$$q = K_F * C_f^{1/n} \quad \text{Eq. 18}$$

onde, os parâmetros n e K_F são constantes indicadoras de intensidade de adsorção e de capacidade de adsorção, respectivamente.

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da Equação 18, obtém-se,

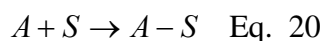
$$\log q = \log K_F + (1/n) \log C_f \quad \text{Eq. 19}$$

O gráfico $\log q$ versus $\log C_f$ fornece uma linha reta com inclinação $1/n$ e uma intersecção de $\log K_F$, de modo que a partir desta inclinação e intersecção é possível determinar os valores dos parâmetros K_F e $1/n$. Alternativamente pode-se construir um gráfico de q versus C_f em escala \log - \log obtendo uma linha reta com uma inclinação e intersecção (Cooney, 1999).

O modelo de Freundlich assume que a distribuição de energia de adsorção dos sítios é do tipo exponencial e, com isto, há a possibilidade de cobertura em multicamadas. No entanto, para o caso de formação de monocamada, esta equação não estabelece a exigência de valor constante relacionado à completa cobertura para elevadas C_f , de forma que valores de q aumentam conforme o aumento da concentração inicial (C_o), criando a possibilidade de falha de ajuste experimental dos dados para casos em que as concentrações de equilíbrio (C_f) são elevadas.

2.1.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção reflete a natureza das interações entre o soluto e o adsorvente. A base fundamental para caracterização molecular da cinética de reação está na Lei de ação das massas, a qual postula que a taxa de uma reação química elementar é proporcional ao produto das massas das espécies reagentes. A estequiometria para uma reação envolvendo uma molécula de adsorvato A e um sítio sorvente S pode ser caracterizada esquematicamente como mostra a Equação 20.



onde, $A-S$ representa o complexo adsorvente denominado, neste esquema, como a associação de um mol de A para um mol de S . No caso em que estão envolvidos em uma reação química apenas uma espécie reagente e um único tipo de sítio, a analogia de ação

das massas sugere que a taxa de adsorção pode ser de segunda ordem e representada pela Equação 21.

$$r_c = K_c C_A C_S \quad \text{Eq. 21}$$

onde, r_c é a velocidade ou taxa de reação entre A e S , K_c é a constante de proporcionalidade independente do tempo ou constante da taxa e C_A e C_S representam as concentrações mássicas de A e S , respectivamente, para um dado tempo (Weber *et al.*, 1972).

A Lei da taxa de primeira ordem pode ser perfeitamente aplicada nos casos em que é possível assumir que o número de sítios superficiais é essencialmente constante e suficientemente elevado em relação ao número de moléculas de soluto e, com isto, é possível obter o equacionamento da taxa de reação como mostra a Equação 22.

$$r_c = K'_c C_A \quad \text{Eq. 22}$$

onde, $K'_c = K_c * C_S$

2.2. MATERIAIS ADSORVENTES

Os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, na Suécia, quando foi observada a adsorção de gases por carvão ativado, sendo este o primeiro material adsorvente extensamente utilizado, principalmente, durante a guerra mundial, na confecção de máscaras para proteção (Abrao, 1972; Perry e Chilton, 1997; Shaw, 1975). Atualmente, os materiais adsorventes freqüentemente utilizados em instalações industriais são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, argilas e aluminossilicatos.

A escolha do material adsorvente é um fator importante no estudo do mecanismo de adsorção, pois uma variedade de sólidos porosos oferece a possibilidade de separação e purificação de compostos químicos devido a sua alta atividade e seletividade, entretanto, estes adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção. A capacidade de adsorção é proporcional à área interfacial sólido-líquido e à afinidade (interações química ou física) do adsorvente pelo adsorvato, de modo que as quantidades adsorvidas somente são significativas quando o sólido apresentar uma elevada superfície específica e uma forte interação sólido-líquido.

Os materiais adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção e, por este diferencial, há um interesse de pesquisa considerável no estudo de zeólitas, pois uma boa representação destas características é encontrada nos adsorventes zeolíticos. Assim, inúmeras pesquisas relatam que os processos de adsorção em zeólitas constituem um dinâmico e promissor campo de pesquisa, devido ao fato de que estes materiais cristalinos microporosos apresentam inúmeras vantagens em relação aos adsorventes sólidos convencionais. Segundo Dabrowski (2001), os sólidos porosos mais representativos são o carvão ativado e as zeólitas.

Zeólitas

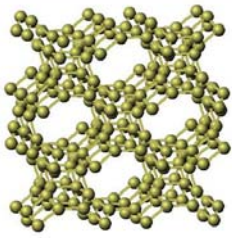
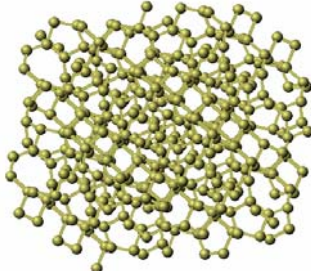


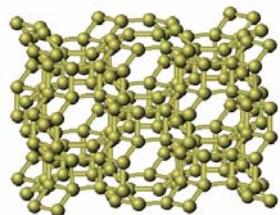

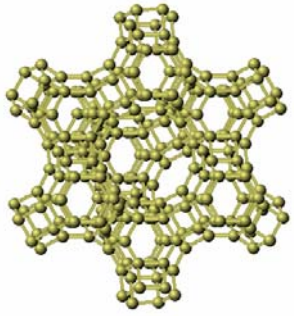

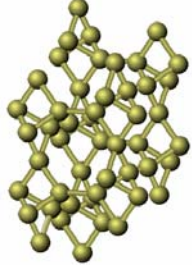
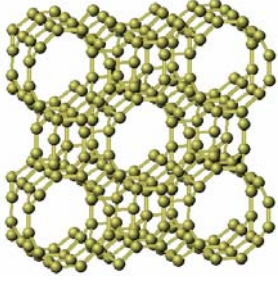
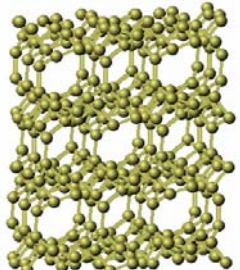
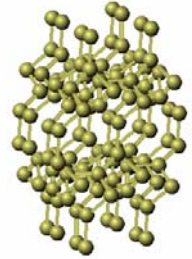
As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, principalmente, sódio, potássio, magnésio e cálcio, estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, \dots$) unidos nos vértices por átomos de oxigênio (Da Luz, 1994; Kesraoui Ouki *et al.*, 1994).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Os íons de compensação possuem grande liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e a desidratação, sendo que os diferentes arranjos tetraédricos e a presença de diferentes cátions resultam na formação de canais e cavidades de distintas configurações que formam diferentes tipos de zeólitas (Luna, 2001; Christidis *et al.*, 2003).

De acordo com Da Luz (1994), as zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluídos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Diversas destas espécies naturais são conhecidas, entretanto, apenas algumas são amplamente utilizadas.

A Tabela 1 mostra os principais tipos de zeólitas naturais, bem como as respectivas fórmulas químicas e representações estruturais.

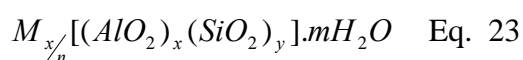
Tabela 1. Principais zeólitas naturais com suas fórmulas químicas e cristalinas.

<p>Laumontita</p> $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 	<p>Clinoptilolita</p> $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si}_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ 	<p>Stilbita</p> $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 
<p>Offeretita</p> $(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 	<p>Phillipsita</p> $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 	<p>Erionita</p> $(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 
<p>Faujasita</p> $(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 	<p>Chabazita</p> $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 	<p>Natrolita</p> $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 
<p>Mordenita</p> $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 	<p>Heulandita</p> $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 	<p>Epistilbita</p> $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 

Fonte: Da Luz (1994); Baerlocher *et al.* (2001).

A quinta edição do *Atlas of Zeolite Framework Types* descreve 134 tipos diferentes de estruturas de zeólitas que podem ser encontradas em diversas composições químicas (Baerlocher *et al.*, 2001). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura independente da composição química. Também classifica o tamanho dos poros destes materiais em microporos (<20 Å), mesoporos (20-500 Å) e macroporos (> 500 Å).

Nas zeólitas mais comuns, o T, da fórmula TO₄, representa o Si ou Al e a fórmula química por célula unitária é mostrada na Equação 23.



onde, M é o cátion de valência n , m é o número de moléculas de água e x e y o número de tetraedros por célula unitária (Da Luz, 1994; Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994).

A estrutura das zeólitas confere propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como elevada área superficial, significativa capacidade de adsorção e troca iônica, estrutura estável e passível de criação de sítios ativos, tamanhos adequados e uniformes de canais e cavidades, alto grau de hidratação, reduzida densidade, grande volume de vazios, propriedades catalíticas, entre outros.

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçadas. A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo objetivando manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica das zeólitas é uma função da relação Si e Al e é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca iônica (Da Luz, 1994).

A rede porosa existente nas zeólitas é também responsável pela elevada superfície específica interna destes materiais, de modo que a estrutura cristalina ordenada confere uniformidade às dimensões de seus poros, e por esta razão, são capazes de selecionar as moléculas que, por sua forma e tamanho, podem ter acesso à matriz. Devido à presença de alumínio na estrutura, algumas zeólitas possuem sítios ácidos fortes que fazem delas um superior craqueador catalítico. O fato das dimensões dos poros impedirem que moléculas maiores penetrem no seu interior distingue as zeólitas de outros materiais porosos, tais como o carvão e a alumina ativadas, que, em geral, apresentam poros com distribuição dispersa de tamanho (Dabrowski, 2001).

A significativa capacidade de adsorção está relacionada aos cátions de compensação, presentes na maioria das zeólitas, os quais são livres para migrar dentro e fora da estrutura cristalina proporcionando a estes materiais a característica de bons trocadores de íons. Esta propriedade pode ser usada para introduzir diferentes cátions na estrutura criando sítios seletivos para adsorção desejada.

Além dos usos em reações de catálise, as zeólitas apresentam aplicações industriais nos sistemas de purificação e separação de gases, tratamento de resíduos industriais, preparo de materiais de construção, sistemas de filtração para tratamento de águas, entre outros. Ainda, fora do âmbito industrial as zeólitas estão sendo amplamente aplicadas na agricultura e horticultura como complemento de rações e fertilizantes, na redução de odores provenientes de excreções animais contendo amoníaco, na remoção de toxinas que podem ser nocivas aos próprios animais, na eliminação de odores e desumidificação de ambientes domésticos, em filtros de aquários, entre outros.

2.2.1. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

O preparo e a caracterização de materiais adsorventes são etapas importantes para a adequação e obtenção das propriedades dos mesmos. Informações das características estruturais, químicas, físicas e catalíticas das zeólitas são essenciais para estabelecer relações entre as propriedades destes materiais (Jentys e Lercher, 2001).

Segundo Weber (1972), as principais características determinantes das propriedades de adsorção de materiais adsorventes são: granulometria (distribuição granulométrica), área superficial, porosidade, química superficial e natureza físico-química do material.

2.2.1.1. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

O tamanho das partículas de um material adsorvente é uma propriedade importante devido à capacidade de adsorção aumentar com a elevação da área superficial específica que decorre da redução do tamanho de partículas. Ainda, a distribuição granulométrica é um importante aspecto para a hidrodinâmica e tipo de reatores utilizados nos processos de adsorção (Weber, 1972).

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), como a extensão de uma reação superficial varia de acordo com a área superficial disponível, a taxa de adsorção deve

fornecer uma elevação proporcional à alguma função do inverso do diâmetro das partículas do material adsorvente. Se o mecanismo de adsorção depende dos sítios superficiais externos de um sólido adsorvente não poroso, a taxa deve ser inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Esta relação inversa é também válida para materiais porosos quando a taxa referente ao transporte do adsorvato pelo interior dos poros é controlada pela resistência externa do filme líquido existente ao redor da partícula. De outra forma, quando o transporte no interior da partícula controla o processo cinético da adsorção, a taxa de adsorção é inversamente proporcional a uma potência igual ou maior que um do diâmetro da partícula.

2.2.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica é a uma técnica adequada para obter propriedades das zeólitas como estrutura, tamanho de poros e composição química, sendo estas essenciais para uma adequada compreensão das propriedades de adsorção destes materiais (Jentys e Lercher, 2001).

As interações elétron-amostra que ocorrem durante a análise de MEV, quando os elétrons do feixe eletrônico atingem a superfície da zeólita e interagem com os átomos da mesma, revelam informações sobre a natureza deste material incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades. Ainda, a análise de MEV tem seu potencial, mais desenvolvido, com a adaptação de detectores de energia dispersiva (EDX) permitindo a realização de análise química da amostra (Maliska, 2003).

Diversos pesquisadores (Curkovic *et al.*, 1996; Inglezakis *et al.*, 2002, Inglezakis e Gringoropoulou, 2003; Englert e Rubio, 2005) utilizam análises de MEV/EDX para obter conhecimento da composição química das zeólitas, bem como das suas estruturas através de microfotografias.

2.2.1.3. ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial ou área específica de superfície é um importante parâmetro para muitas aplicações científicas e industriais que utilizam materiais dispersos em um meio. Diversos métodos descrevem procedimentos de determinação desta característica, entretanto, diferentes metodologias podem fornecer valores distintos, principalmente, se

o material for analisado em meio seco ou em meio aquoso (van den Hul e Lyklema, 1968).

De acordo com Dekker (1997), a área superficial, S_w , é uma propriedade representada pela área superficial total de partículas contidas em uma unidade de massa e pode ser expressa em $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. O método da adsorção é o mais usual para determinação de área superficial de um material adsorvente. A adsorção é proporcional à área interfacial sólido-líquido, de modo que as quantidades adsorvidas são significativas quando o sólido apresentar uma elevada superfície específica.

De acordo com Da Luz (1994), valores típicos de área superficial para zeólitas naturais do tipo clinoptilolita e mordenita são de aproximadamente $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Englert e Rubio (2005), mostraram valores de área superficial para uma amostra de zeólita natural de $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ utilizando o método de adsorção de azul de metileno e $177 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ utilizando o método de adsorção de N_2 (BET). Os autores explicam a diferença dos resultados pelos distintos tamanhos (área de seção transversal) das moléculas destes adsorvatos (N_2 e azul de metileno).

2.2.1.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

Os cátions de compensação, presentes na estrutura das zeólitas, podem ser trocados caracterizando a capacidade de troca catiônica (CTC), que é considerada a propriedade mais importante das zeólitas, pois expressa a habilidade do material em trocar cátions (Inglezakis *et al.*, 2002).

A capacidade de troca catiônica pode ser determinada a partir de estudos laboratoriais em sistemas contínuo ou batelada visando a obtenção de avaliações empíricas desta propriedade. Segundo Metcalf e Eddy (2003), a capacidade de troca catiônica é medida através de modificação (ativação) do material para uma forma conhecida. Esta modificação pode ser realizada através do contato do material adsorvente com um ácido forte visando obter todos os sítios de troca na forma de H^+ ou com uma solução forte de NaCl para colocá-los na forma de Na^+ , de modo que, posterior à esta transformação, uma solução de concentração conhecida (sal de amônio) pode ser adicionada até que a troca seja estabelecida por completo e o valor da capacidade de troca pode ser determinado, sendo que no caso da determinação ácida, o material é titulado com uma base forte.

Diversos autores (Klieve e Semmens, 1980; Semmens e Martin, 1988; Curkovic *et al.*, 1996; Inglezakis e Grigoropoulou, 2001) relatam que a capacidade de troca catiônica das zeólitas é significativamente influenciada pelo pré-tratamento, principalmente, com soluções de NaCl.

2.2.1.5. MASSA ESPECÍFICA E POROSIDADE

A massa específica, ou também denominada por alguns autores como densidade, é uma propriedade física definida como uma relação entre massa e volume. As massas específicas definidas para partículas são: massa específica real (ρ_s), massa específica aparente (ρ_p) e massa específica *bulk* (ρ_b). A massa específica real é definida como a relação de massa da partícula pelo seu volume real excluindo os poros internos, a massa específica aparente é definida como a massa das partículas dividida pelo volume das partículas incluindo os poros fechados e a massa específica *bulk* é dada como a relação de massa do leito pelo volume do leito incluindo os vazios existentes (Dekker, 1997).

Klieve e Semmens (1980), determinaram a massa específica de diferentes zeólitas e mostraram valores entre 0,50 e 0,86 g.cm⁻³. Valores superiores são apresentados nos estudos de Englert (2004), para uma zeólita chilena (clinoptilolita) com massa específica de 2,1 g.cm⁻³.

2.2.1.6. UMIDADE

A umidade dos materiais adsorventes pode influenciar significativamente as medidas de capacidade de adsorção dos mesmos, pois diferentes capacidades de adsorção podem ser resultantes de diferentes técnicas empregadas para medir o peso do material. Com isto, melhorias na reprodutibilidade dos estudos são seguidas a partir de etapas de secagem do material a 105°C e posterior resfriamento em dessecador. As zeólitas apresentam características dessecantes e competem com dessecantes químicos na absorção de água, e, por isso, se o dessecante utilizado estiver parcialmente exausto, a zeólita pode absorver moléculas de água disponíveis ocasionando uma medida de peso mais elevada do que quando o dessecante estiver seco (Klieve e Semmens, 1980).

Zanjanchi e Sohrabnezhad (2005) mostraram as variações de umidade em uma zeólita modificada com moléculas de azul de metileno a partir de variações espectrais nas propriedades deste material. Os autores relataram a ocorrência dos mecanismos de

protonação e desprotonação, os quais estão associados à adsorção e desorção de moléculas de água pelo material adsorvente resultando em variações nas propriedades espectrais do material modificado.

Métodos distintos de determinação da umidade de materiais podem ser aplicados. Englert e Rubio (2005), em estudos de caracterização de uma zeólita natural chilena (clinoptilolita), utilizaram um método de análise, que forneceu uma estimativa da cinética de absorção de umidade do ar pelo material. Assim, a diferença entre a massa do material seco e a massa do material úmido em diversos instantes foi utilizada para a determinação da umidade original do material em um espaço de tempo.

2.2.1.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

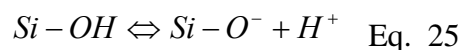
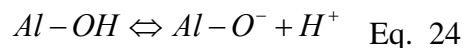
A difração de raios-X (XRD) é uma técnica utilizada para identificar as fases cristalinas presentes em um material, medir algumas propriedades estruturais, determinar espessura de filmes, multicamadas e arranjos atômicos. As intensidades medidas com XRD podem fornecer informações qualitativas no arranjo atômico das interfaces possibilitando definir, principalmente, a composição de fases presentes na estrutura cristalina (Brundle *et al.*, 1992).

Análises de difração de raios-X são comumente utilizadas por diversos autores (Dyer e Zubair, 1998; Bosso e Enzweiler, 2002; Christidis *et al.*, 2003) para caracterizar materiais zeolíticos. Espectros de XRD para diversas zeólitas foram determinados por Kang e Egashira (1997), visando analisar as espécies presentes nestes materiais modificados através de um tratamento alcalino hidrotermal, avaliando através dos espectros, o tipo e quantidade de impurezas que influenciam a síntese de distintas zeólitas, bem como a capacidade de troca catiônica dos materiais.

2.2.1.8. POTENCIAL ZETA

O potencial zeta das partículas de um material particulado é o potencial no plano de cisalhamento (partícula-líquido) onde se unem a camada difusa e a de Stern (teoria da dupla camada elétrica). Este potencial possui particular interesse devido apresentar facilidade de medição, enquanto que a carga da superfície e o seu potencial, muitas vezes, não podem ser medidos.

De acordo com Zhao *et al.* (2003), os aluminossilicatos apresentam grupos SiO^{3-} e AlO^{2-} , carregados negativamente devido à substituição de átomos de Si^{4+} por Al^{3+} promovendo um acúmulo de cargas negativas na superfície do mineral. Estes grupos, em contato com a água, adsorvem íons H^+ e OH^- , resultando nas estruturas AlOH e SiOH , que se dissociam de acordo com as reações mostradas nas Equações 24 e 25.



A extensão da ionização da superfície é uma função do pH da solução, sendo que na faixa de pH ácido, a zeólita apresenta-se com superfície menos negativa em virtude da presença de íons H^+ disponíveis para adsorção em seus sítios.

Andrade e De Andrade (2003), mostraram que as partículas de zeólita natural apresentam cargas negativas no intervalo de pH entre 7,0 e 9,0. Concordando com estes dados, Englert (2004), apresentou resultados similares em uma faixa de pH entre 2,0 e 12,0 onde todos os potenciais apresentaram-se negativos.

Teodoro e Leão (2004), estudaram a mobilidade eletroforética em meio aquoso de uma zeólita natural e do mesmo material com aminas adsorvidas mostrando uma superfície negativa para a zeólita natural em toda a faixa de pH estudada. Em contrapartida, a zeólita saturada (exausta) com aminas ocasionou uma reversão de carga na superfície do mineral sugerindo um mecanismo de adsorção das aminas nos sítios negativos da zeólita por interações eletrostáticas e/ou por condensação capilar.

2.2.2. MODIFICAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

2.2.2.1. ATIVAÇÃO

As zeólitas podem ser modificadas através de estratégias variadas com o objetivo de melhorar substancialmente sua atividade e seletividade (Curkovic *et al.*, 1996; Dyer e Zubair, 1998; Inglezakis e Grigoropoulou, 2004). De acordo Luna (2001), as modificações podem ser do tipo troca iônica, barco-na-garrafa 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 modificação denominada barco-na-garrafa consiste no encapsulamento de metais de

transição ou compostos organometálicos destes, de modo que a formação da molécula ocorre no interior da supercavidade a partir da introdução sequencial, através dos canais, de precursores menos volumosos. 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, em um processo de dopagem, produzindo sítios isolados contendo o metal de transição no produto final.

Diversos pesquisadores (Dyer e Zubair, 1998; Inglezakis *et al.*, 2002) apresentam estudos que comprovam seqüências de seletividade das zeólitas naturais por alguns metais pesados. 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) mostraram 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.

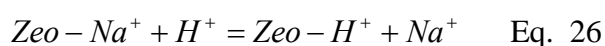
A mesma linha de pesquisa foi seguida por Abusafa e Yucel (2002) que mostraram a remoção de céσιο de soluções aquosas a partir da adsorção em zeólita natural enriquecida com diferentes cátions (Na^+ , K^+ , NH_4^+ e Ca^{2+}). Importantes estudos realizados por Kang e Egashira (1997), mostraram que a modificação de diferentes tipos de zeólitas naturais (clinoptilolita e mordenita), através do contato entre os materiais e uma solução de NaOH, proporcionou melhorias na capacidade de troca catiônica das zeólitas. Ainda, estes autores enfatizaram que esta propriedade (CTC) é otimizada com a elevação do tempo de contato das zeólitas com a solução de NaOH, que enriquece o material adsorvente com íons Na^+ .

2.2.2.2. FUNCIONALIZAÇÃO

Alguns adsorventes naturais podem apresentar elevada capacidade de troca iônica para alguns íons, porém, podem apresentar reduzida ou nenhuma capacidade de adsorção para alguns grupos funcionais. Entretanto, modificações destes materiais proporcionam significativos avanços na capacidade de adsorção, de modo que os materiais adsorventes podem ser enriquecidos com determinados íons com o objetivo de estabelecer ligações químicas com outros íons presentes no fluído (efluente) quando em contato com o sólido.

De acordo com Dentel *et al.* (1998), técnicas de modificação podem otimizar a capacidade de adsorção até mesmo de materiais adsorventes que não apresentam esta habilidade para compostos específicos, por exemplo, as argilas quando modificadas, intercalando aminas quaternárias, têm os seus cátions inorgânicos substituídos por cátions orgânicos, de modo que a argila hidrofílica adquire propriedades organofílicas e passa a apresentar significativa eficiência de remoção de compostos orgânicos hidrofóbicos.

Segundo Milosevic e Tomasevic-Canovic (2004), os minerais com carga superficial negativa e com cátions de compensação oferecem a possibilidade de obter novos materiais adsorventes através da modificação das superfícies sem alterações na estrutura química cristalina obtendo materiais com propriedades totalmente diferentes e, conseqüentemente, com várias possibilidades de aplicações. Estes autores relatam que as propriedades de adsorção dos minerais podem ser controladas a partir da modificação dos centros ativos resultantes de reações na superfície ou canais pela adsorção de ácidos, bases ou sais neutros, essas reações ocorrem via troca iônica, pela formação de ligações covalentes entre superfície mineral e espécie adsorvente ou pela adsorção de polímeros. Cada processo oferece a possibilidade de novo material adsorvente com propriedades seletivas controladas. Ainda, salientam que alguns cátions de minerais como bentonitas, caulins, sepiolitas, illitas e zeólitas, podem ser trocados por outros cátions em um processo reversível como mostra a Equação 26.



onde, *Zeo* é um tipo de zeólita.

A modificação com íons inorgânicos apresenta uma taxa de troca iônica que depende, em parte, da acessibilidade interlaminar dos cátions podendo ser muito lenta para minerais não expansíveis e, o equilíbrio, é favorecido pela maior valência dos cátions. No entanto, um comportamento diferenciado é observado na modificação por íons orgânicos, pois dependendo do tipo de cátion orgânico, bem como da carga da superfície mineral, a superfície ligante pode ser diferente e, conseqüentemente apresentar diferentes mecanismos de disposição destes cátions na superfície do material adsorvente.

Estudos estão sendo realizados (Haggerty e Bowman, 1994; Li *et al.*, 2000; 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. De León (2002) desenvolveu um material adsorvente não convencional a partir de bentonitas brasileiras modificadas através de homoionização (ativação) com íons cálcio e posterior intercalação (funcionalização) com compostos orgânicos de ação quelante de metais (fenantrolina e etilenodiamina), de modo que os dados obtidos mostraram remoções de íons cobre superiores a 95% em valores de pH 8,0, elevando desta maneira a capacidade de adsorção do material adsorvente natural em aproximadamente 82% e 91 % quando intercalados com etilenodiamina e fenantrolina, respectivamente.

No presente trabalho foi adotado o termo funcionalização, da área de adsorção, para referir-se à etapa de modificação do material adsorvente que torna-o apto para remover íons orgânicos como isopropilxantato e íons inorgânicos como sulfato. Entretanto, este termo, também pode ser interpretado, do ponto de vista prático na área de engenharia, como remoção por simples adsorção de poluentes e contaminantes, principalmente, provenientes dos resíduos da mineração que apresentam concentrações significativas de íons metálicos.

2.2.3. REUTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

Normalmente, após completa saturação dos materiais adsorventes utilizados em operações de adsorção, os mesmos são submetidos à processos de regeneração ou à disposição em locais adequados. De acordo com Metcalf e Eddy (2003), materiais adsorventes como, por exemplo, o carvão ativado, são regenerados a fim de recuperar a capacidade de adsorção do material gasto (exausto) a partir de processos de conversão biológica ou de contato do material exausto com produtos químicos oxidantes, vapor ou solventes. Diversos estudos relatam a regeneração de materiais adsorventes, entretanto, pesquisas de reutilização de adsorventes saturados, em sua maioria, baseiam-se na aplicação dos materiais como constituintes de produtos que não atendam aplicações de adsorção. Sendo assim, pesquisas de reutilização em processos de adsorção ainda são muito recentes resultando em reduzida quantidade de informações à respeito dos mecanismos envolvidos.

Os diversos estudos publicados que utilizaram zeólitas modificadas e não modificadas em processos de adsorção de poluentes e contaminantes, não reportam qualquer reutilização do material adsorvente saturado em novos processos de adsorção-remoção. Alguns apresentam etapas de regeneração dos materiais saturados utilizando

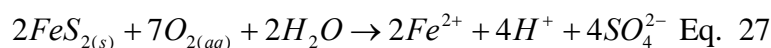
soluções regenerantes (normalmente ácidos e bases) que possibilitam o uso do material regenerado, porém, agregam às técnicas custos relacionados à produtos químicos e geração de novos resíduos.

2.3. CONTAMINANTES E POLUENTES

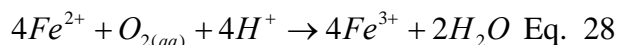
2.3.1. ÍONS SULFATO

Os íons sulfato, geralmente, recebem pouca atenção no que diz respeito à sua presença em efluentes da mineração, em particular aqueles denominados de DAM (drenagem ácida de minas) principalmente devido à baixa toxicidade destes íons quando comparados com acidez e traços de metais nos sistemas aquáticos.

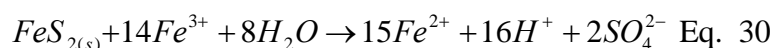
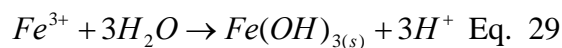
A drenagem ácida de minas pode ser originária a partir de reações de oxidação da pirita (FeS_2) como mostra a Equação 27.



Esta produz acidez, de modo que se o potencial de oxidação é mantido, a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} pelo oxigênio ocorre com conseqüente consumo de parte da acidez produzida (Equação 28).



A reação mostrada na Equação 28 ocorre abioticamente e é favorecida em altos valores de pH, havendo uma drástica diminuição da taxa de reação para valores de pH inferiores à 4,5. O Fe^{3+} produzido nesta reação pode ser hidrolisado com água e precipitar na forma de hidróxidos (pH superior a 3,0) conforme a Equação 29 ou pode oxidar a pirita como mostra a Equação 30.



O Fe^{2+} produzido na reação da Equação 30 pode ser oxidado à Fe^{3+} pela reação mostrada na Equação 28 e, assim, estar novamente disponível para oxidar mais pirita (FeS_2). Em valores de pH reduzidos (inferiores à 4,0) a reação correspondente à Equação 28 é catalisada por bactérias do gênero *Thiobacillus* e *Leptospirillum* (Kontopoulos, 1998).

Elevadas concentrações de íons sulfato, produzidos nas reações, podem causar efeitos operacionais danosos como corrosão em tubulações de diferentes materiais e acidez de solos e águas. Entretanto, o efeito mais documentado tem sido a desidratação relacionada à ingestão de grandes quantidades de íons sulfato. Assim uma elevada concentração destes íons em água potável apresenta efeito laxativo, sendo que os animais também são sensíveis à estes níveis (Borges, 2002; INAP, 2003). Com base nestes efeitos, a *World Health Organization* (WHO) estabelece uma concentração de íons sulfato inferior à 500 mg.L^{-1} na água de abastecimento e, fundamentada nesta informação, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) utiliza um padrão de 250 mg.L^{-1} de íons sulfato na água para o mesmo fim. Com isto, a maioria dos países recomenda um padrão de concentração entre $250 - 500 \text{ mg.L}^{-1}$ destes íons nas águas de abastecimento público (INAP, 2003). O Brasil, através das deliberações normativas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece um nível máximo de íons sulfato de 250 mg.L^{-1} em águas (CONAMA, 2005).

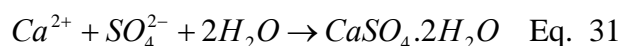
De acordo com INAP (2003), os principais tratamentos de remoção de íons sulfato em efluentes são realizados através de processos químicos via precipitação (formação de gipsita, de sulfato de bário, de etringita - SAVMIN e CESR), processos biológicos (redução biológica e *wetlands*), processos de troca iônica (GYP-CIX) ou processos de membranas (osmose reversa e eletrodialise).

2.3.1.1. PRINCIPAIS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO

Tratamento Químico via Precipitação

Formação de Gipsita

Óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e carbonato de cálcio (CaCO_3) são tradicionalmente utilizados para neutralização da drenagem ácida de minas, sendo aplicados também na remoção de íons sulfato através de precipitação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de acordo com a reação descrita na Equação 31 (Kontopoulos, 1998).

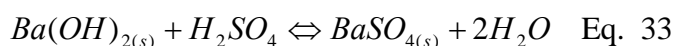


O tratamento químico com precipitação mineral através da adição de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) ou carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é, geralmente, aplicado como pré-tratamento de efluentes contendo elevadas concentrações de íons sulfato, pois nestes casos ocorre residual destes íons no efluente tratado (Kontopoulos, 1998).

Fajtl *et al.* (2002) investigaram a remoção de íons sulfato via formação de gipsita utilizando cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Estes autores mostraram que o controle da poluição de íons sulfato é favorecido pela adição de $CaCl_2$, pois mantém o pH do sistema em valores que evitam a solubilização da gipsita, ao contrário do que ocorre com a adição de $CaCO_3$, que promove concentrações elevadas de CO_3^{2-} e HCO_3^- , ocasionando esta solubilização em valores de pH reduzidos e, portanto, menores remoções.

Formação de Sulfato de bário

Os sais utilizados no tratamento de íons sulfato para formação de sulfato de bário são o carbonato de bário ($BaCO_3$), hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) e sulfeto de bário (BaS). A adição destes sais promove reações com ácido sulfúrico (H_2SO_4) mostradas nas Equações 32, 33 e 34 produzindo o precipitado de sulfato de bário ($BaSO_4$) que é altamente insolúvel.



O sulfeto de bário (BaS) e o hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) são efetivos na remoção de íons sulfato, contudo, carbonato de bário é pouco eficiente em pH alcalino e tem a remoção de íons sulfato reduzida em condições muito ácidas (Kontopoulos, 1998). Após a precipitação de $BaSO_4$, e conseqüente remoção de íons sulfato, ocorre um estágio de produção de H_2S e, posterior adequação do efluente tratado (INAP, 2003).

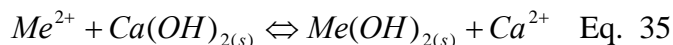
O processo de remoção de íons sulfato a partir da adição de sais de bário apresenta inúmeras desvantagens, pois os sais de bário são onerosos, há formação de precipitados coloidais e complexos desconhecidos difíceis de serem removidos e o lodo gerado apresenta a necessidade de ser freqüentemente reciclado para reduzir custos e

danos ambientais. Ainda, o efluente tratado pode ser constituído de concentrações residuais de íons bário extremamente prejudiciais ao meio ambiente (INAP, 2003).

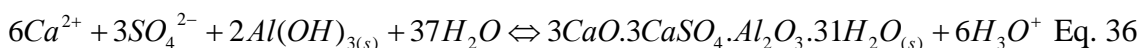
Nunes *et al.* (2004) salientam que a utilização de sais de bário para precipitação de íons metálicos e íons sulfato de efluentes de drenagem ácida de minas de carvão ainda é uma alternativa considerada não atraente economicamente, devido aos custos elevados de separação e disposição do grande volume de lodo gerado, que requer especial atenção quanto à toxicidade. Outras desvantagens são citadas por Barr (2001) como elevados custos relacionados aos reagentes, manipulação de compostos de bário cancerígenos e a geração de um rejeito sólido que necessita disposição especial.

SAVMIN

O processo SAVMIN (desenvolvido por *Savanah Mining*) utiliza reações de precipitação durante sucessivos estágios para remover os íons sulfato, sendo que no primeiro estágio ocorre a adição de hidróxido de cálcio com a finalidade de elevar o pH para aproximadamente 12,0 precipitando íons metálicos e íons magnésio na forma de hidróxidos (Equação 35).



O segundo estágio consiste da adição de cristais de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) para catalisar a formação do precipitado de gipsita na solução supersaturada e, então, o sistema recebe a adição de hidróxido de alumínio produzindo a precipitação de etringita ($3CaO \cdot 3CaSO_4 \cdot Al_2O_3 \cdot 31H_2O$) conforme mostra a Equação 36.



Esta precipitação ocorre entre pH 11,6 - 12,0, sendo a etringita removida por filtração e o filtrado tratado a partir de injeção de CO_2 a fim de reduzir o pH e, conseqüentemente precipitar $CaCO_3$, o qual é removido por filtração. O grande volume de lodo gerado é a principal desvantagem deste processo (INAP, 2003).

CESR

O processo CESR (*Cost Effective Sulphate Removal*) também conhecido como processo “*Walhalla*” é similar ao processo SAVMIN, pois promove a precipitação da etringita para remover íons sulfato e adicionalmente íons metálicos. No entanto, difere

do último no que diz respeito aos reagentes utilizados no lugar do hidróxido de alumínio do processo SAVMIN (INAP, 2003).

No primeiro estágio deste tratamento, o hidróxido de cálcio hidratado é adicionado à corrente de alimentação para precipitar a gipsita. O pH é mantido em um nível que evita a precipitação de metais e minimiza o volume de lodo, sendo este lodo de gipsita removido por filtração. O segundo estágio consiste na elevação do pH (10,5) visando a precipitação de íons metálicos na forma de hidróxidos, de modo que o lodo, agora contendo metais, é removido por filtração. A próxima etapa consiste na adição de um reagente específico para precipitar a etringita ($3\text{CaO}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 31\text{H}_2\text{O}$). No término do processo, o pH da água é ajustado com CO_2 atingindo critérios de descarte. Este processo apresenta como principal desvantagem o grande volume de lodo gerado (INAP, 2003).

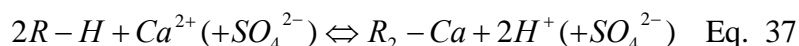
Tratamento por Filtração em Membranas

Operações com membranas são utilizadas, principalmente, em dois importantes processos de tratamento de água conhecidos como eletrodialise e osmose reversa. Estes processos constituem outra alternativa à remoção de íons sulfato (INAP, 2003). Entretanto, na maioria dos casos, as membranas inviabilizam os tratamentos, principalmente, pela necessidade de um pré-tratamento do efluente. Alguns estudos (Voros *et al.*, 1996; Bódalo, *et al.*, 2003 e 2004), utilizando processos de osmose reversa na remoção de íons sulfato, foram desenvolvidos e mostraram boas remoções, porém, os mesmos não mencionaram condições operacionais previsíveis para altas concentrações de íons sulfato como incrustações com conseqüente entupimento das membranas que prejudicam o processo.

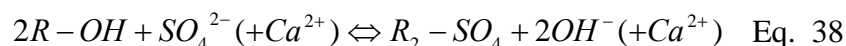
Estudos recentes de remoção de íons sulfato por nanofiltração (Barr, 2001; Darbi *et al.*, 2003; Kosutic *et al.*, 2004) investigam, principalmente, mecanismos envolvidos no processo como, interações eletrostáticas entre a membrana e as espécies carregadas, efeito do tamanho das membranas, diferenças na difusividade e solubilidade, repulsão elétrica, entre outros.

Tratamento via Troca iônica

GYP-CIX (*gypsum - cation exchange resin*) é uma tecnologia de troca iônica que é utilizada para remover íons de um meio aquoso por estágios múltiplos de contato fluidizado. Os cátions Ca^+ são removidos da água através de troca catiônica com a forte resina ácida (R-H):



Após a passagem pela resina catiônica, a água é direcionada para uma torre onde a alcalinidade por carbonato é removida, seguindo para uma seção de troca de ânions onde passa por múltiplos estágios de contato fluidizado. Os ânions sulfato são removidos da água através de troca aniônica com uma resina aniônica (R-OH) como descrito na Equação 38.



