

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

AGLESON ANACLETO BALICKI

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITA PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS NATURAIS
IMPACTADAS PELA DRENAGEM ÁCIDA DA MINERAÇÃO DO CARVÃO**

Araranguá, SC

2018

AGLESON ANACLETO BALICKI

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITA PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS
NATURAIS IMPACTADAS PELA DRENAGEM ÁCIDA DE
MINERAÇÃO DE CARVÃO**

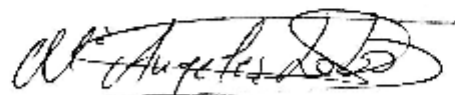
Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado à Universidade Federal de
Santa Catarina, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Engenheiro(a) de Energia.

Orientadora:
Profa. Maria Ângelos Lobo Recio

Coorientadora:
Eng. Me. Caroline Rodrigues

Araranguá, 21 de junho de 2018.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Maria Angeles Lobo Recio (Orientadora)
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Claus Tröger Pich
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dra. Kátia Cilene Rodrigues Madruga
Universidade Federal de Santa Catarina

UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITA PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS NATURAIS IMPACTADAS PELA DRENAGEM ÁCIDA DA MINERAÇÃO DO CARVÃO

Agleson Anacleto Balicki¹

RESUMO

Atualmente, no sul do estado de Santa Catarina, na chamada região Carbonífera Catarinense, existe uma grande quantidade de recursos hídricos contaminados devido à intensa exploração de carvão para fins energéticos sofrida no passado. A drenagem ácida de mineração (DAM) tem contribuído para essa contaminação devido sua geração contínua e de difícil controle. As águas impactadas pela drenagem ácida de mineração (AIDAM) tem como característica uma natureza ácida e elevadas concentrações de sulfatos e de diferentes íons metálicos (Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn), representando um risco para os ecossistemas terrestres, aquáticos e, inclusive, para a vida humana. O objetivo deste trabalho foi estudar o potencial de uma zeólita sintética para remoção de Al, Fe e Mn de AIDAM, visando, após o tratamento, uma água dentro dos padrões legais exigidos que possibilite seu reuso para fins secundários não potáveis. Os testes foram realizados em solução sintética baseada em valores reais de concentrações metálicas. Após a preparação e caracterização da solução sintética, foi realizada a lavagem da zeólita, para eliminar possíveis impurezas. Foi testada sua solubilização em soluções ácidas, verificando que não ocorre nos valores de pH testados. O primeiro experimento de remediação feito foi o estudo cinético, revelando que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem (quimiossorção). Foi realizado um planejamento fatorial por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para verificar influência de cada parâmetro estabelecido no experimento. As melhores condições encontradas para o experimento foram de 147 rpm de agitação e 8,25 g/L de teor de zeólita, sendo que, para estes valores, houve remoção quase total de Al e Fe e 93,4% para Mn, além de que todos os valores ficaram de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 para águas de Classe III (aptas para reuso não potável). Por fim, foram estudadas as isotermas de adsorção. O Al se adequa melhor à isoterma linear (fisiossorção e quimiossorção) e o Fe e Mn se ajustam melhor à isoterma de Langmuir (quimiossorção). Portanto, a zeólita apresenta grande potencial para remediação de águas contaminadas, com capacidade de remover uma notável quantidade de contaminantes em solução com

¹ Graduando do Curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências, Tecnologias e Saúde – CTS, Campus Araranguá, Rodovia Governador Jorge Lacerda, 3201, Jardim das Avenidas, Araranguá, Santa Catarina, Brasil, CEP 88900-000. E-mail: agleson2@gmail.com

pequenas doses de zeólita. Além disso, apresenta um caráter sustentável ao aproveitar um resíduo da indústria do alumínio para síntese zeolítica, agregando valor ao mesmo.

Palavras-chave: Drenagem Ácida da Mineração do Carvão (DAM), Zeólita, Sorção, Cinética, Planejamento Fatorial, Isotermas de Adsorção, Alumínio, Ferro, Manganês.

1 INTRODUÇÃO

A água, além de principal constituinte da maioria dos organismos vivos é também amplamente utilizada pelos setores agrícola, industrial, de saneamento, etc. nos mais diversos processos. No entanto, para sua utilização, em muitos casos, é necessário que esteja dentro de certos padrões de qualidade ou, até mesmo, de potabilidade. Por isso, sua utilização deve resultar no menor impacto possível.

Como o homem é o principal responsável pelos problemas relacionados aos recursos hídricos, nada menos esperado que sejam realizadas pesquisas objetivando métodos de gestão adequada, de modo a garantir a sustentabilidade desse bem ambiental, permitindo assim que as futuras gerações também desfrutem desse recurso.

As termoelétricas, que são fundamentais no suprimento de energia em períodos de escassez, têm contribuído com a degradação do meio ambiente, principalmente aquelas que utilizam carvão mineral como fonte de energia. Sua exploração inadequada e, em algumas situações, sem o controle de órgãos responsáveis, implica em graves problemas ambientais, sendo um deles a contaminação dos recursos hídricos.

No sul do estado de Santa Catarina, na chamada Região Carbonífera Catarinense, existe uma grande quantidade de recursos hídricos prejudicados pela intensa exploração de carvão para fins energéticos sofrida no passado. A drenagem ácida mineral (DAM) tem grande influência na contaminação hídrica devido a sua geração contínua e de difícil controle. As águas impactadas pela drenagem ácida mineral (AIDAM) possuem uma natureza ácida e vários metais solubilizados (Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn, etc.), representando um risco para os ecossistemas terrestres, aquáticos e, inclusive, para a vida humana (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016).

A situação atual na Bacia Carbonífera Catarinense é bastante crítica, sendo assim necessária a aplicação de métodos de remediação. Os mais comumente utilizados são os métodos que utilizam substâncias alcalinas para neutralização, porém esta forma de tratamento resulta em grandes quantidades de lodo, tornando o processo bastante oneroso (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016).

Nos últimos anos, vêm se buscando alternativas para o tratamento da DAM. A adsorção é um dos métodos que pode ser aplicado tanto para a remoção como para a recuperação dos íons metálicos de

AIDAM. Diferentes tipos de adsorventes têm sido testados para a remoção metálica e a zeólita tem apresentado um caráter bastante promissor (PAPROCKI, 2009).

Desta forma, o presente estudo pretende caracterizar o sorvente zeólita e avaliar sua capacidade de remoção de Al, Fe e Mn de AIDAM através de experimentos de remediação, sendo eles o estudo cinético e de isotermas de adsorção. Assim, espera-se obter uma água que possa ser utilizada para usos secundários não potáveis.

Este trabalho segue a linha de pesquisa desenvolvida no Laboratório de Reuso de Água (LaRA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e tem relação com a linha de pesquisa impactos do setor energético do Departamento de Energia e Sustentabilidade (EES) também da UFSC. Além disso, ressalta-se que o presente projeto apresenta um caráter interdisciplinar, bem como viabilidade técnica.

A expectativa é que o presente estudo possa contribuir para o estado da arte da temática abordada, bem como para avaliação da zeólita como sorvente de íons metálicos e para que a sorção se torne uma tecnologia de tratamento promissora.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A urbanização acelerada, o incremento da demanda de água para a produção de alimentos e energia por parte de uma população mundial crescente, são alguns dos fatores que limitam a sua disponibilidade. Além disso, uma água de baixa qualidade pode não ser apta para determinados usos. Isso pode acontecer devido à falta de tratamento ou à um tratamento ineficiente e/ou oneroso demais. Nesse contexto, a mineração pode ser considerada como um tema bastante relevante em se tratando de assuntos hídricos já que a interação entre água e mineração não se restringe unicamente à exploração da jazida, mas também a todo o processo de beneficiamento do minério, além dos riscos de poluição direta e perpetuação de resíduos no ambiente (GIMENEZ, 2017).

Nesta seção, serão descritos os principais pressupostos teóricos básicos relacionados ao assunto estudados neste trabalho, a fim de possibilitar a compreensão do tema.

2.1 Breve histórico da mineração de carvão em Santa Catarina

A Bacia Carbonífera de Santa Catarina abrange uma área de 1.850 km² no sul do estado de SC e ocupa três Bacias Hidrográficas (Araranguá, Tubarão e Urussanga) (Figura 1). O solo possui formações geológicas sobrepostas às camadas de carvão que são argilominerais de excelente qualidade (AMARAL et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2002).

Figura 1 – Localização da Bacia Carbonífera Catarinense.



Fonte: AMARAL; KREBS (2011)

Durante a Revolução industrial, o carvão se estabeleceu como uma alternativa na produção de energia. Em Santa Catarina, a extração do carvão mineral iniciou-se após a conclusão da estrada de ferro Dona Teresa Cristina em 1884, que consolidou a rota entre a Vila Estação das Minas (agora Lauro Müller) e o porto de Imbituba (NÚNEZ-GÓMEZ, 2014).

Durante esta época, a exploração de carvão mineral em Santa Catarina era realizada por trabalhadores com pouca (ou nenhuma) experiência no ramo, sendo que a propriedade do subsolo e seus bens minerais pertenciam ao proprietário do terreno. Além disso, a extração era manual e, por esse motivo, muitas minas eram abandonadas ao se tornarem difíceis demais, deslocando-se para regiões destinadas a abertura de novas galerias. O beneficiamento também era manual, realizado pelas escolheiras – mulheres que faziam a escolha e separação do carvão utilizável, e a porção que não era aproveitável era depositada na “ponta de pedra”, como eram chamados os depósitos. O carvão escolhido era então carregado em carretas com tração animal e depositado em local com acesso por caminhões da detentora da área (AMARAL et al., 2011).

No final dos anos 30, com a criação da Companhia Siderúrgica Nacional (CNS) e a adoção de uma política nacional projetada para o consumo de carvão, houve a necessidade do aumento da produção e a partir da década de 70 o processo tornou-se mecanizado, com a implantação e importação de modelos de extração e máquinas americanos, o que possibilitou a retirada em quantidades maiores, em menor tempo e com menor número de trabalhadores, aumentando assim a quantidade de rejeito produzido (CREPALDI, 2003).

Já na década de 80, com os avanços na exploração do carvão e a regulamentação da Política Nacional do Meio Ambiente, houve uma busca pela responsabilização dos danos ambientais provocados. Devido à degradação ambiental da região carbonífera, os órgãos públicos começaram a estabelecer regulamentações e a promover projetos de recuperação ambiental. Em 2000, uma sentença condenou os réus a apresentarem projetos de recuperação ambiental nas áreas de depósitos de rejeitos, áreas mineradas a céu aberto e minas abandonadas, bem como o desassoreamento, fixação de barrancas, descontaminação e retificação dos cursos de água, além de obras que visam amenizar danos sofridos. No entanto, estima-se que dois terços dos recursos hídricos superficiais da Região Carbonífera estejam impactados por DAM (GIMENEZ, 2017; KREBS et al., 2010).

Atualmente, ainda encontram-se muitas bocas de minas abandonadas na região e com um grande potencial de geração de DAM. A contaminação dos recursos hídricos que perdura até hoje foi consequência da grande quantidade de minas abertas de maneira descuidada no passado, a falta de responsabilidade das empresas mineradoras, a durabilidade do efluente gerado e a dificuldade de encontrar um tratamento adequado. Com relação a quantidade de minas, estima-se que mil bocas de minas de carvão encontram-se abandonadas no Estado de Santa Catarina, enquanto que a respeito da durabilidade do efluente gerado, há relatos de minas que continuam a gerar ácido 2 mil anos após sua desativação (GIMENEZ, 2017; LATTUADA et al., 2009).

2.2 Mineração de carvão e seus impactos negativos

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido, muito utilizado atualmente nas siderúrgicas e usinas termoeletricas para produção de energia. É um recurso natural não-renovável formado pelo depósito de matéria orgânica nas bacias sedimentares que, ao longo do tempo geológico, solidifica-se, perde oxigênio e hidrogênio e se enriquece em carbono (processo denominado carbonificação). Quanto mais intensas a pressão e a temperatura, às quais a camada de matéria orgânica for submetida e quanto mais tempo durar o processo, maior a qualidade do carvão (BORBA, 2015; LAUS et al., 2006).

O carvão do sul de Santa Catarina é um carvão coqueificável pobre, de nível energético entre pobre a médio e com elevado teor de impurezas. As partes a céu aberto e de subsolo rasas já foram quase todas mineradas, de modo que há uma crescente dificuldade em manter um ritmo intenso de lavra, com minas profundas e estruturalmente difíceis (BORBA, 2015).

O processo de mineração consiste em três etapas. Inicialmente, na extração, há a remoção do minério da rocha hospedeira. Em seguida, acontece o beneficiamento para separar e concentrar o mineral do restante do material residual, remover as impurezas e/ou preparar os minérios para refinamento. Por

fim, o processamento é destinado a extração ou refinamento do mineral para uso final ou para incorporá-lo num processo físico ou químico (GIMENEZ, 2017).

Como resultado da mineração do carvão, alguns impactos decorrentes da atividade foram listados no Quadro 1:

Quadro 1 - Impactos resultantes da mineração de carvão

Atmosféricos	. Emissão de gases e partículas sólidas em suspensão . Poluição sonora pelo trânsito de veículos e/ou operação da mina
Hidrológicos	. Contaminação e poluição dos recursos hídricos
Faunísticos e Florísticos	. Eliminação/alteração dos habitats naturais . Introdução de substâncias tóxicas
Edafológicos	. Eliminação/modificação do solo para exploração . Desestabilização de encostas e terrenos . Limitações para o desenvolvimento vegetal nas áreas de mineração . Baixa capacidade de retenção de água
Sociais	. Trabalho em condições insalubres . Problemas de saúde permanentes . Riscos de trabalho

Fonte: Adaptado de NÚÑEZ-GÓMEZ (2014) e SILVA; FERREIRA (2017)

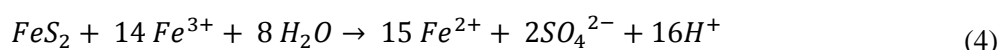
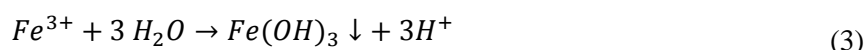
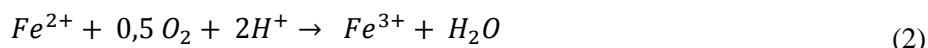
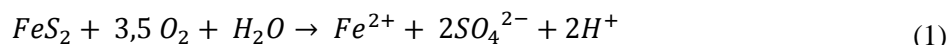
2.2.1 Drenagem Ácida de Mineração - DAM

A drenagem ácida de mineração (DAM) é gerada quando os minerais sulfetados, principalmente a pirita (FeS_2), são oxidados em presença de água e oxigênio. Isso pode acontecer a partir dos estereis de mineração e estruturas de minas, assim como das cavas de mineração e minas subterrâneas. Na mineração a céu aberto também é preciso considerar a inversão da sequência estratigráfica como uma causa importante que compromete os recursos hídricos superficiais e subterrâneos (CREPALDI, 2003; PÉREZ; SCHWARZ; URRUTIA, 2017).