O número de estágios depende da qualidade da alimentação e qualidade requerida da água a ser tratada (INAP, 2003). De acordo com Frankenberger *et al.* 1999), a remoção seletiva de íons pode necessitar um pré-tratamento do efluente dependendo do pH do mesmo. As resinas são convencionalmente regeneradas com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), porém, podem ser utilizados hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

O processo de troca iônica apresenta como principais desvantagens os custos de materiais (reagentes e resinas), produção de soluções concentradas, resultantes de processos de regeneração e o grande volume de resíduo sólido gerado (resina exausta) que, na maioria dos casos, é considerado muito tóxico e, portanto, inadequado para descarte em aterro comum.

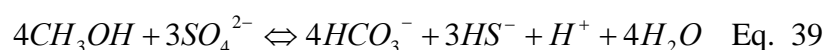
Tratamento Biológico

Redução Biológica

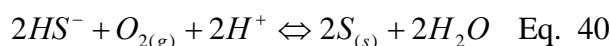
Normalmente, os microorganismos facilitam a transferência de elétrons de substratos (matéria orgânica, H_2 , CO, etc.) ricos em elétrons para espécies deficientes em elétrons (oxidantes assim como oxigênio ou sulfato) para gerar energia para a atividade metabólica. A redução de íons sulfato tem sido proposta por pesquisadores

(Tsukamoto e Miller, 1999; Ghigliazza, *et al.*, 2000; Foucher *et al.*, 2001) como um processo alternativo de remoção.

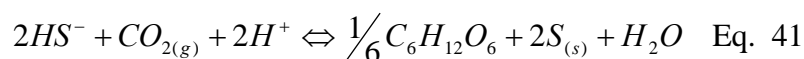
De acordo com INAP (2003), os processos de remoção biológica de íons sulfato reduzem os mesmos à sulfetos de hidrogênio (HS^-). Esta remoção ocorre em dois estágios. O primeiro envolve a redução do sulfato pelas bactérias redutoras de sulfato (SRB) a partir da reação descrita na Equação 39.



O sulfeto produzido no primeiro estágio é, então, oxidado à enxofre (S) elementar pelas bactérias quimiotróficas ou fototróficas como mostram as Equações 40 e 41, respectivamente.



ou



A remoção biológica de íons sulfato é utilizada em algumas tecnologias de tratamento de efluentes como bioreatores, de modo que o desenvolvimento e aplicação dependem basicamente do substrato utilizado, da toxicidade do efluente e do projeto de reator empregado. Os bioreatores possuem algumas limitações relacionadas à utilização do substrato na presença de outras bactérias anaeróbicas, à toxicidade induzida por metais dissolvidos e à geração de elevados volumes de lodos. Com isto, a redução biológica apresenta problemas relacionados à biomassa, principalmente, devido ao potencial tóxico do efluente sobre a população de microorganismos e às altas concentrações de $H_2S_{(g)}$ (50 - 130 $mg.L^{-1}$) que apresentam efeito tóxico em bactérias anaeróbicas e, conseqüentemente, a inibição da redução de sulfato.

Banhados Naturais ou Construídos (*Wetlands*)

Os banhados naturais ou construídos, também conhecidos como *wetlands*, podem ser utilizados para remoção de íons sulfato através da redução biológica com menores custos e manutenção operacional quando comparados com os bioreatores. No entanto, além das limitações relacionadas à concentração de metais, acidez, necessidade de fonte de carbono e produção de H_2S , o método requer área disponível e elevado tempo de residência. Ainda, a presença de outros aceptores de elétrons energeticamente mais favoráveis que sulfato, podem afetar a redução de íons sulfato em *wetlands*

(Kontopoulos, 1998; INAP, 2003). Considerando estas informações, diversas pesquisas (Frankenberger *et al.*, 1999; Sullivan *et al.*, 2004;) estão sendo desenvolvidas com a finalidade de viabilizar este método, principalmente, a partir da otimização de parâmetros como tipo de substrato, tipo de fluxo e tempo de residência.

As informações relacionadas aos principais processos de tratamento de íons sulfato mostram que os mesmos, em sua maioria, são eficientes no que diz respeito a níveis de remoção, porém, todos apresentam inúmeras limitações operacionais. Considerando estas desvantagens, a necessidade de desenvolvimento de técnicas de remoção destes íons, torna-se crescente e notória, sendo que processos de adsorção vêm ganhando destaque e estão sendo amplamente pesquisados, devido ao fato de possibilitar o uso de materiais adsorventes de custos atrativos, com alta capacidade de adsorção e possibilidade de regeneração.

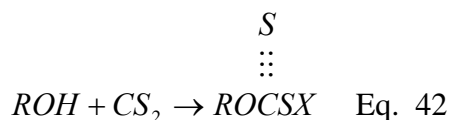
2.3.2. REAGENTES DE FLOTAÇÃO

Diversos reagentes são utilizados no processo de flotação, dentre os principais estão os espumantes, os reguladores de superfície e do meio aquoso e os coletores ou hidrofobizantes de superfícies (King, 1982; Pearse, 2005). Os coletores proporcionam propriedades hidrofóbicas às superfícies das partículas minerais, os modificadores regulam as condições de funcionamento dos coletores e aumentam a seletividade dos mesmos e, finalmente, os espumantes permitem a formação de uma espuma estável e de tamanho de bolhas apropriado para levar os minerais ao concentrado (Pearse, 2005). De acordo com este autor, estima-se que aproximadamente dois bilhões de toneladas de minério são tratados anualmente por processos de flotação. Com isto, este processo consome grande quantidade de reagentes e conseqüentemente gera resíduos constituídos dos mesmos.

2.3.2.1. XANTATOS

Dentre os principais coletores utilizados nos processos de flotação destacam-se os xantatos que são amplamente utilizados devido possuírem solubilidade em água, baixo custo, elevado poder coletor e seletividade (Almeida *et al.*, 2004). Os xantatos, também são definidos como tiocarbonatos e são sais amarelos de ácido xântico obtidos

através da reação entre um álcool e um disulfeto de carbono conforme descrito na Equação 42.



onde R é um grupo alquil e X representa um metal alcalino.

Os xantatos transformam superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas através de um mecanismo de adsorção na superfície da partícula que se deseja flotar (Wang *et al.*, 1991; Penha *et al.*, 2001), entretanto, pode ocorrer um subsequente mecanismo de deadsorção ocasionando a presença deste reagente nas correntes de rejeito. Segundo Deo e Natarajan (1998), um excesso de concentração de xantato, da mesma forma, confere uma concentração residual deste reagente nas correntes de efluente caracterizando um resíduo líquido tóxico. Ainda, estes autores relatam que normalmente concentrações de vários coletores orgânicos constituem efluentes e águas do processo mineral e não são realmente avaliadas, sendo que pequenas concentrações destes reagentes nas correntes de água são tóxicas.

Diversos trabalhos apresentam a remoção de xantatos a partir de decomposição em função do pH (Sun e Forsling, 1997; Ramírez *et al.*, 2006), porém, esta reação produz o dissulfeto de carbono (CS_2) que apresenta periculosidade mais elevada do que o xantato que o origina (WHO, 2000). Ainda, estudos mostram decomposições de xantatos via reações biológicas (Deo e Natarajan, 1998; Chockalingam *et al.*, 2003), porém, apresentam indesejável geração de lodo e limitações na habilidade das bactérias em aceitarem concentrações tóxicas do reagente ou do produto de decomposição do mesmo. Estes fatos chamam a atenção para o desenvolvimento de técnicas de remoção destes reagentes via adsorção, principalmente, por apresentarem reatividade com íons metálicos produzindo sais insolúveis e, portanto, adequados para a formação dos mesmos sobre a superfície de partículas adsorventes.

De acordo com King (1982), os sais de metais pesados de xantatos possuem solubilidade limitada em soluções aquosas, de modo que a redução do produto de solubilidade decorre do aumento do comprimento da cadeia carbônica. Este fato pode ser observado na Tabela 2 que mostra os produtos de solubilidade de diversos xantatos metálicos.

Tabela 2. Produtos de solubilidade de xantatos metálicos

Xantato	Zn	Cd	Hg	Au	Ag	Cu
Etil	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-38}$	$6,0 \cdot 10^{-30}$	$5,0 \cdot 10^{-19}$	$5,2 \cdot 10^{-20}$
Propil	$3,4 \cdot 10^{-10}$	-	$1,1 \cdot 10^{-39}$	-	$1,4 \cdot 10^{-19}$	-
Butil	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-40}$	$4,8 \cdot 10^{-31}$	$3,6 \cdot 10^{-20}$	$4,7 \cdot 10^{-21}$
Amil	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$8,5 \cdot 10^{-18}$	-	$1,0 \cdot 10^{-31}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$	-
Hexil	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$9,4 \cdot 10^{-19}$	-	$3,5 \cdot 10^{-32}$	$2,4 \cdot 10^{-21}$	-
Heptil	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$9,2 \cdot 10^{-20}$	-	$1,0 \cdot 10^{-32}$	-	-
Octil	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$7,2 \cdot 10^{-22}$	-	-	$1,4 \cdot 10^{-22}$	$8,8 \cdot 10^{-24}$
<i>iso</i> propil	$2,2 \cdot 10^{-10}$	-	-	-	$1,0 \cdot 10^{-19}$	-
<i>iso</i> butil	$2,7 \cdot 10^{-11}$	-	-	-	$1,6 \cdot 10^{-20}$	-

Fonte: King (1982).

2.3.2.2. ESTABILIDADE E PRECIPITAÇÃO DE XANTATOS

Coletores como aminas, ácidos graxos e sulfonados são estáveis em soluções aquosas, porém, não é o caso de alguns coletores sulfídricos, pois a estabilidade destes, em geral, depende do pH da solução. Os xantatos são decompostos lentamente em meios alcalinos, mas os mecanismos são diferentes para os meios ácidos, sendo os produtos de reação o disulfeto de carbono e o monotiocarbonato. A Tabela 3 mostra a estabilidade de alguns coletores sulfídricos em função do pH.

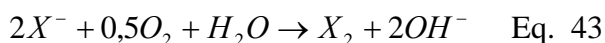
Tabela 3. Estabilidade de coletores sulfídricos em função do pH.

Coletor	Faixa de pH
Xantato	8,0 – 13,0
Dixantogeno	1,0 – 11,0
Ditiofosfato	4,0 – 12,0
Ditiocarbamato	5,0 – 12,0
Tionocarbamato	4,0 – 9,0
Mercaptobenzotiazol	4,0 – 9,0

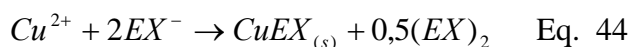
Fonte: King (1982).

A estabilidade dos xantatos pode ser constatada através dos mecanismos de decomposição destes reagentes. Segundo King (1982), a decomposição do etilxantato depende do tempo e do pH do meio, sendo o tempo de meia-vida do coletor reduzido com a redução do pH, de forma que em meios alcalinos os íons xantato não se decompõem rapidamente e podem ser considerados estáveis para operações de flotação.

Outro mecanismo de interesse é o de precipitação de sais de coletores metálicos. De acordo com Harris (1984), soluções de sais de metais como zinco, cobre e chumbo, formam precipitados quando misturadas com soluções de xantato. Estes reagentes podem sofrer oxidação completa produzindo dixantogeno em pH 2,0 utilizando íon Fe^{3+} , entretanto, em pH 6,0 este mecanismo não ocorre (King, 1982). Esta oxidação também pode ocorrer através de soluções com oxigênio de acordo com a Equação 43 (King, 1982)



No caso de íons cobre a oxidação do xantato para dixantogeno, ocorre durante a redução deste para Cu^{+} . Xantato cuproso é muito insolúvel e, por isso, produz precipitados de acordo com a Equação 44 (King, 1982).



onde, EX e $(EX)_2$ representam etilxantato e dietildixantogeno respectivamente, sendo que a oxidação completa do xantato ocorre essencialmente em pH acima de 10,0.

A taxa de formação do dixantogeno pode ser constatada com dados publicados, onde oitenta por cento do xantato é oxidado depois de dois minutos de reação com Cu^{2+} . Com isto, a cinética de reação é rápida, porém, é necessário considerar a instabilidade do dixantogeno para valores de pH acima de 10,5 e estabilidade de espécies do íon xantato acima destas condições, as quais, conseqüentemente, possibilitam a redução do dixantogeno à xantato (King, 1982).

A formação de complexos metálicos derivados de coletores orgânicos, chama a atenção para o desenvolvimento de novas técnicas baseadas neste mecanismo. Chang *et al.* (2002) avaliaram a estabilidade e características de lixiviação do complexo cobre-etilxantato em meio ácido e concluíram que o mesmo apresenta grande estabilidade e incapacidade de eluir íons cobre instantaneamente nas condições citadas.

2.3.2.3. TOXIDADE DOS REAGENTES DE FLOTAÇÃO

A toxicidade é uma propriedade inerente da substância química de produzir efeitos danosos a um organismo vivo. Os testes de toxicidade podem ser realizados utilizando organismos aquáticos e os limites permitidos podem ser expressos como valores de LC₅₀ (concentração do agente tóxico que causa 50% de morte nos organismos vivos em um período de tempo – efeito letal), EC₅₀ (concentração do agente tóxico que causa imobilidade de 50% dos organismos vivos em um período de tempo – efeito agudo) ou CENO (concentração de efeito não observado).

Segundo Fuerstenau (1976), os primeiros usos dos coletores de flotação do tipo xantatos apresentaram alta toxicidade, resultando uma comparação destes reagentes com inseticidas. Alguns reagentes de flotação possuem completas informações a respeito de suas toxidades, no entanto, para outros, as investigações são precárias e, além do mais, podem ser contraditórias. Os níveis de alguns reagentes de flotação, como, por exemplo, os xantatos, não se encontram definidos com clareza, e as informações a respeito das toxidades variam conforme as condições empregadas nas investigações. Estudos dos efeitos do amilxantato de potássio, citados por Harris, (1984), concluíram que o reagente causa dor e danos aos olhos e pode queimar a pele quando em contato prolongado com a mesma.

Webb *et al.* (1976) analisaram a toxicidade de oito coletores e quatro espumantes em organismos aquáticos e concluíram que dentre os coletores estudados, o etilxantato de sódio e o amilxantato de potássio apresentaram maior toxicidade na faixa de 30 – 50 mg.L⁻¹. Entretanto, Okibe e Johnson (2002) demonstraram que os xantatos de sódio são menos tóxicos do que todos os outros coletores.

Outras pesquisas de Fuerstenau (1976), baseadas em 96 horas LC₅₀, indicaram uma média letal para concentrações na faixa de 14 - 16 mg.L⁻¹ de etilxantato de sódio, 70 - 75 mg.L⁻¹ de amilxantato de potássio e 400 - 1000 mg.L⁻¹ para reagentes ditiofosfatos. O mesmo autor relata que outras investigações demonstraram destruição de uma espécie de truta denominada *Oncorhynchus mykiss* em concentrações de 0,17 mg.L⁻¹ para o etilxantato de sódio e 1,0 mg.L⁻¹ para o amilxantato de potássio depois de 28 dias de exposição. Em reciprocidade a estes dados, especificações técnicas (Cytec, 2003) de coletores de flotação do tipo xantato, informam uma toxicidade do amilxantato de potássio, relacionada aos organismos aquáticos, que pode causar efeitos fatais em longo prazo no ambiente aquático, possuindo como referência a toxicidade

aguda em 96 horas com LC_{50} de 12 mg.L^{-1} utilizando a mesma espécie de truta. Ainda, em testes de 48 horas pode-se observar uma imobilização aguda em invertebrados.

2.3.2.4. REAGENTES RESIDUAIS DE FLOTAÇÃO

Medidas das concentrações de coletores, realizadas em operações de flotação, foram citadas por Fuerstenau (1976) e são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Concentração de alguns coletores nas correntes de flotação

Coletor	Mineral Flotado	Concentração inicial (mg.L^{-1})	Concentração final (mg.L^{-1})
Ditiofosfato	Esfarelita	15	0,1
Etil Xantato de Sódio	Molibdenita	10	0,19
Etil Xantato de Sódio	Galena	12,5	< 0,1
Etil Xantato de Sódio	Calcopirita	94	1,7
Ácidos Graxos	Esquelita	85	< 0,1

Fonte: Fuerstenau (1976).

Um contraste dos dados apresentados por Fuerstenau (1976), é mostrado por Luukkanen *et al.* (2003) que desenvolveram e aplicaram uma técnica de monitoramento da composição do efluente de flotação utilizando um analisador digital implantado na mina Pyhasalmi na Finlândia. Estes autores constataram que a concentração residual de xantato dissolvido na água, proveniente do circuito da pirita, encontrava-se na faixa de $3,0 - 11 \text{ mg.L}^{-1}$.

Devido às precárias informações a respeito dos padrões de emissão de reagentes de flotação, que deveriam ser estipulados pelas normas vigentes, as correntes dos circuitos de flotação são frequentemente monitoradas por outras espécies de análises como, por exemplo, análise de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT), entretanto, os dados obtidos, a partir destas análises, não especificam as reais concentrações dos reagentes de flotação e, portanto, não excluem a possibilidade de danos ambientais causados por estes reagentes.

2.4. TRATAMENTO DE EFLUENTES

A adequação de efluentes líquidos aos padrões estabelecidos pela legislação vigente, geralmente, requer o desenvolvimento e implantação de processos de tratamento auxiliares que proporcionem uma remoção mais específica de contaminantes e poluentes que apresentam dificuldade de remoção. O tratamento das descargas líquidas é, normalmente, realizado através de uma etapa de adequação física do resíduo e, outra, que envolve métodos específicos de remoção de classes químicas de espécies do efluente como, por exemplo, a remoção de íons (cátions e ânions) presentes em um dado efluente.

O estudo da remoção de íons de soluções aquosas via adsorção em sólidos porosos tem merecido grande atenção como importante técnica de aprimoramento dos processos baseados na adsorção de poluentes e contaminantes.

Diversos estudos têm apresentado o potencial de utilização de zeólitas naturais como um material adsorvente de baixo custo para o controle da poluição. As melhorias de pureza das zeólitas naturais, acopladas com suas capacidades de modificação química, que possibilitam propriedades específicas, proporcionam um custo efetivo para o tratamento de efluentes e solos contaminados. Segundo Kesraoui-Ouki *et al.* (1994), as aplicações das zeólitas no controle da poluição industrial tornam-se importantes e o nível de esforços técnicos está em crescente expansão. A extensa aplicação não é apenas relatada pelo seu baixo custo, mas também por melhores propriedades e características que podem desenvolver a tecnologia prática de implementação de zeólitas naturais.

2.5. APLICAÇÕES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Atualmente, o processo de adsorção tem sido aplicado e estudado em diversas áreas como, por exemplo, na separação e purificação de misturas líquidas, de misturas gasosas, de misturas líquido-gasosa, na lavagem de gases e líquidos antes do uso em sistemas industriais, na remoção de impurezas de meios líquidos e gasosos, na recuperação de espécies químicas, entre outros.

O futuro desenvolvimento da ciência da adsorção representa avanços tecnológicos, devido agregar baixo custo, possibilidade de regenerabilidade da maioria dos materiais adsorventes e habilidade para projetar e obter produtos específicos para uma dada necessidade. Com isto, processos que fazem uso de materiais adsorventes

para remover contaminantes e poluentes têm sido amplamente desenvolvidos e estudados podendo destacar processos de flotação de partículas adsorventes e operações de leito fluidizado.

Féris (2001) e Serpa (2000) desenvolveram técnicas de remoção de poluentes via adsorção em sistemas que envolveram flotação de partículas adsorventes e leito fluidizado, respectivamente, apresentando, ambas as autoras, o desenvolvimento de estudos que conciliaram viabilidade econômica e eficiência de remoção.

2.5.1. FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS ADSORVENTES (FPA)

O processo de flotação de partículas adsorventes (FPA) é estudado para ser aplicado em operações de tratamento de efluentes que necessitam a remoção de contaminantes e poluentes de difícil tratamento (sistemas diluídos e com uso de partículas finas). A FPA envolve a adsorção de cátions, ânions ou compostos orgânicos em um material adsorvente denominado “*carrier*” que é flotado (Féris *et al.*, 2002).

Este tipo de processo inclui quatro etapas básicas e os parâmetros envolvidos em cada uma controlam a eficiência do mesmo. A primeira etapa é a adsorção dos íons pela partícula transportadora, sendo que, para ocorrência de uma reatividade adequada, é fundamental o ajuste ótimo de parâmetros como pH, concentração de sólidos e tempo de residência. A segunda etapa é a floculação das partículas sólidas contendo os íons, de modo que ocorre uma agregação das partículas com conseqüente formação de flocos e, quando necessário, a hidrofobização dos mesmos. Na seqüência, ocorre a colisão e adesão bolha-partícula, de modo que as bolhas de ar ao serem introduzidas no sistema aderem-se aos agregados de partículas e propiciam sua ascensão à superfície do líquido. Finalmente, a última etapa consiste na flotação que proporciona o mecanismo de separação sólido-líquido (Féris, 2001; Rubio, 2003).

Féris *et al.* (2002) estudaram a remoção de metais pesados (Cu, Pb e Ni), em escala piloto através de flotação de partículas adsorventes utilizando rejeito de carvão como material adsorvente. Para o desenvolvimento dos estudos, os pesquisadores investigaram dois tipos de sistema definidos como FPA-FAD, o qual utiliza uma célula retangular convencional de flotação por ar dissolvido e FPA-Coluna, que faz uso de uma coluna, que recebe uma injeção de bolhas geradas em um venturi. Os resultados obtidos nos estudos mostraram elevada eficiência de remoção (superiores à 90%) para

ambos os sistemas, sendo a cinética de separação sólido-líquido mais elevada no sistema colunar.

Segundo Rubio, (2003), o sucesso do processo FPA depende da seleção de um bom material adsorvente com elevada área superficial e alta reatividade com o poluente a ser removido. O *carrier* pode ser uma partícula mineral, uma resina polimérica, carvão ativado, subprodutos industriais, entre outros. Dentre os principais materiais adsorventes, as zeólitas apresentam papel relevante, pois são ricas em sódio, potássio e cálcio e possuem propriedades únicas de adsorção.

Outra área de interesse é o uso de biomassa como material adsorvente. Esta alternativa, a biosorção, ainda encontra-se em nível de estudos em escala de bancada, sendo uma exceção o uso de biomassa seca de plantas aquáticas na remoção de óleos e outros compostos orgânicos (Schneider, 1995).

2.5.2. FLOCULAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

A floculação é um processo que tem por finalidade agregar partículas em suspensão que possuem pequeno diâmetro, reduzida velocidade de sedimentação ou dificuldade de separação via filtração. Os parâmetros que controlam a eficiência da floculação têm sido alvo de diversos estudos que objetivam otimizar este mecanismo. Dentre os principais destacam-se a dosagem e o peso molecular do flocculante, o cisalhamento nos flocos, a concentração de sólidos em suspensão, o pH e a temperatura do meio (Moudgil *et al.*, 1993).

Os flocculantes podem ser iônicos ou não iônicos e possuir cadeia molecular linear ou ramificada. A natureza dos polímeros proporciona características específicas que determinam os principais mecanismos envolvidos na adsorção destes às partículas que se deseja floccular, sendo que a seleção apropriada do flocculante requer o conhecimento da forma de adsorção do polímero na interface partícula-líquido que é governada por forças físicas, químicas e/ou físico-químicas (Moudgil *et al.*, 1993).

A eficiência de floculação de um determinado sistema pode ser otimizada pela adição de uma dosagem ótima de flocculante que é basicamente a quantidade máxima de polímero que o sólido pode adsorver para que ocorra a floculação. Esta dosagem depende principalmente do peso molecular e do caráter iônico do mesmo, sendo que a utilização de concentrações acima da concentração ótima estabelecida não possibilita aumento na eficiência, pois o excesso de polímero adsorvido torna as partículas

estericamente dispersas (Moudgil *et al.*, 1993). Entretanto, o peso molecular não é o único critério para avaliar a eficiência do processo, pois muitos pesquisadores, assim como Barany (2002), destacam a estrutura do polímero utilizado como um dos parâmetros determinantes, de modo que produtos com mesmo peso molecular podem apresentar estruturas diferenciadas que afetam diretamente o mecanismo em questão, pois polímeros com muitas ramificações são mais hidrofóbicos favorecendo a taxa de floculação.

De León *et al.* (2001), em seus estudos com bentonitas modificadas, mostraram que o fato do material adsorvente estar na forma floculada não afeta significativamente a sua capacidade de adsorção. Resultados similares são relatados por Englert (2004) que mostrou que a capacidade de adsorção dos flocos de zeólita natural não difere significativamente do material pulverizado e, portanto, viabiliza remoções através de operações de adsorção em leito fluidizado.

Serpa *et al.* (2005), que também estudaram adsorção em flocos poliméricos, salientam algumas desvantagens relacionadas à aplicação de materiais pulverizados, enfatizando que apesar de o carvão ativado pulverizado possuir elevadas área superficial e capacidade de adsorção, apresenta problemas operacionais como obstrução de poros e queda de pressão em sistemas de leito empacotado. Ainda, o uso de carvão ativado pulverizado em reatores de leito fluidizado é também inadequado, pois as partículas facilmente escapam da coluna inviabilizando o processo. De acordo com estas considerações, os autores desenvolveram um estudo de adsorção de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado e mostraram o potencial de adsorção deste material com remoções elevadas do corante (superiores a 90%). Ainda, enfatizaram as vantagens dos flocos sobre a cinética e capacidade de adsorção quando comparados com carvão granulado e pulverizado, além da conveniência de conduzir simultaneamente adsorção e separação sólido-líquido em estagio único.

2.5.3. LEITO FLUIDIZADO

Os leitos fluidizados ou também denominados leitos expandidos apresentam semelhança com os leitos fixos distinguindo apenas no modo de trajetória do fluido. A fluidização ocorre quando a queda de pressão no leito compacto, devido ao escoamento ascendente do fluido através do leito, torna-se igual ao peso do próprio leito ocasionando a expansão deste, o qual mantém a integridade da sua superfície horizontal

superior, da mesma forma quando estava estacionário. Neste estado, as partículas individuais se movem sob a influência do fluido escoante, apresentando semelhança com um líquido fervente, o qual entende-se por fluidizado (Foust *et al.*, 1982).

Operações de troca iônica têm sido desenvolvidas, especialmente, para o tratamento de soluções com sólidos suspensos porque as colunas de leito empacotado (fixo) tornam-se, na maioria dos casos, obstruídas. Inicialmente, diversos projetos de sistemas contínuos e semicontínuos foram desenvolvidos usando leitos fixos, entretanto, a utilização de leito fluidizado como uma fase de contato chamou a atenção para ser aplicada em sistemas de tratamento de efluentes. A principal vantagem dos sistemas de leito fluidizado em relação aos de leito fixo é a melhor transferência de massa entre as fases sólida e líquida devido ao melhor contato entre estas (Díaz *et al.*, 1998).

A velocidade mínima de fluidização é uma característica hidrodinâmica importante das operações em leito fluidizado, pois define a transição do comportamento de um leito de sólidos, inicialmente empacotado, para um leito fluidizado e, por isso, é um parâmetro crucial no projeto de reatores ou outros equipamentos de contato baseados em tecnologias de leito fluidizado (Serpa, 2000; Asif e Ibrahim, 2002; Englert, 2004).

3. EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E REAGENTES

Uma amostra (15 kg) do adsorvente zeólita natural granulada, proveniente da empresa Minera Formas[®] (Chile) com granulometria de aproximadamente 3 mm foi preparada e utilizada nos estudos de adsorção. Esta zeólita é composta fundamentalmente por clinoptilolita e mordenita e empregada, principalmente, na área da agricultura.

Membranas filtrantes com diâmetro médio de poros de 0,45 μm (Schleicher&Schuell[®]/ ME-25) foram utilizadas para separação sólido-líquido nos estudos de adsorção (ensaios em frascos agitados).

Papéis filtro quantitativo com diâmetro médio de poros de 28 μm (QUANTY[®], modelo JP 41) foram utilizados para a separação sólido-líquido nas etapas de ativação, funcionalização e reutilização do material adsorvente.

Frascos de vidro com volume de 0,1 L foram utilizados em todos os estudos de adsorção.

Picnômetro do tipo Wadon com volume 20 mL foi utilizado na determinação da massa específica nos estudos de caracterização da zeólita.

Estufa (Biomatic[®]) foi utilizada em todos os procedimentos de secagem dos materiais.

Balança analítica (SARTORIUS[®], modelo BP 210 S, precisão de $\pm 0,1$ mg) foi utilizada para pesagem e análise de umidade do material adsorvente.

Agitador do tipo Wagner (Marconi[®]) foi utilizado para promover a agitação das suspensões nos estudos de modificação, adsorção e reutilização do material adsorvente.

Bombas à vácuo (Fabbe Primar[®] modelo 141) foram utilizadas em todas as etapas de separação sólido-líquido em conjunto com filtros de porcelana (Chiarotti Mauá[®]) para papel filtro e filtros de acrílico (Micro Filtration Systems[®]) para membranas filtrantes.

Os reagentes de pureza analítica utilizados no preparo das soluções sintéticas para os estudos de ativação, funcionalização e adsorção foram, cloreto de sódio (NaCl - Nuclear[®]), cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Vetec[®]), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -

Nuclear[®]) sulfato de sódio (Na_2SO_4 - Reagen[®]) e isopropilxantato de sódio ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOCS}_2\text{Na}$ - Cytec[®]), respectivamente.

Para os estudos de capacidade de troca catiônica do material adsorvente foi utilizado o reagente de pureza analítica sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Nuclear[®]). Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCI}.3\text{H}_2\text{O}$) de pureza analítica (Synth[®]) foi utilizado na determinação da área superficial específica da zeólita via adsorção em meio aquoso.

Soluções de HNO_3 e KOH foram utilizadas para os ajustes de pH nas determinações de potencial zeta e nos estudos de estabilidade e adsorção de isopropilxantato de soluções aquosas.

Soluções de polímeros floculantes comerciais NALCO 8589 (catiônico/ ONDEO Nalco[®]), FLONEX 9045 (catiônico/ SNF Foerger[®]), MAFLOC 460 (catiônico/ SNF Foerger[®]), MAFLOC 2880 (aniônico/ SNF Foerger[®]) e QEMIFLOC AH1020 PWG (não-iônico/ Qemi International[®]) foram preparadas em concentrações de 1000 mg.L^{-1} e utilizadas nos estudos de floculação.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. ANÁLISES QUÍMICAS, FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS

A determinação de íons sulfato em soluções aquosas foi realizada utilizando o método de análise do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). Durante a análise, 0,1 L de amostra foi misturado com 5 mL de reagente ácido e com uma quantidade específica de cloreto de bário aplicando uma agitação com velocidade constante por um período de um minuto. Nestas condições, os íons sulfato foram precipitados com íons bário, e formaram precipitados cristalinos de sulfato de bário. A absorção de luz espalhada pela suspensão de sulfato de bário foi medida em um turbidímetro (Hach[®] - 2100N) e a concentração de íons sulfato foi determinada pela comparação da leitura com uma curva de calibração.

A concentração de íons isopropilxantato foi determinada utilizando o método de análise espectrofotométrico estudado por Woodcock e Jones (1973), que consiste em medidas de absorbâncias das soluções em espectrofotômetro ultra-violeta (Genesys[®]) utilizando a faixa de 301 nm. Os dados de absorbância são transformados em

concentração de isopropilxantato de sódio utilizando uma equação linear obtida através de uma curva de calibração.

As concentrações de íons bário (Ba^{2+}) e íons cobre (Cu^{2+}), das soluções aquosas, foram determinadas em equipamento espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN[®], modelo AAS -110), de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995).

A determinação da concentração de nitrogênio amoniacal nas amostras de soluções aquosas foi realizada utilizando o método de análise titulométrico com etapa preliminar de destilação, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). A destilação foi realizada em uma unidade automática de destilação a vapor (VELP SCIENTIFICA[®], modelo UDK 130 D) e a titulação em um titulador automático (Metrohm[®], modelo Totrino SM 702). A concentração obtida é expressa em mg NH_3-N .

A concentração de azul de metileno foi determinada em um fotômetro (Merk[®], modelo SQ 118) utilizando um comprimento de onda de 660 nm, sendo as leituras comparadas com uma curva de calibração e a concentração expressa em $mg.L^{-1}$ (van den Hul e Lyklema, 1968).

O pH das soluções e suspensões aquosas foi determinado com o auxílio de um medidor de pH (ANALION[®], modelo PM 608).

A temperatura das suspensões aquosas foi determinada com termômetro de mercúrio, sendo expressa em graus Celsius ($^{\circ}C$).

A turbidez residual dos sobrenadantes dos estudos de floculação foi medida pelo método nefelométrico utilizando um turbidímetro (Hach[®] - 2100N) e expressa em NTU.

3.2.2. PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE

O preparo do material adsorvente consistiu basicamente de etapas de moagem, peneiramento, homogeneização e quarteamento. A zeólita granulada foi submetida à uma etapa inicial de moagem a seco em moinho automático (Little Falls[®], modelo Mixers Pulveizers Rotary Cutters) com massa de alimentação de 1,0 kg e carga de corpo moedor (seixos) de aproximadamente 4 kg por um período de 60 minutos. O material moído foi peneirado com o auxílio de peneiras à base de telas de aço estruturadas em armações metálicas quadradas com lados de 4,5 cm e suportadas em um agitador vibratório automático (Produtest[®]), com uma carga de 1,0 kg por um período de 20

minutos. O material retido na peneira de 100 Mesh Tyler® (abertura nominal de 149 µm) foi novamente alimentado ao moinho aplicando as mesmas condições citadas anteriormente. Todo o material passante na peneira de 100 Mesh Tyler® foi adequadamente homogeneizado utilizando uma lona. Posteriormente, foi realizado o quarteamento que representou uma divisão do material pulverizado com o auxílio de um amostrador do tipo Jones (Hebro®) que dividiu em duas partes uma alimentação de 2 kg que deslizou sobre as calhas do equipamento permitindo o recolhimento separadamente.

A Figura 2 mostra o esquema geral das etapas realizadas no preparo do material adsorvente.

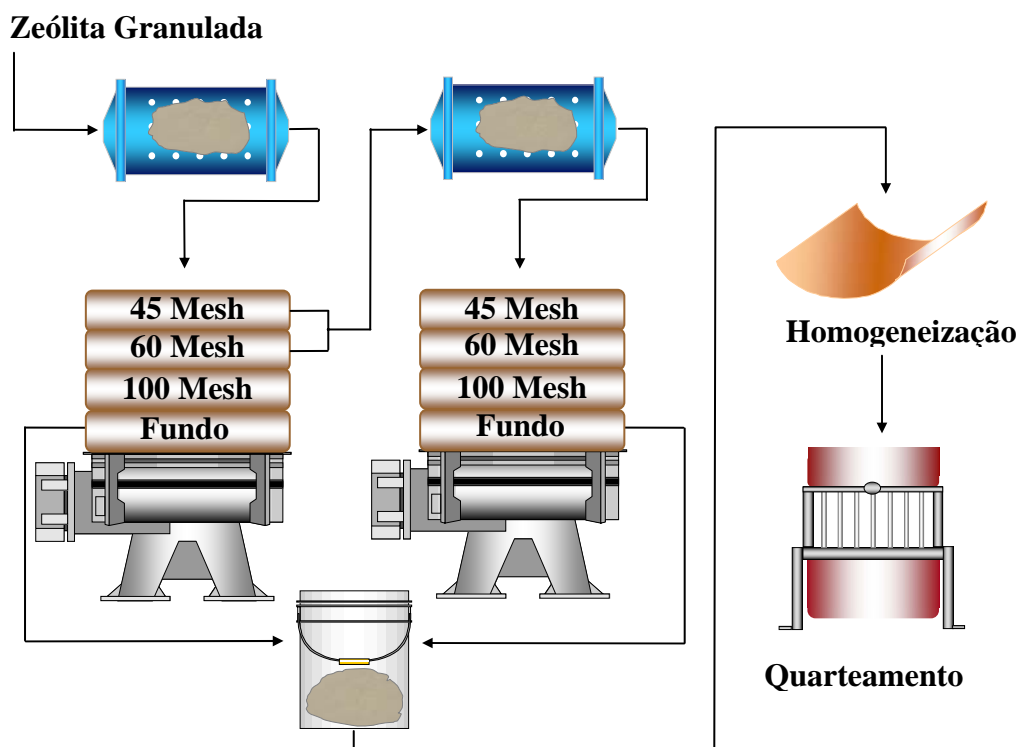


Figura 2. Fluxograma geral das etapas de preparo do material adsorvente.

3.2.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA, MINERALÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA DA ZEÓLITA

3.2.3.1. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica da zeólita pulverizada foi determinada em um equipamento de análise granulométrica de partículas (CILAS[®], modelo 1064). As análises foram realizadas em duplicata.

3.2.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Uma estimativa da composição química elementar através de espectros de raios-X (Energy Dispersion X-Ray/EDX), bem como imagens digitais da superfície da amostra de zeólita foram realizadas no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF-UFRGS), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (PHILIPS[®], modelo XL20). Previamente à análise, a amostra foi preparada em um suporte adequado e coberta com uma camada (aproximadamente 20 nm) de ouro (Au) em uma câmara de vácuo de argônio (Blazers Union[®], modelo SCD 040), a fim de permitir a obtenção das imagens.

3.2.3.3. ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial específica da zeólita pulverizada foi determinada pelo método de adsorção de azul de metileno. Soluções aquosas (0,1 L) de azul de metileno com distintas concentrações foram agitadas por um período de uma hora (frascos agitados) à temperatura ambiente na presença de uma quantidade definida de material sólido (0,1 g) e deixadas em repouso por 23 horas. Após este período, as suspensões foram centrifugadas (Sigma Laborzentrifugen[®], modelo 2K15) com posterior coleta das soluções sobrenadantes e as concentrações de azul de metileno foram determinadas. O procedimento experimental foi realizado em duplicata. A adsorção seguiu o modelo de Langmuir e considerou a área da seção transversal da molécula de azul de metileno de $1,08 \text{ nm}^2$ (van den Hul e Lyklema, 1968).

3.2.3.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

Para determinação da capacidade de troca catiônica da zeólita pulverizada, foi realizada uma ativação do material através do contato entre a zeólita e uma solução de cloreto de sódio (NaCl), de modo que 5 g do material e 0,05 L de solução de NaCl 1 M foram agitados (frascos agitados) por um período de 24 horas. A suspensão resultante foi filtrada a vácuo com papel filtro quantitativo e lavada com 0,3 L de água deionizada. O material ativado úmido foi seco em estufa a 100°C por 24 horas e utilizado posteriormente em estudos de adsorção de nitrogênio amoniacal com procedimentos experimentais similares aos estudos de adsorção descritos no item 3.2.7, utilizando 0,25 g de zeólita; 0,1 L de solução 100 mg NH₃-N.L⁻¹ e tempo de contato de 2 horas.

Os dados obtidos foram calculados de acordo com o número de equivalentes-grama do cátion amônio (18 mg NH₃-N.meq⁻¹ NH₄⁺) adsorvidos.

3.2.3.5. MASSA ESPECÍFICA E POROSIDADE

A massa específica da zeólita pulverizada foi determinada a partir do método de picnometria. Uma quantidade de material foi inserida em um picnômetro e água à temperatura de 4 °C, foi adicionada à este recipiente até completo volume. As seguintes massas foram medidas em balança analítica: picnômetro vazio (m_o), picnômetro contendo água (m_l), picnômetro contendo amostra (m_s) e picnômetro contendo amostra e líquido (m_{sl}). A diferença entre o volume do picnômetro e o volume ocupado pela massa de água (considerando a massa específica da água à temperatura de 4°C igual à 1 g.cm⁻³) corresponde ao volume do material inserido no picnômetro. O procedimento foi realizado em duplicada. A massa específica das partículas (ρ_p) foi determinada pela Equação 45 e expressa em g.cm⁻³

$$\rho_p = \frac{\rho_l(m_s - m_o)}{(m_l + m_o) - (m_{sl} - m_s)} \quad \text{Eq. 45}$$

onde, ρ_l é a densidade do líquido (água).

A porosidade (ε) foi determinada a partir da diferença entre a unidade e a relação massa específica *bulk* (ρ_b) e massa específica da partícula (ρ_s) conforme mostra Equação 46 (Dekker, 1997).

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right) \quad \text{Eq. 46}$$

onde, ρ_b e ρ_s são as massas específicas *bulk* e real, respectivamente.

3.2.3.6. UMIDADE

A umidade do material pulverizado foi determinada secando 1 g de zeólita em estufa, à temperatura constante de 100°C por um período de 24 horas. Após a secagem, o material foi resfriado em dessecador a vácuo e sua massa foi determinada em balança analítica para diversos instantes de tempo, obtendo uma estimativa da cinética de absorção de umidade do ar pelo material. A umidade da amostra foi obtida a partir do cálculo da diferença entre a massa do material seco (primeiro instante de tempo após a retirada do dessecador) e a massa do material úmido em equilíbrio com o ambiente (último instante de tempo). O procedimento foi realizado em duplicata.

3.2.3.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de difração de raios-X da amostra de zeólita pulverizada foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER-UFRGS) em equipamento Philips (Modelo MPD[®]) equipado com monocromador de grafite e um anodo rotativo de cobre operando a 40 kV e 40 mA. O difratograma obtido nesta análise, juntamente com dados dos principais elementos constituintes da amostra, obtidos através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram tratados com auxílio de ferramentas eletrônicas do Software Philips X'Pert[®] e, conseqüentemente, foram identificadas as principais fases minerais presentes na amostra.

3.2.3.8. POTENCIAL ZETA

O potencial zeta das amostras dos materiais particulados foi medido em distintos valores de pH em equipamento de microeletroforese (modelo Zeta Plus[®]) com célula de acrílico quadrada (1 cm de aresta) apresentando eletrodos próximos entre si e distantes das paredes da mesma. As amostras de zeólita foram peneiradas a seco e as partículas com tamanho inferior à 37 μm foram suspensas em uma solução aquosa de KNO_3 ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) com ajustes de pH via adição de HNO_3 (para valores menores que 7,0) e KOH (para valores maiores que 7,0). As medidas de mobilidade eletroforética foram

realizadas e convertidas em valores de potencial eletrocinético zeta (expresso em mV). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3.2.4. MODIFICAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Estudos prévios de funcionalização da zeólita natural e da zeólita ativada, com íons cobre e íons bário, foram realizados, conforme descrito no item 3.2.4.2, com a finalidade de validar a eficiência do pré-tratamento através do processo de ativação da zeólita natural.

3.2.4.1. ATIVAÇÃO

A ativação da zeólita foi realizada a partir do contato entre o material adsorvente e uma solução aquosa de NaCl em frascos agitados. Uma quantidade do material (5 g) foi agitada (50 rpm) com 0,05 L de uma solução de NaCl 1 M por um período de 24 horas à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi filtrada em filtro de porcelana com papel filtro quantitativo e o material modificado úmido foi lavado com 0,30 L de água deionizada e seco em estufa (100°C) por um período de 24 horas.

3.2.4.2. FUNCIONALIZAÇÃO

A funcionalização com íons bário foi realizada através do contato entre 5 g de zeólita ativada (ZA-Na) e 0,05 L de uma solução de cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A funcionalização com íons cobre utilizou a mesma quantidade do material em contato com 0,05 L de uma solução de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). As concentrações de íons bário e íons cobre ($1,08 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$) foram baseadas na capacidade de troca catiônica determinada pelos estudos descritos no item 3.2.3.4. As suspensões foram agitadas (50 rpm) por um período de 24 horas e posteriormente filtradas em papel filtro quantitativo, sendo determinadas, através de espectroscopia de absorção atômica, as concentrações iniciais e residuais de íons bário e íons cobre das soluções utilizadas. O material funcionalizado foi lavado com 0,50 L de água deionizada e seco em estufa (100°C) por um período de 24 horas.

A Figura 3 ilustra um esquema geral das etapas realizadas na modificação do material adsorvente.

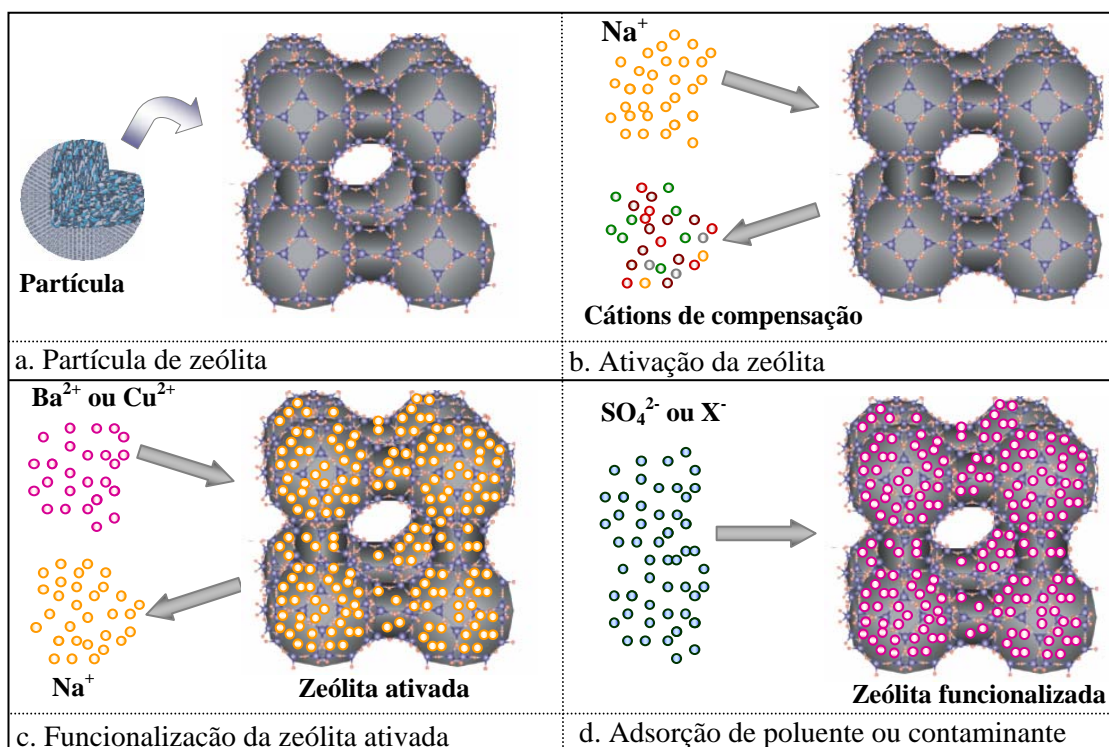


Figura 3. Descrição esquemática das etapas estudadas na modificação do material adsorvente. a). Partícula de zeólita; b). Etapa de ativação com cátions Na^+ ; c). Etapa de funcionalização com cátions Ba^{2+} ou Cu^{2+} ; d). Adsorção de íons sulfato ou isopropilxantato.

3.2.5. ESTUDOS DE ESTABILIDADE DE COLETORES DE FLOTAÇÃO

A influência do pH sobre a estabilidade das soluções aquosas de isopropilxantato de sódio $\{(\text{CH}_3)_2\text{CHOCS}_2\text{Na}\}$ foi estudada em frascos contendo soluções com concentrações de 10 mg.L^{-1} . Após o preparo das soluções aquosas, foram realizados adequados ajustes de pH (faixa: 5,0 – 11,0) e os recipientes foram submetidos ao repouso, sendo realizadas amostragens em diferentes instantes de tempo por um período de 24 horas. Após cada coleta, foram determinadas as concentrações residuais do poluente. Todos os estudos e análises foram realizados em duplicata.

3.2.6. ESTUDOS DE ELUIÇÃO

Estudos de eluição de íons bário foram realizados a partir do contato, em frascos agitados, entre 0,1 g de zeólita funcionalizada com íons bário e 0,1 L de água deionizada e entre a mesma quantidade do mesmo material e 0,1 L de uma solução

aquosa de sulfato de sódio (Na_2SO_4) de concentração conhecida (100 mg.L^{-1}) com distintos valores de pH. As suspensões foram agitadas (50 rpm) à temperatura ambiente. Após o período de contato de 2 horas, as suspensões foram filtradas à vácuo e as soluções resultantes coletadas para posterior determinação de íons bário através de análise de absorção atômica. Da mesma forma, as soluções resultantes da etapa de lavagem e processo de adsorção dos estudos de reutilização do material saturado foram analisadas.

Para os estudos de eluição de íons cobre, foram analisadas soluções resultantes do contato entre uma quantidade de zeólita funcionalizada com íons cobre (1 g) e 0,1 L de água deionizada nas mesmas condições experimentais descritas anteriormente, bem como as soluções resultantes dos estudos de adsorção de íons isopropilxantato (item 3.2.7). Todos os estudos e análises foram realizados em duplicata.

3.2.7. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM ZEÓLITA FUNCIONALIZADA PULVERIZADA

Os estudos de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário foram realizados, em duplicata, em frascos de vidro com tampa contendo o material particulado e 0,1 L de solução sintética com distintas concentrações de íons sulfato. Os estudos de adsorção de íons isopropilxantato foram, da mesma forma, realizados em frascos agitados contendo distintas concentrações do material adsorvente em contato com 0,1 L de solução de isopropilxantato de sódio ($((\text{CH}_3)_2\text{CHOCS}_2\text{Na})$) de concentração conhecida (60 mg.L^{-1}). A agitação (50 rpm) do sistema foi promovida à temperatura ambiente por um período de 2 horas, sendo as suspensões posteriormente filtradas a vácuo com membrana e as soluções filtradas analisadas (pH, temperatura e concentração de íons).

A Figura 4 mostra um fluxograma geral das etapas realizadas nos estudos de adsorção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita pulverizada.

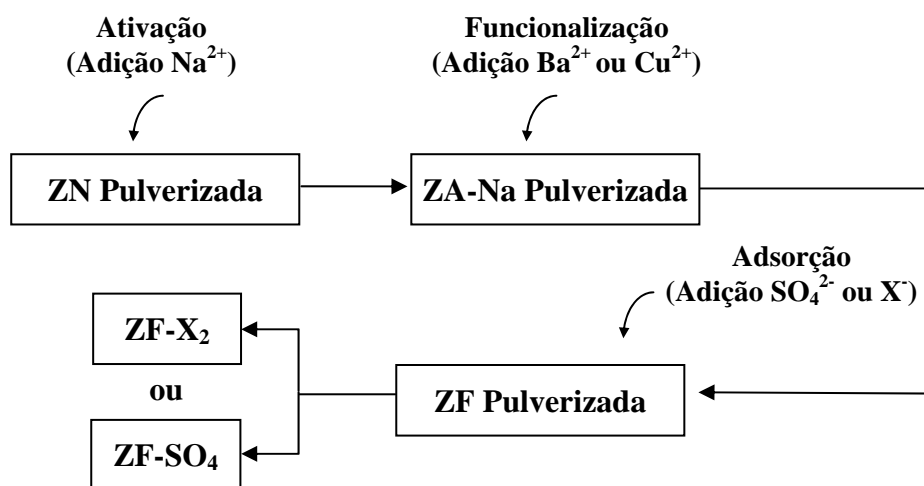


Figura 4. Fluxograma geral das etapas dos estudos de adsorção de íons em zeólita pulverizada.

O procedimento experimental também foi aplicado para estudos da influência do pH sobre a capacidade de adsorção de íons sulfato, de modo que uma solução de concentração conhecida foi submetida à adequados ajustes de pH e posterior contato com o material adsorvente funcionalizado com íons bário nas mesmas condições experimentais citadas anteriormente.

A cinética dos processos de adsorção foi determinada aplicando-se as mesmas condições experimentais do procedimento acima descrito, variando o tempo de contato entre uma quantidade fixa de material adsorvente e uma solução com concentração fixa de íons a serem removidos. Todos os estudos foram realizados em duplicata.

A quantidade de poluente removida por unidade de massa do material adsorvente (q), foi calculada de acordo com a Equação 4 (item 2.1.1). O modelo cinético de primeira ordem (Equação 22) foi utilizado para descrever os dados cinéticos obtidos nos estudos. Os modelos de Langmuir e Freundlich (Equações 15 e 18, respectivamente), foram utilizados no equacionamento dos dados de equilíbrio obtidos (isotermas). Os ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich foram realizados através da linearização das equações dos modelos (Equações 15 e 18), dadas pelas Equações 17 e 19, respectivamente.

3.2.8. ESTUDOS DE REUTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA PULVERIZADA SATURADA

Para a realização dos estudos de reutilização do material adsorvente pulverizado saturado, o mesmo foi ativado e funcionalizado conforme descrito nos itens 3.2.4.1 e 3.2.4.2. A zeólita funcionalizada com íons bário foi saturada com íons sulfato através do contato entre uma quantidade do material (1 g) e uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) com concentração de íons sulfato de 1800 mg.L^{-1} seguindo procedimento experimental dos estudos de adsorção em material pulverizado (item 3.2.7).

Uma quantidade (5 g) do material saturado seco foi contatada em frascos agitados (50 rpm) com 0,05 L de solução de cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com concentração de íons bário de $1,0 \text{ meq.g}^{-1}$ baseada na capacidade de adsorção de íons sulfato estudada para a concentração específica (1800 mg.L^{-1}). Após o período de contato (2 h) as suspensões resultantes foram filtradas e o material retido no papel filtro quantitativo foi lavado com água deionizada (0,50 L), seco em estufa ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 horas e posteriormente utilizado em estudos de adsorção. A quantidade de íons sulfato removida por unidade de massa do material adsorvente (q), foi calculada de acordo com a Equação 4 (item 2.1.1).

A Figura 5 mostra o fluxograma geral das etapas realizadas nos estudos de reutilização do material adsorvente pulverizado.

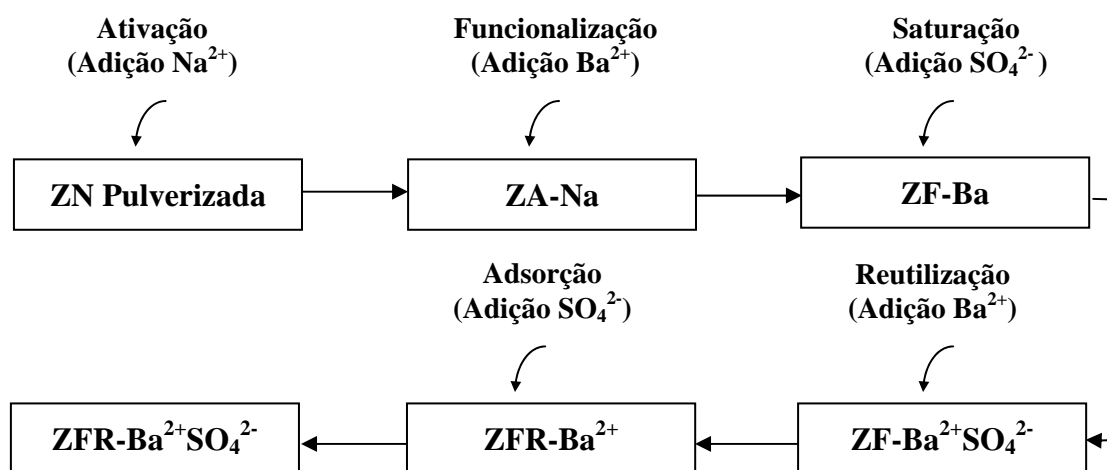


Figura 5. Fluxograma geral das etapas realizadas nos estudos de reutilização do material adsorvente pulverizado.

3.2.9. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO

Os estudos de floculação foram estruturados na hipótese de aplicação em operações de adsorção-flotação e leito fluidizado (Serpa, 2000; Féris, 2001; Englert, 2004). No caso da adsorção-flotação, o processo de adsorção antecede a floculação e, com isto, os estudos de formação de flocos foram realizados em soluções contendo a espécie poluente e/ou contaminante. Em operações de adsorção em leito fluidizado, o material particulado é floculado e posteriormente ocorre a adsorção em flocos e, então, para estes estudos a floculação dos materiais ocorreu em contato com a água. Com isto, os sistemas adotados consistiram na utilização das seguintes suspensões: zeólita funcionalizada com íons bário e água deionizada (visando leito fluidizado), zeólita funcionalizada com íons bário e solução aquosa com concentração específica (1800 mg.L^{-1}) de íons sulfato (visando adsorção-flotação), zeólita funcionalizada com íons cobre e água deionizada (visando leito fluidizado) e zeólita funcionalizada com íons cobre e solução aquosa com concentração específica (120 mg.L^{-1}) de íons isopixantato (visando adsorção-flotação).

O procedimento experimental seguiu o método do teste de jarros, de modo que uma quantidade do material adsorvente (1 g) foi misturada com 0,5 L de solução aquosa em recipientes retangulares (jarros) de volume 0,6 L. Foi aplicada uma agitação de 120 rpm durante um período de 15 minutos para o alcance do equilíbrio químico da adsorção. Após este período soluções de diferentes polímeros floculantes (catiônicos, aniônicos e não-iônicos) foram adicionadas aos sistemas e os seguintes tempos de contato foram aplicados: 4 minutos de agitação rápida (120 rpm) possibilitando os mecanismos de difusão dos polímeros com conseqüente adsorção e conformação das cadeias poliméricas, 6 minutos de agitação lenta (50 rpm) viabilizando o crescimento dos flocos formados e, finalmente, 5 minutos de decantação. Um volume (0,025 L) de sobrenadante final foi coletado em determinada altura (6 cm da aresta inferior) dos jarros e, inserido em cubetas de vidro de 0,03 L para posterior análise de turbidez residual.

A velocidade de sedimentação dos flocos formados foi determinada após agitação manual de uma proveta (0,5 L), avaliando o tempo de sedimentação de uma população de flocos (10 flocos) para uma dada distância percorrida (10 cm). Os polímeros floculantes que possibilitaram melhores condições operacionais (adequadas velocidade de sedimentação dos flocos e turbidez residual do sobrenadante) foram

utilizados em distintas concentrações nos sistemas (suspensões) citados anteriormente visando o conhecimento da dosagem ótima através das mesmas condições experimentais do procedimento descrito.

3.2.10. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM ZEÓLITA FUNCIONALIZADA FLOCULADA

Os estudos de adsorção de poluentes em zeólita funcionalizada floculada foram realizados de forma similar aos estudos de adsorção com o material pulverizado. Todavia, foi utilizada uma quantidade fixa (1 g) de material sólido e concentração variável das soluções iniciais de ambos os poluentes. Ainda, o procedimento aqui descrito diverge do anterior (item 3.2.7) devido à realização de uma etapa prévia de floculação do material pulverizado, de modo que uma quantidade do material adsorvente (1 g) foi misturada, em frascos agitados, com 0,05 L de água deionizada. Uma dosagem ótima de solução de polímero floculante, de acordo com os estudos descritos no item 3.2.9, foi adicionada aos frascos que foram dispostos em agitador com os seguintes tempos de contato: 1 minuto de agitação rápida (70 rpm) e 4 minutos de agitação lenta (30 rpm). Posteriormente os frascos foram retirados do agitador para adição de 0,05 L de solução aquosa contendo o dobro da concentração desejada (considerando diluição de 50%).

Os frascos foram novamente posicionados no agitador e, então, foi aplicada uma agitação lenta (30 rpm) por um período de 2 horas. Após o período descrito, as suspensões foram filtradas à vácuo em membranas e as soluções filtradas foram coletadas para posterior análise de temperatura, pH, concentração residual de íons sulfato e isopropilxantato. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A Figura 6 mostra o fluxograma geral das etapas realizadas nos estudos de adsorção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita funcionalizada floculada.

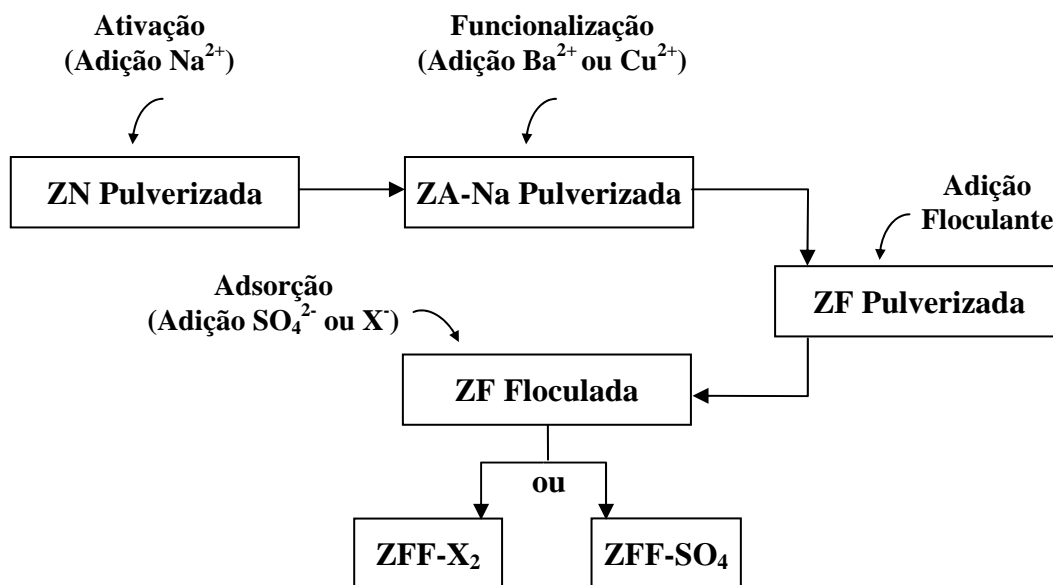


Figura 6. Fluxograma geral das etapas dos estudos de adsorção em zeólita funcionalizada floculada.

3.2.11. ESTUDOS DE REUTILIZAÇÃO DOS FLOCOS DE ZEÓLITA SATURADA

Para a realização dos estudos de reutilização dos flocos do material adsorvente, o mesmo foi ativado, funcionalizado e floculado conforme descrito nos itens 3.2.4.1, 3.2.4.2 e 3.2.10. Os flocos de zeólita funcionalizada com íons bário foram saturados com íons sulfato através do contato entre uma quantidade do material (1 g) e uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) com concentração de íons sulfato de 1800 mg.L^{-1} seguindo procedimento experimental dos estudos de adsorção em material floculado (3.2.10). Após o período estipulado, os frascos foram retirados do agitador e postos em repouso por um período de 10 minutos para decantação total dos flocos, sendo o sobrenadante final retirado do frasco com o auxílio de pipeta volumétrica (0,1 L). Um volume (0,1 L) de água deionizada foi inserido nos frascos de vidro contendo os flocos molhados e uma agitação manual, cuidadosamente lenta, foi realizada a fim de proporcionar a lavagem dos mesmos, sendo este procedimento reproduzido por três vezes consecutivas, totalizando um volume de água deionizada de 0,3 L na lavagem dos flocos. A última lavagem recebeu uma adição de $0,1 \text{ mg.g}^{-1}$ de solução de polímero floculante, devido ao fato de que durante a etapa de lavagem uma fração deste composto foi removida provocando a desagregação de alguns flocos. Após a reposição de polímero floculante, os frascos foram novamente inseridos no agitador e os seguintes

tempos de contato foram aplicados: 1 minuto de agitação rápida (70 rpm) e 4 minutos de agitação lenta (30 rpm). A suspensão resultante foi filtrada à vácuo em papel filtro quantitativo e o material retido (flocos) novamente inseridos nos seus respectivos frascos através da passagem cuidadosa de 0,05 L de solução de cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sobre o papel filtro direcionando os flocos ao interior dos frascos de vidro que foram novamente fechados e posicionados no agitador (30 rpm) por um período de 2 horas. Após o período citado, os frascos foram retirados do agitador e deixados em repouso por 10 minutos. O sobrenadante foi retirado e os flocos regenerados com íons bário foram novamente lavados de forma semelhante à descrita anteriormente, sendo a última lavagem coletada para posterior análise de íons bário e íons sulfato.

Os flocos retidos no papel filtro após a lavagem, foram, da mesma forma, direcionados ao interior dos frascos através de um volume fixo (0,1 L) de solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) com concentração variável de íons sulfato. Os frascos foram posicionados no agitador (30 rpm) em temperatura ambiente por um período de 2 horas, sendo as suspensões posteriormente filtradas a vácuo com membrana e as soluções filtradas analisadas (pH, temperatura, concentração de íons).

A Figura 7 mostra o fluxograma geral das etapas realizadas nos estudos de reutilização do material floculado.

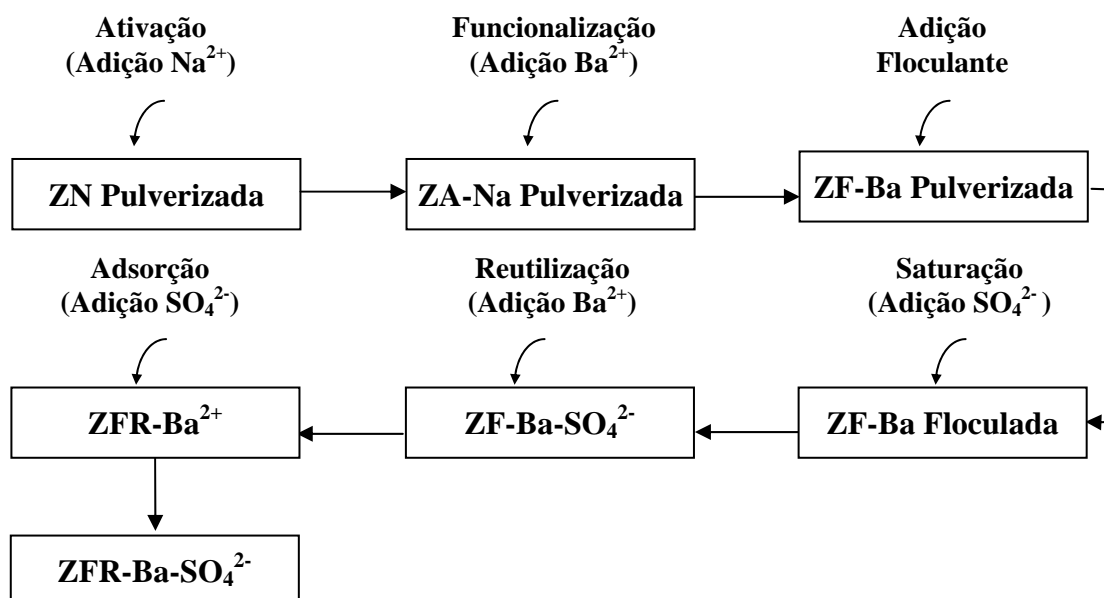


Figura 7. Fluxograma geral dos estudos de reutilização do material adsorvente floculado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE

O preparo da amostra de zeólita granulada ocorreu de forma satisfatória com obtenção de um adequado material pulverizado. As Figuras 8 e 9 mostram o material antes e depois do preparo, respectivamente.

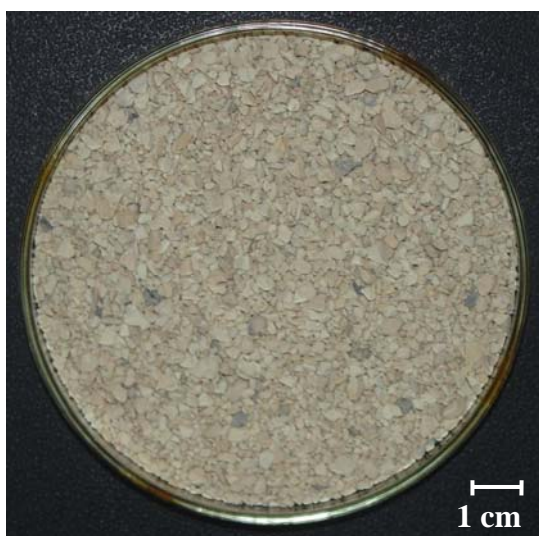


Figura 8. Zeólita granulada
(vista de topo)



Figura 9. Zeólita pulverizada
(vista de topo)

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.2.1. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica das amostras de zeólita, obtida através do analisador de tamanho de partículas CILAS[®], é mostrada na Figura 10.

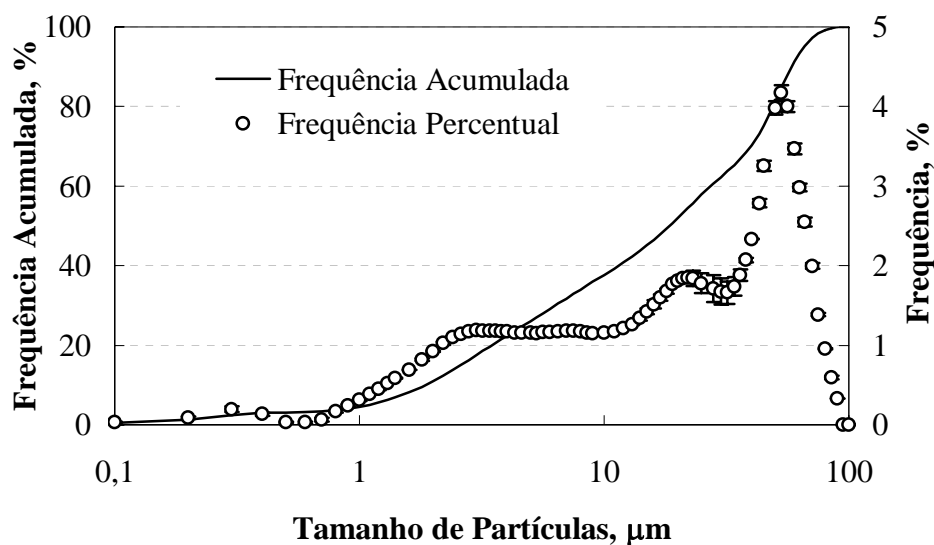


Figura 10. Distribuição granulométrica da amostra de zeólita – Análise CILAS®.(Erro exp.: $\pm 0,012\%$).

De acordo com a Figura 10 a amostra de zeólita apresentou 100% das partículas com tamanho inferior à $105 \mu\text{m}$ (140 Mesh Tyler®), sendo que aproximadamente 70% das partículas desta amostra apresentaram tamanho menor que $37 \mu\text{m}$ (400 Mesh Tyler®). O diâmetro volumétrico médio obtido para amostras de zeólita foi de $25,4 \mu\text{m}$ (Erro exp.: $\pm 0,01 \mu\text{m}$).

4.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fotomicrografias de partículas da amostra de zeólita, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ilustram a elevada porosidade deste material conforme mostram as Figuras 11 e 12.

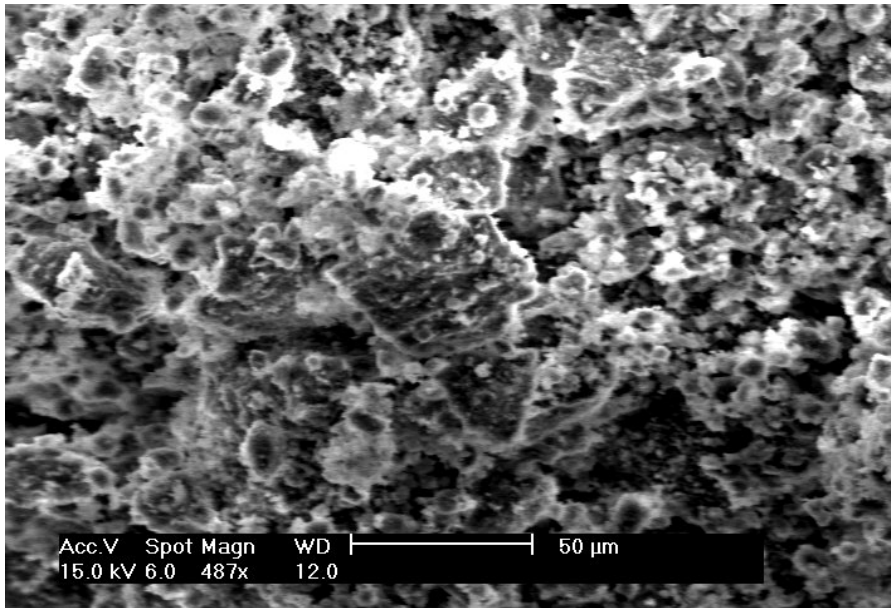


Figura 11. Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para partículas de zeólita. Escala (barra) de 50 μm e magnificação de 487 vezes.

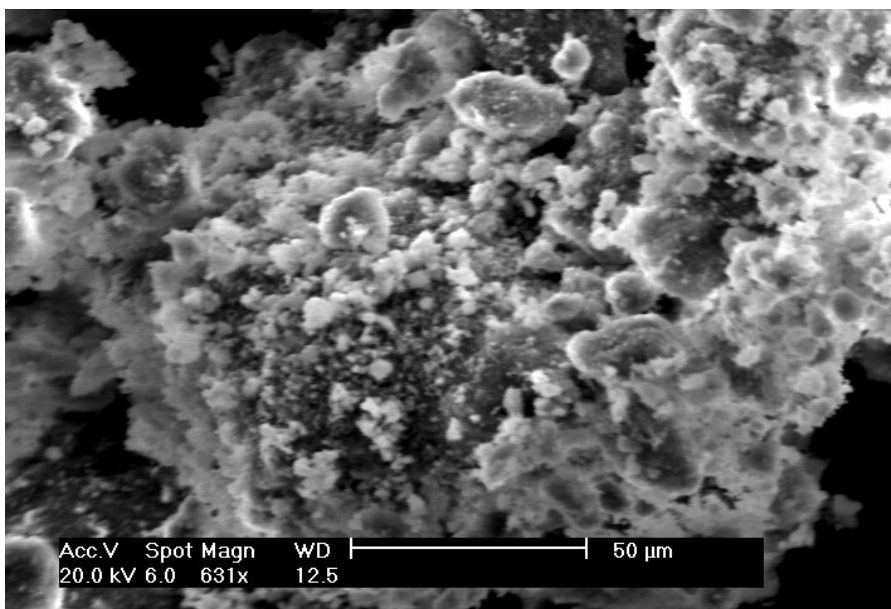


Figura 12. Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para partículas de zeólita. Escala (barra) de 50 μm e magnificação de 631 vezes.

A análise qualitativa aproximada da composição química elementar é mostrada no espectro obtido por EDX conforme mostra a Figura 13.

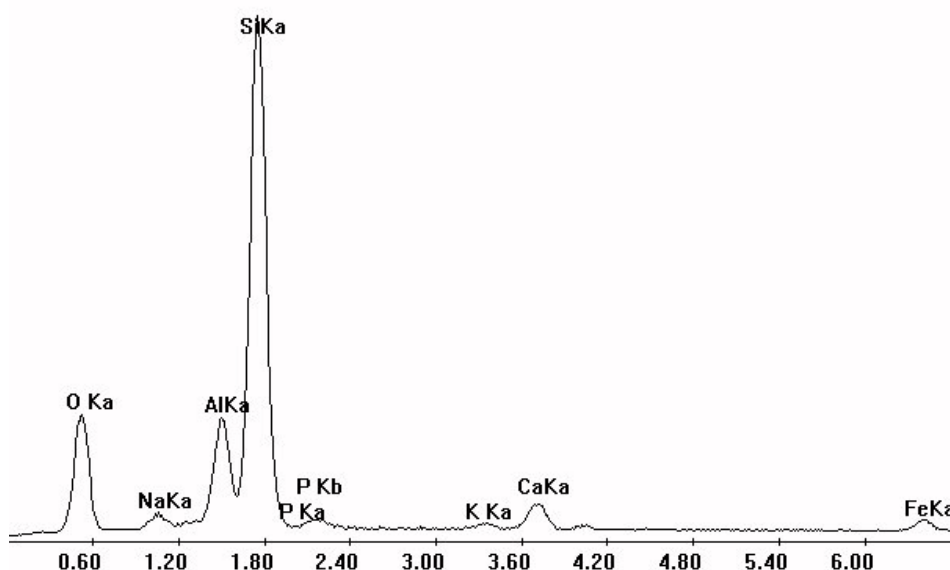


Figura 13. Análise química qualitativa da amostra de zeólita.

A Figura 13 mostra os picos relacionados aos principais elementos químicos constituintes da amostra de zeólita que são: Oxigênio (O), Sódio (Na), Alumínio (Al), Silício (Si), Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Ferro (Fe). Estes resultados estão em acordo com dados obtidos por Englert e Rubio (2005) na caracterização de amostras de uma zeólita natural proveniente, também, da empresa Minera Formas[®] (Chile).

4.2.3. ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial específica da zeólita, disponível à difusão-adsorção da molécula de azul de metileno, foi determinada em $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Erro exp.: $\pm 4,2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos para determinação desta área superficial específica, adequadamente linearizados para a obtenção dos parâmetros de ajuste do modelo matemático de Langmuir são mostrados nas Figuras 14 e 15.