Na Bacia Carbonífera Catarinense existem dois tipos de DAM. A DAM fresca ocorre principalmente em zonas de fluxo corrente de água, onde o material piritoso e a água mantêm contato por um curto período de tempo. Já a DAM bruta/carregada é característica de regiões ativas de mineração, onde a DAM mantêm contato longo com o rejeito, dissolvendo os metais, baixando o pH e aumentando a acidez do efluente (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

A pirita, ao entrar em contato com ar e à água, é oxidada gerando sulfato (SO_4), acidez (H^+) e íon ferroso (Fe^{2+}) (Equação 1), que é oxidado a íon férrico (Fe^{3+}) (Equação 2) e precipitado na forma de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) devido ao pH do meio (Equação 3). A capacidade neutralizadora do meio vai diminuindo, deixando de formar hidróxidos e aumentando a atividade do Fe^{3+} , em valores de pH próximos a 3,5. Neste pH, a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} se acelera pela ação bacteriana (*Thiobacillus*

ferrooxidans e *Thiobacillus denitrificans*) (Equação 2). O Fe^{3+} é então reduzido pela pirita liberando Fe^{2+} até a pirita se esgotar (Equação 4) (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016; PAPIRIO et al., 2013; SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2011).



Nesta série de reações em cadeia, são liberados H^+ ao meio, caracterizando a DAM como fortemente ácida. Águas acidificadas têm a capacidade de lixiviação de uma variedade de metais que se encontram na forma não solúvel no subsolo, onde estes são dissolvidos e incorporados ao curso d'água. Os íons metálicos solubilizados dependem da composição geológica de cada local, sendo que alumínio, ferro e manganês são comumente encontrados nas regiões impactadas pela mineração de carvão devido à presença de nódulos de óxidos destes metais. O enxofre é um dos elementos com maior presença na drenagem de mineração de carvão devido à oxidação pirita, que gera sulfatos (Equação 1). Além destes, outros minerais metálicos são comumente encontrados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Mg, etc) (GIMENEZ, 2017; MOREIRA et al., 2017; NAME; SHERIDAN, 2014; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017; SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2014).

Estes metais, quando solubilizados em corpos hídricos, podem ser captados pelos organismos através da sua exposição aos mesmos (bioacumulação). Quando estes organismos são ingeridos por outros em níveis tróficos mais elevados, o contaminante também é transferido, processo esse, denominado bioamplificação ou também biomagnificação (SANTOS, 2009; SCHNEIDER, 2006).

Uma substância é considerada tóxica quando possui potencial para provocar efeito adverso à saúde em consequência de sua interação com o organismo. Os íons metálicos, até mesmo os essenciais, apresentam alguma toxicidade que dependem da dose, do tempo de exposição, da forma (física e química) e da maneira em que foi absorvido. Devido à sua característica não degradável, os metais são facilmente acumuláveis no organismo e podem ser transferidos através do nível trófico (FERNANDES; MAINIER, 2014; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014; VISTUBA, 2010).

Os principais metais presentes na composição da crosta terrestre são: alumínio, ferro e manganês, sendo assim comum sua presença em águas que passaram por processos de interação com o solo. O alumínio, além de ser o metal mais abundante e o terceiro elemento mais comum no planeta, é um dos principais metais presentes na DAM, sendo que a concentração deste elemento em valor acima de 0,5 mg/L em efluente com pH abaixo de 5,5 pode causar a morte de peixes e macroinvertebrados. Comparativamente ao ferro e ao manganês, o alumínio é o metal mais prejudicial, tanto à vida aquática,

quanto ao organismo humano, pois além de não ter função nutriente no organismo, é suspeito de contribuir para desenvolvimento de neuropatias como o mal de Alzheimer. O excesso de alumínio no organismo pode provocar doenças ósseas (osteomalacia), encefalopatia por diálise, anemia microcítica e doenças renais (FOLZKE, 2013; LOBO-RECIO et al., 2013; SCHNEIDER, 2006; TARPANI, 2012; VISTUBA, 2010).

O ferro é um metal essencial na nutrição humana, porém sua ingestão em altas concentrações está relacionada a distúrbios cardiovasculares e endócrinos, problemas hepáticos e *diabetes mellitus*. Já o manganês, mesmo sendo cofator de inúmeras enzimas, em casos de alta exposição crônica pode causar uma desordem neuropsiquiátrica denominada manganismo, que envolve o sistema nervoso central (SNC), caracterizada por irritabilidade e comportamento compulsivo, similar aos sintomas associados a doença de Parkinson, e a cirrose hepática, efeitos estes geralmente irreversíveis (SCHNEIDER, 2006; VISTUBA, 2010).

Em águas de abastecimento, a presença de ferro e manganês, dependendo das concentrações pode conferir uma coloração amarelada e turva à água, acarretando ainda um sabor amargo e adstringente (FOLZKE, 2013; VISTUBA, 2010).

Como no Brasil não existe uma legislação específica para os efluentes da mineração, os valores de referência (Tabela 1) deste trabalho serão os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Mais especificadamente, serão considerados os valores para águas de Classe III, que são aquelas águas aptas para uso secundário não potável. Ainda, na Tabela 1 estão os parâmetros estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004, que dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Tabela 1 - Parâmetros de referência utilizados neste trabalho

Espécie metálica	CONAMA nº 357 (mg/L)	Portaria MS nº 518 (mg/L)
Alumínio	0,2	0,2
Ferro	5	0,3
Manganês	0,5	0,1

Fonte: Adaptado de BRASIL (2004, 2005)

Mesmo sendo de 0,2 mg/L o valor estabelecido para o Al em água de abastecimento, deve-se ressaltar que a definição deste valor foi feita visando evitar o acúmulo deste metal em redes de abastecimento, não sendo levados em consideração os possíveis danos à saúde que esta concentração de alumínio poderia causar. Estudos realizados por Rondeau et al., (2009) mostram que o consumo de água potável em concentrações superiores a 0,1 mg/L de alumínio, nível este abaixo do VMP (valor máximo permitido) de acordo com os padrões de potabilidade adotados no Brasil, pode causar danos

neurológicos, como perda de memória, e, talvez um pequeno aumento na incidência da doença de Alzheimer, além também de causar a mortandade de peixes (BAIRD C; CANN M, 2011; FOLZKE, 2013; LOBO-RECIO et al., 2013).

2.3 Sistemas de tratamento da DAM

Apesar das reações de geração da DAM serem auto-catalíticas e de difícil controle, existem vários métodos de tratamento utilizados para alcançar os níveis de descarga de poluentes permitidos pela legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução CONAMA 430/2011. A melhor alternativa de tratamento dependerá de fatores técnicos (volume do efluente, tipo e concentração dos contaminantes presentes) e econômicos (PAPROCKI, 2009).

Os métodos preventivos têm o objetivo de cessar ou reduzir a taxa de geração de ácido, seja pela redução do contato dos sulfetos com a água e/ou oxigênio, eliminando as bactérias responsáveis pela catalise da reação ou controlando outros fatores que influenciam as reações. Já os métodos de contenção auxiliam na prevenção e redução da migração de DAM ao ambiente, enquanto que os métodos de remediação realizam a coleta de DAM e fazem seu tratamento (MACHADO, 2007).

Os métodos de remediação podem ser ativos ou passivos. Os métodos ativos são aqueles que requerem uma dosagem contínua de reagentes químicos e/ou um alto controle operacional de equipamentos, demandando em uma infraestrutura para manter as operações necessárias, enquanto o método passivo não, tendo assim condições de operações mais simples (MACHADO, 2007). No Quadro 2 é mostrado o resumo geral de algumas das técnicas mais utilizadas.

Devido ao nível de comprometimento em que a Bacia Carbonífera Catarinense se encontra, medidas preventivas ou de contenção não seriam suficiente, sendo assim necessária a aplicação de métodos de remediação para mitigar os impactos negativos da DAM (NÚNEZ-GÓMEZ, 2014).

Os mais comumente utilizados são os métodos que utilizam substâncias alcalinas para neutralização, como cal (CaO), hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou uma combinação destes reagentes. Este tratamento resulta na precipitação de ânions sulfatos, de cátions de metais pesados na forma de sais sulfatados e hidróxidos, gerando grandes quantidades de lodo que devem ser dispostos de maneira adequada (em aterro de resíduos industriais perigosos), além dos elevados custos com produtos químicos e consumo de energia (PAPROCKI, 2009; VISTUBA, 2010).

Quadro 2 - Sistemas de controle da DAM

Métodos Preventivos	<ul style="list-style-type: none"> . Remoção/isolamento de sulfetos . Exclusão de oxigênio . Aditivos alcalinos . Agentes Bactericidas
Métodos de Contenção	<ul style="list-style-type: none"> . Prevenção do fluxo de água . Paredes reativas porosas . Disposição em estruturas de contenção
Métodos de Remediação	<ul style="list-style-type: none"> . Sistemas passivos <ul style="list-style-type: none"> . Filtro Aeróbio de Calcário . Dreno Anóxico de Calcário . Barreira Permeável Reativa . Banhado Construído “<i>Wetland</i>” . Reator de Fluxo Vertical
	<ul style="list-style-type: none"> . Sistemas ativos <ul style="list-style-type: none"> . Neutralização e precipitação . Osmose inversa . Eletrodialise . Adsorção/troca iônica

Fonte: Adaptado de Schneider (2006).

Nos últimos anos, vêm se buscando alternativas para o tratamento da DAM. A adsorção é um dos métodos que pode ser aplicado tanto para a remoção como para a recuperação dos íons metálicos do efluente ácido de mineração. O carvão ativado tem sido usado como um adsorvente padrão, mas devido ao seu alto custo e por não remover metais com eficácia, são desenvolvidas pesquisas focando materiais alternativos (PAPROCKI, 2009).

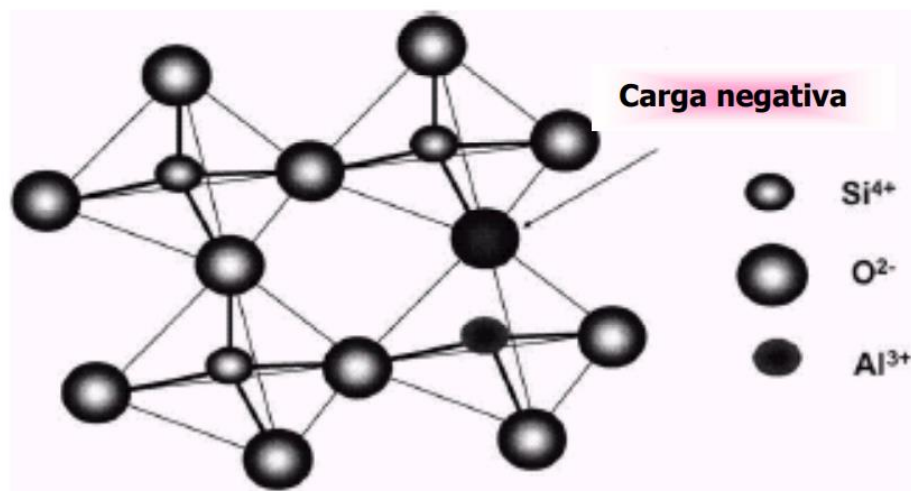
Diferentes tipos de adsorventes convencionais e não-convencionais têm sido testados para a remoção de vários íons metálicos como, por exemplo, argila natural estratificada (mistura de diversos argilominerais), montmorilonitas (considerada vinte vezes mais barata que o carvão ativado), pó de bambu, turfa, quitina, quitosana, linhite, fungo, musgo, casca de árvore, espiga de milho, serragem de pinheiro, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, folhas de chá, resíduos de sagu e zeólitas, podendo ser naturais, modificadas ou sintéticas (FOO; HAMEED, 2010; GOLDANI, 2007).

2.3.1 Zeólita

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos, estruturados em redes tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al$), unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (O). Para uma estrutura completamente silicosa, a combinação das unidades TO_4 ($T = Si$) leva à forma da sílica (SiO_2), que é um sólido sem carga. Após a incorporação de alumínio dentro da

estrutura da sílica, a carga 3+ do Al deixa a estrutura carregada negativamente, necessitando a presença de cátions de compensação de valência (inorgânicos ou orgânicos) para manter a neutralidade de carga global da mesma. Os cátions de compensação são íons permutáveis, o que atribui a estes materiais uma rica capacidade de troca iônica (FOLZKE, 2013; PAPROCKI, 2009; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016, 2017; VISTUBA, 2010). Na Figura 2 é mostrada a unidade estrutural básica para as zeólitas, também conhecida como unidade primária de construção.