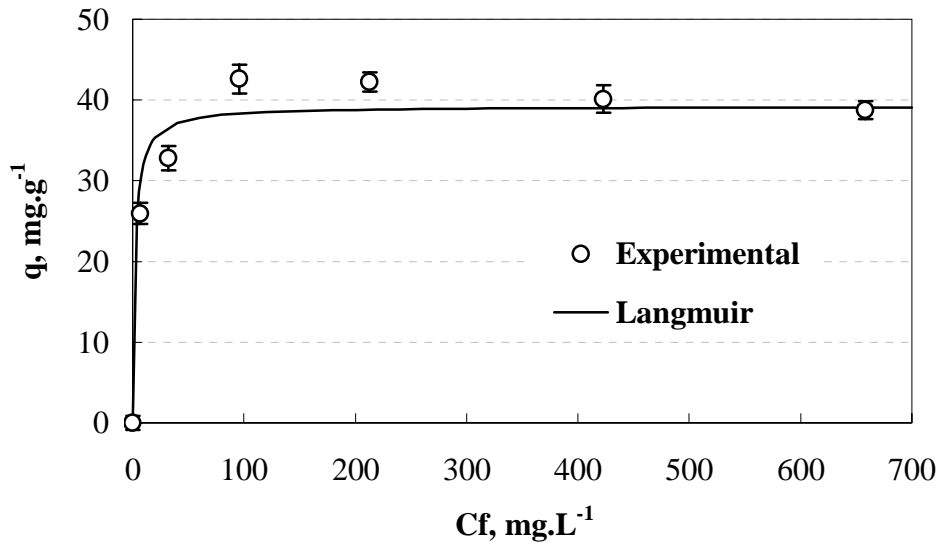


Figura 14. Isotherma de adsorção de azul de metileno na zeólita. Condições experimentais: T: 25 °C; t_{cont} : 24 h. Erro exp.: $\pm 0,3 \text{ mg.g}^{-1}$.

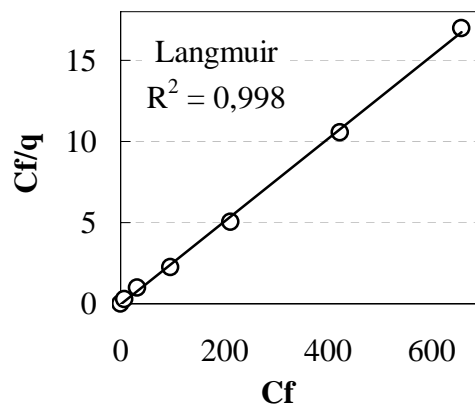


Figura 15. Linearização da isoterma de adsorção de azul de metileno em zeólita - Modelo de Langmuir. Condições experimentais: T: 25 °C; t_{cont} : 24 h. Erro exp.: $\pm 0,3 \text{ mg.g}^{-1}$.

Conforme mostra a Figura 15 o modelo de Langmuir correlacionou bem os dados experimentais ($R^2 = 0,99$), sendo os valores obtidos para os parâmetros q_m e K de $39,2 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,45 \text{ L.mg}^{-1}$, respectivamente.

4.2.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A capacidade de troca catiônica obtida para a amostra de zeólita ativada com íons sódio foi de $1,08 \text{ meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ ($19,40 \text{ mg NH}_3\text{-N} \cdot \text{g}^{-1}$) com um erro experimental de $\pm 0,02 \text{ meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,30 \text{ mg NH}_3\text{-N} \cdot \text{g}^{-1}$).

4.2.5. MASSA ESPECÍFICA E POROSIDADE

Os valores médios de massa específica e de porosidade obtidos para a zeólita foram de $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Erro exp.: $\pm 0,007 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) e $0,89$ (Erro exp.: $\pm 0,0002$), respectivamente.

4.2.6. UMIDADE

Os dados cinéticos de absorção de umidade do ar pela zeólita são mostrados na Figura 16.

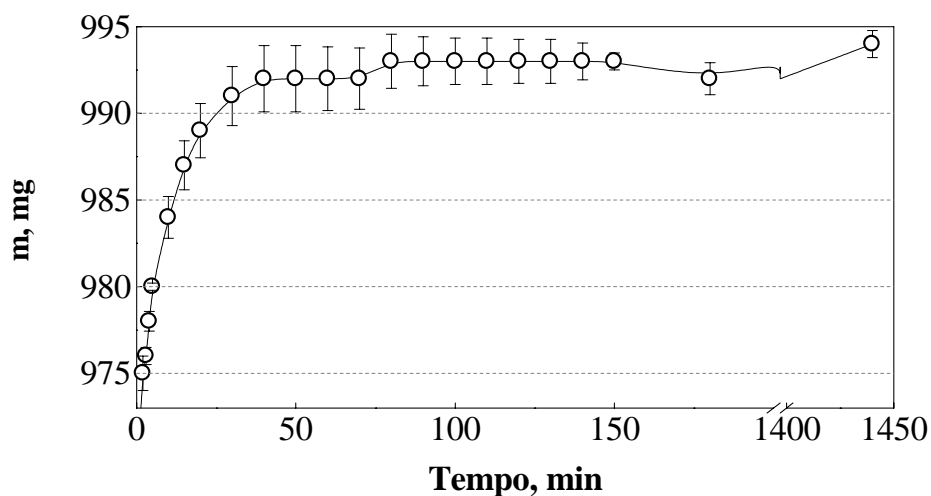


Figura 16. Cinética de absorção de umidade do ar pela zeólita. Erro exp.: $\pm 0,45 \text{ mg}$.

A Figura 16 mostra que a zeólita absorve lentamente a umidade do ar requerendo um período superior à, aproximadamente, 60 minutos para atingir o equilíbrio com a atmosfera presente, aumentando 2,5 % da sua massa em base seca.

4.2.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O difratograma obtido para a amostra de zeólita é mostrado na Figura 17.

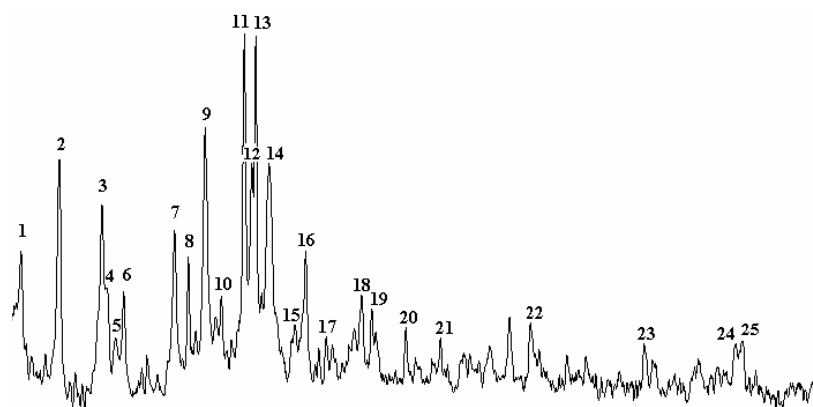


Figura 17. Difratoograma obtido por análise de raios-X da amostra de zeólita.

As informações, obtidas por EDX na análise da composição mineralógica, dos principais elementos (O, Na, Al, Si, P, K, Ca e Fe) que constituem o material adsorvente foram processadas no software Philips X'Pert[®], juntamente com o difratograma de raios-X, possibilitando a identificação dos principais picos correspondentes às principais fases minerais presentes na amostra (Tabela 5).

Tabela 5. Principais fases minerais presentes na amostra de zeólita.

Fases Minerais	Fórmula molecular	Picos
Clinoptilolita	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_{17})\text{O}_{72}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2, 9, 10, 11, 15
Gismondine	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	17, 21
Heulandita	$\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7, 16
Mordenita	$(\text{Ca},\text{Na},\text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1, 12, 20, 9, 5, 19, 3, 4
Offretita	$(\text{K},\text{Ca},\text{Mg})_3\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	6
Quartzo	SiO_2	8, 13, 18, 21, 22, 23, 24, 25
Aluminossilicato de cálcio	$\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14

As principais fases presentes na amostra de zeólita, apresentadas na Tabela 5, estão em acordo com dados, fornecidos pelo fabricante (Minera Formas[®]), que informam a presença de clinoptilolita, mordenita e quartzo na composição deste material.

4.2.8. POTENCIAL ZETA

As Figuras 18 e 19 mostram os valores médios de potencial zeta em função do pH do meio obtidos para as amostras de zeólita natural, zeólita ativada com íons sódio, zeólita funcionalizada com íons cobre e funcionalizada com íons bário.

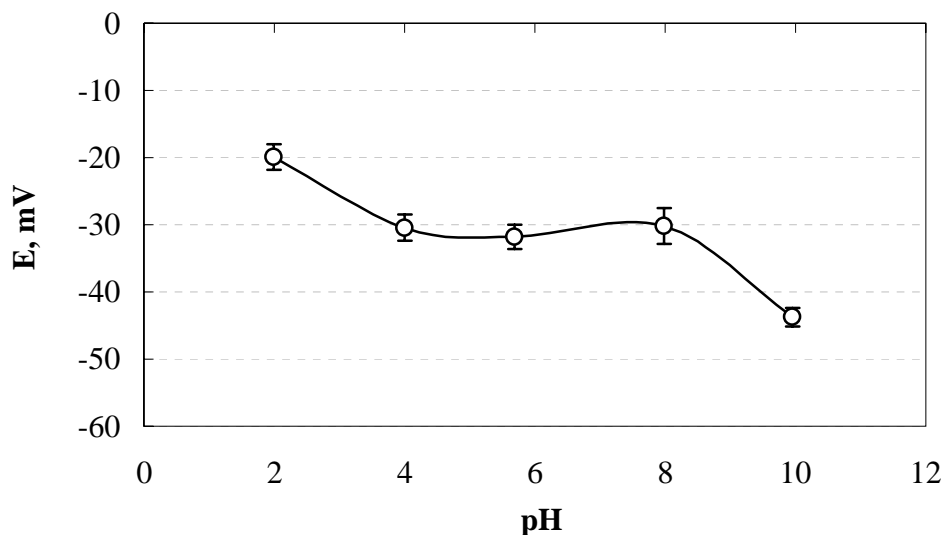


Figura 18. Potencial zeta das partículas de zeólita natural em função do pH. Erro exp.: $\pm 0,7$ mV.

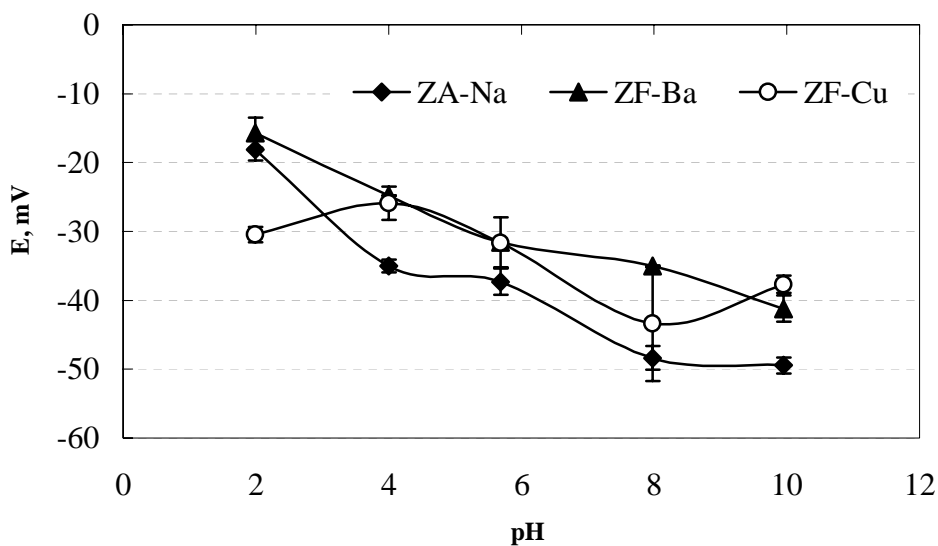


Figura 19. Potencial zeta das partículas de zeólita ativada com íons sódio, zeólita funcionalizada com íons bário e zeólita funcionalizada com íons cobre em função do pH. Erro exp. (ZA-Na): $\pm 0,7$ mV; Erro exp. (ZF-Ba): $\pm 0,8$ mV; Erro exp. (ZF-Cu): $\pm 1,3$ mV.

Os resultados obtidos para as amostras de zeólita demonstraram que os sítios superficiais do material adsorvente são carregados eletronegativamente em toda a faixa de pH estudada. As amostras de zeólita funcionalizada com íons cobre e funcionalizada com íons bário, mantiveram uma densidade de carga negativa, praticamente, da mesma ordem de grandeza do material ativado com íons sódio, indicando que o mecanismo de adsorção durante a etapa de funcionalização ocorre, principalmente, via troca iônica.

A Figura 20 apresenta os valores médios de potencial zeta, em função do pH do meio, obtidos para as amostras de zeólita funcionalizada com íons bário e saturada com íons sulfato (ZF-SO₄) e zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário (ZFR-Ba).

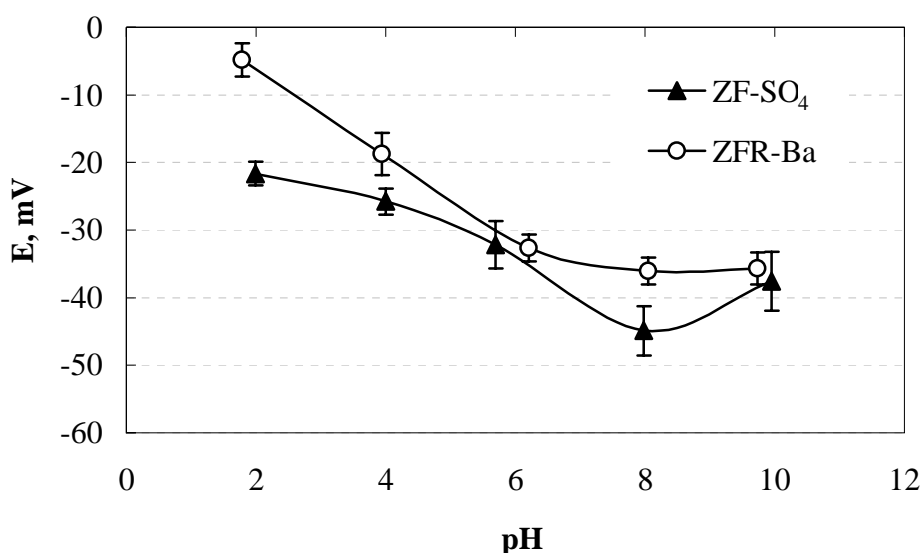


Figura 20. Potencial zeta das partículas de zeólita funcionalizada com íons bário e saturada com íons sulfato e de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário em função do pH. Erro exp.(ZF-SO₄): $\pm 0,93$ mV; Erro exp. (ZFR-Ba): $\pm 1,2$ mV.

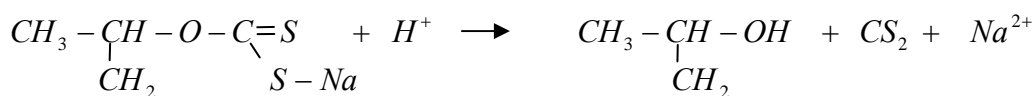
Os resultados de potencial zeta obtidos para a amostra de zeólita funcionalizada com íons bário e saturada com íon sulfato comprovam a reação entre estes íons mantendo os sítios superficiais do material adsorvente carregados eletronegativamente em toda a faixa de pH observada. Ainda, os dados apresentados na Figura 20 mostram que a regeneração através da adsorção de íons bário na zeólita saturada com íons sulfato ocorre, principalmente, devido à interações entre estes íons através da formação de uma camada eletronegativa de ânions sulfato na superfície das partículas do material adsorvente que atrai eletrostaticamente os cátions bário presentes no meio aquoso.

4.3. MODIFICAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

A análise das concentrações inicial e residual de íons bário e íons cobre das soluções utilizadas nos estudos prévios à modificação do material adsorvente, mostraram as quantidades adsorvidas em zeólita natural de 0,68 meq.g⁻¹ (Erro exp.: ± 0,05 meq.g⁻¹) e de 0,62 meq.g⁻¹ (Erro exp.: ± 0,03 meq.g⁻¹) de íons bário e cobre, respectivamente. Os dados obtidos para a zeólita ativada (ZA-Na) apresentaram as quantidades adsorvidas de 1,02 meq.g⁻¹ (Erro exp.: ± 0,001 meq.g⁻¹) e 1,00 meq.g⁻¹ (Erro exp.: ± 0,02 meq.g⁻¹) de íons bário e cobre, respectivamente. Estes resultados mostram que a ativação aumenta a eficiência da etapa de funcionalização em 33 % para íons bário e 38 % para íons cobre validando o uso do material adsorvente ativado. Ainda, os dados de funcionalização mostraram a ocorrência de forte interação do tipo troca iônica dos íons com a superfície das partículas de zeólita ativada (ZA-Na). Considerando estes resultados, a técnica de funcionalização, proposta no presente trabalho, permite também aplicações em áreas da engenharia que visam remoções de íons inorgânicos como, por exemplo, íons cobre e bário apresentando-se como uma alternativa no tratamento de efluentes constituídos de típicos metais pesados freqüentemente encontrados nos resíduos da mineração.

4.4. ESTUDOS DE ESTABILIDADE DE COLETORES DE FLOTAÇÃO DO TIPO XANTATOS

A decomposição em meio ácido de coletores de flotação isopropilxantato de sódio obedece a seguinte reação:



O produto de reação, disulfeto de carbono (CS₂), apresenta grande perigo porque possui propriedades que ocasionam riscos à saúde e ao meio ambiente como, toxicidade elevada, baixa temperatura de autoignição (100 °C), ampla faixa de inflamabilidade e densidade superior a do ar que promove a sua concentração em áreas baixas (Harris, 1984).

Os dados obtidos no presente estudo mostram que o pH apresenta influência direta sobre a estabilidade do reagente de flotação isopropilxantato de sódio. Estes resultados são mostrados na Figura 21.

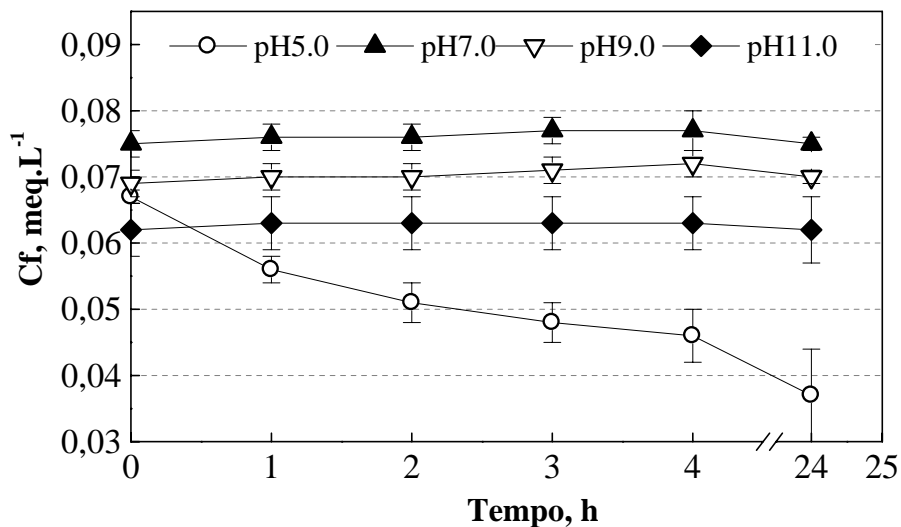


Figura 21. Cinética de decomposição do isopropilxantato de sódio em função do pH. C_0 : $0,1 \text{ meq.L}^{-1}$; V: $0,1 \text{ L}$, Faixa de pH: $5,0 - 11,0$, T: $24 \text{ }^\circ\text{C}$, t: 24 h . Erro exp.: $\pm 0,004 \text{ meq.L}^{-1}$.

A Figura 21 mostra que a decomposição do isopropilxantato de sódio ocorre em valores de pH inferiores à $5,0$ e em tempos superiores à uma hora. Estes resultados concordam com publicações de outros autores (King, 1982; Sun e Forsling, 1997; Ramírez *et al.*, 2006) que relatam o fato de que a estabilidade dos xantatos varia com o tempo e o pH do meio, e o tempo de meia-vida destes coletores diminui com a redução dos valores de pH.

4.5. ESTUDOS DE ELUIÇÃO

A eluição (em água) de íons bário da zeólita funcionalizada mostrou-se desprezível, como resultado de forte fixação deste elemento. As soluções eluídas apresentaram reduzida concentração de íons bário ($0,04 \text{ mg.L}^{-1}$, Erro exp.: $\pm 0,002 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainda, as soluções resultantes do contato entre soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em distintos valores de pH e o material funcionalizado apresentaram concentração de íons bário de apenas 1 mg.L^{-1} (Erro exp.: $\pm 0,17 \text{ mg.L}^{-1}$) possivelmente relacionada à interações iônicas pouco significativas.

As soluções provenientes das etapas de lavagem do material saturado e dos processos de reutilização não apresentaram importante concentração residual de íons bário ($0,9 \text{ mg.L}^{-1}$; Erro exp.: $\pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$).

Da mesma forma, a eluição de íons cobre da zeólita funcionalizada apresentou reduzidas concentrações destes íons ($0,06 \text{ mg.L}^{-1}$; Erro exp.: $\pm 0,015 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainda, as soluções resultantes dos estudos de adsorção de íons isopropilxantato não apresentaram concentração residual significativa de íons cobre ($0,07 \text{ mg.L}^{-1}$, Erro exp.: $\pm 0,01$) comprovando a ausência do mecanismo de desorção destes íons da superfície do material funcionalizado. Estes resultados mostram a alta afinidade (reatividade) da zeólita por estes solutos inorgânicos.

4.6. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM ZEÓLITA PULVERIZADA FUNCIONALIZADA

O efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de íons sulfato em zeólita pulverizada é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Influência do pH na adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário. (C_0 : 1000 mg.L^{-1} ; t_{cont} : 2 h; [ZF-Ba]: 10 mg.L^{-1} ; T: $24 \text{ }^\circ\text{C}$; Erro exp.: $\pm 0,02 \text{ meq.g}^{-1}$)

pH	q, meq.g ⁻¹
2,0	0,6
4,0	0,6
6,0	0,7
8,0	0,8
10,0	0,7

Estes resultados mostram a influência do pH nos valores de adsorção de íons sulfato, indicando a possibilidade de remoção destes íons via adsorção química com íons bário. Ainda, é conveniente aplicar este processo de adsorção, com pH 6,0, em tratamento e descarte de efluentes líquidos devido à redução de custos com reagentes químicos e, principalmente, à exigência de neutralidade dos corpos receptores d'água.

Por outro lado, os estudos de adsorção mostraram que a zeólita não funcionalizada não apresenta capacidade de adsorção significativa de íons sulfato (q: $0,02 \text{ meq.g}^{-1}$. Erro exp.: $\pm 0,01 \text{ meq SO}_4^{2-}.\text{g}^{-1}$). Entretanto, a zeólita ativada com íons sódio e posteriormente funcionalizada com íons bário apresentou valores significativos

de adsorção. Os dados experimentais cinéticos, em pH 6,0, e os correspondentes para obtenção da isoterma, juntamente com os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich adequadamente ajustados são mostrados nas Figuras 22 e 23.

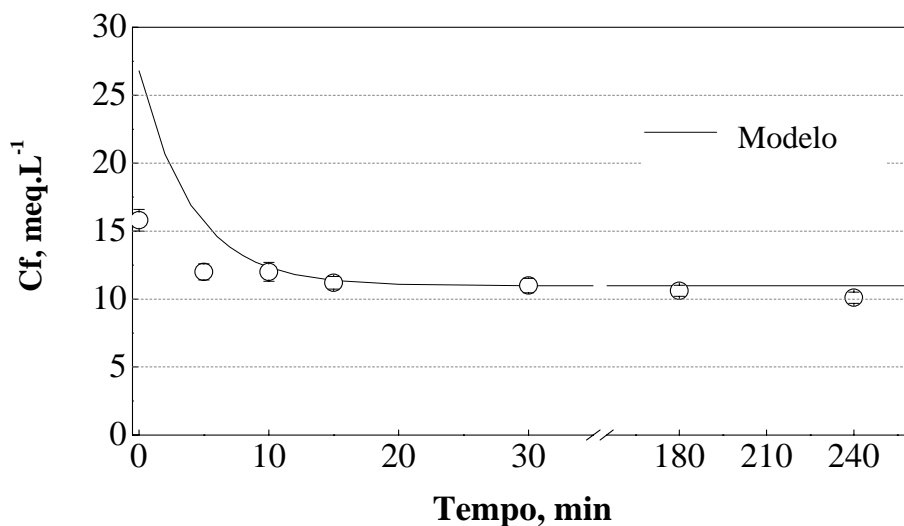


Figura 22. Cinética de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário. [ZF-Ba]: 10 mg.L⁻¹, [SO₄²⁻]: 700 mg.L⁻¹; Agitação: 50 rpm; t_{cont}: 2 h; T: 25 °C; pH: 6,0. Erro exp.: ± 0,25 meq.L⁻¹.

Os resultados obtidos foram ajustados ao modelo cinético de reações de primeira ordem para determinar a constante global da reação, K_c , a qual foi de 0,24 min⁻¹, indicando uma aproximação do sistema ao equilíbrio químico.

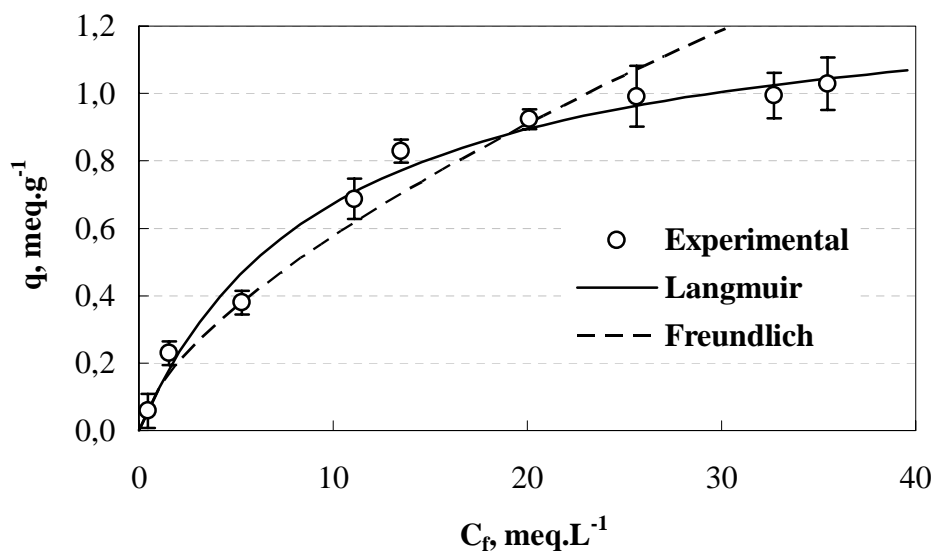


Figura 23. Isotherma de adsorção de íons sulfato de soluções aquosas via adsorção em zeólita funcionalizada com íons bário. [ZF-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 50 rpm; T: 25 °C; t_{cont}: 2 h; pH: 6,0. Erro exp.: ± 0,03 meq.g⁻¹.

A linearização dos dados apresentados na Figura 23 forneceu os parâmetros de ajuste para cada modelo matemático (Langmuir e Freundlich) que são mostrados na Figura 24.

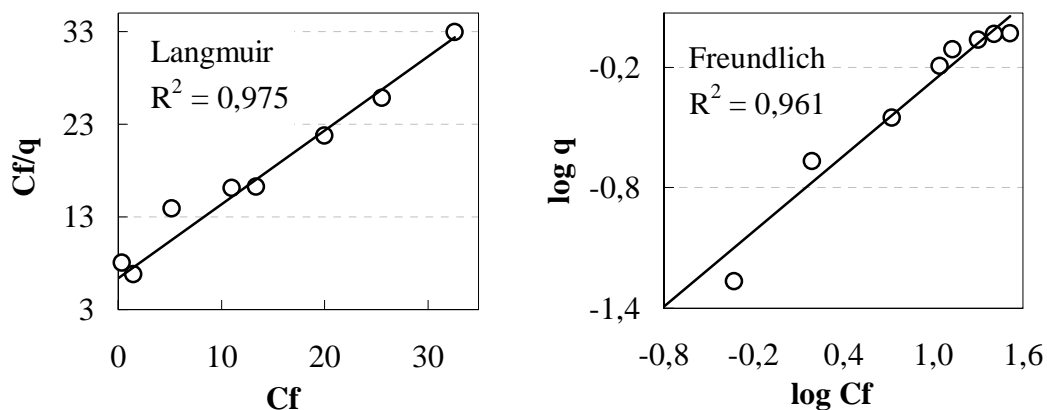


Figura 24. Linearização da isoterma de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZF-Ba]: 10 mg.L⁻¹; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25 °C; pH: 6,0.

Conforme as Figuras 23 e 24, ambos os modelos de Langmuir ($R^2 = 0,97$) e de Freundlich ($R^2 = 0,96$) ajustaram-se bem aos dados experimentais. No entanto, o modelo de Langmuir correlacionou melhor o mecanismo de adsorção indicando uma adsorção em sítios específicos. Os valores obtidos para o fator de capacidade (K_F) e o parâmetro de intensidade ($1/n$) no modelo de Freundlich foram 0,13 meq.g⁻¹.(L.meq⁻¹) e 0,66; respectivamente. Os valores dos parâmetros q_m e K do modelo de Langmuir foram 1,33 meq.g⁻¹ (64,10 mg.g⁻¹) e 0,10 L.meq⁻¹ (0,002 L.mg⁻¹).

Estes resultados mostram o potencial da técnica estudada, pois embora existam diversas pesquisas que fazem uso de zeólitas modificadas para a remoção de íons, pouco se tem publicado sobre remoções de íons sulfato via adsorção nestes materiais, sendo que, as pesquisas existentes apresentam reduzidas capacidades de adsorção destes íons. Um exemplo destes trabalhos foi seguido por Vujakovic *et al.* (2000) que investigaram a adsorção de íons sulfato em clinoptilolita modificada, de diferentes formas, com íons H⁺ e tratadas com oleaminas. Estes autores obtiveram valores de saturação do material adsorvente de aproximadamente 0,17 meq.g⁻¹, considerados muito baixos para uma viabilidade prática.

Através de um balanço mássico para reator em batelada, utilizando os dados experimentais, obtém-se a linha de operação do processo de adsorção que é mostrada

em conjunto com a isoterma do modelo de Langmuir obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada (Figura 25).

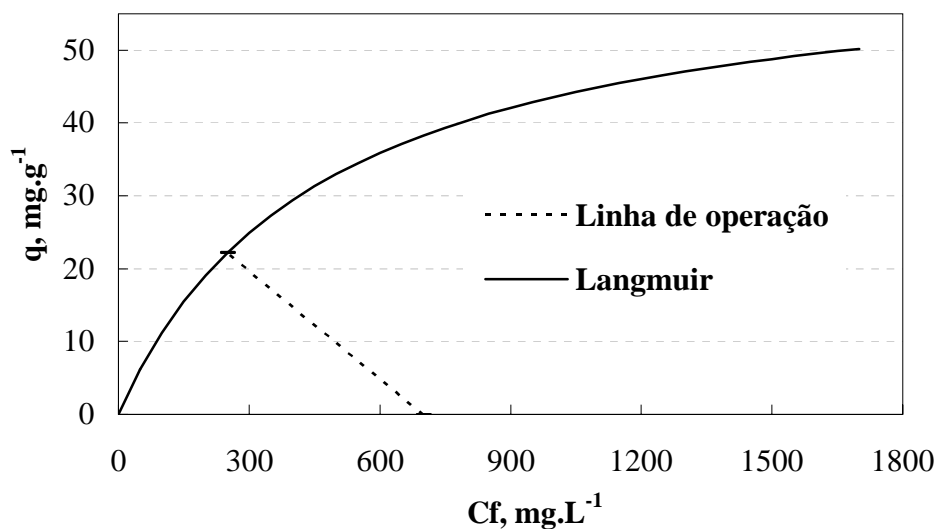


Figura 25. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 700 mg.L⁻¹; m : 2,0 g; V : 0,1 L) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma (Langmuir) obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário.

O tratamento dos dados da Figura 25 permitiu, através da intersecção entre as linhas de equilíbrio e de operação, obter os valores de concentração final para os íons sulfato (C_f : 250 mg.L⁻¹) e, conseqüentemente, prever uma eventual aplicação do processo de adsorção em zeólita pulverizada funcionalizada.

Os estudos de adsorção de íons isopropilxantato em zeólita não funcionalizada não apresentaram capacidade de adsorção significativa (0,01 meq.g⁻¹, Erro exp: $\pm 0,01$ meq.g⁻¹). Por outro lado, os experimentos de adsorção de íons isopropilxantato de soluções aquosas em zeólita ativada com íons sódio e posteriormente funcionalizada com íons cobre apresentaram resultados significativos de remoção-adsorção e de elevada cinética.

Os dados experimentais cinéticos e os dados para obtenção da isoterma de adsorção de íons isopropilxantato, em pH 8,0, juntamente com o modelo matemático cinético e de Langmuir adequadamente ajustados, são mostrados nas Figuras 26 e 27.

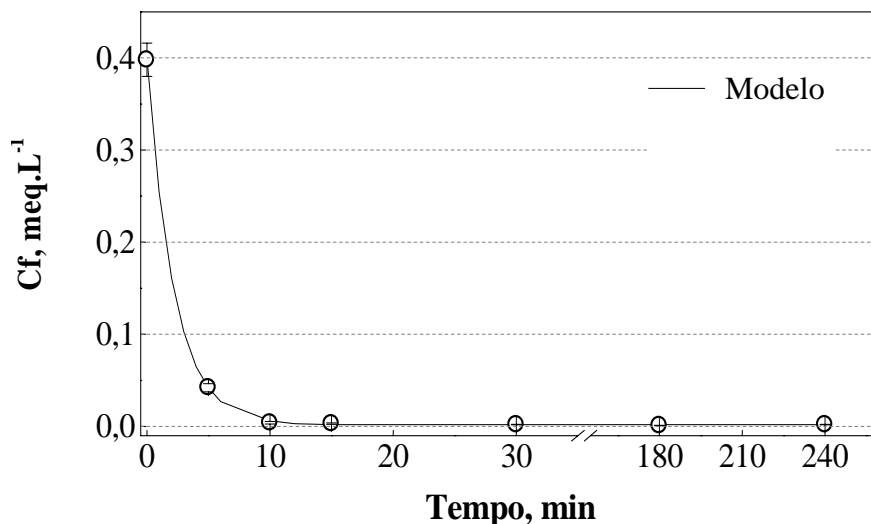


Figura 26. Cinética de adsorção de íons isopropilxantato de soluções aquosas via adsorção em zeólita funcionalizada com íons cobre. C_o : 60 mg.L^{-1} ; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH: 8,0. Erro exp.: $\pm 0,002 \text{ meq.L}^{-1}$.

A constante global da reação K_c , obtida pelo ajuste dos dados ao modelo cinético das reações de primeira ordem, foi de $0,46 \text{ min}^{-1}$, mostrando forte interação como produto da reação química entre os cátions cobre e os ânions xantato.

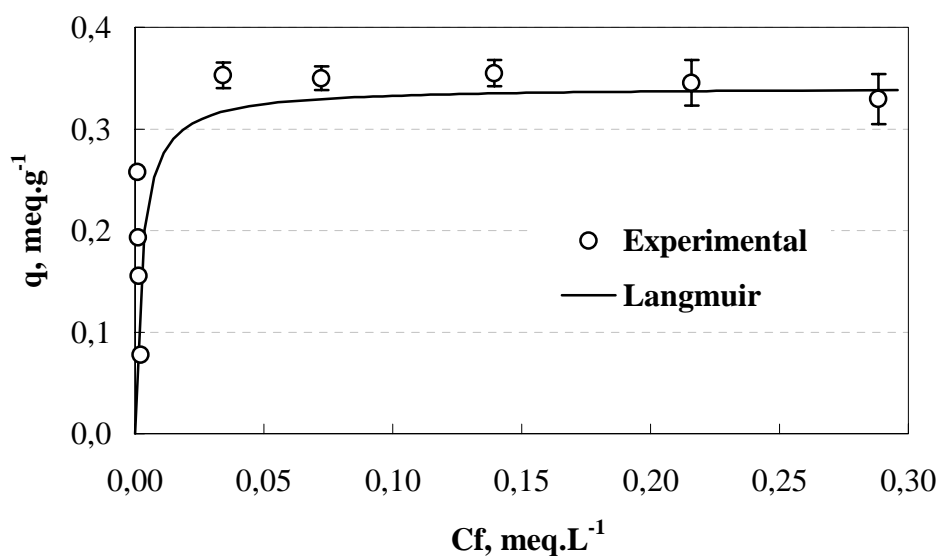


Figura 27. Isotherma de adsorção de isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre. C_o : 60 mg.L^{-1} , Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH: 8,0. Erro exp.: $\pm 0,004 \text{ meq.g}^{-1}$.

A adequada linearização dos dados de equilíbrio obtidos com o uso da zeólita funcionalizada com íons cobre forneceu os parâmetros de ajuste de cada modelo matemático (Langmuir e Freundlich), mostrados na Figura 28.

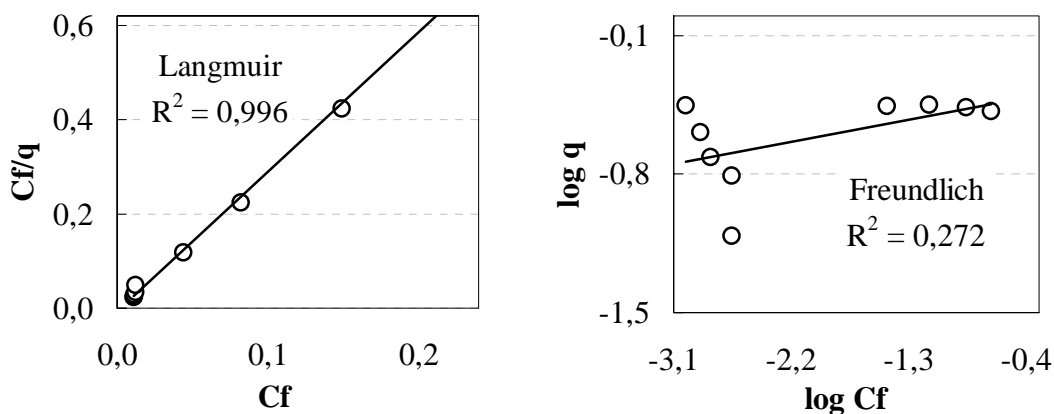


Figura 28. Linearização da isoterma de adsorção de isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre. Modelos de Langmuir e Freundlich. C_0 : 60 mg.L⁻¹; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25 °C; pH: 8,0.

As Figuras 27 e 28 mostram que os dados experimentais ajustaram-se de forma satisfatória ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,99$) com valores para os parâmetros q_m e K de 0,34 meq.g⁻¹ (46,12 mg.g⁻¹) e 386 L.meq⁻¹ (2,86 L.mg⁻¹), respectivamente. Em contrapartida, o modelo de Freundlich não se ajustou de forma adequada indicando baixa correlação ($R^2 = 0,27$) para os dados experimentais.

Os resultados obtidos nestes estudos mostram boa capacidade de adsorção-remoção de íons isopropilxantato que apresentam-se, nas correntes de rejeito das operações de flotação, em baixas concentrações, porém prejudiciais. Ainda, o estudo é relevante devido às reduzidas informações relacionadas às remoções de íons xantato, sendo que as publicações existentes fazem uso, principalmente, de processos biológicos (Deo e Natarajan, 1998; Chockalingam *et al.*, 2003) com geração de lodos que necessitam disposições adequadas e de processos de decomposição em meio ácido (Sun e Forsling, 1997; Ramírez *et al.*, 2006), que produzem o disulfeto de carbono que apresenta periculosidade elevada (WHO, 2000).

No caso da adsorção de íons isopropilxantato, um balanço mássico, fornece uma linha de operação, em conjunto com a isoterma do modelo de Langmuir obtida para o processo de adsorção de isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre como mostra a Figura 29.

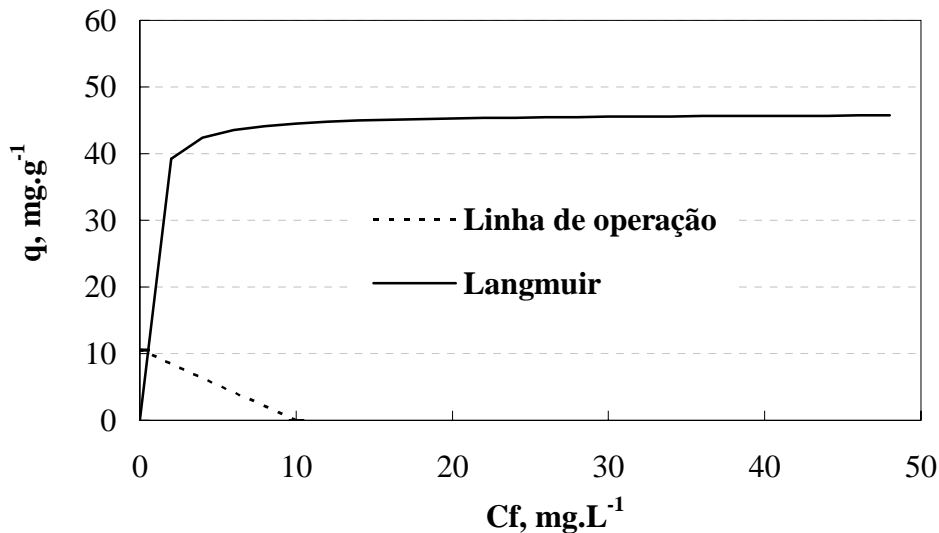


Figura 29. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 10 mg.L⁻¹; m: 0,1 g; V: 0,1 L) e linha de equilíbrio dos modelos de isoterma (Langmuir) obtida para o processo de adsorção de íons isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre.

A intersecção entre as linhas de equilíbrio e linha de operação na Figura 29 indica o valor de concentração final de íons isopropilxantato (C_f : 0,1 mg.L⁻¹) mostrando a utilidade deste procedimento para a previsão da eficiência de adsorção do poluente via zeólita funcionalizada com íons cobre em reatores do tipo batelada.

Um importante fato observado foi a modificação da coloração da zeólita (Figura 31) após a adsorção de íons xantato, confirmando a reação na superfície das partículas com produção do sal de xantato de cobre. Segundo Harris (1984), o nome xantato derivou da palavra grega *xanthos* que significa amarelo e foi adaptado para a coloração do sal insolúvel de xantato cuproso.

Na adsorção de íons bário, a quimiosorção ocorrida produz o sulfato de bário, que possui coloração característica branca e, por isso, não modificou substancialmente a coloração da zeólita (Figura 30).

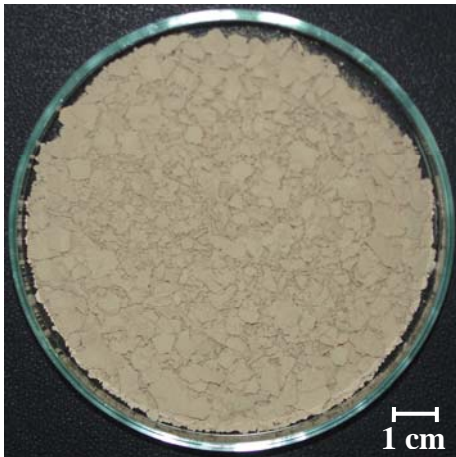


Figura 30. Zeólita com íons sulfato (vista de topo)

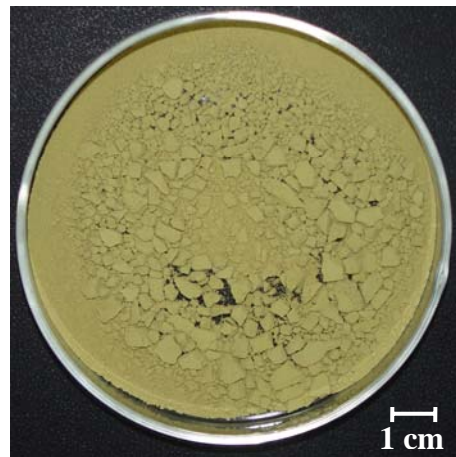


Figura 31. Zeólita com íons xantato (vista de topo)

4.7. ESTUDOS DE REUTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA PULVERIZADA SATURADA

O uso de zeólita reutilizada nos estudos de adsorção íons sulfato apresentou significativa capacidade de adsorção como mostra a Figura 32.

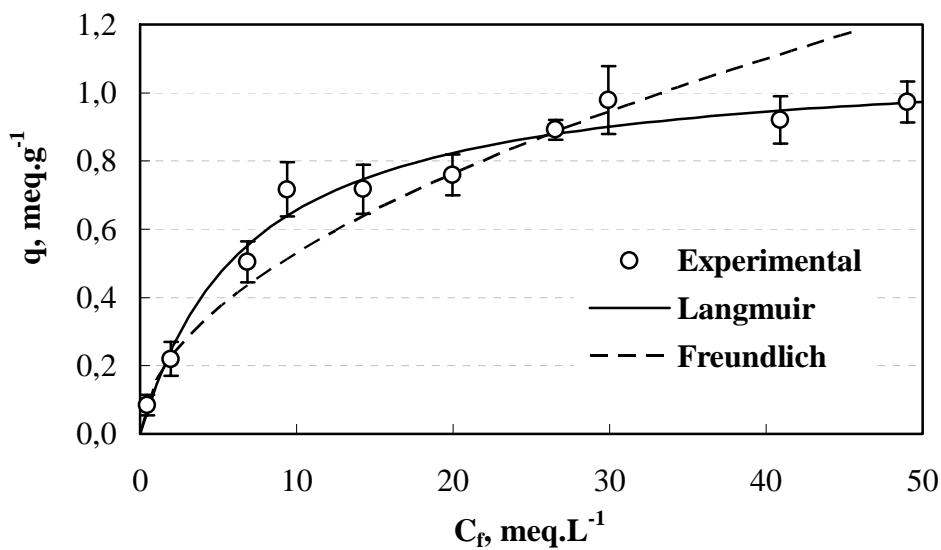


Figura 32. Isotherma de adsorção de íons sulfato de soluções aquosas via adsorção em zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário. [ZFR-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 24 °C; pH: 6,0. Erro exp.: $\pm 0,02$ meq.g⁻¹.

A linearização dos dados experimentais de equilíbrio para obtenção de parâmetros de ajuste de cada modelo matemático (Langmuir e Freundlich) é mostrada na Figura 33.

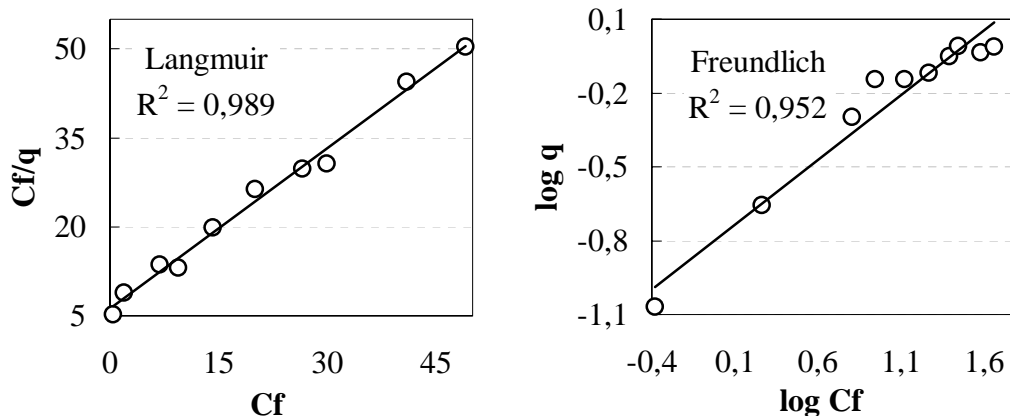


Figura 33. Linearização da isoterma de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZFR-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 50 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25 °C; pH: 6,0.

As Figuras 32 e 33 mostram que o modelo de Langmuir correlacionou melhor os dados experimentais ($R^2 = 0,98$) apresentando valores para q_m de 1,11 meq.g⁻¹ (53,19 mg.g⁻¹) e para K de 0,15 L.meq⁻¹ (0,003 L.mg⁻¹). Os valores obtidos para o fator de capacidade (K_F) e o parâmetro de intensidade ($1/n$) do modelo de Freundlich ($R^2 = 0,95$) foram 0,16 meq.g⁻¹.(L.meq⁻¹) e 0,53, respectivamente.

A linha de operação é, da mesma forma, analisada para este caso através do equacionamento do balanço mássico para reator em batelada (Figura 34).

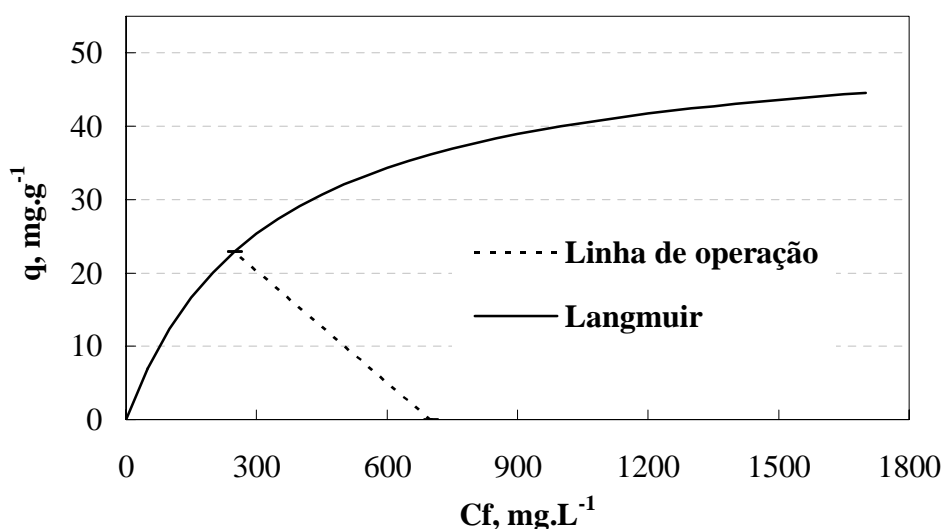


Figura 34. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 700 mg.L⁻¹; m: 2 g; V: 0,1 L) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma (Langmuir) obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário.

A intersecção entre as linhas de equilíbrio e de operação, na Figura 34, indica os valores de concentração final para os íons sulfato (C_f : 250 mg.L⁻¹) possibilitando a determinação da quantidade de massa necessária para realizar a remoção destes íons por adsorção em zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário em um dado sistema.

A descoberta de reutilização do material saturado agregou valor à técnica possibilitando a remoção seqüencial de íons bário e íons sulfato de efluentes. Ainda, a reutilização (aplicação) do material saturado em processos de adsorção não é relatada por autores que investigam o uso de zeólitas modificadas (funcionalizadas), havendo apenas publicações relacionadas à regeneração através do uso de reagentes químicos.

A reutilização apresenta-se mais adequada do que a regeneração, principalmente, devido proporcionar menores custos e ausência de geração de novos resíduos. Os diferentes trabalhos que apresentam estudos de regeneração de materiais adsorvente saturados (exaustos) mostram que este processo requer elevados custos relacionados aos reagentes químicos envolvidos. Alguns autores apresentam significativas remoções de poluentes e contaminantes através de processos de adsorção, porém os custos de regeneração dos materiais inviabilizam as técnicas desenvolvidas. Borges (2002) investigou a remoção de íons sulfato via adsorção em um material quitinoso e mostrou elevada capacidade de adsorção destes íons (aproximadamente 3,2 meq.g⁻¹) apresentando um material alternativo de grande potencial. Entretanto, a regeneração do material saturado necessitou ajustes de pH (12,5) e gerou novos resíduos líquidos, além de resultar em perdas devido à solubilidade e manuseio do material adsorvente, sugerindo o desenvolvimento de técnicas alternativas à regeneração para viabilizar ainda mais o processo de adsorção.

4.8. ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO

Os experimentos de floculação proporcionaram significativa agregação dos materiais particulados e, conseqüentemente, adequada clarificação das suspensões da maioria dos sistemas estudados conforme mostram as Figuras 35 e 36.

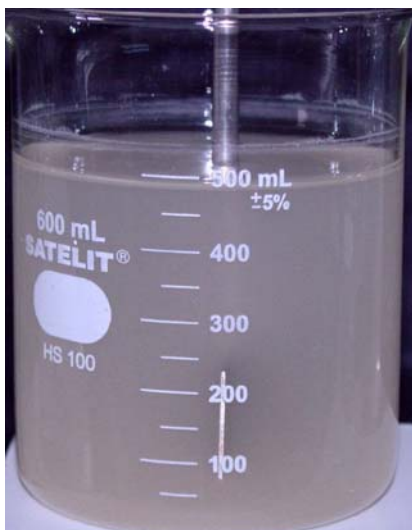


Figura 35. Zeólita natural pulverizada em suspensão.



Figura 36. Flocos de zeólita natural decantados.

A Figura 37 mostra os resultados obtidos para os estudos de floculação de zeólita funcionalizada com íons bário em água com a finalidade de aplicação em operações de leito fluidizado.

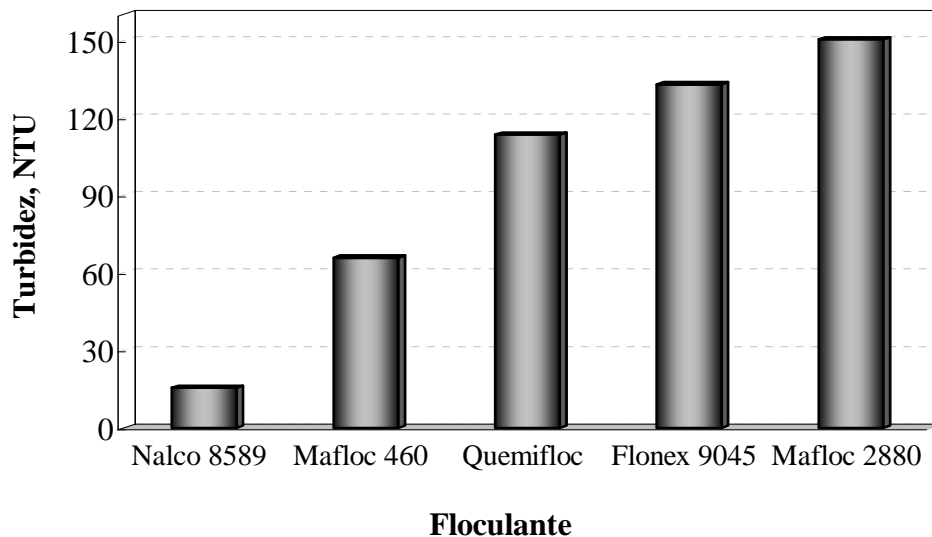


Figura 37. Floculação de zeólita funcionalizada com íons bário em água – Escolha do melhor polímero floculante. [ZF-Ba]: 2 g.L⁻¹; Turbidez inicial: 352 NTU; T: 25 °C; Erro exp.: ± 1,3 NTU.

Os resultados indicaram, que para este sistema, o melhor floculante foi o catiônico Nalco 8589. Os resultados das investigações de dosagem ótima deste polímero

em função da turbidez residual e da velocidade de sedimentação são mostrados na Figura 38.

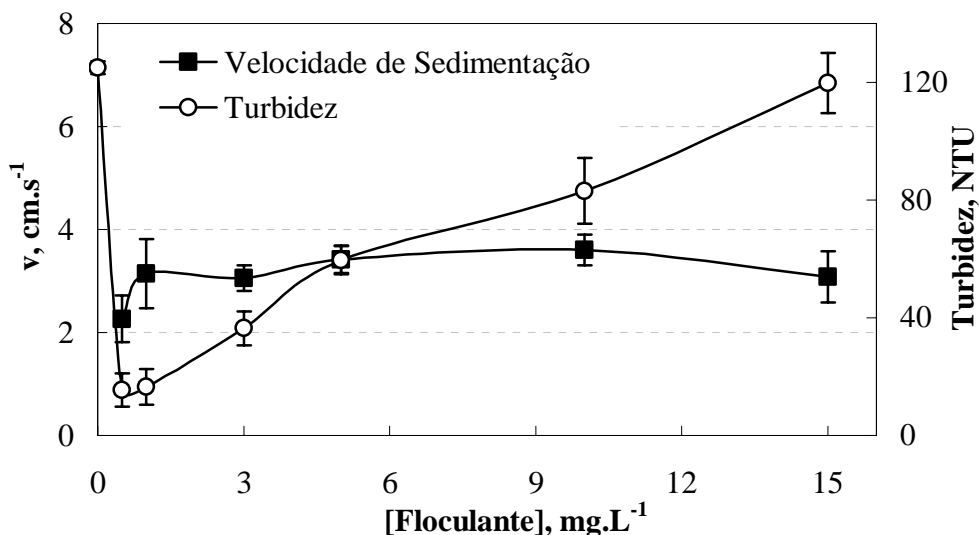


Figura 38. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos em função da concentração do polímero floculante Nalco 8589. [ZF-Ba]: $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; T: $26 \text{ }^\circ\text{C}$; Erro exp.turbidez: $\pm 2,2 \text{ NTU}$; Erro exp.velocidade de sedimentação: $\pm 0,21 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

A utilização dos flocos em reatores de leito fluidizado requer determinadas condições que possibilitam reduzida turbidez residual, bem como velocidade de sedimentação adequada para esta operação (Englert, 2004).

De acordo com a Figura 38 a concentração de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) proporcionou ao sistema reduzida turbidez ao sobrenadante juntamente com uma velocidade de sedimentação satisfatória para operações de leito fluidizado.

A Figura 39 mostra os dados obtidos para os estudos de floculação de zeólita funcionalizada com íons bário em solução aquosa contendo íons sulfato com a finalidade de aplicação em operações de adsorção-flotação.

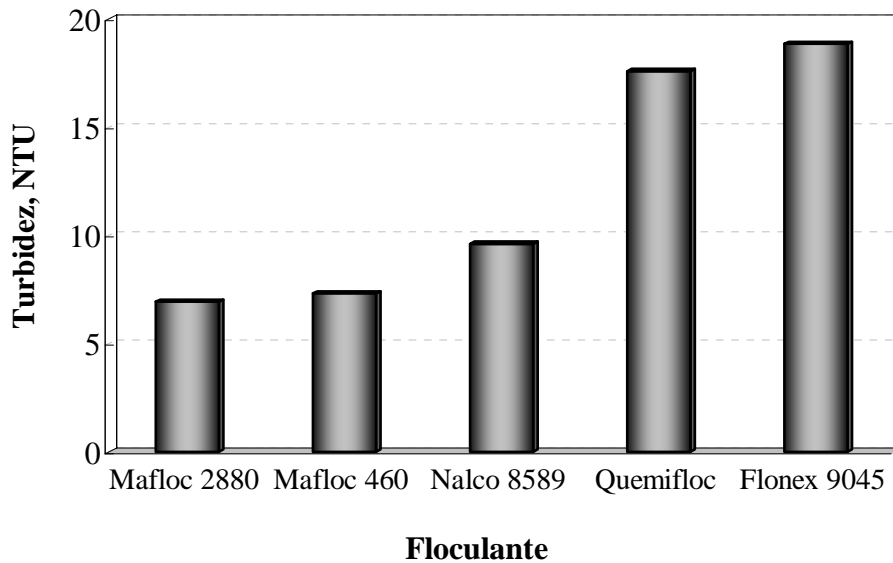


Figura 39. Floculação de zeólita funcionalizada com íons bário em solução aquosa de íons sulfato - Escolha do melhor polímero floculante. [ZF-Ba]: 2 g.L^{-1} ; C_o : 1800 mg.L^{-1} ; Turbidez inicial: 349 NTU; T: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; Erro exp. $\pm 1,3 \text{ NTU}$.

De acordo com a Figura 39, os polímeros floculantes Mafloc 460 (catiônico) e Mafloc 2880 (aniônico) foram os mais adequados para a floculação do sistema. No entanto, o segundo produziu flocos mais esféricos. As Figuras 40 e 41 ilustram a diferença dos flocos formados por estes polímeros.



Figura 40. Zeólita funcionalizada com íons bário e floculada com Mafloc 460 (vista de topo).

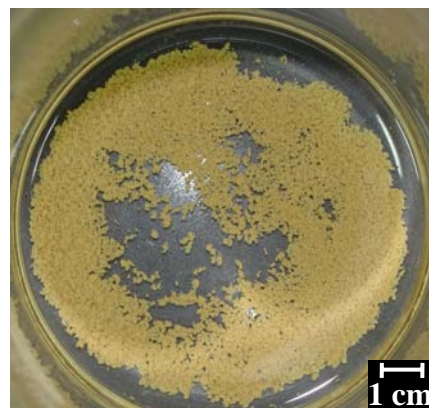


Figura 41. Zeólita funcionalizada com íons bário e floculada com Mafloc 2880 (vista de topo).

A partir destas observações, o polímero floculante aniônico Mafloc 2880 foi selecionado para os estudos de dosagem ótima como mostra a Figura 42.

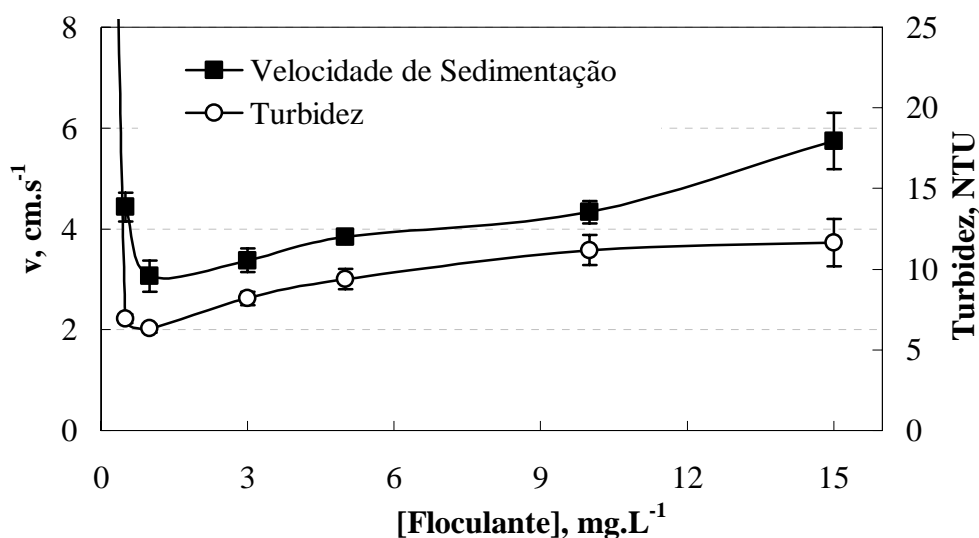


Figura 42. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos em função da concentração do polímero floculante Mafloc 2880. [ZF-Ba]: 2 g.L⁻¹; C_o: 1800 mg.L⁻¹; T: 26 °C; Erro exp. turbidez: ±0,6 NTU; Erro exp. velocidade de sedimentação: 0,2 cm.s⁻¹.

No caso de operações de flotação, é preferencial que os flocos sejam leves e, portanto, apresentem reduzida velocidade de sedimentação. Com base nesta consideração, a dosagem ótima de polímero floculante foi atribuída ao valor de 1 mg.L⁻¹ (0,5 mg.g⁻¹), pois possibilitou reduzida turbidez ao sobrenadante, bem como menor velocidade de sedimentação nas condições experimentais estabelecidas.

A Figura 43 apresenta os dados experimentais obtidos nos estudos de floculação de zeólita funcionalizada com íons cobre em água.

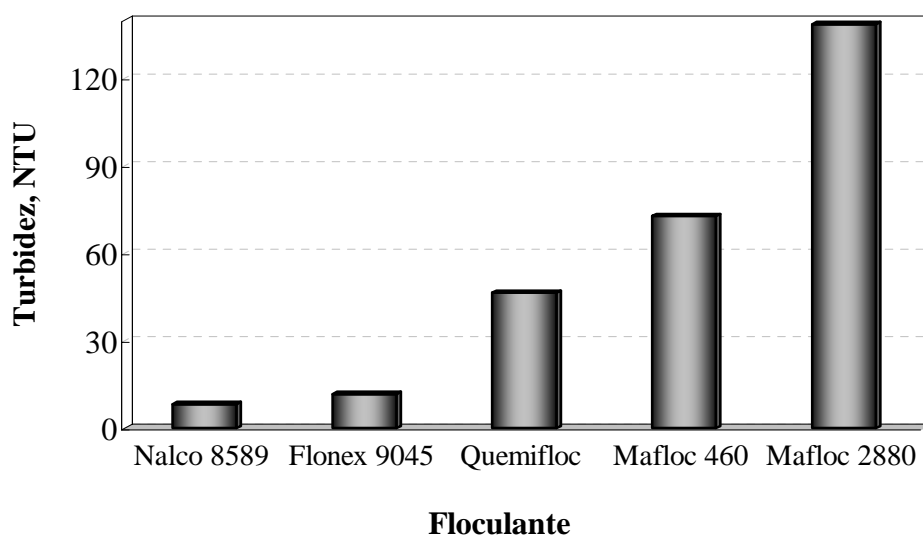


Figura 43. Floculação de zeólita funcionalizada com íons cobre em água – Escolha do melhor polímero floculante. [ZF-Cu]: 2 g.L⁻¹; Turbidez inicial: 396 NTU; T: 25 °C; Erro exp. ± 0,9 NTU.

De acordo com a Figura 43 os polímeros catiônicos Nalco 8589 e Flonex 9045 apresentaram melhor desempenho, porém, o primeiro proporcionou flocos mais esféricos. As Figuras 44 e 45 ilustram esta diferença dos flocos formados.

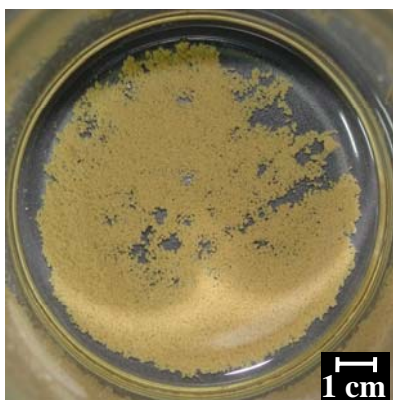


Figura 44. Zeólita funcionalizada com íons cobre e floculada com Nalco 8589 (vista de topo).

Figura 45. Zeólita funcionalizada com íons cobre e floculada com Flonex 9045 (vista de topo).

A partir destas observações, o floculante catiônico Nalco 8589 foi selecionado para os estudos de melhor dosagem conforme mostra a Figura 46.

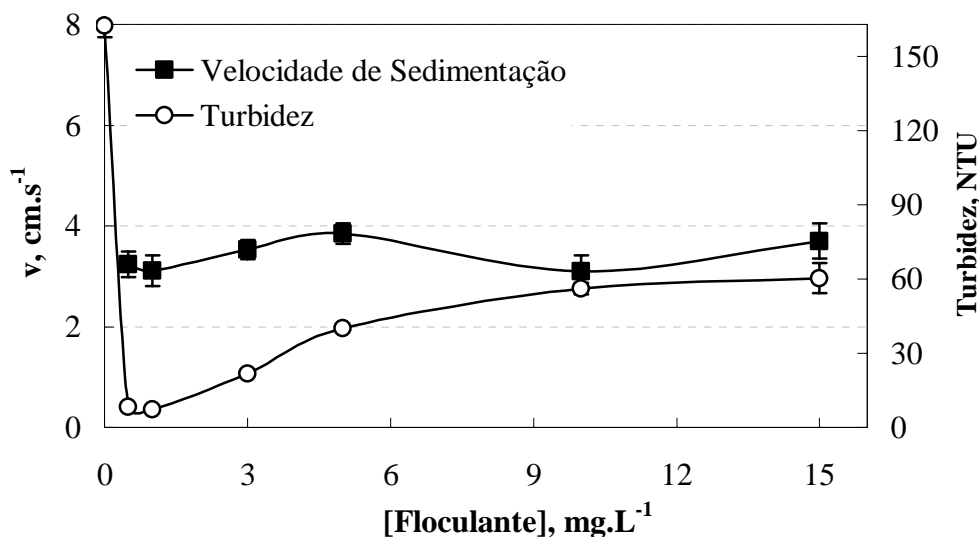


Figura 46. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos em função da concentração do polímero floculante Nalco 8589. [ZF-Cu]: 2 g.L⁻¹; T: 24 °C; Erro exp. turbidez \pm : 0,8 NTU; Erro exp. velocidade de sedimentação: \pm 0,1 cm.s⁻¹.

De acordo com a Figura 46 a concentração de 3 mg.L⁻¹ (1,5 mg.g⁻¹) proporcionou reduzida turbidez ao sobrenadante, bem como velocidade de

sedimentação adequada para operações de leito fluidizado e, portanto, foi escolhida como sendo a dosagem ótima para este sistema.

A Figura 47 mostra os dados dos estudos de floculação de zeólita funcionalizada com íons cobre em solução aquosa de íons isopropilxantato visando a aplicação em operações de adsorção-flotação.

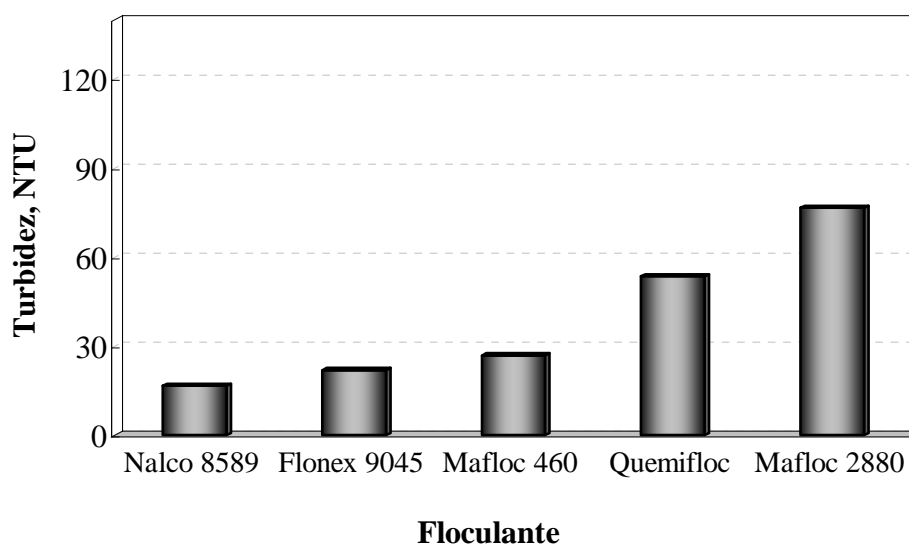


Figura 47. Floculação de zeólita funcionalizada com íons cobre em solução aquosa de isopropilxantato de sódio – Escolha do melhor polímero floculante. [ZF-Cu]: 2 g.L⁻¹; Turbidez inicial: 400 NTU; C₀: 120 mg.L⁻¹; T: 25 °C; Erro exp. ± 0,8 NTU.

A Figura 47 mostra que os polímeros catiônicos Nalco 8589 e Flonex 9045 proporcionaram satisfatória turbidez residual ao sobrenadante, contudo, o primeiro produziu flocos mais esféricos e, por isso, foi selecionado para os estudos de melhor dosagem conforme mostra a Figura 48.

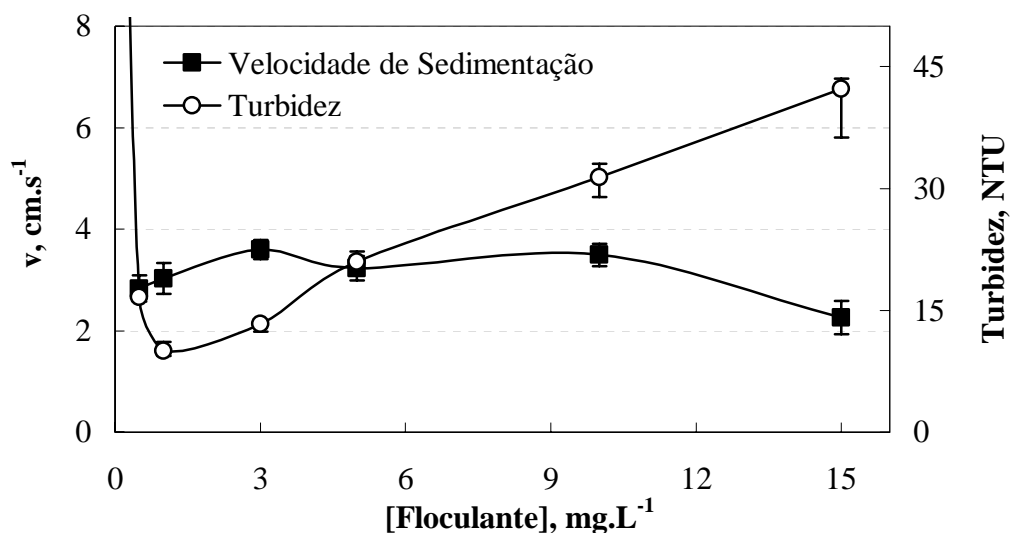


Figura 48. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos em função da concentração do flocculante Nalco 8589. [ZF-Cu]: 2 g.L⁻¹; C₀: 120 mg.L⁻¹ T: 24 °C; Erro exp. turbidez: ± 1,0 NTU; Erro exp. velocidade de sedimentação: ±0,1 cm.s⁻¹.

A partir dos dados experimentais mostrados na Figura 48 estipulou-se a dosagem ótima em 1 mg.L⁻¹ (0,5 mg.g⁻¹), pois proporcionou reduzidas turbidez e velocidade de sedimentação dos flocos formados satisfazendo parâmetros para aplicações em operações de adsorção-flotação.

4.7. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM ZEÓLITA FUNCIONALIZADA FLOCULADA

Os dados de equilíbrio obtidos nos estudos de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada com íons bário possibilitaram a obtenção da isoterma de adsorção mostrada na Figura 49.

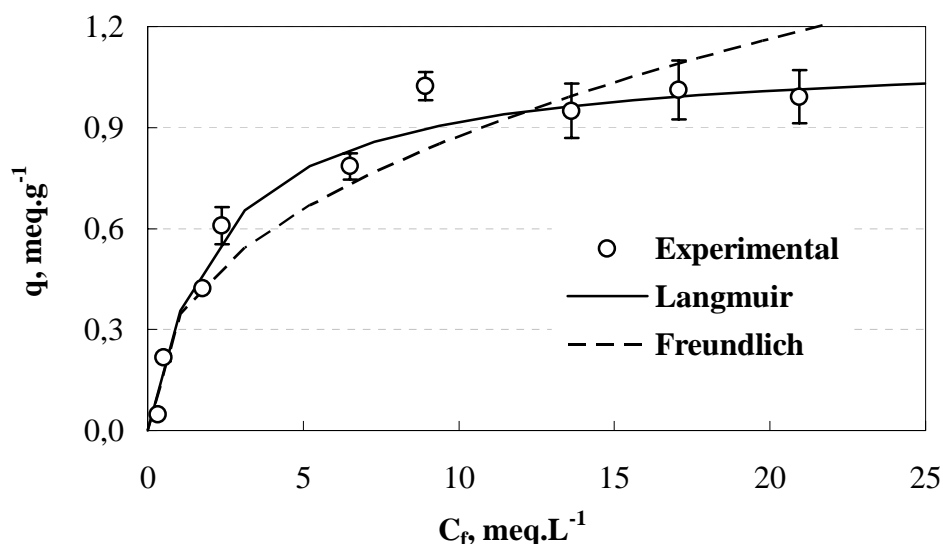


Figura 49. Isotherma de adsorção de íons sulfato de soluções aquosas via adsorção em flocos de zeólita funcionalizada com íons bário. [ZF-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 30 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 24 °C; pH: 6,0. Erro exp.: $\pm 0,02$ meq.g⁻¹.

A linearização dos dados experimentais de equilíbrio para obtenção de parâmetros de ajuste de cada modelo matemático (Langmuir e Freundlich) é mostrada na Figura 50.

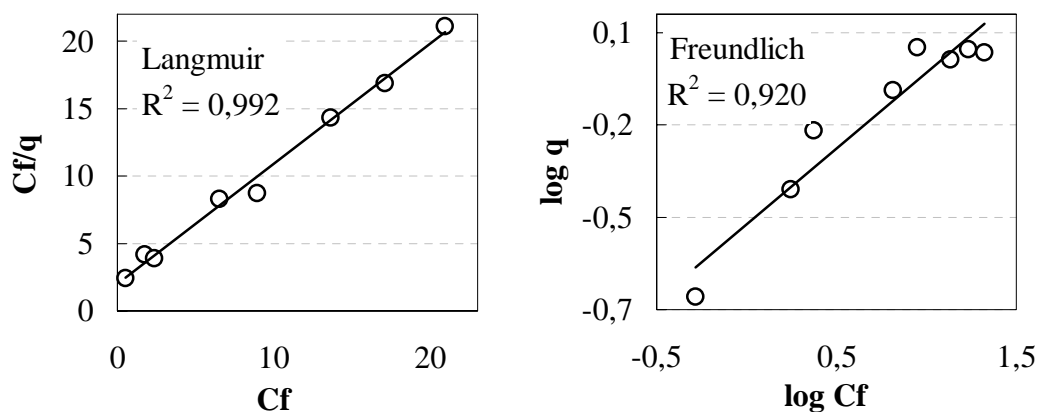


Figura 50. Linearização da isoterma de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada com íons bário. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZF-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 30 rpm; t_{cont} : 2 h; T: 25 °C; pH: 6,0.

De acordo com as Figuras 49 e 50, os dados de equilíbrio apresentaram adequados ajustes para ambos os modelos, entretanto, o modelo de Langmuir apresentou maior correlação ($R^2 = 0,99$) com parâmetros q_m e K de 1,12 meq.g⁻¹

(53,76 mg.g⁻¹) e 0,45 L.meq⁻¹ (0,009 L.mg⁻¹), respectivamente. Para o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,92$), os parâmetros K_F e $(1/n)$ foram de 0,34 meq.g⁻¹.(L.meq⁻¹) e 0,41, respectivamente.