Figura 2- Unidades estruturais básicas das zeólitas



Fonte: Coelho; Barbosa; Souza (2004)

A composição da zeólita pode ser descrita conforme a Equação 5 (LUZ, 1994):



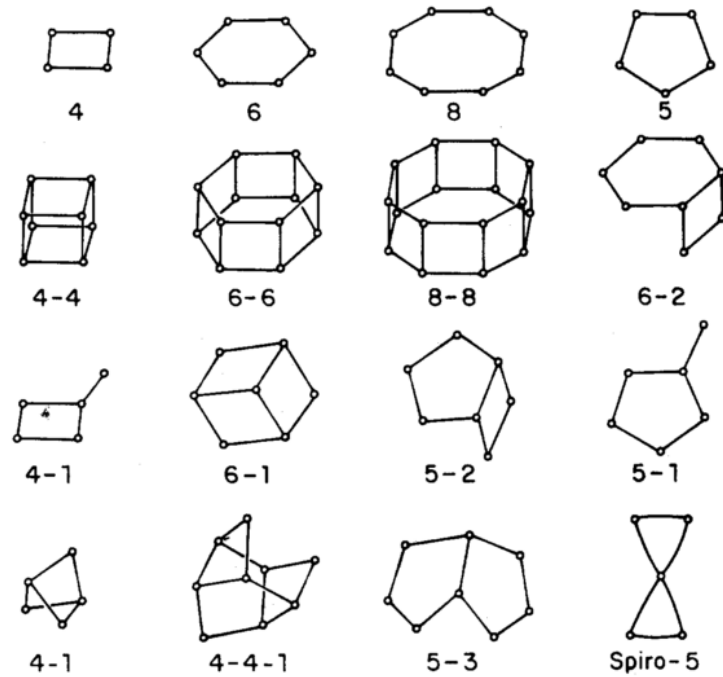
M = cátion intercambiável ou de compensação de valência m

n = número de moléculas de águas

x + y = número de tetraedros por célula unitária

Os tetraedros formados pelas unidades primárias de construção levam à formação de unidades mais complexas, as unidades secundárias de construção, que contém até 16T – átomos, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), conforme mostrado na Figura 3. O conjunto destes anéis forma a estrutura da zeólita, possibilitando formas poliédricas variadas, como ilustrado na Figura 4 (LUZ, 1994).

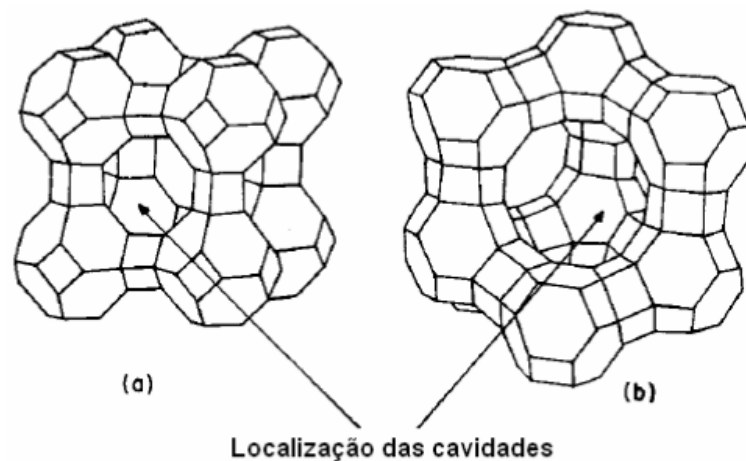
Figura 3 - Unidades de Construção Secundárias.



Fonte: Luz (1994)

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais encontram-se os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa resulta em uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa, permitindo assim a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, dependendo do diâmetro dos poros. Desta forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (LUZ, 1994; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016).

Figura 4 - Estrutura de duas diferentes zeólitas.



Fonte: Luz (1994)

Outros elementos, tais como B, Ge, Zn, P e elementos de transição, também podem ser incorporados dentro da estrutura da zeólita, ocupando o lugar do Al e/ou Si, sendo conhecidos como peneiras moleculares cristalinas (PAPROCKI, 2009).

As zeólitas naturais são encontradas em uma grande variedade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos. Sua ocorrência pode ser classificada como hidrotermal, diagenética (por alteração de componentes de um sedimento), magmática (por erupção vulcânica) e geodos e vesículas em rochas (principalmente em basalto). Como as zeólitas de ocorrência natural normalmente possuem um teor elevado de impurezas, e/ou não possuem as propriedades necessárias ao seu uso principalmente em catálise e troca catiônica, estas começaram então a ser sintetizadas (PAPROCKI, 2009; VISTUBA, 2010).

Zeólitas podem ser sintetizadas a partir de uma grande variedade de fontes de Si e Al. Nas últimas décadas, o uso de resíduos como precursores de baixo custo para a preparação de zeólitas vem aumentando, impulsionado pela necessidade de minimizar o descarte de resíduos em aterros sanitários e abordar os impactos ambientais associados. Entre tais precursores, cinzas volantes de carvão e incineração, cinza de casca de arroz, clínquer natural, etc. têm sido amplamente utilizados para a síntese de diferentes materiais zeolíticos (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016)

As zeólitas sintéticas podem ser obtidas através de uma via seca (gel seco) ou uma via úmida (hidrotérmico), sendo que este é basicamente o único processo comercial de fabricação, pois é semelhante aos processos naturais de formação. As propriedades destes materiais estão inteiramente relacionadas com a razão Si/Al. Zeólitas com baixo teor de Si são instáveis em ácido, tendem a ter estruturas com variados tamanhos de poros e são hidrofílicas, enquanto zeólitas com alto teor de Si são estáveis em ácidos minerais, instáveis em solução básica, possuem um único tamanho de poro e são hidrofóbicas. (PAPROCKI, 2009).

As zeólitas possuem características que as tornam muito importante comercialmente. Suas propriedades catalíticas estão relacionadas à substituição do Si pelo Al nas estruturas cristalinas com a consequente formação de sítios ácidos, bem como à seletividade de forma de suas estruturas. As propriedades adsorptivas da sua estrutura formada por poros de dimensões definidas funcionam como peneiras moleculares, permitindo a entrada de moléculas menores e barrando a entrada das maiores. Já a sua capacidade de troca catiônica está relacionada com a razão Si/Al, pois para cada Si que foi substituído por Al é gerado uma carga parcial negativa, a qual é compensada por um cátion. Os cátions estão livres para migrarem para dentro e para fora das estruturas zeolíticas, característica esta que permite que estes materiais possam ser usados para trocar seus cátions com os cátions de líquidos no qual elas estejam imersas (FOLZKE, 2013; PAPROCKI, 2009).

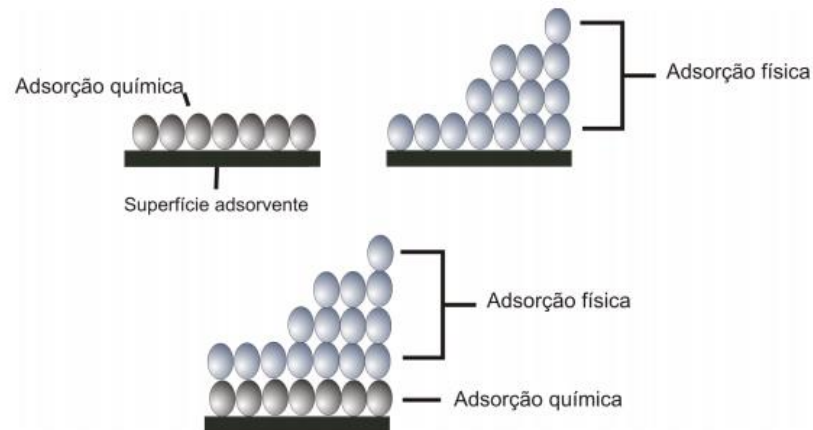
2.3.1.1 Propriedade adsortiva

A adsorção pode ser definida como sendo o processo de acúmulo de substâncias que estão em solução numa superfície disponível, na qual um constituinte da fase líquida (adsorvato) é transferido à fase sólida (adsorvente), resultante do excesso de energia na superfície do adsorvente (energia livre superficial), que possibilita a interação entre as fases (METCALF; EDDY, 2015). Já a absorção é um processo no qual as moléculas ou átomos de uma fase interpenetram quase uniformemente entre aquelas da outra fase para formar uma "solução" com a segunda fase. O termo sorção, que abrange adsorção e absorção, é uma expressão genérica utilizada para definir um processo no qual um componente move-se de uma fase para se acumular em outra. Além disso, o processo inverso à sorção, a dessorção, é a liberação do sorvato retido no material sorvente (PETRONI, 2004; ZACHARA; COWAN; RESCH, 1991).

Quando ocorrem interações muito específicas entre a superfície sólida e as moléculas da fase fluida, a adsorção é caracterizada como quimiossorção. Esse processo está diretamente conectado com a reatividade entre adsorvente e adsorvato, envolvendo participações de forças de valências e trocas de elétrons, se limitando a formação de monocamadas. Se uma molécula é adsorvida quimicamente, esta pode ser submetida a uma reação ou dissociação, resultando em um composto diferente daquele presente no volume, alterando a identidade anterior e, como consequência, não pode ser recuperada por dessorção (GUIMARÃES, 2015; WEI et al., 2017) .

Diferentemente da adsorção química, a adsorção física (ou fisiossorção) é geralmente um processo de multicamadas, ou seja, o total de moléculas adsorvidas não é limitado pela área superficial disponível, podendo haver o empilhamento das moléculas. As multicamadas de moléculas adsorvidas fisicamente podem também ocorrer acima de uma camada adsorvida quimicamente. É um processo reversível, pois a molécula adsorvida não perde sua identidade, e, na dessorção retorna à fase fluida na sua forma original. Tais maneiras de adsorção anteriormente citadas estão ilustradas na Figura 5 (GUIMARÃES, 2015; TARPANI, 2012).

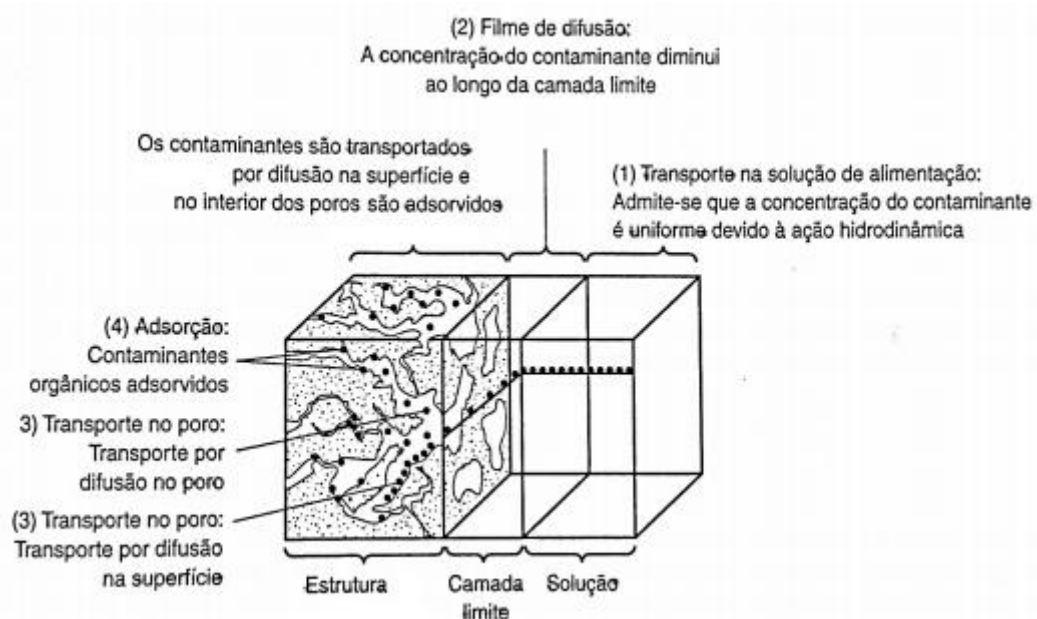
Figura 5 - Representação das camadas de adsorvato para processo de quimissorção e fisissorção



Fonte: GUIMARÃES (2015)

O processo de adsorção ocorre em quatro etapas mais ou menos definidas, como ilustrado na *Figura 6*. A etapa de adsorção envolve o aprisionamento do adsorvato no adsorvente em um ponto disponível, podendo ocorrer na superfície externa do adsorvente e nos macroporos, mesoporos, microporos e submicroporos. Quando a taxa de adsorção do contaminante se iguala à taxa de remoção, a condição de equilíbrio foi atingida, o que indica que a capacidade do adsorvente foi exaurida. A capacidade de adsorção teórica de um contaminante em dado adsorvente pode ser determinada por meio da obtenção das isotermas de adsorção (BRUNO, 2008; CARPINÉ, 2011; METCALF; EDDY, 2015).

Figura 6 - Representação do processo de adsorção



Fonte: METCALF; EDDY (2015)

A quantidade de adsorvato que pode ser aprisionada por um adsorvente é função das características e da concentração do adsorvato e da temperatura. As características do adsorvato

relevantes para o processo incluem: solubilidade, estrutura molecular, massa molar, polaridade e grau de saturação (CARPINÉ, 2011; METCALF; EDDY, 2015).

A aplicação do processo de adsorção no tratamento de efluentes, com o foco em reuso de água ou para disposição final, dificilmente envolve um único contaminante, mas uma mistura complexa. Geralmente, as características do efluente a ser tratado resultam em uma redução significativa da capacidade de adsorção de um contaminante específico na presença de muitos outros. A inibição de adsorção devido a competição entre os compostos presentes está relacionada ao tamanho das moléculas que estão sendo adsorvidas, à sua afinidade com o adsorvente e à sua concentração relativa (METCALF; EDDY, 2015).

2.3.1.2 Capacidade de troca catiônica

A troca iônica é uma operação na qual ocorre a substituição de íons específicos de uma fase sólida insolúvel por outras espécies de íons presentes em uma solução. No tratamento de efluentes, a troca iônica tem sido utilizada para remoção de nitrogênio e metais pesados. Os materiais utilizados para troca iônica de metais incluem resinas catiônicas fortemente e fracamente ácidas, biomassa microbiana, alguns tipos de plantas e as zeólitas (METCALF; EDDY, 2015).

A operação dos sistemas de troca iônica é sempre intermitente, pois há a necessidade de regeneração, contudo a alimentação pode ser contínua ou intermitente, em batelada. Na operação em batelada, as resinas são misturadas em um reator com a corrente a ser tratada, até que as reações de troca ocorram. Em seguida, as resinas exauridas são removidas por sedimentação (METCALF; EDDY, 2015).

Os processos de troca iônica são altamente dependentes do valor do pH, pois este possui um impacto significativo na especiação dos metais presentes e na interação entre os íons intercambiáveis com as resinas. Muitos metais são retidos com maior eficiência em valores de pH mais elevados, em função da menor competição com outros cátions pelos sítios ativos da resina. As condições de operação e as características do efluente determinam a seletividade das resinas, incluindo pH, temperatura, presença de outras espécies iônicas e outras características químicas. (METCALF; EDDY, 2015).

3 METODOLOGIA

A proposta apresentada neste trabalho é utilizar uma zeólita sintética como adsorvente de espécies metálicas de águas impactadas pela mineração do carvão. Os estudos realizados foram

desenvolvidos no Laboratório de Reuso das Águas (LaRA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis.