A partir destes resultados observa-se que o fato de o material adsorvente estar na forma de flocos não influencia a capacidade de adsorção do mesmo, de modo que, similarmente ao material pulverizado, os flocos proporcionaram significativas remoções de íons sulfato ampliando a aplicação da técnica estudada em operações que façam uso de materiais floculados como, por exemplo, operações de leito fluidizado.

Da mesma forma, um balanço mássico foi analisado a fim de obter a linha de operação para o estudo de adsorção em flocos. A linha de operação obtida (Figura 51) mostra a redução de uma dada concentração inicial de íons sulfato para uma concentração final desejada (250 mg.L⁻¹) mostrando um potencial do processo de adsorção em flocos de zeólita funcionalizada com íons bário.

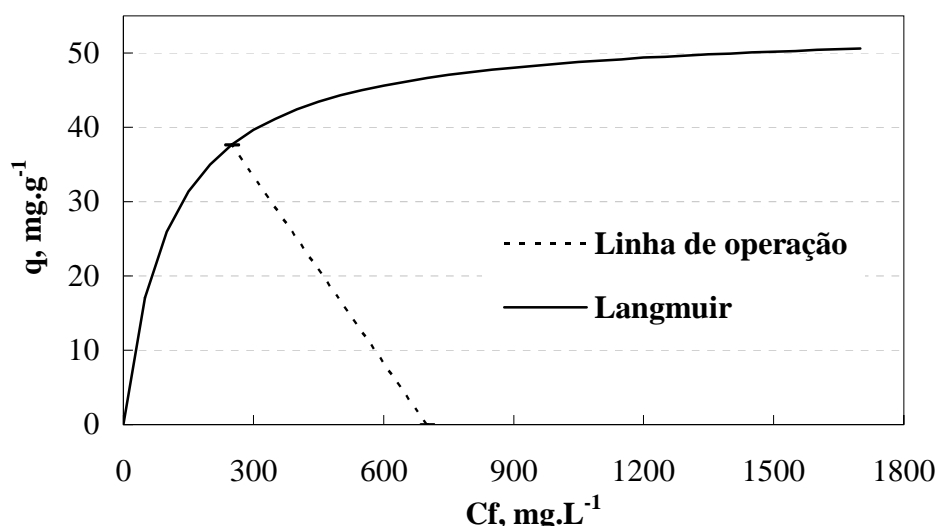


Figura 51. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 700 mg.L⁻¹; C_f : 250 mg.L⁻¹; m : 1,2 g; V : 0,1 L) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma (Langmuir) obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada com íons bário.

Os dados de equilíbrio obtidos nos estudos de adsorção de íons isopropilxantato em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre, bem como a linearização para ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich são mostrados nas Figura 52 e 53.

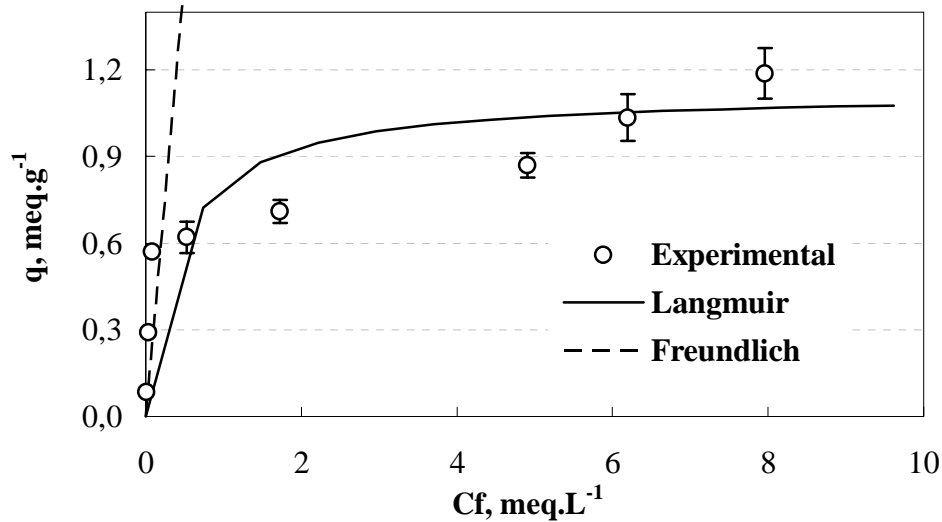


Figura 52. Isoterma de adsorção de íons isopropilxantato de soluções aquosas via adsorção em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre. [ZF-Cu]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 30 rpm; t_{cont}: 2 h; T: 24 °C; pH: 8,0. Erro exp.: ± 0,05 meq.g⁻¹.

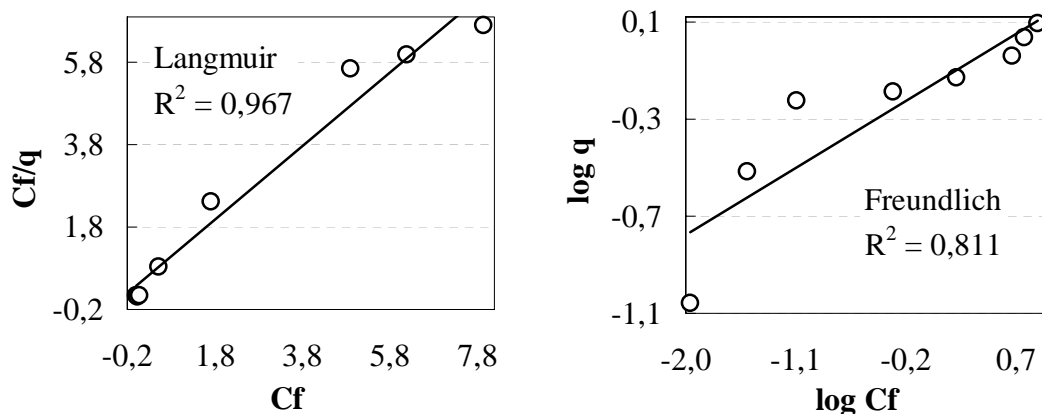


Figura 53. Linearização da isoterma de adsorção de íons isopropilxantato em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZF-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 30 rpm; t_{cont}: 2 h; T: 25 °C; pH: 8,0.

Os dados de equilíbrio para estes estudos apresentaram melhor ajuste matemático ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,97$) com parâmetros q_m e K de 1,12 meq.g⁻¹ e 2,46 L.meq⁻¹, respectivamente. Para o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,81$), os parâmetros K_F e $(1/n)$ foram de 0,64 meq.g⁻¹.(L.meq⁻¹) e 0,31.

A Figura 52 mostra o aumento da remoção de íons isopropilxantato em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre. Estes dados, quando comparados com os obtidos nos estudos de adsorção no mesmo material pulverizado, indicam a forte influência da presença do polímero floculante no meio, concordando com estudos de autores como

Kim e Walker (2001), que mostraram a influência da concentração de polímeros catiônicos na adsorção de compostos orgânicos na superfície de partículas de óxido de ferro floculadas em meios ácidos e alcalinos. Estes pesquisadores relataram que, em meio alcalino, ocorre o aumento na remoção com o aumento da dosagem de polímero catiônico, sendo, este fato, possivelmente relacionado à interações eletrostáticas entre as cadeias poliméricas do floculante e os compostos na solução, de modo que o polímero catiônico converte as partículas eletronegativas de óxido de ferro em partículas eletropositivas que induzem a atração eletrostática entre as moléculas do composto orgânico e a superfície revestida.

A linha de operação estruturada nos dados experimentais obtidos nos estudos de adsorção é apresentada na Figura 54.

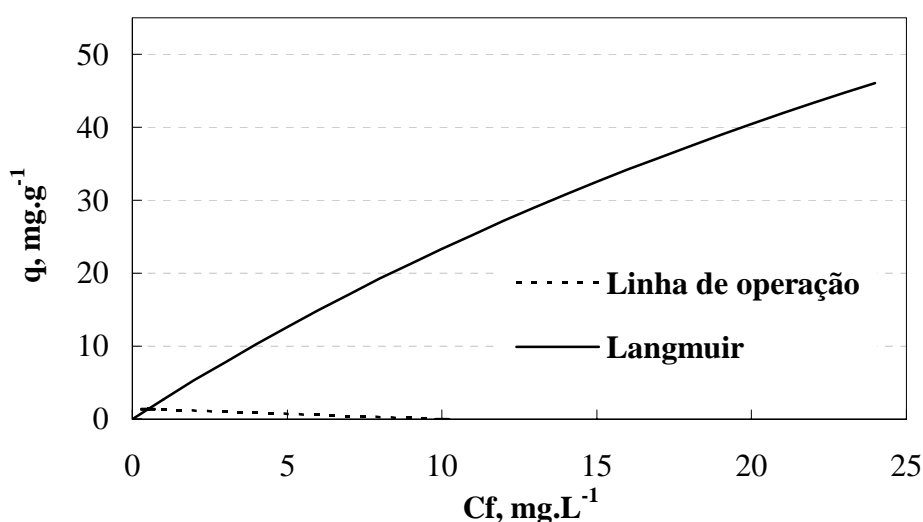


Figura 54. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 10 mg.L⁻¹; C_f : 0,7 mg.L⁻¹, m : 0,7 g; V : 0,1 L) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma (Langmuir) obtida para o processo de adsorção de íons isopropilxantato em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre.

A linha de operação da Figura 54 mostra a redução, por adsorção em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre, de uma dada concentração inicial de íons isopropilxantato para uma concentração final desejada (0,7 mg.L⁻¹), prevendo a eficiência do processo para as condições experimentais estabelecidas.

4.8. ESTUDOS DE REUTILIZAÇÃO DOS FLOCOS DE ZEÓLITA SATURADA

Os dados experimentais para obtenção da isoterma de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário, juntamente com os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich adequadamente ajustados são mostrados na Figura 55.

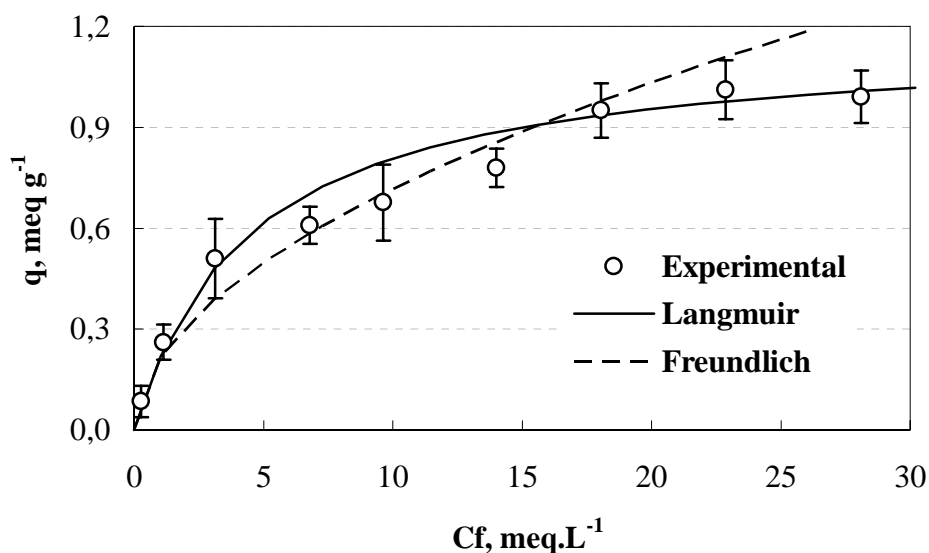


Figura 55. Isotherma de adsorção de íons sulfato de soluções aquosas via adsorção em flocos de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário. [ZFR-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 30 rpm; t_{cont}: 2 h; T: 24 °C; pH: 6,0. Erro exp.: ± 0,04 meq.g⁻¹.

A linearização dos dados apresentados na Figura 55 forneceu os parâmetros de ajuste de cada modelo matemático (Langmuir e Freundlich) mostrados na Figura 56.

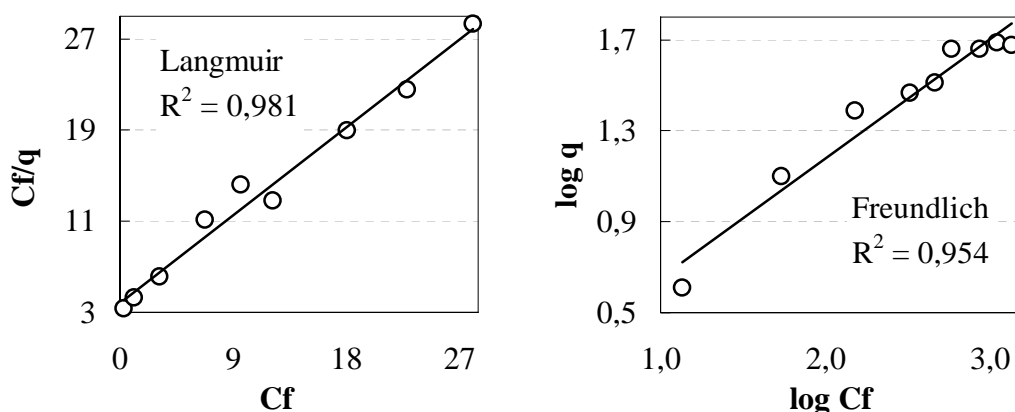


Figura 56. Linearização da isoterma de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário. Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZF-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 30 rpm; t_{cont}: 2 h; T: 25 °C; pH: 6,0.

De acordo com as Figuras 55 e 56, ambos os modelos de Langmuir ($R^2 = 0,98$) e de Freundlich ($R^2 = 0,95$) ajustaram-se bem aos dados experimentais, porém, o primeiro mostrou maior correlação, definindo o mecanismo com parâmetros de q_m e K de $1,17 \text{ meq.g}^{-1}$ ($56,18 \text{ mg.g}^{-1}$) e $0,23 \text{ L.meq}^{-1}$ ($0,005 \text{ L.mg}^{-1}$). Para o modelo de Freundlich, os valores obtidos para K_F e $(1/n)$ foram de $0,21 \text{ meq.g}^{-1} \cdot (\text{L.meq}^{-1})$ e $0,53$, respectivamente.

Da mesma forma que para o material pulverizado, a reutilização dos flocos saturados apresenta-se com grande relevância, principalmente, devido à possibilidade de adsorção sequencial de íons bário e íons sulfato com conseqüente redução de custos e ausência de geração de novos resíduos.

A linha de operação estruturada nos dados experimentais obtidos nos estudos de adsorção é apresentada na Figura 57.

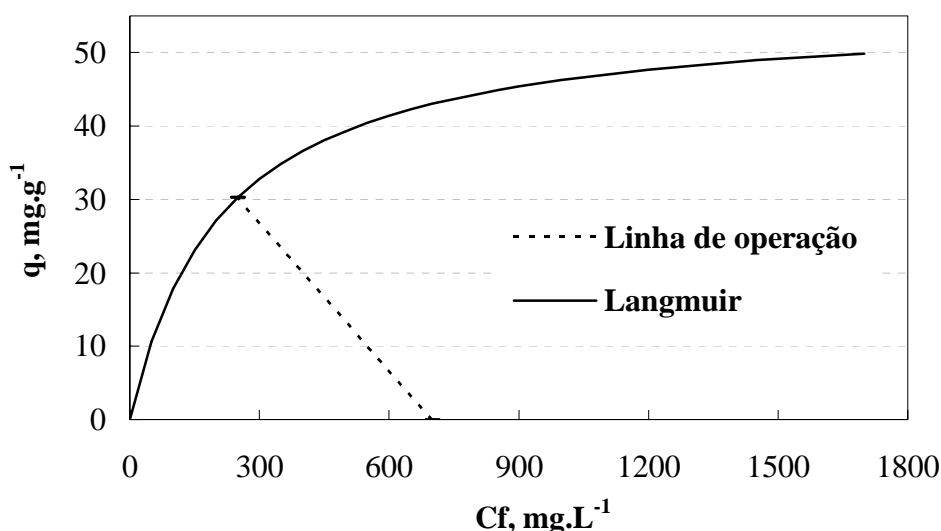


Figura 57. Linha de operação para reator em batelada (C_o : 700 mg.L^{-1} ; C_f : 250 mg.L^{-1} ; m : $1,5 \text{ g}$; V : $0,1 \text{ L}$) e linha de equilíbrio do modelo de isoterma obtida para o processo de adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário.

A Figura 57 mostra a redução de uma concentração inicial de íons sulfato (700 mg.L^{-1}) para uma concentração final (250 mg.L^{-1}) mostrando uma eficiência de um processo de adsorção em flocos de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário.

A Tabela 7 resume os principais resultados obtidos nos estudos de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário (ZF-Ba), zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário (ZFR-Ba), flocos de zeólita funcionalizada com íons bário (ZFF-Ba), flocos de zeólita funcionalizada e reutilizada com íons bário (ZFFR-Ba).

Tabela 7. Resumo – Estudos de adsorção de íons sulfato em zeólita.

	ZF-Ba	ZFR-Ba	ZFF-Ba	ZFFR-Ba
Modelo ótimo de isoterma	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir
Langmuir – Máxima capacidade de adsorção (q_m , meq.g ⁻¹)	1,33	1,11	1,12	1,17
Langmuir – constante de equilíbrio (K , L.meq ⁻¹)	0,10	0,15	0,45	0,23
Freundlich – fator de capacidade (K_F , (meq.g ⁻¹ .(L.meq ⁻¹) ^{1/n})	0,13	0,16	0,34	0,21
Freundlich – parâmetro de intensidade $1/n$	0,66	0,53	0,41	0,53

A Tabela 8 apresenta um resumo dos principais dados obtidos nos estudos de adsorção de íons isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre (ZF-Cu) e em flocos de zeólita funcionalizada com íons cobre (ZFF-Cu).

Tabela 8. Resumo – Estudos de adsorção de íons isopropilxantato em zeólita.

	ZF-Cu	ZFF-Cu
Modelo ótimo de isoterma	Langmuir	Langmuir
Langmuir – Máxima capacidade de adsorção (q_m , meq.g ⁻¹)	0,34	1,12
Langmuir – constante de equilíbrio (K , L.meq ⁻¹)	386	2,46
Freundlich – fator de capacidade (K_F , (meq.g ⁻¹ .(L.meq ⁻¹) ^{1/n})	0,47	0,64
Freundlich – parâmetro de intensidade $1/n$	0,17	0,31

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. A zeólita natural, proveniente do Chile, possui uma estrutura cristalina onde predominam a clinoptilolita, mordenita, gismondine, heulandita, offretita, quartzo e aluminosilicato de cálcio. A amostra estudada apresentou diâmetro volumétrico médio de 25,4 μm e os valores para área superficial, massa específica, porosidade e umidade foram de 80 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 2,2 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 0,89 e 2,5 %. A capacidade de troca catiônica da zeólita natural, após ativação com NaCl, foi determinada em 1,08 meq $\text{NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$;
2. Foi proposta uma nova técnica de adsorção (remoção) seqüencial de íons inorgânicos (sulfato, bário e cobre) e orgânicos (isopropilxantato), de soluções aquosas, em zeólita natural ativada e funcionalizada. A primeira etapa da técnica foi validada a partir de estudos em escala de bancada e, no caso do processo de funcionalização com solutos inorgânicos como íons bário e cobre, esta troca iônica pode ser considerada como uma etapa de remoção-separação;
3. A técnica envolveu a combinação de três etapas: uma inicial de troca iônica promovendo o enriquecimento (ativação) do material adsorvente com íons sódio (ZA-Na); uma segunda fase de troca iônica de íons bário na ZA-Na (agora ZF-Ba); outra fase de quimiosorção de íons sulfato com íons bário da ZF-Ba, formando uma zeólita tipo ZF-Ba-SO₄. Esta última pode continuar como adsorvente de íons Ba (ZF-Ba-SO₄-Ba) e novamente adsorver íons sulfato (ZF-BaSO₄-Ba-SO₄). A capacidade de adsorção, nas últimas etapas, diminui em aproximadamente 17 % para o material pulverizado e tem um pequeno aumento, em aproximadamente 4%, para o material floculado. Ainda, essas etapas de adsorção contínua implicam em uma forma alternativa de reuso de adsorventes exaustos;
4. A adsorção de íons sulfato somente foi possível na zeólita natural pulverizada funcionalizada com íons bário apresentando adequada cinética (0,24 min^{-1}) e alta capacidade de adsorção (q_m :1,33 meq.g⁻¹) ajustando-se satisfatoriamente ao modelo matemático de Langmuir ($R^2 = 0,97$). A reutilização da zeólita pulverizada saturada com íons sulfato, na adsorção de íons bário, mostrou-se viável a partir da obtenção dos dados de equilíbrio de nova isoterma de adsorção

de íons sulfato, que seguiu o modelo matemático de Langmuir com elevada capacidade de adsorção destes íons (q_m : 1,11 meq.g⁻¹);

5. A adsorção de íons orgânicos do tipo isopropilxantato somente foi possível na zeólita natural pulverizada funcionalizada com íons cobre (ZF-Cu). Elevada cinética (0,46 min⁻¹) e adequada capacidade (0,34 meq.g⁻¹) foram obtidas na adsorção de íons isopropilxantato e os dados experimentais foram adequadamente ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,99$);
6. A adsorção-remoção em flocos (com polímeros flocculantes iônicos do tipo poliácridamidas) das zeólitas saturadas (ZF-Ba-SO₄) foi similar às zeólitas não flocculadas. A adsorção de íons sulfato em flocos de zeólita natural pulverizada funcionalizada com íons bário apresentou, da mesma forma que para o material pulverizado, adequada capacidade de adsorção (q_m : 1,12 meq.g⁻¹) ajustando-se satisfatoriamente ao modelo matemático de Langmuir ($R^2 = 0,99$). O mesmo valor de capacidade (1,12 meq.g⁻¹) foi obtido para adsorção de íons isopropilxantato em flocos de ZF-Cu. Esses valores são superiores aos obtidos para zeólita não flocculada, o que está relacionado à interações entre as cadeias poliméricas do flocculante e as cadeias carbônicas do xantato. Os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,96$);
7. A reutilização dos flocos da zeólita funcionalizada com íons bário e saturada com íons sulfato, mostrou-se, da mesma forma da não flocculada, viável como adsorvente de íons sulfato com uma elevada capacidade de adsorção destes íons (q_m : 1,17 meq.g⁻¹). Os dados de equilíbrio (isoterma de nova adsorção) também ajustaram-se ao modelo matemático de Langmuir (R^2 : 0,98);
8. Em função de todos os resultados obtidos, conclui-se, finalmente, que as zeólitas ativadas e funcionalizadas, na forma pulverizada ou na forma de flocos, criam novas opções na área de adsorção de poluentes ou contaminantes e que as zeólitas carregadas podem ser recicladas em outras etapas, como adsorventes saturados.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudos de limite de reutilização da zeólita natural funcionalizada e saturada nas formas de flocos e pulverizada;
2. Estudo teórico-experimental em sistemas contínuos de adsorção-separação sólido-líquido (S/L) de íons em filtros e em leito fluidizado de flocos de zeólitas naturais funcionalizadas e saturadas;
3. Pré-avaliação econômica.

7. REFERÊNCIAS

- ABUSAFSA, A.; YUCEL, H.. Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: Clinoptilolite. **Separation Purification Technology**. v. 28, p. 103-116, 2002.
- ABRAO, A. **Operações de troca iônica**. In: Apostila do Instituto de Energia Atômica Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares – IPEN 136, 1972.
- ALMEIDA, S.; SAMPAIO, A. J.; LUZ, A.. **Tratamento de minérios** – CETEM-MCT. Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. Cap. 10, 2004.
- ANDRADE, C.P.; DE ANDRADE, M.C.. O uso de minerais industriais como adsorvente na recuperação de água dos processos de mineração. **Anais...XI Jornada de Iniciação Científica - CETEM**, 2003.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19 th edn., APHA, Washington. 1995.
- ASIF, M.; IBRAHIM, A. A.. Minimum fluidization velocity and fluidization behavior of binary-solid liquid-fluidized beds. **Powder Technology**. v. 126, p. 241-254, 2002.
- BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H.. **Atlas of zeolite framework types**. published on behalf of the structure commission of the international zeolite association. Fifth Revised Edition. Elsevier. 2001.
- BAILEY, S.; OLING, T.J.; BRICKA, R.M.; ADRIAN, D.D.. A review of potentially low-cost sorbent for heavy metals. **Water Research**. v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.
- BARANY, S.. Kinetics of flocculation by polymers. **Anais...Flotation and flocculation: From fundamentals to applications**. Eds. John Ralston, Jan Miller e Jorge Rubio. Kailua-Kona, Hawaii, p. 51-58, 2002.
- BARR, A.. Chloralkali process: sulphate removal. **Filtration+Separation**. July/August 2001.
- BARROS, D.M.; SILVA, E.A.; ARROYO, P.A.; TAVARES, C.G.; SCHNEIDER, R.M.; SUSZEK, M.; AGUIAR, E.F.. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. **Chemical Engineering Science**. v. 59, p. 5959-5966, 2004.

- BÓDALO-SANTOYO, A.; GÓMEZ-CARRASCO, L.J.; GÓMEZ-GÓMEZ, E.; MÁXIMO-MARTIN, F.; HIDALGO-MONTESINOS, M.A.. Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. **Desalination**. v. 155, p. 101-108, 2003.
- BÓDALO, A.; GÓMEZ, J.; GÓMEZ, E.; LÉON, G.; TJERA, M.. Reduction of sulphate content in aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes. **Desalination**. v. 162, p. 55-60, 2004.
- BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J.. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, v. 36, n. 19, p. 4795-4800, 2002.
- BORGES, A. M.. **Utilização do resíduo do processo do camarão na adsorção de ânions**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- BRUNDLE, C. R.; EVANS, A. C.; SHAUN, W.. **Encyclopedia of Materials Characterization**. Surfaces, interfaces, thin films. Managing Editor: Lee E. Fitzpatrick. Butterworth-Heinemann. 1992.
- CASTELLAN, G. W.. **Adsorção sobre sólidos: In fenomenos de superficie. físico-química**. Livros Técnicos y Científicos Editora 3ª ed, p.542-463, 1978.
- CHANG, Y.; CHANG, J.; LIN, T.; HSU, Y.. Integrated copper-containing wastewater treatment using xanthate process. **Journal of Hazardous Materials**. B94, p. 89-99, 2002.
- CHEREMISINOFF, N. P., DEKKER, M.. **Handbook of Water and Wastewater**. Treatment Technology. Inc. 1995.
- CHOCKALINGAM, E.; SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, A.K.. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. **Hydrometallurgy**. v. 71, p. 249-256, 2003.
- CHRISTIDIS, E.G.; MORAETIS, D.; KEHEYAN, E.; AKHALBEDASHVILI, L.; KEKELIDZE, N.; GEVORKYAN, R.; YERITSYAN, H.; SARGSYAN, H.. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. **Applied Clay Science**. v. 24, p. 79-91, 2003.

CONAMA. **Resolução N° 357, de 17 de Maio de 2005**. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>> . Acesso em: 10 jun. 2005.

COONEY, D. O.. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton: Lewis, 1999.

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T.. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. **Water Research**. v. 31, n. 6, p. 1379-1382, 1996.

CYTEC. **Technology a head of its time** TM. Catálogo de dados de segurança de produtos. 2003.

DA LUZ, B. A.. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). v. 68, 1994.

DABROWSKI, A.. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, p. 135-224, 2001.

DARBI, A.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y.; BRAUL, L.; CORKAL, D.. Sulfate removal from Water. *Water Quality Journal of Canada*. v. 38, n. 1, p. 169-182, 2003.

DEKKER, M.. **Powder technology handbook**. 2nd ed. Edited by Keishi Gotoh, Hiroaki Masuda and Ko Higashitani. 1997.

DE LEÓN, T. A.; NUNES, G. D.; RUBIO, J.. Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. **VI SHMMT/XVIII ENTMME**. Rio de Janeiro, 2001.

DE LEÓN, A.B.T.. **Modificação estrutural de bentonitas nacionais modificadas: Caracterização e estudos de adsorção**. Tese de doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2002.

DENTEL, K. S.; JAMRAH, I. A.; SPARKS, L. D.. Sorption and cosorption of 1,2,3-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays. **Water Research**. v. 32, n. 12, p. 3689-3697, 1998.

DEO, N.; NATARAJAN, A.K.. Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solutions and mineral surfaces. **Minerals Engineering**. v. 11, n. 8, p. 717-738, 1998.

DÍAZ, M.; RENDUELES, M.; FERNÁNDEZ, A.; SÚAREZ, C.. Hydrometallurgy wastewater split-up by fluidized-bed ion-exchange continuous equipment. **Separation Science and Technology**. v. 3, n.7, p. 1025-1042, 1998.

DYER, A.; ZUBAIR, M.. Ion-exchange in chabazite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 22, p. 135-150, 1998.

ENGLERT, A. H.. **Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leito expandido/fluidizado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

ENGLERT, H. A.; RUBIO, J.. Characterization and environmental application of a chilean natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**. v. 75, p. 21-29, 2005.

FAGHIHIAN, H.; BOWMAN, S.R.. Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. **Water Research**. v. 39, p. 1099-1104, 2005.

FAJTL, J.; TICHY, R.; LEDVINA, R.. Gypsum precipitation – A medium to control sulphate pollution of freshwater sediment leachates. **Water, Air and Soil Pollution**. v. 135, p. 141-156, 2002.

FÉRIS, L. A.. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

FÉRIS, A. L.; SOUZA, M.L.; RUBIO, J.. Sorption of heavy metals on a coal beneficiation tailing material: II. Adsorptive particulate flotation. **Coal Preparation**. v. 22, p. 235-248, 2002.

FOUCHER, S.; BATTAGLIA-BRUNET, F.; IGNATIADIS, I.; MORIN, D.. Treatment by sulfate-reducing bacteria of chassy acid-mine drainage and metals recovery. **Chemical Engineering Science**. v. 56, p. 1639-1645, 2001.

FOUST, A.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B.. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro. 1982.

FRANKENBERGER, W.; AMRHEIN, C.; FAN, .T.; FLASCHI, D.; GLATER, J.; KARTINEN, E.; KOVAC, K.; LEE, E.; OHLENDORF, .H.; OWENS, .L.; TERRY, N.; TOTO, A.. Advanced treatment technologies in the remediation of seleniferous drainage

waters and sediments. **Drainage water treatment technical committee**. February, 1999

FUERSTENAU, C. M.. **Flotation**. A. M. Gaudin Memorial. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc. New York. v. 1 e v. 2, 1976.

GHIGLIAZZA, R.; LODI, A.; ROVATTI, M.. Kinetic and process considerations on biological reduction of soluble and scarcely soluble sulfates. **Resources Conservation & Recycling**. v. 29, p. 181-194, 2000.

HAGGERTY, M. G.; BOWMAN, S. R.. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. **Environmental Science and Technology**. v. 28, p. 452-458, 1994.

HARRIS, H.G.. Xanthates. **Encyclopedia of Chemical Technology**. v. 24, Cap. 11, 1984.

INAP. **International Network for Acid Prevention**. Treatment of sulphate in mine effluents. Lorax Environmental. October, 2003.

INGLEZAKIS, J. V.; GRIGOROPOULOU, P. H.. Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 234, p. 434-441, 2001.

INGLEZAKIS, J. V.; LOIZIDOU, D. M.; GRIGOROPOULOU, P. H.. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. **Water Research**. v. 36, p. 2784-2792, 2002.

INGLEZAKIS, J.V.; GRIGOROPOULOU, H.. Modeling of ion exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 61, p. 273-282, 2003.

INGLEZAKIS, L.V.; GRIGOROPOULOU, H.. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. **Journal of Hazardous Materials**. V. B112, p. 37-43, 2004.

JENTYS, K.; LERCHER, J.A.. **Techniques of zeolite characterization**. Em: Introduction to Zeolite Science and Practice. Van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P.A.; Jansen, J.C. (editors), 2 ed, Amsterdam: Elsevier Health Sciences, 1070 p., 2001

- KANG, S.; EGASSHIRA, K.. Modification of different grades of korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity. **Applied Clay Science**. v. 12, p. 131-144, 1997.
- KARGER, J.; KUTHVEN, D. M.. **Diffusion in zeolites and other microporous solids**. John Wiley & Sons. p. 230-282, 1992.
- KESRAOUI-OUKI, S.; CHEESEMAN, R. C.; PERRY, R.. Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to metals effluents. **Journal Chemical Biotechnology**. v. 59, p. 121-126, 1994.
- KIM, E. K.; WALKER, H. W.. Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles. **Colloids and Surfaces**. v.194, p. 123-131, 2001.
- KING, P.R.. **Principles of Flotation**. Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg, 1982.
- KLIEVE, J. R.; SEMMENS, M. J.. An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. **Water Research**. v. 14, n. 2, p. 161-168, 1980.
- KONTOPOULOS, A.. **Acid Mine Drainage Control**. In: Effluent treatment in the mining industry. Concepción: S.H.Castro, F.Vergara, M.A.Sánchez. p. 57-118, 1998.
- KOSUTIC, K; NOVAK, I.; SIPOS, L.; KUNST, B.. Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity. **Separation Purification Technology**. v. 37, p. 177-185, 2004.
- LI, Z.; BURT, T.; BOWMAN, R.S.. Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite. **Environmental Science Technology**. v. 34, p. 3756-3760, 2000.
- LUNA, J. F.. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**. v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- LUUKKANEN, S.; PARVINEN, P.; MIETTINEN, M.; STÉN, P.; LAHTENMAKI, S.; TUIKKA, A.. Monitoring the composition of water of flotation slurries with an on-line analyzer. **Minerals Engineering**. n. 16, p. 1075-1079, 2003.
- MALISKA, A. M.. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.

METCALF E EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4^a ed., Editores: Tchobaoglous, G.; Burton, F.L.; Stensel, H.D. Metcalf e Eddy, Inc, McGraw Hill, 2003.

MILOSEVIC, S.; TOMASEVIC-CANOVIC, M.. Modification of the surface of minerals for development the materials-adsorbents. **36th IOC on Mining and Metallurgy**, 29 Sept.-2Oct. 2004. Serbia and Montenegro.

MOUDGIL, B. M.; BEHL, S.. Scientific design of a selective flocculation process. **Minerals & Metallurgical Processing**. Maio, 1993.

NUNES, G. D.; SOARES, C. A.; ROSA, J.; RUBIO, J.. Remoção de íons sulfato de águas de drenagem ácida de carvão por precipitação química. **XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Florianópolis - SC. v. 1, Sessão 04-Drenagem Ácida de Minas, p. 591-598, 15-18 de junho 2004.

OKIBE, N.; JOHNSON, B.D.. Toxicity of flotation reagents to moderately thermophilic bioleaching microorganisms. **Biotechnology Letters**. v. 24, p. 2011-2016, 2002.

ORTEGA, F. S.; PANDOFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F.. Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica: Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. **Cerâmica**. v. 40, p. 43-55, 1997.

PANAYOTOVA, M.I.. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. **Waste Management**. v. 21, p. 671-676, 2001.

PEARSE, J.M.. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**. v. 18, p. 139-149, 2005.

PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A.. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**. v. 24, n. 5, p. 612-615, 2001

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H.. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill Companies, Inc..7^a ed. 1997.

RAMÍREZ, B.; ESCUDERO, R.; TAVERA, J.F.. Decomposición del ion xantato y su caracterización mediante la técnica de espectrofotometría ultravioleta de luz visible. Memórias del **XVI Congresso International de Metalurgia Extractiva** "Dr Manuel Méndez Nonell" In Memoriam. Saltillo, Coahuila. Abril, 2006.

RUBIO, J.. Unconventional flocculation and flotation techniques. Anais. **Flotation and flocculation: From fundamentals to applications**. Eds. John Ralston, Jan Miller e Jorge Rubio. Kailua-Kona, Hawaii. p. 17-29, 2003.

SCHNEIDER, I. A. H.. **Biosorção de metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos**. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.

SEMMENS, M.J; MARTIN, P.W.. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. **Water Research**. v. 22, n. 5, p. 537-542, 1988.

SERPA, A.L.W.. **Adsorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

SERPA, A.L.W.; SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J.. Adsorption onto fluidized powdered activated carbon flocs – PACF. **Environment Science and Technology**. Feb 1; v. 39, n. 3, p. 885-8, 2005.

SHAW, D.J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. ed Edgard Bucher. p. 200, 1975.

STUMM, W.; MORGAN, J. J.. Chemical aspects of coagulation. **Journal American Water**. Wks Ass. v. 54, p. 1-994, 1997.

SUITS, C. G.. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. In: **The collected works of Irving Langmuir. Surface Phenomena**. 2a ed Pergamon. v 9, p.75- 118, 1961.

SULLIVAN, D.A.; MURRAY, A.D.; OTTE, L.M.. Removal of sulfate, zinc, and lead from alkaline mine wastewater using pilot-scale surface-flow wetland at Tara mines, Ireland. **Mine Water and the Environment**. v. 23, p. 58-65, 2004.

SUN, Z.; FORSLING, W.. The degradation kinetics of ethil-xanthate as a function of pH in aqueous solution. **Minerals Engineering**. v. 10, p. 389-400, 1997.

TEODORO, L.A.; LEÃO, A.V.. Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro utilizando-se zeólitas naturais. **Revista Escola de Minas, Ouro Preto**. v. 57, n. 3, p. 197-201, Julho/Setembro 2004.

TSUKAMOTO, K.T.; MILLER, C.G.. Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Research*. v. 33, n. 6, p. 1365-1370, 1999.

VAN DEN HUL, H.J.; LYKLEMA, J.. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Comparison of the negative adsorption methods with some other methods. **Journal of the American Chemical Society**. v. 90, n.12, p. 3010-3015, 1968.

VOROS, G.V.; MAROULIS, B.Z.; MARINOS-KOURIS, D.. Salt and water permeability in reverse osmosis membranes. **Desalination**. v. 104, p. 141-154, 1996.

VUJAKOVIC, A. D.; TOMASEVIC-CANOVIC, M. R.; DAKOVIC, A. S.; DONDUR, V. T.. The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite. **Applied Clay Science**. v. 17, p. 265-277, 2000.

WALCARIUS, A.; MAROUF, B.; LAMDAOUAR, M.A.; CHLIHI, K.; BESSIERE, J.. Sulfidation of lead-loaded zeolite microparticles and flotation by amyloxanthate. **Langmuir**. v. 22, p. 1671-1679, 2006.

WANG, X.; FORSSBERG, K.. Mechanisms of pyrite flotation with xanthates. **International Journal of Mineral Processing**. v. 33, p. 275-290, 1991.

WEBER, W. J.. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. New York: John Wiley & Sons, p 639, 1972.