3.1 Obtenção da zeólita

Este trabalho é uma colaboração com o *Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas* (CENIM), pertencente ao *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC) em Madri - Espanha, que sintetizou e caracterizou a zeólita utilizada para este estudo de remoção dos metais. Seu processo de obtenção foi através da zeolitização em escala piloto dos resíduos de alumínio (sendo grande parte Al_2O_3 e SiO_2) em um processo de síntese hidrotérmica. A síntese da zeólita foi realizada a fim de avaliar a viabilidade do processo em escala industrial (LÓPEZ-DELGADO, 2018).

3.2 Preparação e caracterização da solução sintética de AIDAM

Foi preparada uma solução sintética para ser utilizada nos testes de remoção de metais. Cada solução da espécie metálica (Al, Fe e Mn) foi preparada separadamente, uma em cada balão volumétrico, para que não houvesse interferência durante o processo de leitura fotolorimétrica. Os sais sulfatados desses metais ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) foram pesados em balança analítica Shimadzu AUY220, em seguida adicionados a um balão volumétrico de 500 mL, sendo o volume completado com água destilada. Uma alíquota de cada solução foi analisada por espectroscopia visível, utilizando o espectrofotômetro HACH DR/5000. Os reagentes utilizados para a quantificação das espécies metálicas analisadas foram provenientes de kits para espectrofotometria visível da marca HACH®. O espectrofotômetro possui uma faixa de detecção para cada metal analisado, sendo algumas vezes necessária a diluição da amostra para se enquadrar neste intervalo. Na Tabela 2 são apresentadas de forma compilada as metodologias empregadas.

Tabela 2 - Informações sobre os métodos utilizados

Metal	Método de detecção (nº método equivalente APHA)	Espécie medida	Faixa de detecção (mg/L)	Sensibilidade (mg/L)
Al	Método Aluminon (3500 – Al A)	Al^{3+}	0,008-0,800	0,001
Fe	Método FerroVer (3500 – Fe A)	Fe total	0,02 - 3,00	0,01
Mn	Método Oxidação de Periodato (3500 – Mn A)	Mn total	0,1 - 20,0	0,1

Fonte: HACH® adaptado de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1999)

Após a caracterização, as três soluções de 500 mL foram misturadas em um garrafão de polipropileno de 6 L de capacidade (não estéril) e adicionado mais 1,5 L de água destilada, completando assim 3 L de solução final. Em seguida, foi utilizado o pHmetro ThermoFisher Scientific Orion para identificar o pH da solução final, após calibração em soluções de pH 4,0 e 7,0. A solução de AIDAM sintética fica armazenada em um refrigerador mantido a 4 °C.

3.3 Lavagem e verificação da solubilização da zeólita

Com o objetivo de remover possíveis impurezas, foi realizada a lavagem da zeólita. A proporção seguida foi de 600 g de zeólita para 2500 mL de água destilada (LÓPEZ-DELGADO, 2018). A princípio, foram pesados 50 g de zeólita em balança analítica Shimadzu AUY220 e utilizados 208 mL de água destilada. A zeólita foi lavada 3 vezes e em seguida filtrada a vácuo em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 µm. A cada lavagem, foi feita a medição do pH do filtrado. Por fim, a zeólita foi secada a 80 °C em estufa durante 1 dia, sendo mantida em um dessecador para não ter contado com a umidade do ambiente.

Para verificar uma provável solubilização da zeólita em meio ácido, foram preparadas 6 soluções com água destilada e ácido sulfúrico 95-98% PA ACS ISO da marca Anidrol. Com o objetivo de atingir diferentes pHs, as soluções foram preparadas em béqueres de vidro com água destilada e diferentes quantidades não pré-definidas de ácido. Para definir o pH, foi utilizado o pHmetro ThermoFisher Scientific Orion. O método de análise foi através da visualização da característica final das soluções.

3.4 Experimentos de remediação

Foram efetuados diferentes ensaios em regime batelada para avaliar a influência do tempo de contato, do teor de zeólita em água e da velocidade de agitação na remediação das águas.

3.4.1 Cinética do processo de sorção

O efeito do tempo de contato foi determinado através de 6 ensaios de remoção. As soluções, todas com o mesmo teor de zeólita (7 g/L), foram preparadas com a pesagem da zeólita (\cong 0,7 g) em balança analítica Shimadzu AUY220 e adição de 100 mL de AIDAM sintética em *erlenmeyers* de polipropileno (para evitar contaminação com alumínio proveniente de vidrarias comuns) de 250 mL de

capacidade, não estéreis, tampados com filme plástico. Todos os testes foram efetuados em banho termostático (Dubnoff NT 232), sob agitação de 125 rpm e temperatura de 25 ± 1 °C, ambos controlados. As misturas de reação foram mantidas em incubação por diferentes tempos (15, 30, 60, 90, 120 e 240 minutos) e em seguida filtradas a vácuo com membranas de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm . As concentrações dos íons metálicos foram determinadas mediante espectroscopia visível (espectrofotômetro HACH DR/5000 e kits da mesma marca). Com os resultados obtidos, foram estudados 4 modelos cinéticos, sendo eles resumidos na Tabela 3.

Existem mais de 25 modelos matemáticos desenvolvidos e disponibilizados na literatura, cada um baseado em considerações teóricas e experimentais específicas e, portanto, com suas próprias limitações. Destes modelos, as cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato. A aplicabilidade destes modelos é evidenciada quando os dados experimentais obedecem ao modelo utilizado (BRUNO, 2008).

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção de um determinado soluto da solução. Em termos práticos, tais estudos permitem prever a taxa na qual uma substância é removida do efluente, sendo de suma importância para se projetar apropriadamente plantas de tratamento por adsorção (HIGARASHI; KUNZ; MATTEI, 2008).

O primeiro modelo cinético estudado foi o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren, o qual assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. É determinada pela adsorção em um sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido (CARPINÉ, 2011; WEI et al., 2017).

O ajuste da equação aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , seja conhecida. Em muitos casos, q_e é desconhecido e à medida que a adsorção tende a ficar imensuravelmente lenta, a quantidade adsorvida ainda é significativamente menor que a quantidade em equilíbrio. Além do mais, na maioria dos casos a equação de pseudo-primeira-ordem não se ajusta bem a faixa inteira do tempo de contato e é geralmente aplicável nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção. Sua aplicabilidade é verificada quando obtém-se uma reta na equação linearizada da representação gráfica do $\log(q_e - q_t)$ versus t (Tabela 3) (BRUNO, 2008).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Ho e Mackay afirma que a sorção em fase sólida é de natureza química e igualmente ao modelo anterior, sua aplicabilidade é verificada quando obtém-se uma reta da representação gráfica de t/q_t versus t da equação linearizada (Tabela 3). Ao contrário do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, não há necessidade do conhecimento prévio de q_e , sendo que este modelo prevê o comportamento sobre o período completo da adsorção e está de acordo

com um mecanismo de adsorção responsável pela etapa controladora da velocidade (BRUNO, 2008; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014; WEI et al., 2017).

Além destes modelos, existe o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber Morris, o qual afirma que se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. A aplicabilidade do modelo será verdadeira se o gráfico de q_t versus \sqrt{t} for linear (Tabela 3). Estudos prévios mostraram que o gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (BRUNO, 2008; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014; WEI et al., 2017).

Por fim, o modelo cinético de Elovich é válido para sistemas de adsorção de natureza química em superfícies heterogêneas (Tabela 3) (NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014; WEI et al., 2017).

Para obter q_t , efetua-se a manipulação da equação do balanço de massa para a condição de equilíbrio em um reator em batelada com uma quantidade específica de adsorvente (Equação 6) (METCALF; EDDY, 2015).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (6)$$

q_t = concentração do adsorvato no adsorvente no tempo t ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$)

C_t = concentração de adsorvato na solução no tempo t (mg/L)

C_0 = concentração inicial de adsorvato na solução (mg/L)

V = volume de líquido no reator (L)

m = massa de adsorvente (g)

Tabela 3 - Equações dos modelos cinéticos estudados

Modelo cinético	Equação	Equação linearizada
Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t$
Pseudo-Segunda Ordem de Ho e Mackay	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Difusão Intrapartícula	$q_t = k_{in}\sqrt{t} + C_{in}$	
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha(-\beta q_t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) - \frac{1}{\beta} \ln(t)$

Fonte: Adaptado de BRUNO (2008); CARPINÉ (2011); NÚÑEZ-GÓMEZ (2014); WEI et. al, 2017.

q_e = quantidade de sorvato retido (mg) por grama do sorvente

k_1 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 = constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$)

k_{in} = taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{-0,5})$)

C_{in} = constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg/g)

α = taxa inicial de adsorção ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$)

β = constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação do processo de quimissorção (g/mg)

$t_0 = 1/(\alpha\beta)$

A partir dos resultados obtidos da variação da remoção das espécies metálicas ao longo do tempo, verificou-se o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção, através da aplicação dos dados aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem, difusão intrapartícula e Elovich. A validade desses modelos foi interpretada através do coeficiente de correlação (R^2) obtido através dos gráficos da linearidade destes modelos.

3.4.2 Planejamento Fatorial Experimental

O Planejamento Fatorial Experimental inclui todas as possíveis combinações entre os níveis dos fatores do experimento e serve como uma alternativa mais eficaz que o método de tentativa e erro. Sendo assim, após inserir os dados de entrada é possível obter e avaliar os efeitos nos dados de saída. (CUNICO et al., 2008; GALDÁMEZ, 2002; NÚNEZ-GÓMEZ, 2014)

O delineamento composto central rotacional (DCCR) é um delineamento fatorial com todos os pontos são equidistantes do ponto central. É constituído de uma parte fatorial 2^k , em que k são os fatores e o algarismo 2 representa os níveis. Além deste, tem-se a parte axial (nos níveis $-\alpha$ e $+\alpha$) e pontos centrais (GALDÁMEZ, 2002; NÚNEZ-GÓMEZ, 2014).

Com base nisso, as duas variáveis que foram consideradas independentes para o DCCR foram agitação e a dosagem de zeólita (ou seja, 2^2), enquanto que a concentração final de Al, Fe, Mn foram determinadas como variáveis dependentes (respostas). Foi utilizado os pontos fatoriais (+1 e -1), o ponto central (0) e os pontos axiais (+1,414 e -1,414), resultados da equação $\alpha = (2^2)^{1/4}$. A Tabela 4 mostra a matriz de dados utilizada para o experimento e a Tabela 5 mostra os níveis das variáveis.

Tabela 4 - Matriz de dados DCCR

Ensaio	Agitação (rpm)	Teor de zeólita (g/L)
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	-1,414	0
6	1,414	0
7	0	-1,414
8	0	1,414
9	0	0
10	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5 - Níveis das variáveis utilizadas para o DCCR

Variável	-1,414	-1	0	1	1,414
Agitação (rpm)	89,644	100	125	150	160,355
Teor de zeólita (g/L)	2,757	4	7	10	11,242

Fonte: Elaborado pelo autor

Todos os ensaios foram efetuados em banho termostático (Dubnoff NT 232), usando 100 mL das amostras líquidas em *erlenmeyers* de polipropileno de 250 mL de capacidade total, não estéreis, tampados com filme plástico para evitar entrada de impurezas indesejadas. O tempo de contato foi de 30 minutos para cada teste e temperatura controlada (25 ± 1 °C). Em seguida, os conteúdos dos frascos foram filtrados a vácuo em membranas de acetato de celulose com porosidade 0,45 μm .

A concentração final de espécies metálicas no filtrado foi monitorada em espectrofotômetro HACH DR/5000 mediante a utilização de kits colorimétricos da marca HACH®. O pH (pHmetro ThermoFisher Scientific Orion) foi medido antes e após a realização dos testes para verificar se a amostra permaneceu com o pH inicial.

Por fim, os resultados experimentais foram analisados estatisticamente pelo software STATISTICA® 13.3, através da análise de variância (ANOVA) e também pelos gráficos de superfície.

3.4.3 Isotermas de Adsorção

A quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente é determinada em função da concentração em solução a uma temperatura constante, e a resultante é chamada de isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção são obtidas expondo-se uma quantidade específica do adsorvato em um volume fixo de um líquido a quantidades variadas de adsorvente (FOO; HAMEED, 2010; METCALF; EDDY, 2015).

Para examinar a relação entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração restante na fase aquosa no equilíbrio, existem vários modelos de adsorção para ajustar os dados, os quais fornecem a possibilidade de caracterizar o processo de adsorção. Além dos modelos de Langmuir e Freundlich, que são os mais comuns, também foram estudados os modelos de isoterma Linear, Dubinin-Radushkevich, Tempkin, Sips e Toth.

Foram realizados 6 ensaios com diferentes dosagens de zeólita (1 g/L, 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L e 10 g/L) efetuados em banho termostático (Dubnoff NT 232), usando 100 mL de AIDAM sintética em *erlenmeyers* de polipropileno de 250 mL de capacidade total, não estéreis, tampados com filme plástico para evitar entrada de impurezas indesejáveis. O tempo de contato foi de 10 minutos para cada teste e temperatura controlada (25 ± 1 °C). A agitação dos testes foi a agitação ótima encontrada no planejamento fatorial. Em seguida, o conteúdo dos *erlenmeyers* foi filtrado com membranas de acetato de celulose com porosidade 0,45 μm e as concentrações residuais de Al, Fe e Mn foram determinadas como anteriormente explicado. O estudo das isotermas foi realizado separadamente para cada metal, embora todos os metais estivessem presentes na mesma solução sintética.

O modelo de Isoterma Linear propõe que o acúmulo do metal pelo sorvente é diretamente proporcional à concentração do mesmo na solução e está relacionado a mecanismos de fisio e quimiossorção (Tabela 6) (VISTUBA, 2010).

A isoterma de Langmuir assume uma cobertura de monocamada (portanto, associado a mecanismos de quimiossorção) do adsorvato sobre a superfície homogênea do adsorvente, contendo um número finito de sítios idênticos. O modelo assume energias uniformes de adsorção na superfície e que não há transmigração do adsorvato no plano da superfície. A equação de Langmuir é termodinamicamente consistente e segue a lei de Henry para concentrações baixas. É possível calcular os valores das constantes q_m e k_{ads} após plotar (C_e/q) vs C_e (Tabela 6) (BRUNO, 2008; FOO; HAMEED, 2010; METCALF; EDDY, 2015).

A equação de Freundlich é amplamente utilizada na prática de engenharia ambiental, pois fornece a possibilidade de modelar empiricamente a adsorção de poluentes em meio aquoso. É mais adequada para sorventes com superfícies heterogêneas e associa-se com mecanismos de fisiossorção. k_f

incorpora todos os fatores que afetam à capacidade de adsorção enquanto que n indica o quão favorável é a adsorção do íon metálico (Tabela 6) (FOO; HAMEED, 2010; GIMENEZ, 2017; METCALF; EDDY, 2015).

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é aplicada para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química. Baseando-se no modelo de Dubinin-Radushkevich, a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de sorção. A isoterma é similar ao modelo de Langmuir, mas não assume superfície homogênea. Uma das características únicas deste modelo reside no fato de que é dependente da temperatura (Tabela 6) (CHEN, 2015; FÁVERE; RIELLA; ROSA, 2010; FOO; HAMEED, 2010).

O modelo de Tempkin leva em conta a relação entre adsorvato e adsorvente considerando a redução do calor de adsorção com o aumento de remoção do adsorvato. Além disso, assume que a queda de calor de adsorção é linear e que a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (Tabela 6) (FOO; HAMEED, 2010; GARCIA, 2014).

O modelo de Isoterma de Sips é uma combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich. Em altas concentrações de adsorvato prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica do modelo Langmuir. Através da equação linearizada é possível plotar o gráfico $\ln k_s/q_e$ versus $\ln (C_e)$ (Tabela 6) (FOLZKE, 2013; FOO; HAMEED, 2010; TARPANI, 2012).

A Isoterma de Toth é uma modificação da equação de Langmuir com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais. A equação fornece resultados melhores quando aplicada a adsorção em multicamadas. A linearização da equação característica permite então construir o gráfico $\ln q_e/k_T$ versus $\ln (C_e)$ (FOLZKE, 2013; FOO; HAMEED, 2010; TARPANI, 2012).

Para obter q_e , efetua-se a manipulação da equação do balanço de massa para a condição de equilíbrio em um reator em batelada com uma quantidade específica de adsorvente (Equação 7) (METCALF; EDDY, 2015).

(7)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

q_e = concentração do adsorvato no adsorvente após o equilíbrio no tempo t ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$)

C_e = concentração final de adsorvato na solução após o equilíbrio no tempo t (mg/L)

C_0 = concentração inicial de adsorvato na solução (mg/L)

V = volume de líquido no reator (L)

m = massa de adsorvente (g)

Tabela 6 - Equações dos modelos de isotermas de adsorção utilizados

Modelo de isoterma	Equação	Equação linearizada
Linear	$q_e = k_d \cdot C_e$	
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot k_{ads} \cdot C_e}{1 + k_{ads} \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_{ads} \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$
Freundlich	$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-k_{ads} \cdot \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln(q_m) - k_{ads} \varepsilon^2$
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$	$q_e = B_T \ln(A_T) + B_T \ln(C_e)$
Sips	$q_e = \frac{q_m k_s C_e^m}{1 + k_s C_e^m}$	$m \ln(C_e) = -\ln(k_s/q_e) + \ln(k_s)$
Toth	$q_e = \frac{k_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	$\ln\left(\frac{q_e}{k_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e)$

Fonte: Adaptado de BRUNO (2008); FÁVERE; RIELLA; ROSA (2010); FOO; HAMEED, (2010); FOLZKE (2013); GIMENEZ (2017); GUIMARÃES (2015); METCALF; EDDY (2015); VISTUBA (2010)

k_d = constante de distribuição do sorvente (L/g)

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg/g)

k_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção

k_f = constante de adsorção de Freundlich

$1/n$ = coeficiente empírico

ε = potencial Polanyi, obtido por $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ sendo:

R = constante universal dos gases (kJ/(mol.K))

T = temperatura (K)

b_T e B_T = relacionadas com o calor de adsorção

A_T = constante de equilíbrio da ligação (L/mg)

k_s = constante de Sips (L/mg)

m = medida da heterogeneidade superficial

a_T = constante (mg/g)

k_T = constante de Toth (L/mg)

t = expoente do modelo Toth

Os resultados dos parâmetros a serem analisados nos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Tempkin foram obtidos através de regressão linear, enquanto que nos modelos de Sips e Toth foram obtidos através de regressão não-linear, onde através da utilização da forma original da equação calculam-se os parâmetros de interesse visando maximizar o coeficiente de correlação. Calculou-se a regressão através do *add-in Solver* do Microsoft Excel® 2013. Para determinar o modelo que melhor descreve os dados experimentais foi utilizado o coeficiente de correlação (R^2) obtido através da linearização desses modelos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção da zeólita

O processo de zeolitização em escala piloto proporcionou a conversão total dos resíduos de alumínio em zeólita, não gerando outros resíduos. O produto obtido foi caracterizado como um pó sólido homogêneo com uma cor cinza muito clara, de morfologia caracterizada pelo sistema cristalino cúbico (Figura 7). Exibiu características cristalinas e morfológicas semelhantes às zeólitas preparadas a partir de reagentes comerciais (LÓPEZ-DELGADO, 2018).

Figura 7 - Imagem da zeólita



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2 Preparação e caracterização da solução sintética

As soluções sintéticas foram preparadas de acordo com o resultado obtido nas coletas de água fluvial poluída por DAM por NÚÑEZ-GÓMEZ et al. (2016). As coletas provêm do Rio Sangão (Forquilha – SC), pertencente a Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá, que além de impactado pela DAM também é afetado por efluentes industriais e urbanos.

Os sais foram pesados de acordo com a estequiometria apresentada na Tabela 7. Os valores encontrados aproximaram-se bastante das coletas reais da amostra do Rio Sangão, sendo que os valores encontrados para os parâmetros avaliados (Al, Fe e Mn) estão muito acima dos valores máximos permitidos pela legislação.

Tabela 7 - Concentração final dos metais

Fórmula sal	Metal	Pesagem (g)	MM* sal (g/mol)	MM* íon (g/mol)	[M]_f* (mg/L)
Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O	Al	0,7840	630,4	26,98	21,87
FeSO ₄ .7H ₂ O	Fe	0,5930	278,02	55,85	41,68
MnSO ₄ .1H ₂ O	Mn	0,0510	169	54,94	5,96

Fonte: Elaborado pelo autor. MM = Massa molar; [M]_f = Concentração final de íon metálico

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, a concentração de alumínio contida na solução está com um valor 108 vezes maior do que o valor máximo permitido de 0,2 mg/L para águas doces de classe III, fato este bastante preocupante, afinal, além do Al não ter função alguma no organismo, é responsável por contribuir para o aparecimento de diversas doenças, principalmente neuropatias (LOBO-RECIO et al., 2013).

Com relação às outras espécies metálicas, não foi diferente. O Fe apresentou um valor com uma concentração 7 vezes mais alta do que o permitido pela legislação, enquanto que o Mn ultrapassou o limite máximo em quase 11 vezes.

Além disso, o pH de 3,94 da solução sintética também se aproximou do pH encontrado na coleta do Rio Sangão, sendo que segundo o CONAMA 357/2005 o pH deveria estar entre 6 e 9. Este valor permaneceu igual durante todos os dias em que a solução foi utilizada.

4.3 Lavagem e verificação da solubilização da zeólita

Após a zeólita ter passado pelo processo de lavagem com água destilada, as medições de pH do filtrado indicaram valores de 10,98, 10,95 e 11,37.

Para verificar se haveria solubilização da zeólita em meio ácido, 6 soluções ácidas foram preparadas com diferentes valores de pH (1,66, 3,29, 4,02, 4,86, 5,0, 5,76). Como é mostrado na Figura 8, o pH da solução de AIDAM sintética é de 3,94 (entre os valores de 3,29 e 4,02) e dessa forma, neste intervalo, não ocorreu a solubilização total da zeólita.

Figura 8 - Solubilização da zeólita em diferentes pHs



Fonte: Elaborado pelo autor

4.4 Cinética do processo de sorção

O efeito do tempo de contato foi determinado através de 6 ensaios de remoção, todos com o mesmo teor de zeólita (7 g/L), sob a agitação de 125 rpm, temperatura de 25 ± 1 °C em tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 240 minutos (Tabela 8).

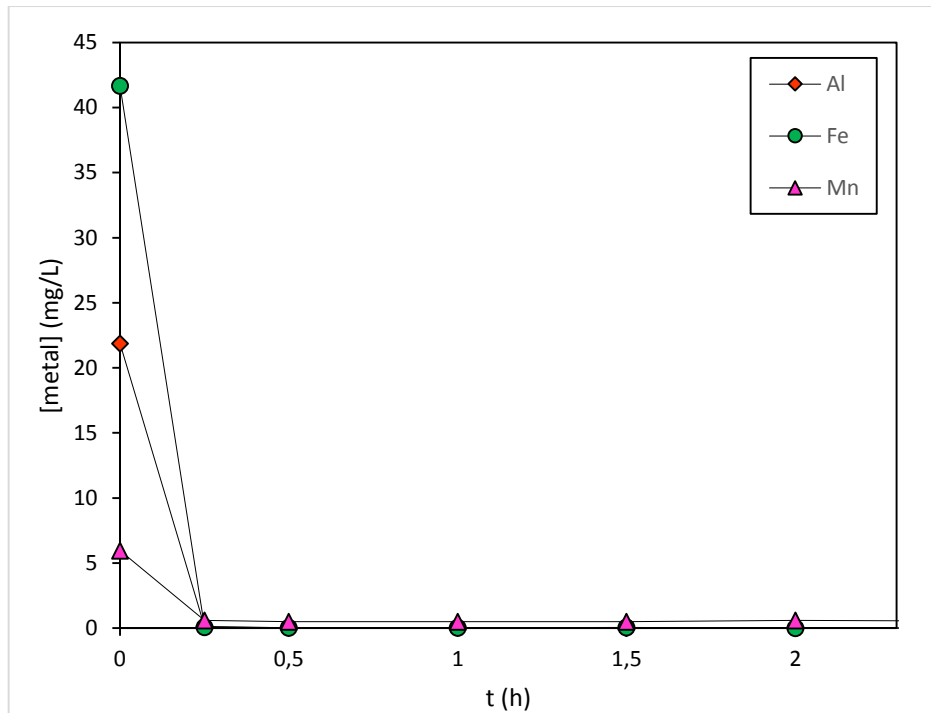
Tabela 8 - Variação da concentração de Al, Fe e Mn com o tempo

zeólita (g)	t (h)	AIDAM _{SS} (L)	[Al] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
	0		21,87	41,68	5,96
0,7041	0,25	0,1	0,131	0,09	0,6
0,7034	0,5	0,1	0,041	0,04	0,5
0,7037	1	0,1	0,023	0,03	0,5
0,7045	1,5	0,1	0,017	0,06	0,5
0,7031	2	0,1	0,002	0,02	0,6
0,7047	4	0,1	0,016	0,04	0,4

Fonte: Elaborado pelo autor. AIDAM_{SS} = solução sintética de AIDAM.

A zeólita apresentou um resultado muito satisfatório na remoção dos metais já em 15 minutos de contato. Com o teor de 7 g/L, houve uma remoção de 99% de Al e Fe e ambos os metais se adequaram aos valores propostos pela Resolução do CONAMA 357/2005. Com relação ao Mn, também houve uma ótima remoção, quase 90%, e na maioria dos testes se enquadraram nos valores máximos permitidos pela legislação (Figura 9).

Figura 9 - Variação da concentração de Al, Fe e Mn no tempo



Fonte: Elaborado pelo autor

Para verificação do mecanismo cinético que rege o processo de adsorção metálica pela zeólita, os dados cinéticos foram verificados através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich.

No caso do modelo cinético de pseudo-primeira ordem é necessário conhecer previamente o valor da capacidade de sorção no equilíbrio (q_e) para prosseguir com o gráfico. Dessa forma, estabeleceu-se que o valor de q_e seria o maior valor de q_t calculado (+ 0,0001 mg/g) para aquele elemento.

Sendo assim, na Figura 10 e Figura 11 são mostrados os resultados gráficos para cada modelo juntamente com a equação de ajuste e respectivo coeficiente de correlação (R^2); quanto maior o valor de R^2 e quanto mais próximo de 1, mais próximo o ajuste entre os valores do experimento e o modelo aplicado.

Dessa forma, pode-se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou com excelência aos dados do experimento. Nas condições estudadas, para Al e Fe o ajuste foi perfeito ($R^2 = 1$) e para o Mn $R^2 = 0,9997$, valor de mesma excelência. Este modelo indica que a sorção do processo é química. Os outros modelos apresentaram coeficientes de correlação baixos, alguns deles muito próximo de zero, indicando que estes não descrevem de forma aceitável o sistema.