WEBER, W. J.; MCGINLEY, J. P. M.; KATZ, L. E.. The nature and effects of sorption process in subsurface systems. **Transport Processes in Porous Media**. Kluwer Academic Publisher. p.541-582, 1991.

WEBB, M.; RUBER, H.; LEDUC, G.. The toxicity of various mining flotation reagents to rainbow trout. **Water Research**. v. 10, p. 303-306, 1976.

WHO. Carbon disulfide. Air quality guidelines. Second edition. Chapter 5.4. World Health Organization. Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000.

WOODCOCK, T. J.; JONES, H.M.. Ultraviolet spectrometry of flotation reagents with special reference to the determination of xanthate in flotation liquors. **Library of Congress Catalog. Institution of Mining and Metallurgy**. n. 73, p.88-378, 1973.

YANG, C.. Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. **Journal of Colloid and Interface science**. v. 208, p. 379-387, 1998.

ZANJANCHI, M. A.; SOHRABNEZHAD, S.. Evaluation of methylene blue incorporated in zeolite for construction of an optical humidity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 105, p. 502-507, 2005.

ZHAO, S.M.; WANG, D.Z.; HU, Y.H., XU, J.. The flotation behavior of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. **Minerals Engineering**. v. 16, p. 1391-1395, 2003.

ANEXOS

**ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO NO PERIÓDICO “MINERALS
ENGENNERING”: NEW BASIS FOR ADSORPTION OF IONIC POLLUTANTS
ONTO MODIFIED ZEOLITES.**

**TRABALHO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO NO “17º CONGRESSO
BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS” (CBECIMAT):
ADSORÇÃO DE ÍONS EM ZEÓLITA NATURAL FUNCIONALIZADA.**

New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites

C. R. Oliveira and J. Rubio *

Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas, PPGEM – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500/75, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil.

Abstract

This work presents studies of ions uptake from aqueous solutions by natural zeolites showing and validating techniques using pre-treated, modified, saturated zeolites and in the form of floc, with polymeric flocculants. Powdered zeolites (from Chile) were pre-treated with Na^+ ions (NaCl) following modification (adsorption by ionic exchange) with Ba^{+2} ions. Batch adsorption studies of sulphate ions were performed with this treated material in the flocculated and powdered forms. Zeolites samples (approximately 48 % clinoptilolite and 30 % mordenite) were prepared and characterized by their particle size distribution (d_p : 25.4 μm), moisture (2.5 %), porosity (0.89), specific surface area (80 m^2g^{-1}), specific mass (2.2 g cm^{-3}), zeta potential ($\text{pie} = \text{pH}$ about 1.8), cation-exchange capacity (1.08 $\text{meq NH}_4^+ \text{g}^{-1}$), microstructure and mineralogical composition. Adsorption studies showed that this natural zeolite does not adsorb sulphate ions, but after the treatment (with Ba^{2+} ions) the zeolite (now Ba-Z) was able to uptake the sulphate significantly. The adsorption capacity was not influenced by the medium pH showing that the mechanism involved appears to be proceeding as a chemisorption reaction. Hence, sulphate ions adsorption showed high process kinetic (0.24 min^{-1}) followed a first-order reaction kinetic model and the data fitted a Langmuir isotherm model; q_m and K parameters of 1.3 meq g^{-1} and 0.1 L meq^{-1} , respectively. An interesting feature was the reuse of the saturated adsorbent materials as new adsorbents. Thus, the $\text{BaSO}_4\text{-Z}$ (Ba-Z, loaded with sulphate ions) uptakes Ba^{2+} ions again and this Ba^{2+} bearing zeolite ($\text{BaSO}_4\text{-Ba-Z}$) showed, again, a high capacity of sulphate ions adsorption (q_m : 1.1 meq g^{-1}). More, flocs of Ba-Z formed with a conventional flocculant (ionic polyacrylamide) showed high sulphate adsorption capacity (q_m : 1.1 meq g^{-1}) and results were not affected by the flocculant. Again, the saturated flocs were reused as adsorbents for Ba^{2+} ions and subsequently for sulphate ions (last stage studied) showing a high adsorption capacity (q_m : 1.2 $\text{meq SO}_4 \text{g}^{-1}$). It is believed that this new adsorption

basis and reuse as pre-treated and modified zeolites, as powder or flocs form, broaden the applications in the area of adsorption of pollutants on natural zeolitic adsorbents.

Keywords: Surface modification, industrial minerals, ion exchange, environmental.

* Corresponding author: Tel.: +55 51 33169479; fax: +55 51 33169477. E-mail address: jrubio@ufrgs.br (J. Rubio). URL: <http://www.lapes.ufrgs.br/ltn>

1. Introduction

Natural waters usually present sulphate and barium ions concentrations due to dissolution of rocks formations and soils containing sulphide and semi-soluble minerals. Another source of sulphate ions (main target in this paper) comes from the oxidation of metal sulphides and of pyrite associate with coal that generates the so-called acid mines drainage (AMD) and from industrial waste (Nunes *et al.*, 2004; Kontopoulos, 1998). High concentrations of sulphate ions can promote operating damages as corrosion in pipes of different materials and acidity of soils and waters. However, the main effect reported in the literature has been the dehydration and laxative effects by high intakes of sulphate ions by human beings and animals (INAP, 2003; Borges, 2002). Conventional processes for sulphate ions removal show numerous drawbacks, such as high costs and high sludge volumes. Thus, there is a need for new techniques and technologies regarding ions removal. Adsorption processes onto cheap and high capacity and selective adsorbing materials appears to be an excellent alternative, especially when the exhausted adsorbent may be recycled or reused.

Natural zeolites are potential adsorbents of ions because of the high capacity and low cost. Structurally, zeolites consist of a framework of aluminosilicates which is based on an infinite three-dimensional structure of SiO_4 and AlO_4 tetrahedra molecules linked to each other by shared oxygen (Da Luz, 1994; Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994). These adsorbent materials have, in its internal structure, channels and cavities interconnected of molecular dimensions where exist compensation cations, allowing the ion exchange. More, the zeolites can be modified by introduction of new functional groups in order to improve its activity and selectivity for the removal of several substances (Milosevic and Tomasevic-Canovic, 2004; Luna 2001; Dentel, 1998; Curkovic, 1996).

Many authors studied the use of zeolites as such (natural) in environmental applications mainly to remove ions from wastewaters by adsorption ionic exchange processes (Milosevic and Tomasevic-Canovic, 2004; De León, 2002; Da Luz, 1994). Yet, investigations showed that there is a significant increase in pollutants uptake when natural zeolites are pre-treated with aqueous solutions containing sodium cations (activation stage) which improve materials reactivity (Abdelrahim and Yucel, 2002; Kang and Egashira, 1997; Curkovic *et al.*, 1996).

Table 1. Environmental applications of pre-treated and modified zeolites.

Applications	Comments and References
Heavy metal removal by pre-treated zeolite	<p>Removal of lead and cadmium from wastewaters by natural Na-form zeolite (pre-treated) improved the ion exchange capacity and removal efficiency of the metal ions (Curkovic <i>et al.</i>, 1996).</p> <p>Uptake of trivalent chromium ions onto activated zeolite (with NaCl) in continuous batch and column systems showed higher chromium removal in the batch system compared with the column system (Barros <i>et al.</i>, 2004).</p> <p>Removal of lead ions by adsorption onto pre-treated clinoptilolite with NaCl solutions in an ion exchange packed bed. Studies of operating parameters such as volumetric flow rate, concentration of NaCl, total volume, pH values, effect of flow mode (up flow and down flow). Best adsorption results were obtained at low pH value and with an up flow operation (Inglezakis <i>et al.</i>, 2001).</p> <p>Removal of lead, copper, iron and trivalent chromium ions from aqueous solutions onto Na-enriched natural clinoptilolite. Investigations of the effects of flow rate, particle size, and concentration of NaCl solution showed an increase in the removal efficiency with decreasing flow rate, particle size and concentration of NaCl (Inglezakis and Grigoropoulou, 2004).</p> <p>Kinetic studies of lead, copper, trivalent chromium and iron ions removal onto Na-rich form of clinoptilolite in column system.</p>

Results show higher uptake with the Na⁺ activated zeolite, also enhancing the diffusion coefficients (Inglezakis *et al.*, 2004).

Adsorption of copper ions onto natural Bulgarian zeolite pre-treated with NaCl, CH₃COONa and NaOH solutions. Evaluation and optimisation of parameters such as liquid to zeolite ratio, medium pH value and presence of Ca²⁺ and Mg²⁺ (Panayotova, 2001).

Studies evaluated the influence of pre-treatment upon the ion exchange capacity and selectivity of a clinoptilolite for lead, potassium, ammonium, calcium, cadmium and copper. The pre-treatment of the zeolite highly increased the ion exchange capacity (Semmens and Martin, 1988; Englert *et al.*, 2005).

Radioactive elements adsorption onto pre-treated zeolite Adsorption of caesium onto natural and cation-enriched (sodium, potassium, ammonium and calcium) forms of clinoptilolite in a small batch lab column system. Modifications of the zeolite enhanced significantly the caesium uptake (Abusafa and Yucel, 2002).

Adsorption of caesium and strontium onto homo-ionic chabazite forms showing the potential of this modified chabazite for the treatment of aqueous nuclear waste streams. The ions uptake was found to be a function of the concentration ratios of potassium, rubidium and caesium, which compete for sites within the chabazite framework (Dyer and Zubair, 1998).

Inorganic ions removal using modified zeolite Removal of chromate ions by adsorption onto modified clinoptilolite with different cations (lead, silver, barium, mercury, copper, strontium, calcium, sodium, potassium, magnesium, nickel and iron). The modification with lead, led to high removal of chromate (Faghihian and Bowman, 2005).

Removal of chromate, selenate and sulphate from aqueous solution by modified clinoptilolite showed that the anions were strongly adsorbed on HDTMA (hexadecyl-trimethyl-amonium)-zeolite

(Haggerty and Bowman, 1994).

Removal of sulphide ions by adsorption onto modified zeolite with lead ions resulted in the formation of PbS onto the zeolite. Separation of the PbS-zeolite by flotation was conducted with amyl xanthate as collector (Walcarius *et al.*, 2006).

Removal of arsenic ions from aqueous solutions by adsorption onto natural and modified chabazite with magnesium oxide. This pre-treatment increased the adsorption capacity on approximately 30% when compared with natural chabazite. The efficiency of the adsorption processes increased with pH value greater than 7.0 (Salinas and Zamudio, 2006).

Organic ions removal using modified zeolite	Removal of benzene, phenol and aniline by adsorption onto surfactant-modified zeolite (HDTMA). The uptake was measured as a function of both pH and surfactant concentration onto zeolites at a lab scale (Li <i>et al.</i> , 2000).
---	--

Table 1 shows several examples of studies using pre-treated natural zeolites removing heavy metals from wastewater and some uptake barium ions. Also, Faghihian *et al.* (1999) reported uptake (removal by ion exchange) of lead, nickel, cadmium and barium ions using natural and pre-treated zeolites (with sodium ions). Yet, Faghihian and Bowman (2005) used barium ions to modify the adsorbent material to remove chromate anions from aqueous solution and the results were not very satisfactory (0.15 mmol chromate ions per gram of zeolite).

Modified zeolites have been also utilized for the adsorption of different ions but only a few have been reported for the removal of sulphate ions, all showing low adsorption capacity. Vujakovic *et al.* (2000) studied the removal of sulphate, hydrogen-chromate and dihydrogen-phosphate anions onto clinoptilolite pre-treated with hydrogen, calcium and sodium ions before modified with oleylamine. Results obtained showed saturation values of approximately 0.17 meq g^{-1} , considered very low for any practical application. The aim of this work was to study the removal of barium and sulphate ions from aqueous solutions by adsorption (uptake) onto pre-treated and modified natural zeolites,

in the flocculated and powdered forms evaluating, also the reuse of the loaded zeolites as adsorbents.

In this work pre-treatment of zeolites is used to define the activation stage with NaCl and modification for the functionalisation of the zeolites with barium ions (to uptake the sulphate ions).

2. Experimental

2.1. Materials and reagents

A natural zeolites sample (48% clinoptilolite and 30% mordenite, approximately), from an important and abundant mine in Chile, was provided by Minera FormasTM. Synthetic sulphate solutions were prepared with Na₂SO₄ (analytical purity) for the adsorption studies. Analytical purity sodium chloride (NaCl) and barium chloride (BaCl₂·2H₂O) were used to treat the material (Na-rich zeolite form) and to modify the material (functionalisation) with the Ba²⁺ ions. The pH adjustment was done using HNO₃ and KOH solutions.

Flocculants: Nalco 8589 (cationic polyacrylamide), Mafloc 2880 (anionic polyacrylamide), Flonex 9045 (cationic polyacrylamide), Mafloc 460 (cationic polyacrylamide) and Quemifloc 1020 (non-ionic polyacrylamide). All solutions were prepared with deionised water.

2.2. Methods

Chemical analysis. Sulphate ions concentration was measured using a turbidity method described in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995) and based on the formation of an insoluble precipitated of barium sulphate (BaSO₄) at low pH. Thus, barium chloride (BaCl₂) was added to the sulphate ions bearing solutions. The absorption of the scattered light through the barium sulphate suspension was measured using a turbidimeter (Hach[®] - 2100N) in NTU and the sulphate ions concentration was determined using a calibration curve.

2.3. Pre-treatment and Modification

Pre-treatment of the zeolites was performed contacting the powdered material with an aqueous solution of sodium chloride. A known quantity of the adsorbent (5 g) was contacted with 0.05 L of NaCl 1 M solution during 24 h, at room temperature, and the suspension was agitated (at 50 rpm) in glass flasks using a Wagner shaker. Then, the suspension was filtered and the material washed with 0.3 L deionised water. The wet pre-treated material was dried in a 100 °C, for 24 h, and used in the modification stage.

The modification of the pre-treated (activated) adsorbents was carried out contacting the activated zeolite sample with an aqueous solution of barium chloride. Thus, 5 g were contacted with 0.05 L of BaCl₂ (1.08 meqBa g⁻¹) solution during 24 h at room temperature and the suspension agitated, at 50 rpm, in glass flasks in the same Wagner shaker. Then, the suspension was filtered, washed with 0.3 L deionised water, dried at 100 °C for 24 h, and used in the adsorption studies.

2.4. Elution studies

Elution studies of barium ions were conducted with 1 g of modified zeolites (Ba-Z) with deionised water or with 0.1 L of 100 mg L⁻¹ sulphate ions at different pH values. The suspensions were agitated at room temperature for 2 h, then filtered and the concentration of barium ions was monitored, by atomic absorption spectroscopy, in the filtered aqueous solutions (experimental error was about 0.002 mgBa L⁻¹).

2.5. Flocculation studies

Flocculation studies of the modified zeolite sample were performed using the commercial synthetic flocculants. Jar tests were carried out with 1 g mixed with 0.5 L of a known concentration (1800 mg L⁻¹) of sulphate ions; the suspensions were stirred for 15 min to achieve the adsorption equilibrium. Then, polymers solutions were added to the suspensions under strong agitation (4 min at 120 rpm) followed by slow agitation (6 min at 50 rpm) to build (growth) the flocs and finally, 5 min for the flocs settling.

The supernatant turbidity was measured and the settling rate determined using a test tube (0.5 L) monitoring the settling time for a given distance (10 cm). Best flocculant

dosages were determined in duplicate tests. The experimental error was about 2.2 NTU for the turbidity measurements and 0.21 cm s^{-1} for the settling rates.

2.6. Adsorption studies

The effect of pH on adsorption of sulphate ions was evaluated by contacting 1 g of powdered modified zeolite and a 0.1 L of an aqueous solution of sulphate ions (1000 mg.L^{-1}). Batch experiments were performed in agitated glass flasks in a shaker during 2 h. Suspensions were filtered and the concentration of sulphate ions was measured in the separated solutions.

Batch adsorption experiments were carried out, at pH 6.0, in 0.1 L stirred (for 2 h) glass flasks containing 1 g Ba-Z (flocculated or not) and 0.1 L of sulphate ions bearing solutions. Then, the suspensions were filtered and the solutions were analyzed for pH and sulphate ions concentration. Results were averaged values of duplicate tests and the experimental error was $\pm 0.02 \text{ meq g}^{-1}$.

The kinetic of sulphate ions adsorption was determined following the same experimental procedure described above and varying the contact time.

The sulphate ions uptake (q), expressed as sulphate removal per unit mass of adsorbent material ($\text{mgSO}_4 \text{ g}^{-1}$), was calculated from the experimental data (C_o , V , W and C_f) in each sample according to Eq. 1.

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

Where, V is the volume of the solute aqueous solution, C_o corresponds to the initial solute concentration, C_f the final solute concentration and m is the mass of adsorbent material (Cooney, 1999).

Langmuir and Freundlich models were employed to fit the equilibrium data (isotherm) obtained. The Langmuir model assumes that the adsorption occurs in surface sites where the energy is equal in each site. Langmuir equation is given by Eq. (2), whereby the parameters q_m ($\text{meqSO}_4 \text{ g}^{-1}$) and K ($\text{L meq}^{-1} \text{ SO}_4$) correspond to the monolayer capacity attained at high concentrations and the equilibrium constant, respectively (Cooney, 1999).

$$q = \frac{K * q_m * C_f}{1 + K * C_f} \quad (2)$$

Freundlich model is usually applied to adsorption processes in monolayer (chemisorption), multilayer (van der Waals forces) and adsorption onto heterogeneous surfaces (Yang, 1998). Freundlich isotherm is represented by Eq. (3), where the parameters K_F ($\text{meqSO}_4 \text{ g}^{-1} (\text{L meq}^{-1}\text{SO}_4)^{1/n}$) and $1/n$ (-) correspond to the Freundlich capacity and Freundlich intensity parameter, respectively (Cooney, 1999).

$$q = K_F * C_f^{1/n} \quad (3)$$

Langmuir and Freundlich data fitting was done by linearization of the Eqs. (2) and (3) as shown by Eqs. (4) and (5), respectively.

$$\frac{C_f}{q} = \frac{C_f}{q_m} + \frac{1}{K * q_m} \quad (4)$$

Plotting C_f/q versus C_f gives a curve with inclination $1/q_m$ and an intersection $1/(Kq_m)$.

$$\log q = \log K_F + (1/n) \log C_f \quad (5)$$

Plotting $\log q$ versus $\log C_f$ result in a straight line with inclination $1/n$ and intersection $\log K_F$.

2.7. Reuse of the saturated zeolites

Reuse studies of saturated zeolite with Ba^{2+} and sulphate ions ($\text{SO}_4\text{Ba-Z}$) were performed for the uptake (again) of barium ions. Thus, 1 g modified adsorbent with barium ions reacted up to saturation with 1800 mg L^{-1} sulphate ions yielding the so-called $\text{SO}_4\text{Ba-Z}$. This saturated material washed with 0.3 L deionised water, dried at 100°C for 24 h was reused again as adsorbent for barium ions, the zeolite becoming $\text{BaSO}_4\text{Ba-Z}$. Then, this zeolite was washed with 0.3 L deionised water, dried at 100°C for 24 h and used as adsorbent, again, for sulphate ions for 2 h at room temperature. The

suspensions were filtered and the solutions analyzed (pH, sulphate and barium ions concentration). Concentrations of the adsorbed ions were always those attaining saturation (maximum accumulation).

In the case of reuse of saturated flocculated materials, there was a previous stage of flocculation and the adsorption employed the wetted flocs resulting from the washing processes with deionised water. Figure 1 illustrates the different stages for the reuse of saturated flocculated materials which are similar than for the non-flocculated saturated zeolites. The sulphate ions uptake (q) was calculated as described in the adsorption studies

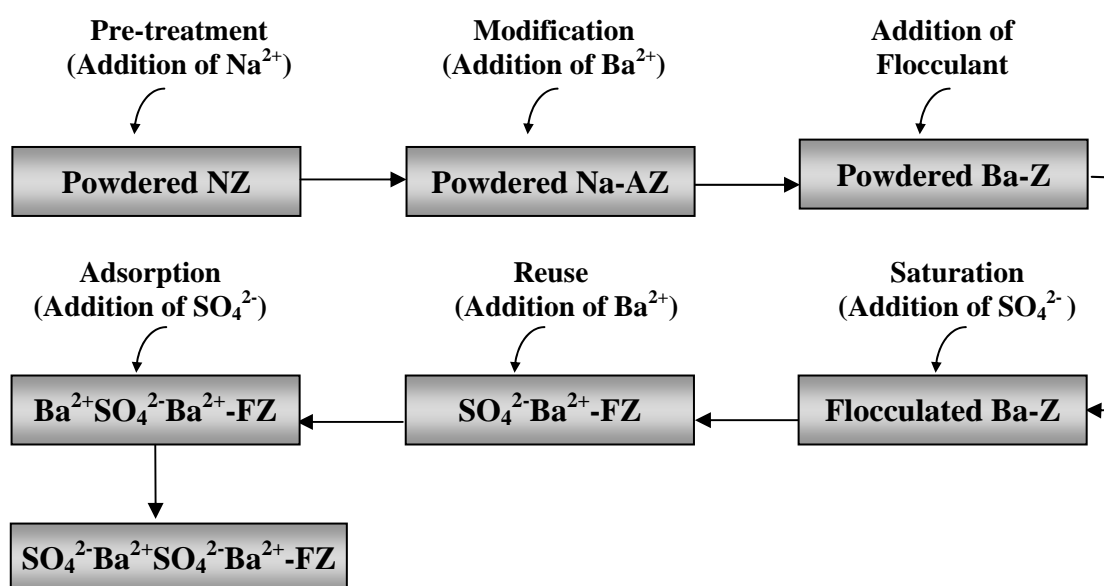


Figure 1. Staged reuse studies of saturated flocculated zeolites as adsorbents. (NZ: natural zeolite, Na-Z: pre-treated zeolite, Ba-Z: modified zeolite with barium ions, FZ: flocculated zeolite).

3. Results and discussions

3.1. Elution studies

The barium ions elution of the surface modified natural zeolite was negligible, the filtered aqueous solutions in all cases and at different pH values, showed very low concentration of barium ions (0.04 mg L^{-1}).

3.2. Flocculation studies

Results showed that Nalco 8589 (cationic) was the best polymer flocculant and data of investigations for the optimal dosage are shown in Table 2.

Table 2. Effect of polymer concentration on supernatant turbidity and flocs settling rate. Polymer: Nalco 8589, temperature: 26 °C.

Flocculant concentration, mg L ⁻¹	Turbidity, NTU	Settling rate, cm s ⁻¹
0.5	15.5	2.3
1.0	16.5	3.1
3.0	36.5	3.3
5.0	59.7	3.4
10.0	83.2	3.6

Table 2 shows that the concentration of 1 mg L⁻¹ (0.5 mg g⁻¹) provided a low supernatant turbidity and a fairly high settling rate. The values are considered good for applications in fluidised bed solid/liquid separations, technique developed in our laboratory (Englert *et al.*, 2005, Serpa *et al.*, 2005) and for this reason this concentration was chosen for the flocs formation and use in the adsorption studies.

3.3. Adsorption studies

The effect of pH on the sulphate ions adsorption by powdered modified zeolites is shown in Table 3.

Table 3. Effect of medium pH on the sulphate ions adsorption onto modified zeolites. (C_o : 1000 mg L⁻¹; Contact time: 2 h, Ba-Z: 10 mg L⁻¹, temperature: 24 °C.

pH	q, meq g ⁻¹
2.0	0.6
4.0	0.6
6.0	0.7
8.0	0.8
10.0	0.7

Results obtained showed that pH does not influence significantly adsorption which means that the uptake of sulphate ions proceeds through chemisorption between the sulphate and barium ions. Thus, chemical surface reaction appears to predominate over an ion exchange process between barium and hydrogen ions which, otherwise, could have led to lowering the medium pH. This fact is very important because allows the removal of sulphate ions at neutral pH (pH 6.0), decreasing costs with chemical reagents, usually required for water neutrality to discharge effluents.

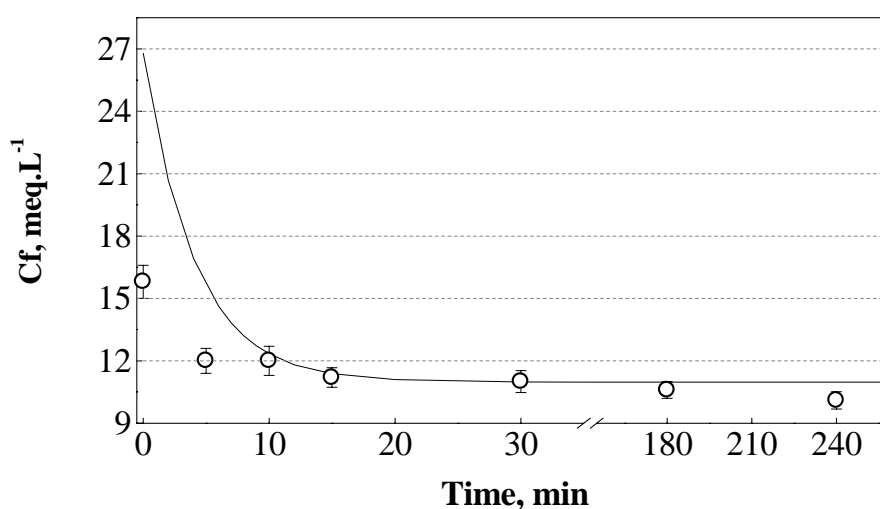


Figure 2. Adsorption kinetic behaviour of sulphate ions onto modified zeolites. Ba-Z: 10 mg L^{-1} , Co: 700 mg L^{-1} , Contact time: 2 h, temperature: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6.0.

Figure 2 shows kinetic rate constant values ($k = 0.24 \text{ min}^{-1}$) which follow a first-order reaction kinetic model reaching to the chemical equilibrium.

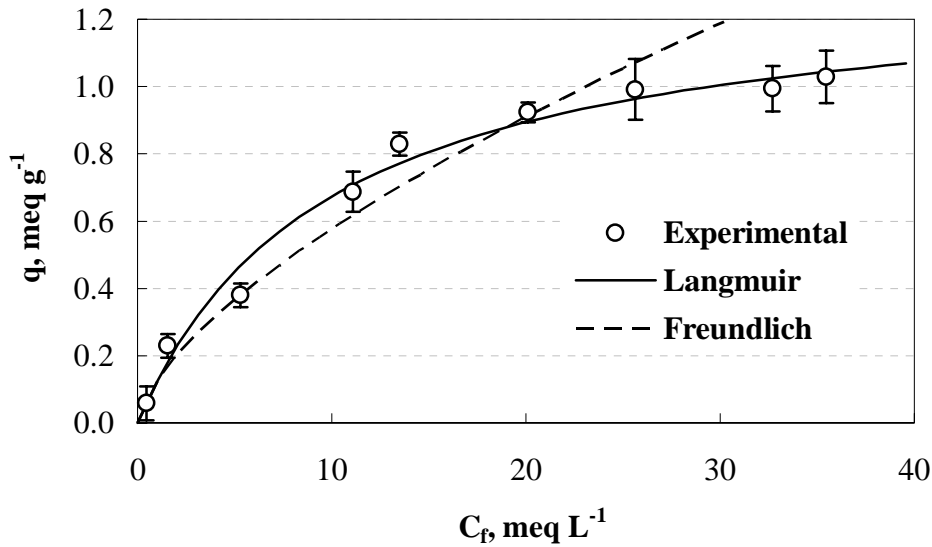


Figure 3. Equilibrium data (isotherm) of sulphate ions uptake, from aqueous solutions, by powdered modified zeolites. Contact time: 2 h, Ba-Z: 10 g L⁻¹, temperature: 25 °C, pH 6.0.

Figure 3 shows that both mathematic models, either Langmuir or Freundlich, fit well the data obtained with correlation coefficient values of $R^2 = 0.97$ and $R^2 = 0.96$, respectively. Yet, the Langmuir model showed better adjustment which appears to indicate a monolayer adsorption mechanism. From this Langmuir models, the calculated parameters at the maximum uptake of sulphate ions (q_m) and K , were 1.33 meq g⁻¹ (64.10 mg g⁻¹) and 0.10 L meq⁻¹ (0.002 L mg⁻¹).

The adsorption isotherm for sulphate ions obtained for the modified zeolite in the form of flocs is shown in Figure 4, with their corresponding Langmuir and Freundlich (Eq. (2); (3)) models values.

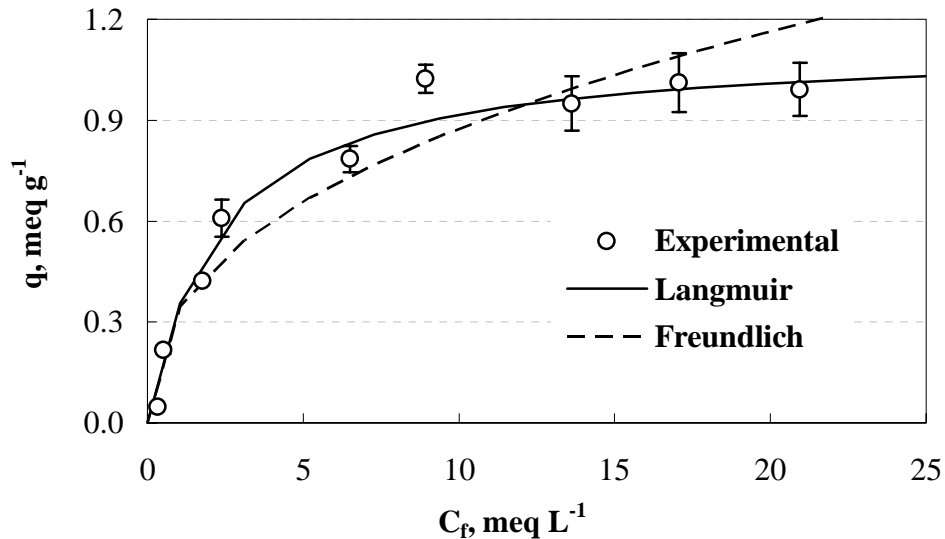


Figure 4. Equilibrium data (isotherm) of sulphate ions uptake, from aqueous solutions, by flocculated modified zeolites. Contact time: 2 h, Ba-Z: 10 g L⁻¹, temperature: 25 °C, pH: 6.0.

Figure 4 shows that the zeolite adsorbent, in the form of flocs, does not influence the capacity of sulphate ions adsorption. The flocs continue to uptake significant sulphate ions concentrations allowing the use of the fluidised bed technique, already mentioned (studies in course). The Langmuir isotherm provided excellent correlation of the experimental equilibrium data, yielding correlation coefficient values of $R^2 = 0.99$, compared to results for the Freundlich model where $R^2 = 0.92$. The calculated Langmuir parameters for the maximum capacity and K , for sulphate ions uptake by flocs pre-treated zeolite, were 1.12 meq g⁻¹ (53.76 mg g⁻¹) and 0.45 L.meq⁻¹ (0.009 L mg⁻¹), respectively.

3.4. Reuse of saturated zeolite

The reuse of saturated modified zeolites as adsorbents was discovered and constitutes a new form of materials recycling. Thus the BaSO₄-Z (Ba-Z, loaded with sulphate ions) uptakes Ba²⁺ ions again and this Ba²⁺ bearing zeolite (BaSO₄-Ba-Z) showed, again, a high capacity of sulphate ions adsorption (q_m : 1.1 meq g⁻¹) (Figure 5), without leaching of the Ba²⁺ adsorbed ions. Data correlated well with the Langmuir model with $R^2 = 0.95$ for the correlation coefficients ($R^2 = 0.99$) at equilibrium. The calculated Langmuir

parameters for the maximum capacity of adsorption sulphate ions and K were 1.11 meq g^{-1} (53.19 mg g^{-1}) and 0.15 L meq^{-1} (0.003 L mg^{-1}), respectively.

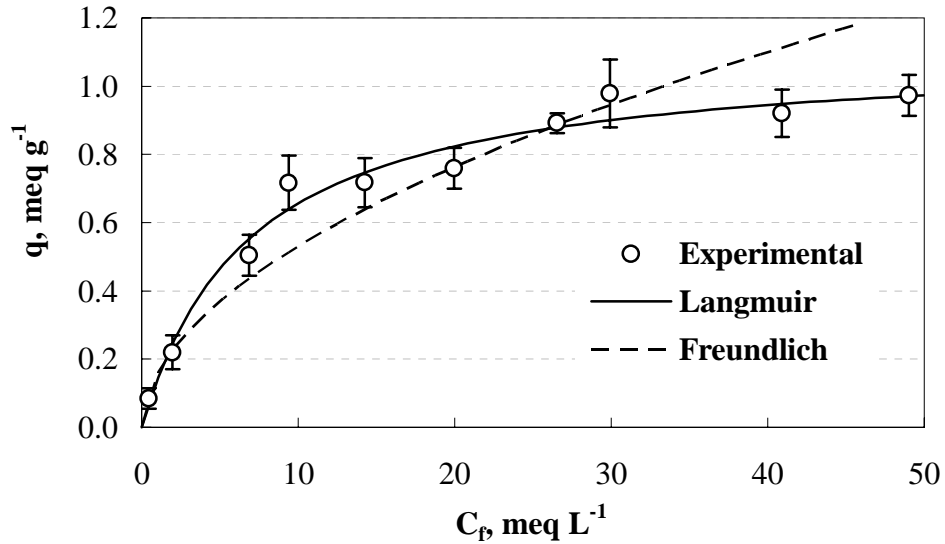


Figure 5. Reuse of saturated zeolite. Equilibrium data (isotherm) for the sulphate ions uptake by $\text{BaSO}_4\text{-Ba-Z}$. Contact time: 2 h, Ba-RZ: 10 g L^{-1} , temperature, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH: 6.0.

Another important fact was that the solutions resulting from the adsorption processes, onto the reused zeolites, did not have significant residual concentration of barium ions ($0,9 \text{ mg L}^{-1}$) showing the absence of desorption of these ions from the surface.

Similarly, the reuse of the flocculated saturated (exhausted) zeolites, as new adsorbent, was also exemplified by the high uptake capacity for the sulphate ions. Both Langmuir and Freundlich isotherm models yielded high correlation coefficients (0.98 and 0.95, respectively). The Langmuir model fits better the experimental data resulting in q_m and K values of the order of 1.17 meq g^{-1} (56.2 mg g^{-1}) and 0.10 L meq^{-1} (0.005 L mg^{-1}), respectively (Figure 6).

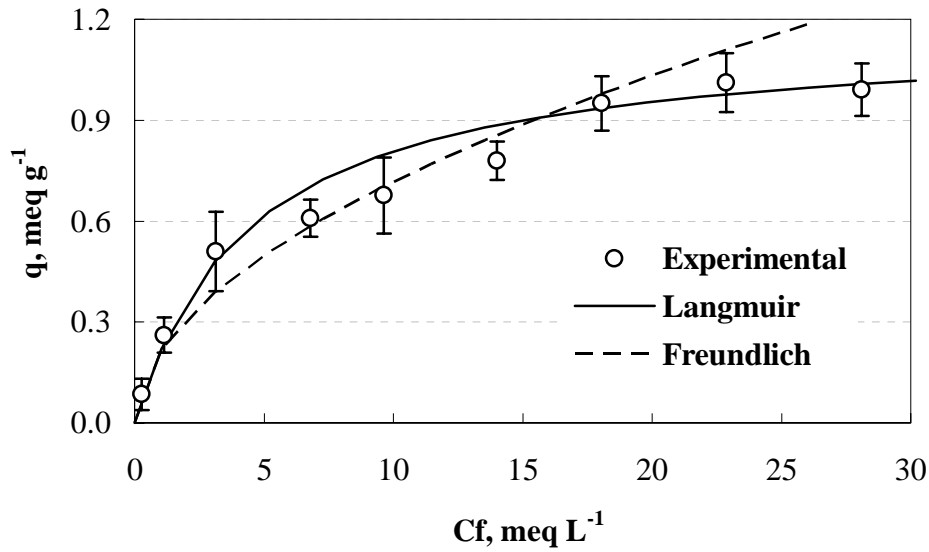


Figure 6. Reuse of flocculated (and saturated) zeolites. Equilibrium data (isotherm) for the sulphate ions uptake from aqueous solutions. Contact time: 2 h, Ba-RFZ-Ba: 10 g L⁻¹, temperature: 25 °C, pH: 6.0.

4. Conclusions

Pre-treated and modified zeolites, powders or as flocs form, were found to be excellent non-conventional adsorbents for sulphate and barium ions from aqueous solutions. The powdered zeolites were pre-treated with Na⁺ ions (NaCl) and modified (adsorption by ionic exchange) with Ba⁺² ions. Adsorption of sulphate ions only occurred after this functionalisation process and showed high process kinetic (0.24 min⁻¹) following the known Langmuir model for the isotherm. The adsorption capacity was not influenced by the medium pH showing that the mechanism involved is chemisorption between barium and sulphate ions. A new basis for the reuse of the sulphate loaded (saturated) zeolites was that this material can be used also as adsorbent, now for the barium ions, and this barium loaded zeolites (flocculated or not) for the sulphates in series. It is believed that this new adsorption basis and reuse as pre-treated and modified zeolites, as powder or flocs form, has a good potential in future applications of adsorption of pollutants on zeolites.

Acknowledgements

Authors thank the students and colleagues for the friendly atmosphere at the LTM-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, and to all Institutions supporting research in Brazil (FAPERGS, CAPES, CNPq, and UFRGS). Authors thank, especially, Mr. J. Scheffler for his important assistance in the experimental work and Minera FormasTM for the zeolites sample.

References

ABDELRAHIM, A.; YUCEL, H., Removal of ¹³⁷Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: Clinoptilolite. *Separation Purification Technology*, 2002, 28, pp. 103-116.

ABUSAFA, A.; YUCEL, H., Removal of ¹³⁷Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. *Separation Purifications Technology*, 2002, 28, pp. 103-106.

BARROS, D.M.; SILVA, E.A.; ARROYO, P.A.; TAVARES, C.G.; SCHNEIDER, R.M.; SUSZEK, M.; AGUIAR, E.F., Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59, pp. 5959-5966.

BORGES, A. M., Utilização do resíduo do processo do camarão na adsorção de ânions. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002 (in Portuguese).

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T., Metal Ion Exchange by Natural and Modified Zeolites. *Water Research*, 1996, 31(6), pp. 1379-1382.

DE LEÓN, A.B.T., Modificação Estrutural de Bentonitas Nacionais Modificadas: Caracterização e Estudos de Adsorção. Tese de doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2002 (in Portuguese).

DENTEL, K. S.; JAMRAH, I. A.; SPARKS, L. D., Sorption and Cosorption of 1,2,3-Trichlorobenzene and Tannic Acid by Organo-Clays. *Water Research*, 1998, 32(12), pp. 3689-3697.

DYER, A.; ZUBAIR, M., Ion-exchange in chabazite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 22, pp. 135-150.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, v. 75, n. 1-2, p. 21-29, 2005.