A partir dos valores obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 10) é possível calcular a velocidade inicial de adsorção ($h = k_2 \cdot q_e^2$). Os resultados indicam altos valores para Al e Fe,

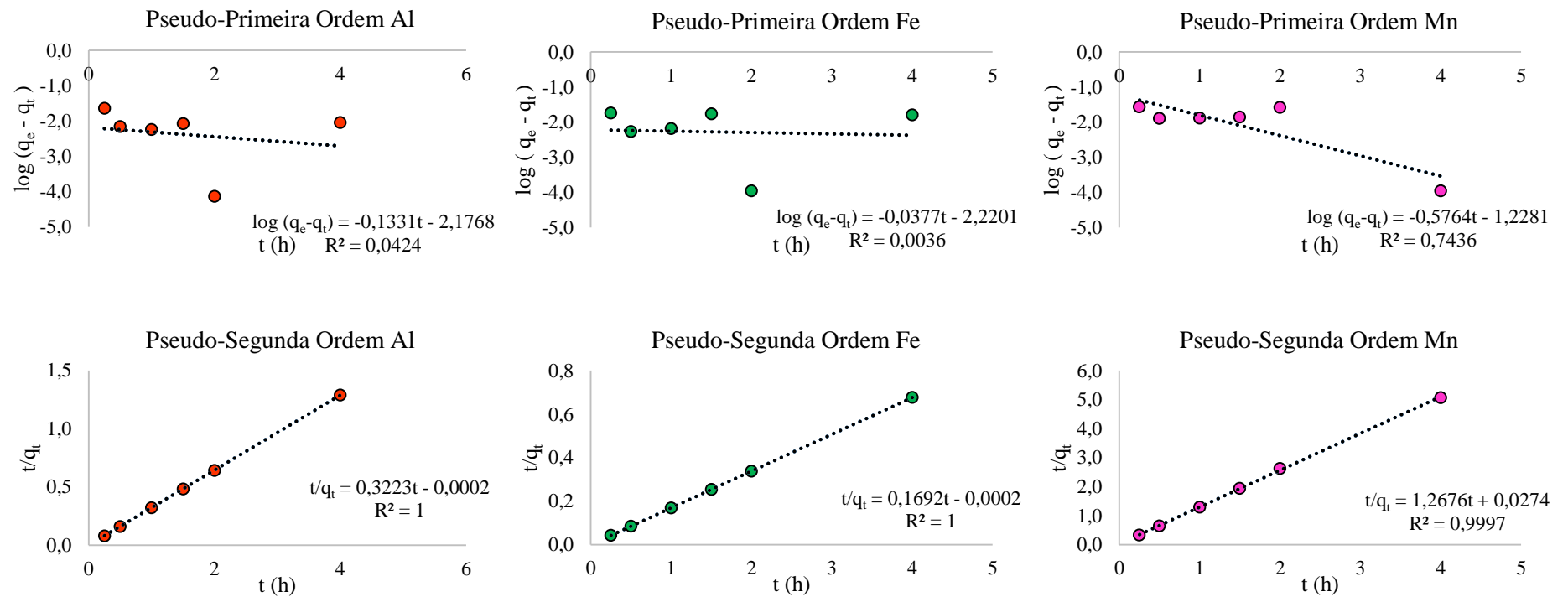
justamente os metais mais abundantes na solução sintética, comprovando que quanto maior a concentração inicial dos metais maior será a velocidade inicial de adsorção (Tabela 9).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem

	Al	Fe	Mn
q_e (mg/g)	3,103	5,910	0,7889
k₂ (g/(mg.h))	519,386	143,143	58,642
h (mg/(g.h))	5000	5000	36,496

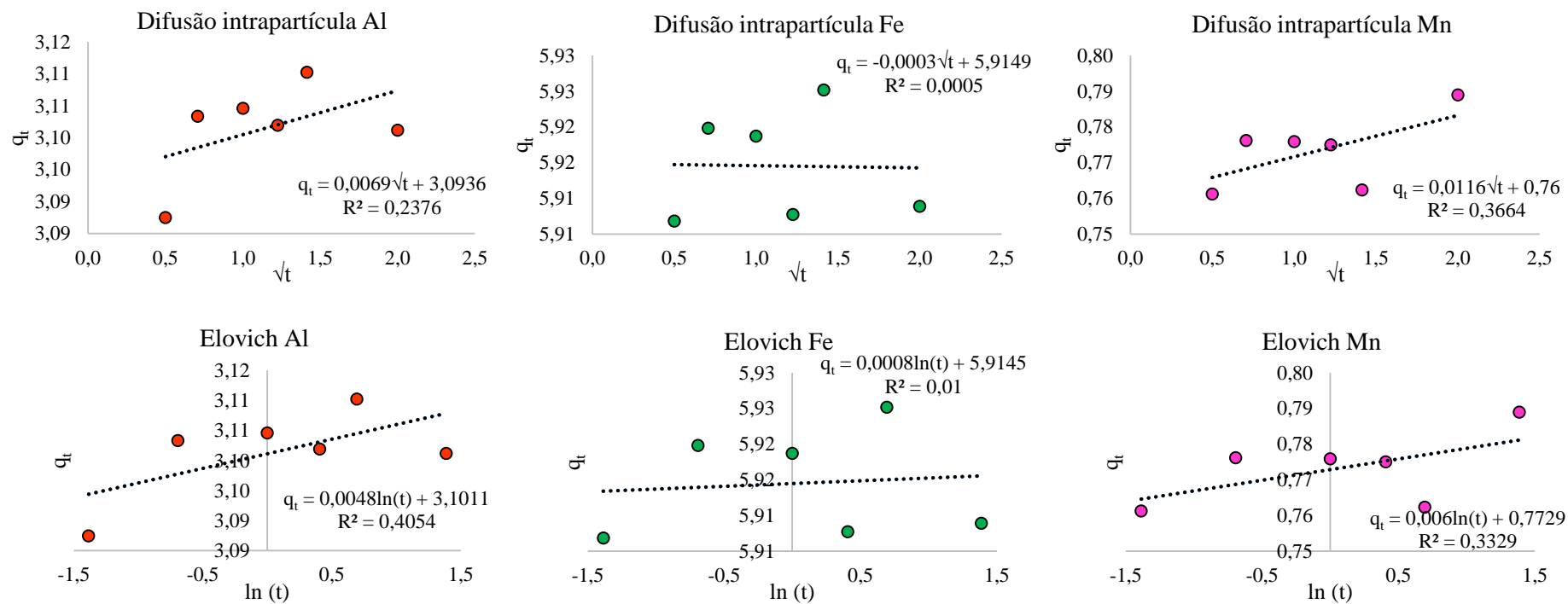
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 10 – Modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para Al, Fe e Mn



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 11 - Modelo de difusão intrapartícula e Elovich para Al, Fe e Mn



Fonte: Elaborado pelo autor

4.5 Planejamento Fatorial Experimental

A grande maioria das condições estudadas apresentaram remoção quase total das espécies metálicas, sendo que o Mn apresentou o menor valor de desempenho dentre os outros, mas mesmo assim, no geral, apresentou uma boa eficácia. O Al pareceu não ser sensível às diferentes agitações nem ao teor de zeólita aplicado. Quanto ao Fe, na maioria dos testes houve remoção quase total, mas este pareceu mais sensível às variações nas doses de zeólita (Quadro 3).

Quadro 3 - Matriz de resultados do planejamento fatorial 2²

Ensaio	Variáveis independentes		Valores variáveis		Variáveis dependentes (% remoção)		
	Agitação (rpm)	Teor (g/L)	Agitação (rpm)	Teor (g/L)	Al	Fe	Mn
1	A	B	A	B	99,95	96,39	88,49
2	-1	-1	100	4	99,86	99,95	90,13
3	-1	1	100	10	99,84	94,48	88,49
4	1	-1	150	4	99,90	99,93	95,07
5	1	1	150	10	99,93	99,86	90,13
6	-1,414	0	89,644	7	99,80	99,88	93,42
7	1,414	0	160,355	7	99,85	62,96	73,68
8	0	-1,414	125	2,757	99,92	99,90	88,49
9	0	1,414	125	11,242	99,98	99,95	95,07
10	0	0	125	7	99,96	99,90	93,42

Fonte: Elaborado pelo autor

Nos Quadros 4 – 6 é mostrado o efeito estimado de cada parâmetro na remoção metálica. Considerando o nível de significância de 95%, os valores destacados são aqueles em que $p < 0,05$ e que portanto são estatisticamente significativos. Dessa forma, percebe-se que todas as espécies metálicas tiveram efeito estimado da interação entre a agitação e o teor de zeólita. Ainda, a agitação para o Al e o teor de zeólita para o Mn tiveram influência significativa, ambas de forma quadrática.

Quadro 4 - Efeito estimado para a variável de remoção Al

Fator	Efeito	Erro padrão	t (4)	p
Interação entre Agitação e Teor zeólita	99,9703	0,0232	4312,1689	0,0000
Agitação (L)	-0,0628	0,0232	-2,7089	0,0536
Agitação (Q)	-0,0982	0,0307	-3,2012	0,0329
Teor zeólita (L)	0,0174	0,0232	0,7486	0,4957
Teor zeólita (Q)	-0,0754	0,0307	-2,4569	0,0699

Fonte: Elaborado pelo autor. L: linear, Q: quadrático

Quadro 5 - Efeito estimado para a variável de remoção Fe

Fator	Efeito	Erro padrão	t (4)	p
Interação entre Agitação e Teor zeólita	99,9299	6,4525	15,4869	0,0001
Agitação (L)	-0,4753	6,4525	-0,0737	0,9448
Agitação (Q)	3,4574	8,5358	0,4051	0,7062
Teor zeólita (L)	15,3107	6,4526	2,3728	0,0766
Teor zeólita (Q)	-14,9787	8,5363	-1,7547	0,1542

Fonte: Elaborado pelo autor. L: linear, Q: quadrático

Quadro 6 - Efeito estimado para a variável de remoção Mn

Fator	Efeito	Erro padrão	t (4)	p
Interação entre Agitação e Teor zeólita	94,2438	2,6304	35,8293	0,0000
Agitação (L)	2,3966	2,6303	0,9111	0,4138
Agitação (Q)	-0,4115	3,4796	-0,1182	0,9116
Teor zeólita (L)	7,2878	2,6304	2,7706	0,0503
Teor zeólita (Q)	-11,1028	3,4798	-3,1906	0,0332

Fonte: Elaborado pelo autor. L: linear, Q: quadrático

Para o mesmo intervalo de confiança de 95%, a análise de variância (ANOVA) para remoção de Al, Fe e Mn permitiu confirmar que o modelo foi predito neste intervalo de confiança pois o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ em todos os casos (Quadro 7 – 9).

Quadro 7 - Análise de variância para a variável de remoção de Al

Parâmetro	Fonte de variação	Σ quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância
					Calculado	Tabelado*	
Remoção de Al	Regressão	0,0313	5	0,0313	29,1480	6,26	< 0,05
	Resíduos	0,0043	4	0,0011			
	Total	0,0356	9				

Fonte: Elaborado pelo autor. * Valor tabelado LARSON, R.; FARBER, B. (2010)

Quadro 8 - Análise de variância para a variável de remoção de Fe

Parâmetro	Fonte de variação	Σ quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância
					Calculado	Tabelado*	
Remoção de Fe	Regressão	740,2122	5	740,2122	8,8892	6,26	< 0,05
	Resíduos	333,0808	4	83,2702			
	Total	1073,2931	9				

Fonte: Elaborado pelo autor. * Valor tabelado LARSON, R.; FARBER, B. (2010)

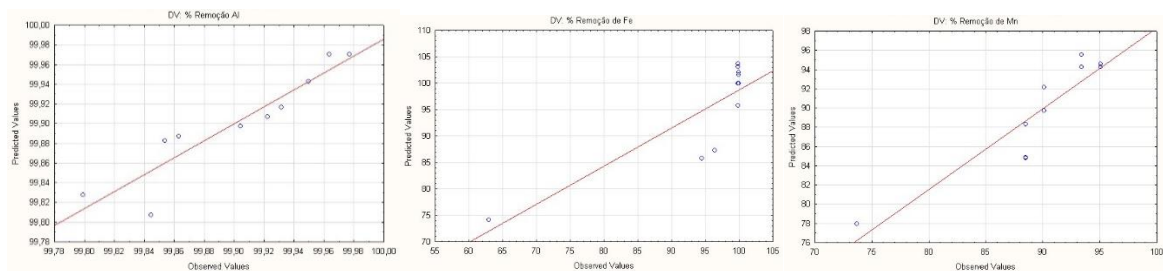
Quadro 9 - Análise de variância para a variável de remoção de Mn

Parâmetro	Fonte de variação	Σ quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância
					Calculado	Tabelado*	
Remoção de Mn	Regressão	264,8562	5	264,8562	19,1404	6,26	< 0,05
	Resíduos	55,3502	4	13,8375			
	Total	320,2064	9				

Fonte: Elaborado pelo autor. * Valor tabelado LARSON, R.; FARBER, B. (2010)

Além disso, outras formas de validação do modelo são através dos valores de R^2 e dos gráficos da distribuição de resíduos. Os valores obtidos de R^2 para a remoção de Al ($R^2 = 0,8599$), Fe ($R^2 = 0,7216$) e Mn ($R^2 = 0,8403$) indicam que Al e Mn responderam melhor ao modelo com mais de 80% de ajuste. Além disso, no gráfico de distribuição dos resíduos, a reta indica os valores preditos pelo modelo e os pontos indicam os valores experimentais. Sendo assim, para os três metais, os pontos experimentais localizam-se próximos da reta (Figura 12).

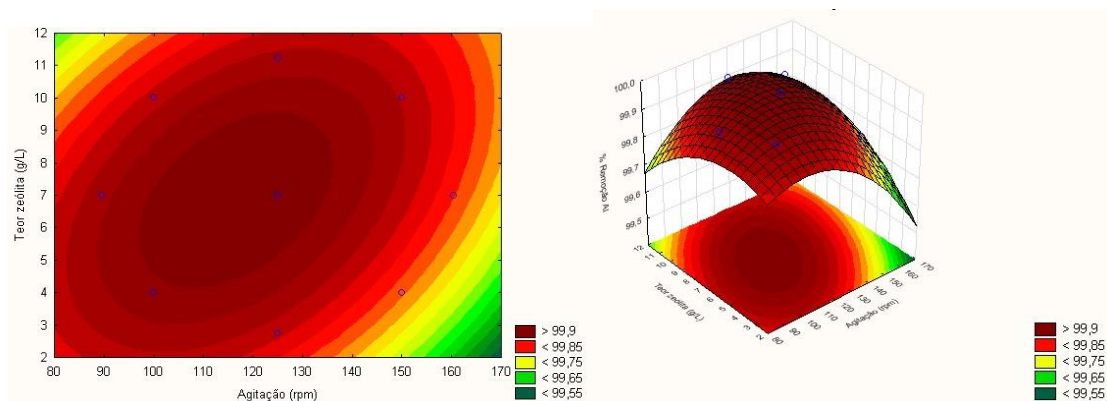
Figura 12 - Distribuição dos resíduos para Al, Fe e Mn



Fonte: Elaborado pelo autor

A remoção de alumínio foi máxima entre os teores de zeólita entre 4 e 9 g/L e no intervalo de agitação entre 100 e 140 rpm. Em baixos teores de zeólita (2 a 5 g/L) e alta agitação (150 a 170 rpm), ou em altos teores de zeólita (> 11 g/L) e baixa agitação (< 90 rpm), a remoção metálica é levemente menor, mas mesmo assim a porcentagem de remoção ainda é quase total (Figura 13).

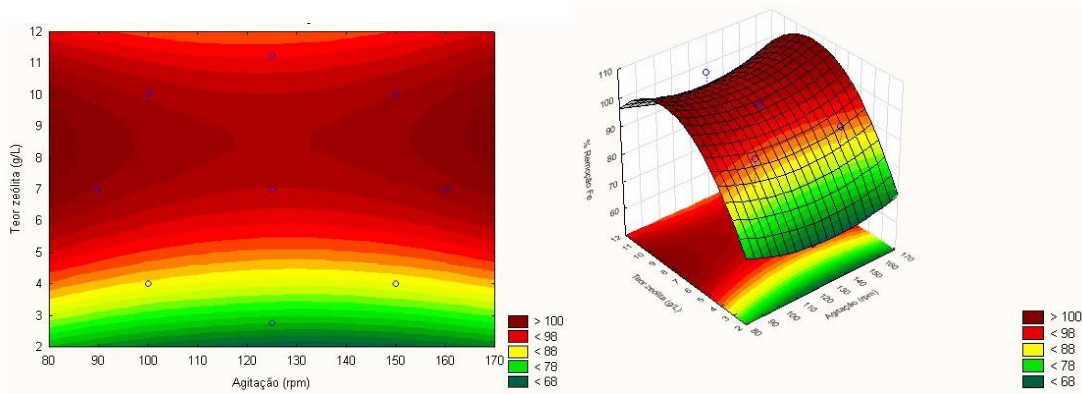
Figura 13 – Superfície de resposta e curva de contorno para remoção de Al



Fonte: Elaborado pelo autor

A remoção do ferro apresenta duas faixas de remoção ótimas. Uma em baixa agitação (< 100 rpm) e a outra em alta agitação (> 150 rpm), ambas com teor de zeólita entre 6 e 10 g/L. Por outro lado, em baixos teores de zeólita (< 3 g/L) a remoção metálica foi menor para qualquer agitação. Além disso, a remoção teve uma extrapolação acima de 100% por se tratar apenas de simulações computacionais estatísticas, sem base nas leis físicas e químicas (Figura 14).

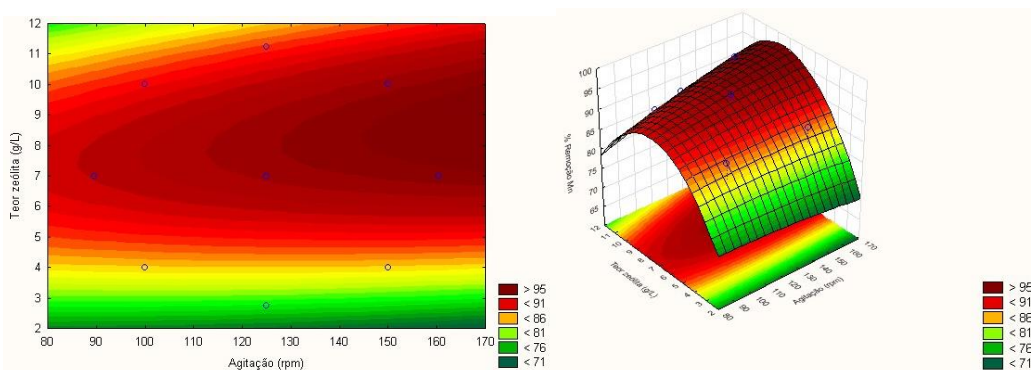
Figura 14- Superfície de resposta e curva de contorno para remoção de Fe



Fonte: Elaborado pelo autor

Para a remoção de manganês, os melhores resultados encontram-se em alta agitação (> 150 rpm) e teor de zeólita entre 7 e 10 g/L. De maneira similar à remoção de ferro, em baixo teor de zeólita (< 3 g/L) a remoção metálica foi menor para qualquer agitação. Além disso, em alto teor de zeólita (> 11 g/L) e baixa agitação (< 100 rpm) a remoção de manganês também foi baixa (Figura 15).

Figura 15 - Superfície de resposta e curva de contorno para remoção de Mn



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 10 estão os valores críticos ideais de máxima eficiência do processo de remoção metálica. Dessa forma, o resultado estatístico indica um teor de zeólita maior que 6 g/L e agitação superior a 116 rpm para remoção metálica eficaz.

Tabela 10 - Valores críticos ideais de máxima eficiência do processo de remoção de Al, Fe e Mn

	Agitação (rpm)	Teor de zeólita (g/L)
Al (g/L)	116	6,85
Fe (g/L)	124	8,53
Mn (g/L)	271	9,93

Fonte: Elaborado pelo autor

Através do cálculo da média harmônica, foi obtido uma agitação de 147 rpm e um teor de zeólita de 8,25 g/L como a melhor condição no geral. Com base nestes resultados, foi realizado um teste em duplicata para comprovação das condições encontradas (Tabela 11). A remoção metálica foi excelente para todas as espécies, aproximando-se da remoção total para o Al e o Fe (99,9% para ambos) e 93,4% de remoção para o Mn. Além disso, todos os valores estão de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005.

Tabela 11 - Resultado para remoção de Al, Fe e Mn

zeólita (g) em 100 ml de AIDAM_{SS}	Al	Fe	Mn
	21,87 (mg/L)	41,68 (mg/L)	5,96 (mg/L)
0,8338	0,03 (mg/L)	0,04 (mg/L)	0,5 (mg/L)
0,8351	0,016 (mg/L)	0,04 (mg/L)	0,3 (mg/L)
	0,023 ± 0,01 (mg/L)	0,04 ± 0 (mg/L)	0,4 ± 0,14 (mg/L)
	99,9 % de remoção	99,9 % de remoção	93,4% de remoção

Fonte: Elaborado pelo autor. AIDAM_{SS} = Solução sintética de AIDAM.

4.6 Isotermas de Adsorção

Os dados experimentais obtidos nos ensaios isotérmicos realizados com a solução sintética com a zeólita estão mostrados no Quadro 10. A remoção de Al e Fe foi quase total a partir de 4 g/L de teor de zeólita, sendo que as concentrações finais também atingiram os valores estabelecidos pela legislação. Também houve boa remoção de Mn, atingindo o VMP pela legislação a partir de 6 g/L.

Quadro 10 - Parâmetros obtidos dos estudos isotérmicos

C₀ (g/L)	Al		Fe		Mn	
	21,87		41,68		5,96	
Dosagem zeólita (g/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
1	3,85	17,077	34	7,427	5,5	0,549
2	2,44	9,586	9	16,182	0,7	2,650
4	0,013	5,555	0,07	10,604	0,7	1,365
6	0,015	3,632	0,03	6,941	0,2	0,976
8	0,016	2,626	0,01	5,020	0,3	0,693
10	0,033	2,201	0,01	4,211	0,2	0,592

Fonte: Elaborado pelo autor

Desta forma, nas Figuras 16 - 19 é mostrado o resultado gráfico para cada modelo juntamente com a equação de ajuste e respectivo coeficiente de correlação (R^2). A validade do modelo será avaliada de acordo com o valor de R^2 , sendo que quanto mais próximo de 1, melhor os valores do experimento se ajustaram ao modelo aplicado.

Sendo assim, nas condições estudadas, o Al se adequa melhor à Isoterma linear ($R^2 = 0,9314$), ou seja, o acúmulo do metal no sorvente é diretamente proporcional à concentração do mesmo na solução e indica que a adsorção do metal segue os processos de fisiossorção e quimiossorção. Além disso, o Al também se ajustou bem ao modelo de Langmuir, relacionado a quimiossorção. Quanto ao Fe e Mn, o melhor ajuste aconteceu na Isoterma de Langmuir, confirmando o processo como quimiossorção ($R^2 = 0,9788$ e $R^2 = 0,9891$, respectivamente). Os outros modelos apresentaram coeficientes de correlação baixos, alguns deles muito próximo de zero, indicando que estes não descrevem de forma aceitável o sistema.

A partir desses resultados, foi calculado o valor das constantes para cada modelo em que houve ajuste (Tabela 12).

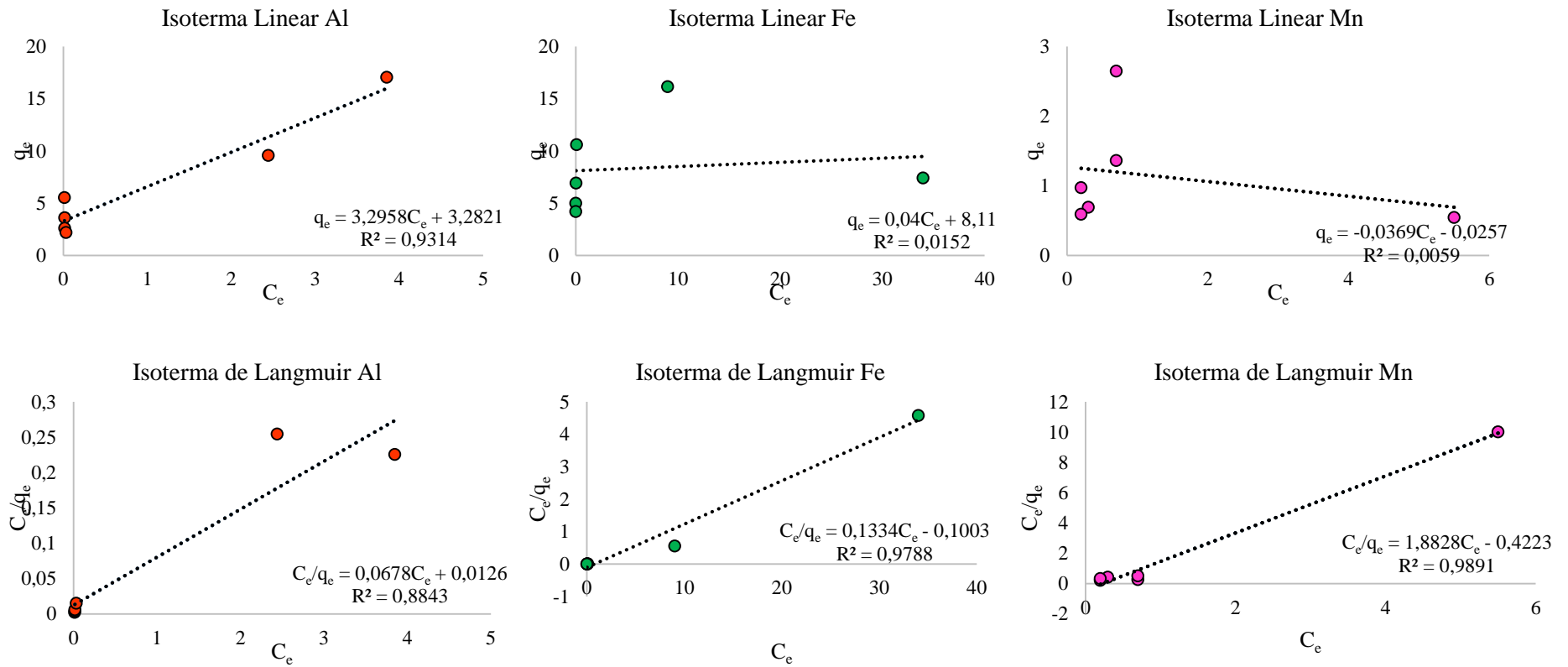
Tabela 12 - Parâmetros isotérmicos obtidos dos modelos que houve ajuste para Al, Fe e Mn

Isoterma	Al	Fe	Mn
Linear	$k_d = 3,2958 \text{ L/g}$		
Langmuir		$q_m = 7,4962 \text{ mg/g}$	$k_{ads} = 1,3300 \text{ L/mg}$
			$q_m = 0,5311 \text{ mg/g}$
			$k_{ads} = 4,4584 \text{ L/mg}$

Fonte: Elaborado pelo autor

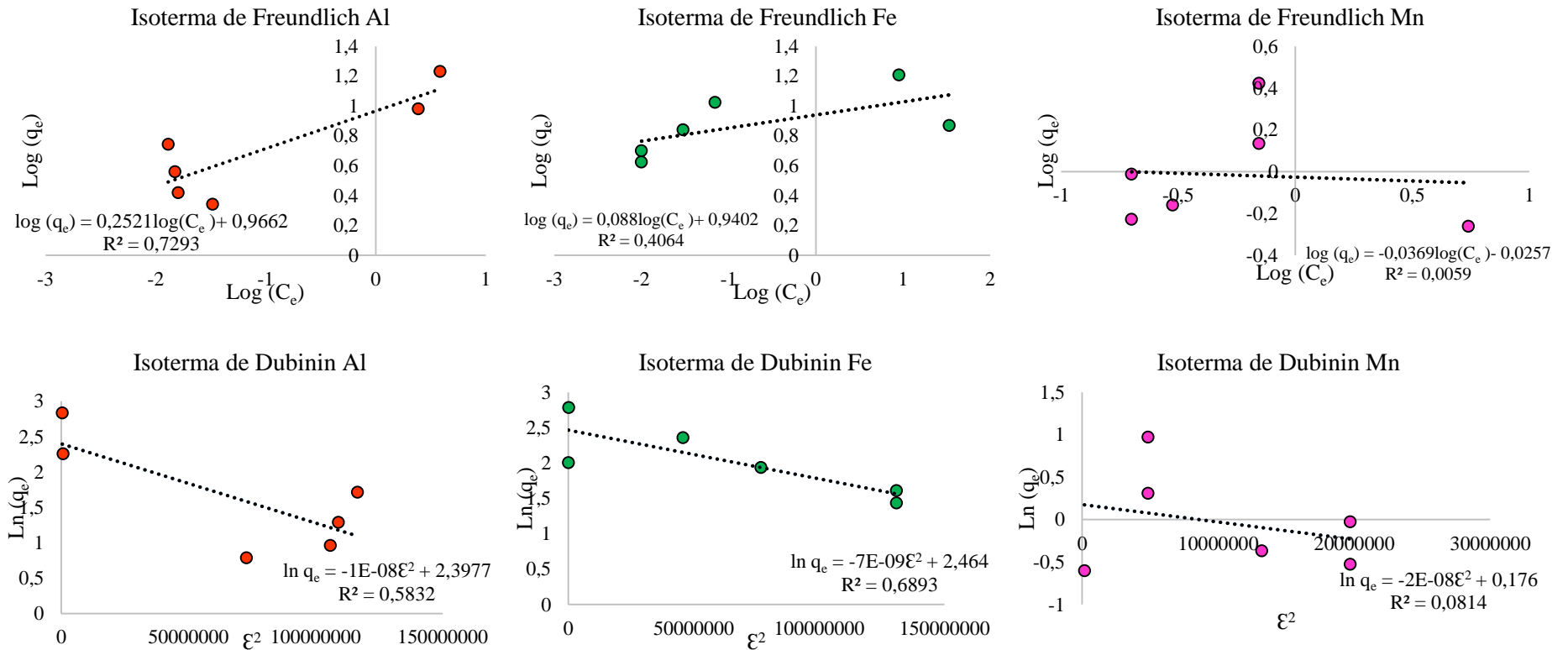
Na literatura, o modelo de Langmuir também teve o melhor ajuste para outros adsorventes. O estudo de Gimenez (2017), utilizando grãos da concha de ostra bruta para tratamento da drenagem ácida da mineração do carvão, obteve $q_m = 29,58 \text{ mg/g}$ e $q_m = 0,18 \text{ mg/g}$ para Fe e Mn, respectivamente. Vistuba (2010) utilizou uma zeólita comercial no tratamento de água de abastecimento e para o Mn obteve $q_m = 10,75 \text{ mg/g}$.