FAGHIHIAN, H., MARAGEH, G. M., 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, pp. 655-660

FAGHIHIAN, H.; BOWMAN, S.R., Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Water Research*, 2005, 39, pp. 1099-1104.

HAGGERTY, M. G.; BOWMAN, S. R., Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environmental Science and Technology*. 1994, 28, pp. 452-458.

INAP, International Network for Acid Prevention., *Treatment of Sulphate in Mine Effluents*. Lorax Environmental, 2003.

INGLEZAKIS, L.V.; GRIGOROPOULOU, H., Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of Hazardous Materials B*, 2004, 112, pp. 37-43.

INGLEZAKIS, L.V.; LOIZIDOU, M.D.; GRIGOROPOULOU, H., Ion Exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of Exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(2), pp. 570-576.

INGLEZAKIS, L.V.; LOIZIDOU, M.D.; GRIGOROPOULOU, H., Pre-treatment of clinoptilolite in ion Exchange packed beds. 7th International Conference on Environmental Science and Technology, Ermoupolis, Syros Island, Greece, Sept. 2001.

KANG, S.; EGASSHIRA, K., Modification of Different Grades of Korean Natural Zeolites for Increasing Cation Exchange Capacity. *Applied Clay Science*, 1997, 12, pp. 131-144.

KESRAOUI-OUKI, S.; CHEESEMAN, R. C.; PERRY, R., Natural Zeolite Utilisation in Pollution Control: A Review of Applications to Metals Effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1994, 59, pp. 121-126.

KIM, E. K.; WALKER, H. W.. Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2001, 194, pp. 123-131.

KONTOPOULOS, A., Acid Mine Drainage Control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry. Concepción: S.H.Castro, F.Vergara, M.A.Sánchez, 1998, pp 57-118.

LI, Z.BURT, T.; BOWMAN, R.S.. Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite. *Environmental Science Technology*, 2000, 34, pp. 3756-3760.

LUNA, J. F., Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. *Química. Nova*, 2001, 24(6), pp. 885-892.

MARTIN, P.W.; SEMMENS, M.J., The influence of pre-treatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Research*, 1988, 22(5), pp. 537-542.

MILOSEVIC, S.; TOMASEVIC-CANOVIC, M., Modification of the Surface of Minerals for Development the Materials-Adsorbents. 36th IOC on Mining and Metallurgy. Serbia and Montenegro, 2004.

NUNES, G. D.; SOARES, C. A.; ROSA, J.; RUBIO, J., Remoção de Íons Sulfato de Águas de Drenagem Ácida de Carvão por Precipitação Química. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis - SC. v. 1, Sessão 04-Drenagem Ácida de Minas, 2004, pp 591-598 (in Portuguese).

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

SALINAS, A.; ZAMUDIO, F.A., Adsorción de arsênico em zeolitas naturales pre-tratadas. XVI Congresso Internacional de Metalurgia Extractiva. “Dr. Manuel Méndez Nonell” in Memoriam. Saltillo, Coahuila. Abril, 2006.

SERPA, A. L. W., SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J. Adsorption onto fluidized powdered activated carbon flocs – PACF. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 3, p. 885-888, 2005.

VUJAKOVIC, D.A.; TOMASEVIC-CANOVIC, R.M., DAKOVIC, S.A.; DONDUR, T.V., The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite. *Applied Clay Science*, 2000, 17, pp. 265-277.

WALCARIUS, A.; MAROUF, B.; LAMDAOUAR, M.A.; CHLIHI, K.; BESSIERE, J.,
Sulfidation of lead-loaded zeolite microparticles and flotation by amyloxanthate.
Langmuir, 2006, 22, pp. 1671-1679.

ADSORÇÃO DE ÍONS EM ZEÓLITA NATURAL FUNCIONALIZADA

C. R. Oliveira e J. Rubio

Av. Bento Gonçalves, 9500/75, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. jrubio@ufrgs.br
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia
de Minas, PPGEM – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RESUMO

O presente trabalho apresenta estudos relativos à modificação de uma zeólita natural via ativação com cátions Na^+ seguida de funcionalização com íons Ba^{+2} e/ou Cu^{2+} (ZF-Ba e/ou ZF-Cu). A zeólita foi caracterizada, modificada e utilizada em estudos de adsorção de íons sulfato e isopropilxantato nas formas floculada e pulverizada. Foi investigada a reutilização da ZF- BaSO_4 , na adsorção de íons Ba^{2+} , com subsequente uso em estudos de adsorção de íons sulfato. Os dados de equilíbrio mostraram que as ZF (pulverizada e floculada), proporcionaram significativas remoções de íons sulfato ($q_{m\text{Langmuir}}$: $1,3 \text{ meq.g}^{-1}$ e $1,1 \text{ meq.g}^{-1}$, respectivamente) e isopropilxantato ($q_{m\text{Langmuir}}$: $0,34 \text{ meq.g}^{-1}$ e $1,1 \text{ meq.g}^{-1}$, respectivamente). A reutilização das ZF- SO_4 , pulverizada e floculada, em estudos de adsorção de íons sulfato ($q_{m\text{Langmuir}}$: $1,1 \text{ meq.g}^{-1}$ e $1,2 \text{ meq.g}^{-1}$, respectivamente), proporcionaram um adsorvente “renovável”. Assim, as zeólitas ativadas e funcionalizadas, criam novas opções na área de engenharia de materiais com aplicações em processos de adsorção.

Palavras-chave: zeólitas naturais, materiais modificados, adsorção.

INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co,...) unidos pelos vértices através de átomos de oxigênio^(4; 14). A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, onde encontram-se íons de compensação que possuem liberdade de movimento e permitem o mecanismo de troca iônica^(15, 16).

Os materiais zeolíticos são passíveis de introdução de novos grupos funcionais através de processos variados de modificação, melhorando substancialmente sua atividade e seletividade na remoção de uma ampla gama de substâncias ^(3, 7, 12, 13, 17). Diversos pesquisadores mostram o uso de zeólitas naturais modificadas em aplicações ambientais, principalmente, na remoção de ânions presentes em resíduos líquidos via operações de adsorção ^(10, 11, 20, 21).

O presente trabalho descreve estudos relativos à caracterização, modificação e aplicação de uma zeólita natural proveniente do Chile. A técnica de modificação (ativação e funcionalização) foi validada através da aplicação do material ativado e funcionalizado nas formas pulverizada, floculada (flocos) e saturada (após adsorção de poluentes e contaminantes) em processos de adsorção de íons.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e reagentes

Uma zeólita natural chilena (ZN) proveniente da empresa Minera Formas[®] (Chile) foi utilizada como adsorvente. Os reagentes de pureza analítica, utilizados no preparo das soluções sintéticas para os estudos de ativação, funcionalização e adsorção foram NaCl, BaCl₂.2H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, Na₂SO₄ e (CH₃)₂CHOCS₂Na.

Para os estudos de capacidade de troca catiônica da zeólita foi utilizado o reagente de pureza analítica (NH₄)₂SO₄. Azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃SCI.3H₂O) foi utilizado na determinação da área superficial específica da zeólita via adsorção em meio aquoso.

Soluções de HNO₃ e KOH foram utilizadas para os ajustes de pH nas determinações de potencial zeta e nos estudos de adsorção de íons xantato em soluções aquosas. Os polímeros floculantes comerciais NALCO 8589 (catiônico), FLONEX 9045 (catiônico), MAFLOC 460 (catiônico), MAFLOC 2880 (aniônico) e QEMIFLOC AH1020 PWG (não-iônico) foram utilizados nos estudos de floculação.

Análises químicas

A concentração de íons isopropilxantato foi determinada utilizando o método de análise espectrofotométrico ⁽²²⁾.

As concentrações de íons sulfato e de nitrogênio amoniacal em soluções aquosas foram determinadas utilizando os métodos de análise descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* ⁽¹⁾.

A concentração de azul de metileno foi determinada por espectrofotometria ⁽¹⁹⁾.

Caracterização química, física e físico-química

A distribuição granulométrica da zeólita pulverizada foi determinada em um equipamento de análise granulométrica de partículas (CILAS[®]).

A área superficial específica da zeólita foi determinada pelo método de adsorção de azul de metileno ^(16, 19).

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi realizada pela ativação do material com NaCl. Uma quantidade (0,25 g) de zeólita ativada foi agitada com 0,1 L de solução 100 mg NH₃-N.L⁻¹ durante 2 h. Os dados foram calculados de acordo com o número de equivalentes-grama do cátion amônio (18 mg NH₃-N.meq⁻¹ NH₄⁺) adsorvidos ⁽¹⁶⁾.

A massa específica da zeólita foi determinada pelo método de picnometria, expressa em g.cm⁻³. A porosidade foi determinada pela diferença entre a unidade e a relação massa específica *bulk* e massa específica da partícula ⁽⁵⁾.

A umidade da zeólita foi analisada por meios gravimétricos. O material (1 g) foi seco em estufa (100 °C) durante 24 h, resfriado em dessecador e analisado em balança analítica em diversos instantes de tempo.

Imagens digitais da superfície da zeólita e espectros de raios-X (EDX) foram obtidos através de microscópio eletrônico de varredura (SEM - Philips[®]).

A análise de difração de raios-X da amostra de zeólita foi realizada em equipamento de difração (MPD - Philips[®]) e o difratograma, juntamente com dados dos principais elementos constituintes da amostra, indicaram as principais fases minerais.

O potencial zeta das amostras de zeólita foi medido em distintos valores de pH em equipamento de microeletroforese (Zeta Plus[®]). As partículas com tamanho inferior a 37 µm foram suspensas em uma solução aquosa de KNO₃ (10⁻³ mol.L⁻¹) com ajustes de pH via adição de HNO₃ (pH < 7,0) e KOH (pH > 7,0).

Modificação da zeólita

A ativação foi realizada a partir do contato entre 5 g de zeólita e 0,05 L de uma solução aquosa de NaCl 1 M por um período de 24 h à temperatura ambiente, sendo a suspensão resultante posteriormente filtrada. O material ativado (ZA-Na) úmido foi lavado com 0,3 L de água deionizada e seco em estufa (100 °C) por 24 h.

A funcionalização com íons bário e cobre da ZA-Na foi realizada através do contato entre 5 g do material e 0,05 L de soluções de BaCl₂.2H₂O e Cu(NO₃)₂.3H₂O. Após 24 h, as suspensões foram filtradas e o material funcionalizado foi lavado com 0,3 L de água deionizada e seco em estufa (100 °C) por 24 h.

Estudos de floculação

Os estudos de floculação foram realizados em Jar Test[®] utilizando 1 g de zeólita e 0,5 L de água deionizada. Soluções de polímeros floculantes foram adicionadas aos sistemas e os seguintes tempos de contato foram aplicados: 4 min de agitação rápida (70 rpm), 6 min de agitação lenta (25 rpm) e 5 min de decantação. Um volume (0,025 L) de sobrenadante final foi coletado e a turbidez residual foi analisada. A determinação da dosagem ótima seguiu o mesmo procedimento.

Estudos de adsorção em zeólita funcionalizada

Os estudos de adsorção de íons sulfato em ZF-Ba foram realizados em frascos agitados contendo 1 g do material adsorvente e 0,1 L de solução sintética com distintas concentrações do soluto. Os estudos de adsorção de íons isopropilxantato foram realizados contendo diferentes concentrações de ZF-Cu e 0,1 L de solução de íons isopropilxantato (60 mg.L⁻¹) com pH 8,0. Os sistemas foram agitados (50 rpm) por 2 h, sendo as suspensões posteriormente filtradas e analisadas (pH, temperatura e concentração de íons). Os estudos de adsorção em material floculado utilizaram massa constante e uma etapa prévia de floculação. A quantidade de soluto removida por unidade de massa do material (q), foi obtida pela Equação (A).

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

onde, V é o volume de solução aquosa do soluto, C_o e C_f as concentrações inicial e final do soluto e m a massa de material adsorvente ⁽²⁾.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever os dados de equilíbrio obtidos. A isoterma de Langmuir é dada pela Equação (B), onde os parâmetros q_m (meq.g⁻¹) e K (L.meq⁻¹) são a capacidade de adsorção em monocamada e a constante de equilíbrio, respectivamente.

$$q = \frac{K * q_m * C_f}{1 + K * C_f} \quad (B)$$

O modelo de Freundlich é representado pela Equação (C), onde K_F (meq.g⁻¹ (L.meq⁻¹)^{1/n}) e $1/n$ (-) são os parâmetros de capacidade e intensidade de Freundlich ^(2, 21).

$$q = K_F * C_f^{1/n} \quad (C)$$

Reutilização da zeólita saturada

A reutilização da zeólita pulverizada saturada com íons sulfato foi realizada através do contato entre 5 g do material exausto e 0,05 L de solução de BaCl₂.2H₂O por 2 h. As suspensões foram filtradas e o material (ZFR) foi lavado com 0,5 L de água deionizada, seco a 100 °C por 24 h e posteriormente reutilizado em estudos de adsorção de íons sulfato. No caso da reutilização dos flocos saturados, não foi realizada a secagem do material. A Figura 1 mostra as etapas dos estudos de reutilização do material floculado.

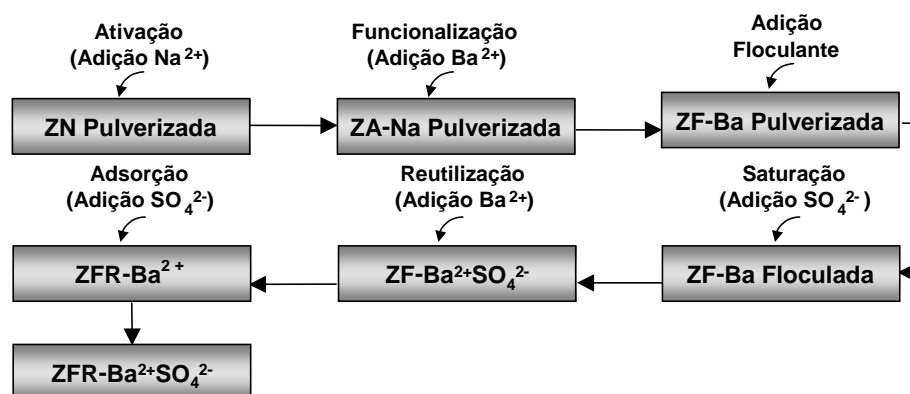


Figura 1. Fluxograma das etapas dos estudos de reutilização dos flocos saturados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização química, física e físico-química

A distribuição granulométrica (Figura 2) mostrou que 100 % das partículas da zeólita apresentam tamanho inferior à 105 μm , sendo 70 % destas menores que 37 μm . O diâmetro volumétrico médio obtido foi de 25,4 μm (Erro exp.: $\pm 0,01 \mu\text{m}$).

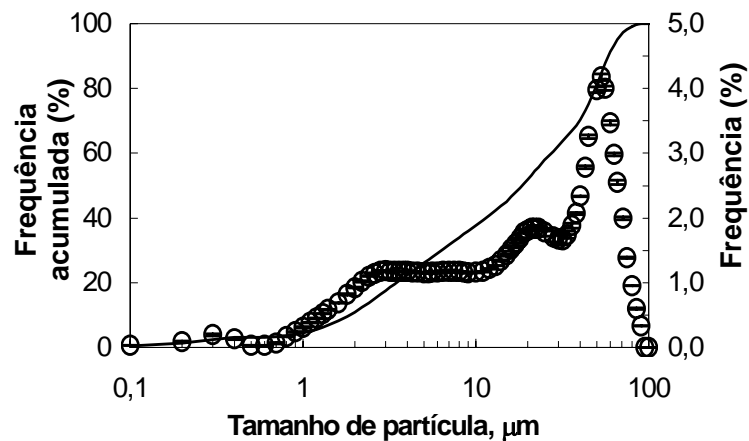


Figura 2. Distribuição granulométrica da amostra de zeólita – Análise CILAS®. Erro exp.: $\pm 0,012\%$

Adicionais resultados obtidos na caracterização mostraram que a zeólita apresenta área superficial de $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Erro exp.: $\pm 4,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), capacidade de troca catiônica de $1,08 \text{ meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ (Erro exp.: $\pm 0,02 \text{ meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$), massa específica de $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Erro exp.: $\pm 0,007 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), porosidade de 0,89 (Erro exp.: $\pm 0,002$) e umidade de 2,5 % (Erro exp.: $\pm 0,01\%$).

As fotomicrografias de partículas da amostra de zeólita são mostradas na Figura 3.

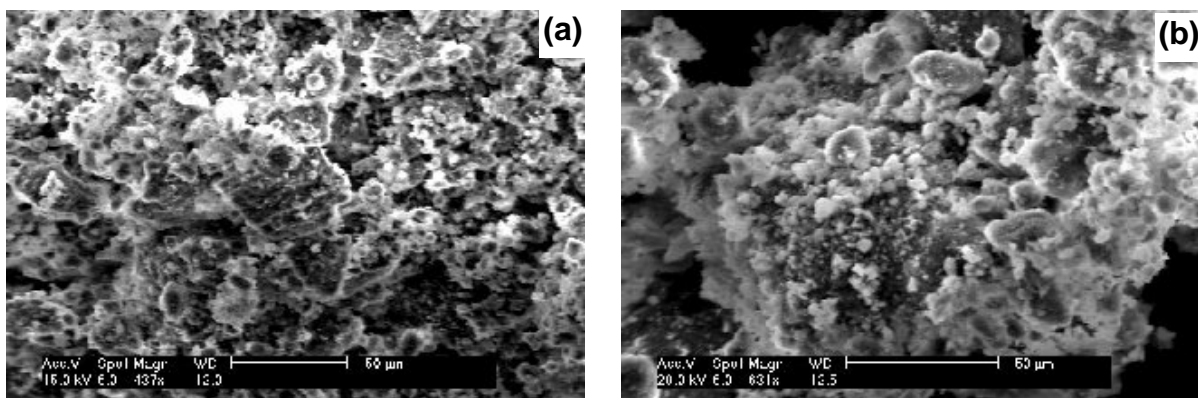


Figura 3. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para partículas de zeólita. Escala (barra) de 50 μm . a) 487 vezes; b) 631 vezes.

A análise qualitativa aproximada da composição química elementar é mostrada no espectro obtido por EDX (Figura 4.a) e as principais fases minerais são representadas pelos picos da Figura 4.b e descritas na Tabela 1.

A Figura 4.a mostra que os principais elementos químicos constituintes da zeólita são oxigênio, sódio, alumínio, silício, fósforo, potássio, cálcio e ferro.

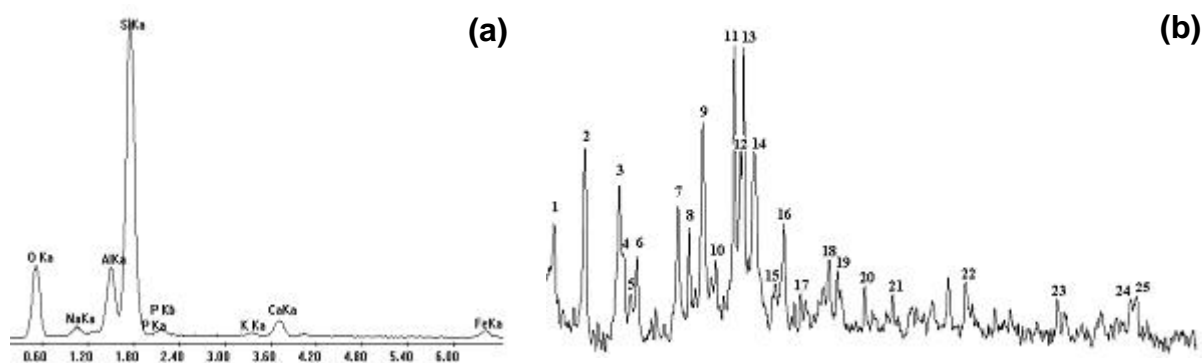


Figura 4. Composição qualitativa das partículas de zeólita. a) Espectro da química elementar; b) Difratoograma das fases minerais.

Tabela 1. Principais fases minerais (picos) constituintes da zeólita.

Fases	Picos	Fases	Picos
Clinoptilolita	2, 9, 10, 11, 15	Quartzo	8, 13, 18, 21, 22, 23, 24, 25
Gismondine	17, 21	Mordenita	1, 12, 20, 9, 5, 19, 3, 4
Heulandita	7, 16	Offretita	6
Aluminosilicato cálcio	14		

Os valores de potencial zeta obtidos para as amostras de ZN, ZA-Na, ZF-Cu e ZF-Ba são apresentados na Figura 5.

As Figuras 5.a e 5.b demonstraram que os sítios superficiais da zeólita são carregados eletronegativamente em toda a faixa de pH estudada. Ainda, as amostras de ZF-Cu e ZF-Ba mantiveram uma densidade de carga negativa, comparada à ZA-Na, indicando que o mecanismo de adsorção durante a etapa de funcionalização ocorre, principalmente, via troca iônica.

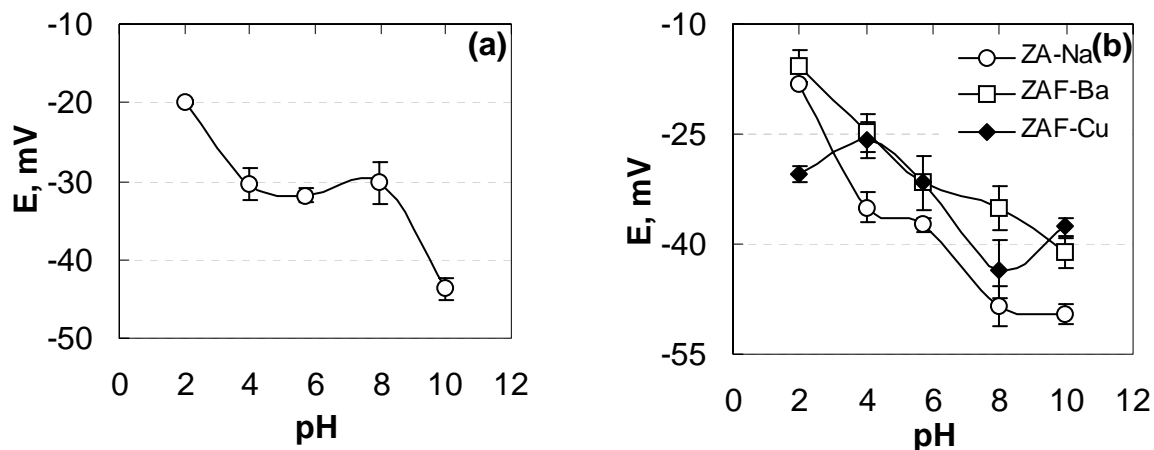


Figura 5. Potencial zeta das partículas de zeólita em função do pH. a) ZN - Erro exp.: $\pm 0,7$ mV; b) ZA-Na, ZF-Ba, ZF-Cu - Erros exp.: $\pm 0,7$ mV; $\pm 0,8$ mV; $\pm 1,3$ mV.

Estudos de floculação

Os resultados obtidos para os estudos de floculação de ZF-Ba e ZF-Cu, ambas em água, indicaram o polímero catiônico Nalco 8589 como sendo o melhor floculante para estes sistemas. Os resultados das investigações de dosagem ótima deste polímero em função da turbidez residual são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Efeito da concentração de Nalco 8589 sobre a turbidez residual do sobrenadante para os sistemas (ZF-Ba + H₂O) e (ZF-Cu + H₂O). Condições experimentais: T: 25 °C; Turbidez inicial: 352 NTU; [ZF-Ba]: 2 g.L⁻¹; [ZF-Cu]: 2 g.L⁻¹; Erros exp.: (ZF-Ba): $\pm 2,2$ NTU.; (ZF-Cu) $\pm 0,8$ NTU.

[Nalco 8589], mg.L ⁻¹	0,5	1,0	3,0	5,0	10,0
Turbidez (ZF-Ba + H ₂ O), NTU	15,5	16,5	36,5	59,7	83,2
Turbidez (ZF-Cu + H ₂ O), NTU	8,2	7,3	21,7	40,2	56,2

A Tabela 2 mostra que as concentrações de 1 mg.L⁻¹ (0,5 mg.g⁻¹) para o sistema (ZF-Ba + H₂O) e de 3 mg.L⁻¹ (1,5 mg.g⁻¹) para o sistema (ZF-Cu + H₂O) proporcionaram reduzida turbidez aos sobrenadantes e adequada formação de flocos determinando estas concentrações como sendo as dosagens ótimas.

Estudos de adsorção em zeólita funcionalizada

A Figura 6 mostra as isotermas de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário nas formas pulverizada e floculada.

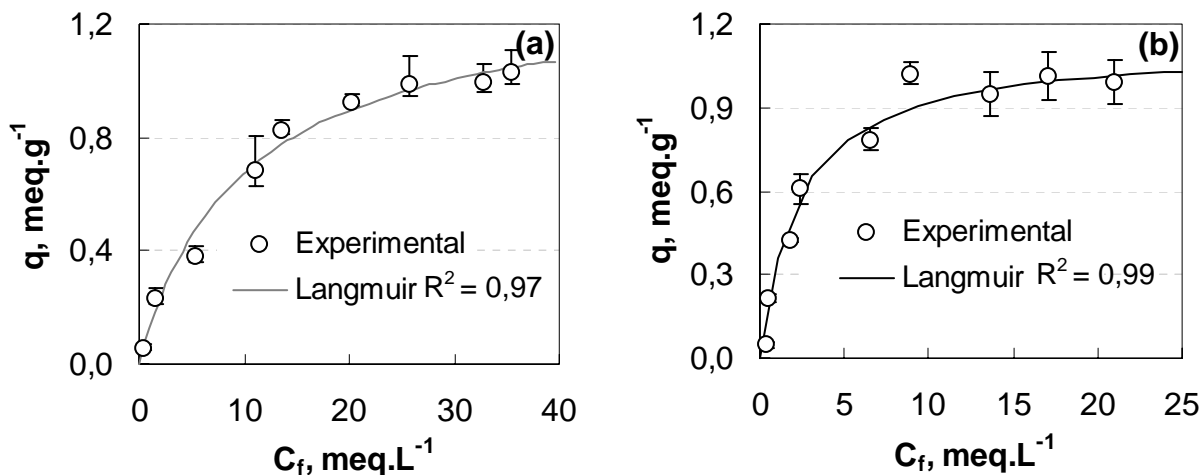


Figura 6. Isothermas de adsorção de íons sulfato em zeólita funcionalizada com íons bário. a) ZF-Ba pulverizada. Erro exp.: $0,03 \text{ meq.g}^{-1}$, b) ZF-Ba floculada. Erro exp.: $\pm 0,02 \text{ meq.g}^{-1}$. Condições experimentais: [ZF-Ba]: 10 g.L^{-1} ; [ZFF-Ba]: 10 g.L^{-1} ; Agitação: 50 rpm; t_{contato} : 2 h; T: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH: 6,0.

A linearização destes dados (Figura 6) apresentou valores dos parâmetros q_m e K , de $1,33 \text{ meq.g}^{-1}$ e $0,10 \text{ L.meq}^{-1}$ para o material pulverizado e $1,12 \text{ meq.g}^{-1}$ e $0,45 \text{ L.meq}^{-1}$, para o floculado. Estes resultados mostram que o fato de o material adsorvente estar na forma de flocos não influencia a capacidade de adsorção concordando com autores ^(6, 8, 9, 18) que estudaram adsorção em flocos poliméricos.

Os estudos de adsorção de íons isopropilxantato em ZF-Cu, nas formas floculada e pulverizada, em pH 8,0, apresentaram resultados significativos com dados experimentais adequadamente ajustados ao modelo de Langmuir (Figura 7).

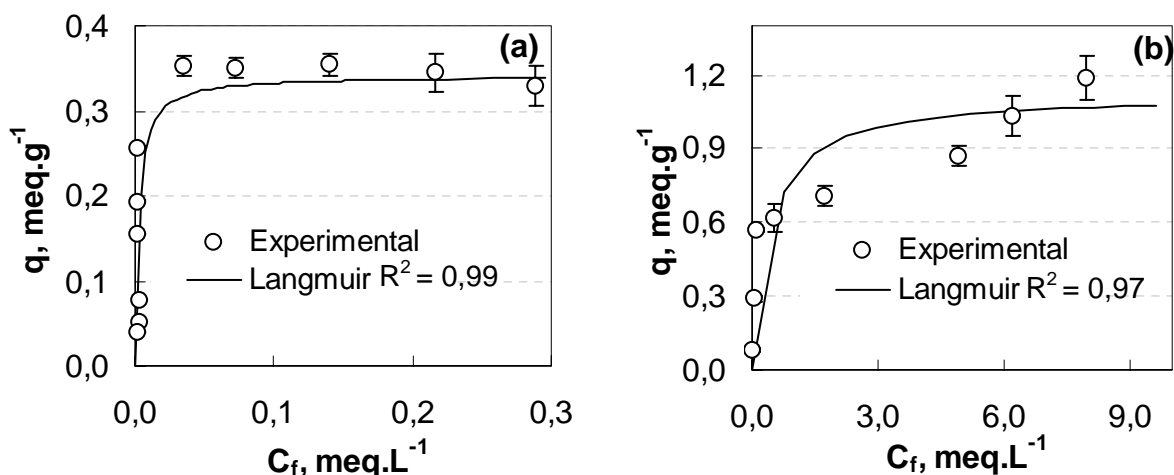


Figura 7. Isothermas de adsorção de íons isopropilxantato em zeólita funcionalizada com íons cobre. a) ZF-Cu pulverizada. Erro exp.: $\pm 0,004 \text{ meq.g}^{-1}$; b) ZF-Cu floculada. Erro exp.: $\pm 0,05 \text{ meq.g}^{-1}$. Condições experimentais: [ZF-Cu]: 60 mg.L^{-1} ; [ZFF-Cu]: 10 g.L^{-1} ; Agitação: 50 rpm; t_{contato} : 2 h; T: $24 \text{ }^\circ\text{C}$; pH: 8,0.

Reutilização da zeólita saturada

Os estudos de reutilização (Figura 8) apresentaram grande potencial para remoção de íons sulfato com parâmetros de q_m 1,11 meq.g⁻¹ para o material pulverizado e de 1,17 meq.g⁻¹ para o floculado. Estes resultados viabilizam o uso de materiais saturados, principalmente, devido à possibilidade de adsorção seqüencial de íons bário e sulfato com redução de custos e ausência de geração de novos resíduos.

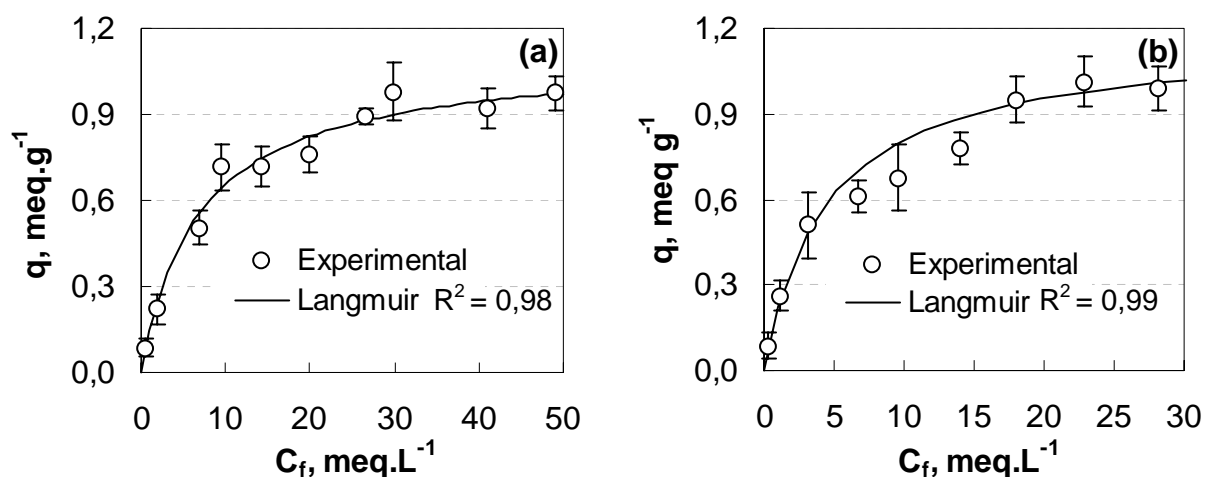


Figura 8. Isotermas de adsorção de íons sulfato em zeólita saturada e reutilizada com íons bário. a) ZFR-Ba pulverizada. Erro exp.: $\pm 0,02$ meq.g⁻¹; b) ZFR-Ba floculada. Erro exp.: $\pm 0,04$ meq.g⁻¹. Condições experimentais: [ZFR-Ba]: 10 g.L⁻¹; Agitação: 50 rpm; t_{contato} : 2 h; T: 24 °C; pH: 6,0.

CONCLUSÕES

Os estudos permitem concluir que a zeólita natural possui uma estrutura cristalina onde as fases predominantes são a clinoptilolita, mordenita, gismondine, heulandita, offretita, quartzo e aluminossilicato de cálcio. A amostra apresentou diâmetro volumétrico médio de 25,4 μm e os valores para área superficial, massa específica, porosidade, umidade e capacidade de troca catiônica foram de 80 m².g⁻¹, 2,2 g.cm⁻³, 0,89 e 2,5 % e 1,08 meq NH₄⁺.g⁻¹. A técnica proposta de modificação da zeólita envolveu duas etapas de troca iônica: uma inicial promovendo a ativação do material adsorvente com íons sódio (ZA-Na) e outra de funcionalização com íons bário e cobre (ZF-Ba e ZF-Cu) possibilitando a aplicação da zeólita em processos de adsorção através de quimiosorção. Ainda, o reuso da zeólita saturada, nas formas floculada e pulverizada, mostrou-se viável como novo adsorvente de íons sulfato. Com isto, as zeólitas ativadas e funcionalizadas, nas formas pulverizada ou

floculada, criam novas opções na área de adsorção de íons e as zeólitas “carregadas” podem ser reutilizadas como “adsorventes saturados”.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições de fomento à pesquisa no Brasil (FAPERGS, CAPES, CNPq, UFRGS), ao aluno de iniciação científica J. Scheffler e à empresa Minera Formas[®](Chile) pelo fornecimento da amostra de zeólita natural.

REFERÊNCIAS

1. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Edn, APHA, Washington, 1995.
2. COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. Boca Raton: Lewis, 1999.
3. CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. Water Research. v. 31, n. 6, p. 1379-1382, 1996.
4. DA LUZ, B. A. Zeólitas: Propriedades e usos industriais. CETEM, V. 68, 1994.
5. DEKKER, M. Powder technology handbook. 2nd ed. Edited by Keishi Goton, Hiroaki Masuda and Ko Higashitani, 1997.
6. DE LEÓN, A.B.T. Modificação estrutural de bentonitas nacionais modificadas: Caracterização e estudos de adsorção. 2002, Tese (Doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
7. DENTEL, K. S.; JAMRAH, I. A.; SPARKS, L. D. Sorption and cosorption of 1,2,3-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays. Water Research. V. 32, n. 12, p. 3689-3697, 1998.
8. ENGLERT, H.A. Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leito expandido/fluidizado. 2004, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
9. ENGLERT, H.A.; SANTOS, C.C.; GOBBI, A.S.; RUBIO, J.. Adsorbing flocs in expanded/fluidised bed reactors: A new basis for pollutante removal. Minerals Engineering. V. 19, p. 918-924, 2006.

10. FAGHIHIAN, H.; BOWMAN, S.R. Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Water Research*. V. 39, p. 1099-1104, 2005.
11. HAGGERTY, M. G.; BOWMAN, S. R. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*. V. 28, p. 452-458, 1994.
12. INGLEZAKIS, L.V.; LOIZIDOU, M.D.; GRIGOROPOULOU, H. Pretreatment of clinoptilolite in ion exchange packed beds. 7th International Conference on Environmental Science and Technology, Greece, Sept, 2001.
13. INGLEZAKIS, L.V.; GRIGOROPOULOU, H.. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of Hazardous Materials*. V. B112, p. 37-43, 2004.
14. KESRAOUI-OUKI, S.; CHEESEMAN, R.C.; PERRY, R. Natural zeolite utilization in pollution controls: A review of applications to metals effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, V. 59, n. 2, p.121-126, 1994.
15. LUNA, J. F. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. *Química Nova*. V. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
16. MILOSEVIC, S.; TOMASEVIC-CANOVIC, M. Modification of the surface of minerals for development the materials-adsorbents. 36th IOC on Mining and Metallurgy, 2004.
17. SEMMENS, J. M.; MARTIN, P.W. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Research*. V. 22, n. 5, p. 537-542, 1988.
18. SERPA, A.L. Absorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado. 2000, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
19. VAN DEN HUL, H.J.; LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Comparison of the negative adsorption methods with some other methods. *Journal of the American Chemical Society*. V. 90, n.12, p. 3010-3015, 1968.
20. VUJAKOVIC, D.A.; TOMASEVIC-CANOVIC, R.M., DAKOVIC, S.A.; DONDUR, T.V. The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite. *Applied Clay Science*. V. 17, p. 265-277, 2000.

21. WEBER, W. J.; McGINLEY, J. P. M.; KATZ, L. E. The nature and effects of sorption process in subsurface systems. Transport Processes in Porous Media. Kluwer Academic Publisher. p. 541-582, 1991.
22. WOODCOCK, T. J.; JONES, H.M. Ultraviolet spectrometry of flotation reagents whith special reference to the determination of xanthate in flotation liquors. Lybrary of Congress Catalog. Institution of Mining and Metallurgy. n. 73, p.88-378, 1973.

ADSORPTION OF IONS ONTO FUNCTIONALISED NATURAL ZEOLITE

ABSTRACT

This work presents studies of modification of a Chilean natural zeolite by activation with Na^+ cations and functionalisation with Ba^{+2} and/or Cu^{2+} ions. The zeolite was characterized, modified and applied in studies of adsorption of sulphate and isopropilxanthate ions as flocculated and powdered forms. The reuse of $\text{SO}_4\text{Ba-FZ}$ was investigated, on the adsorption of Ba^{2+} ions, with successive use in studies of adsorption of sulphate ions. Equilibrium data showed that the FZ, as flocculated and powdered forms, provide considerable removal of sulphate ions ($q_{m\text{Langmuir}}$: 1.3 meq g^{-1} and 1.1 meq g^{-1} , respectively) and isopropilxanthate ions ($q_{m\text{Langmuir}}$: 0.34 meq g^{-1} and 1.1 meq g^{-1} , respectively). The reuse of $\text{SO}_4\text{-FZ}$, powdered and flocculated, in studies of sulphate ions adsorption ($q_{m\text{Langmuir}}$: 1.1 meq g^{-1} and 1.2 meq g^{-1} , respectively), provided a renewable adsorbent. Thus the activated and functionalised zeolites create new options on the materials engineering area with applications in adsorption processes.

Key-words: natural zeolites, modified materials, adsorption