Figura 16 – Modelo de isoterma Linear e de Langmuir para Al, Fe e Mn



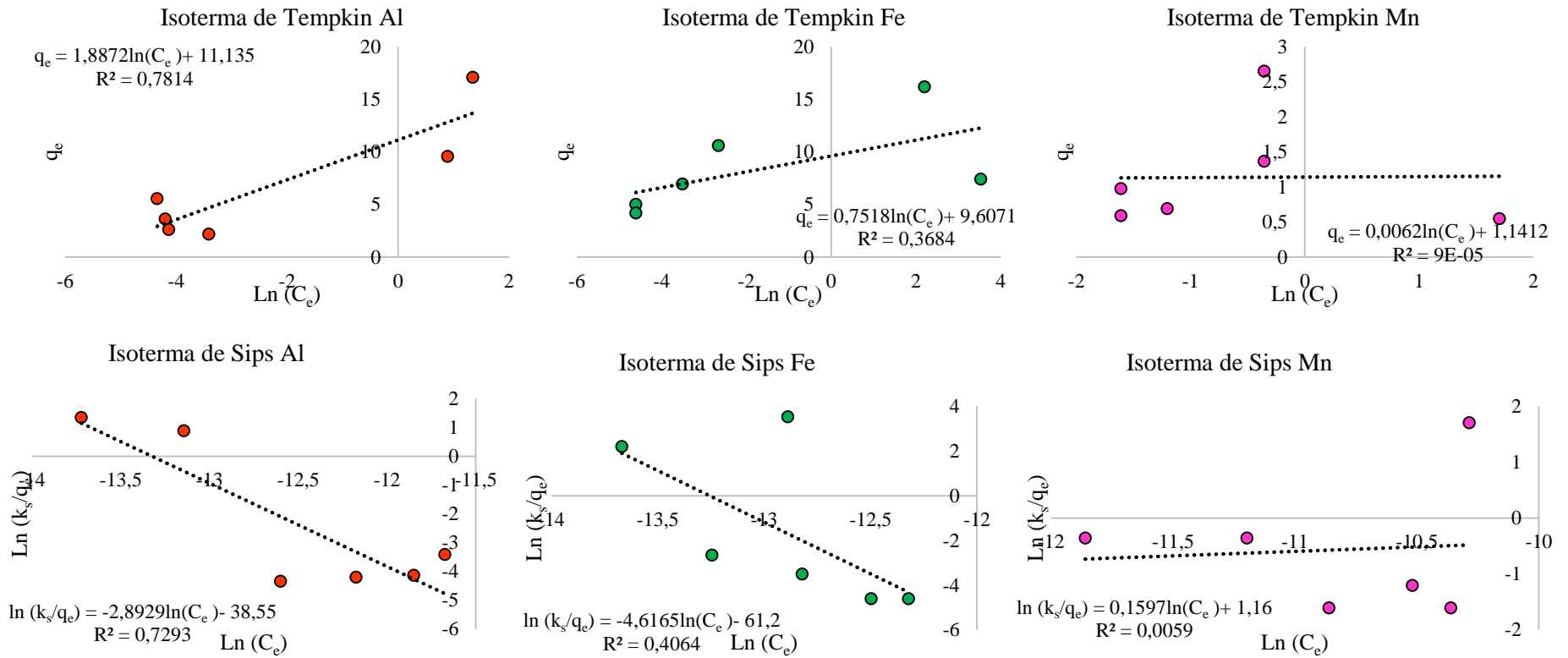
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17 – Modelo de isoterma de Freundlich e de Dubinin para Al, Fe e Mn



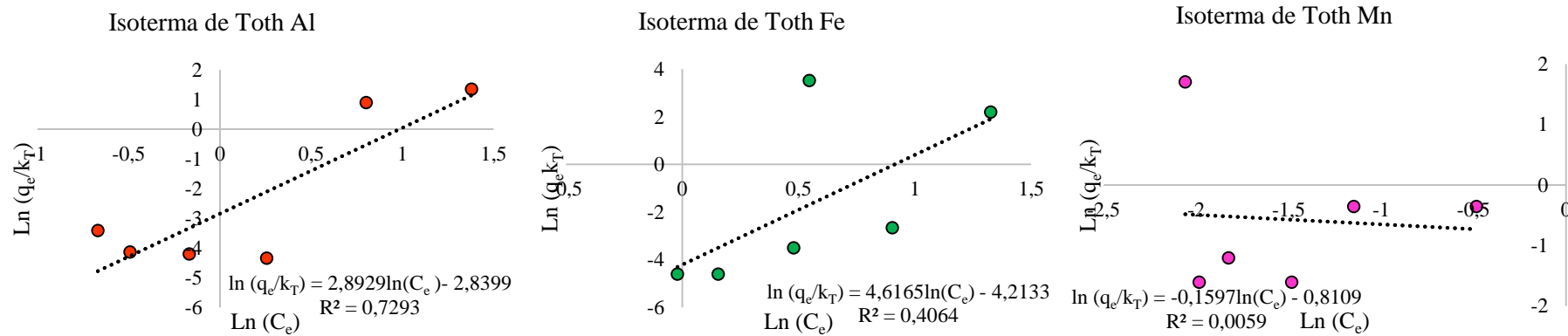
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 18 – Modelo de isoterma de Tempkin e de Sips para Al, Fe e Mn



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 19 - Modelo de Isoterma de Toth para Al, Fe e Mn



Fonte: Elaborado pelo autor

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi analisado o potencial de utilização de uma zeólita, sintetizada a partir de resíduos da indústria do alumínio, como adsorvente de metais presentes em águas impactadas pela drenagem ácida mineral, decorrentes de atividades de extração do carvão mineral.

Para um teor de zeólita de 7 g/L, os resultados demonstram um ótimo potencial de remoção metálica. Em apenas 15 minutos, houve uma remoção de 99% de Al e Fe e ambos os metais se adequaram aos valores propostos pela Resolução do CONAMA 357/2005 para águas doces de classe III, aptas para reuso não potável. O Mn teve 90% de remoção nestas condições e atingiu os VMPs pela legislação na maioria dos testes. Os dados experimentais se adequaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para as 3 espécies metálicas, confirmando o processo de adsorção química. A velocidade inicial de adsorção comprovou que os metais de maior concentração, neste caso o Al e o Fe, têm as maiores velocidades inicial de adsorção.

Através do planejamento fatorial pôde-se afirmar que a interação entre agitação e o teor de zeólita tem efeito sobre todas as espécies metálicas analisadas. As melhores condições para o experimento, de forma geral, foram de 147 rpm de agitação e 8,25 g/L de teor de zeólita, sendo que, para estes valores, houve remoção quase total de Al e Fe e 93,4% para Mn, além de que todos os valores ficaram de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005.

No estudo isotérmico, para o tempo de 30 minutos, remoção de Al e Fe foi quase total a partir de 4 g/L de teor de zeólita, sendo que as concentrações finais também atingiram os valores estabelecidos pela legislação. Também houve boa remoção de Mn, atingindo o VMP pela legislação a partir de 6 g/L de dosagem de zeólita. O Al se adequa melhor à isoterma linear, ou seja, o acúmulo do metal no sorvente é diretamente proporcional à concentração do mesmo na solução e está relacionado à fisiossorção e quimiossorção. Quanto ao Fe e Mn, o melhor ajuste aconteceu na Isoterma de Langmuir, confirmando o processo como quimiossorção.

Portanto, a zeólita apresenta grande potencial no que se refere à remediação de águas contaminadas pela DAM, com capacidade de remover uma notável quantidade de contaminantes em solução com pequenas doses de zeólita. Além disso, o tratamento proposto apresenta um caráter sustentável ao aproveitar um resíduo da indústria do alumínio para síntese zeolítica, agregando valor ao mesmo.

Para dar continuidade ao estudo, recomenda-se aplicar os experimentos a águas naturais poluídas por DAM, verificar a ocorrência de troca iônica, efetuar experimentos em maior escala, efetuar ensaios toxicológicos nas águas antes e após o tratamento, realizar testes de lixiviação da zeólita, pesquisar destinos para a zeólita saturada e realizar testes em efluente real, podendo este ser industrial.

USE OF ZEOLITE FOR THE TREATMENT OF NATURAL WATERS IMPACTED BY THE ACID MINERAL DRAINAGE OF COAL

ABSTRACT

Currently, in the region of coal basin of the Santa Catarina State, there is a large amount of water resources contaminated due to the intense exploitation of coal for energy purposes suffered in the past. Acid mining drainage (AMD) has contributed to this contamination due to its continuous generation and difficult to control. The water impacted by acid mining drainage (WIAMD) is characterized by acidity and high concentrations of sulfates and different metal ions (Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn) representing a risk to terrestrial, aquatic and even human life. The objective of this work was to study the potential of a synthetic zeolite for the removal of Al, Fe and Mn from WIAMD, aiming, after treatment, a water within the required legal standards that allows its reuse for non-potable secondary purposes. The tests were carried out in synthetic solution based on real values of metallic concentrations. After the preparation and characterization of the synthetic solution, the zeolite was washed, to eliminate possible impurities. Its solubilization was tested in acid solutions, verifying that it does not occur in the pH values tested. The first remediation experiment was the kinetic study, revealing that the experimental data better fit the pseudo-second order (chemisorption) model. A factorial design was carried out using the Rotational Central Composite Design (RCCD) to verify the influence of each parameter established in the experiment. The best conditions found for the experiment were 147 rpm of agitation and 8.25 g/L of zeolite content, with almost total removal of Al and Fe and 93.4% for Mn, in addition to that all values were in accordance with CONAMA Resolution 357/2005 for Class III waters (suitable for non-potable reuse). Finally, the adsorption isotherms were studied. Al is better suited to the linear isotherm (physisorption and chemisorption) and Fe and Mn are better fitted to the Langmuir isotherm (chemisorption). Therefore, zeolite presents great potential for the remediation of contaminated water, with the capacity to remove a remarkable quantity of contaminants in solution with small doses of zeolite. Moreover, it presents a sustainable character by taking advantage of a residue from the aluminum industry for zeolite synthesis, adding value to it.

Key-words: Mine-impacted water (MIW), Zeolite, Sorption, Kinetics, Factorial Planning, Adsorption Isotherms, Aluminum, Iron, Manganese.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, J. E.; KREBS, A. S. J. **Drenagem ácida da mineração de carvão e sua interrelação com metais pesados e recarga de aquíferos na bacia carbonífera do estado de Santa Catarina**. XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. 2011. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/evento_PAP002685.pdf>
- AMARAL, J. E.; CANCELIER, T. S.; KREBS, A. S. J.; RODRIGUES, G. T. **Mitigação ambiental de áreas degradadas pela mineração de carvão em Santa Catarina**, 2011.
- BAIRD, C. CANN, M. **Química Ambiental**. 4th ed. Porto Alegre, RS: Bookman; 2011.
- BORBA, R. F. Carvão Mineral. **Fontes de Energia**, n. 1, p. 1–19, 2015.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2005. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011. Resolução nº 430, de 16 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.
- BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. 115 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), UFPR, Curitiba, 2011.
- CHEN, X. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. **Information**, v. 6, n. 1, p. 14–22, 2015.
- COELHO, C. F.; BARBOSA, J. P.; SOUZA, V. P. DE. Fase I : Modificação na microestrutura cristalina da cinza de carvão através da termolixiviação alcalina e ensaios preliminares de CTC . **CETEM**, p. 1–11, 2004.
- CREPALDI, C. **Análise de Parâmetros do Monitoramento Ambiental da Mina do Trevo - Siderópolis, SC**. 201 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O.G.; ZAWADZI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Factorial desing: a valuable statistic tool to define experimental parameters applied in scientific research. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, p. 23–32, 2008.
- FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxi) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010.
- FERNANDES, L.; MAINIER, F. Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmiio. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194–199, 2014.
- FOLZKE, C. T. **Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana**. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental), Universidade Federal de Santa

Catarina (UFSC), Florianópolis, 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da dualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GARCIA, E. F. **Estudo sobre desruptores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio Aporé-MS/GO, utilizando-se adsorventes sólidos**. 306 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2014.

GIMENEZ, A. R. **Estudo do potencial das conchas de moluscos para o tratamento da drenagem ácida de mineração de carvão**. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2017.

GOLDANI, E. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão**. 85 p. Dissertação (Mestrado em química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2007.

GUIMARÃES, V. G. **Adsorção-dessorção de partículas neutras em sistemas com superfícies não-idênticas**. 63 p. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, 2015.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTEI, M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínícolos pré-tratados. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1156–1160, 2008.

KREBS, A. S. J.; AMBONI, T. M.; ROMANO NETO, R.; ZANUZ, M.; GOMES, C. J. B.; AMARAL, J. E. Monitoramento das bocas de minas abandonadas com drenagens ácidas, na área correspondente à Bacia Carbonífera de Santa Catarina. **XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços**, p. 1–16, 2010. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/evento_PAP003018.pdf>. Acesso em: 18 de abril de 2018.

LARSON, R.; FARBER, B., **Estatística Aplicada**, 4a edição, Ed. Pearson, São Paulo, 2010.

LATTUADA, R. M.; MENEZES, C. T. B.; PAVEI, P. T.; PERALBA, M. C. R.; DOS SANTOS, J. H. Z. Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 531–537, 2009.

LAUS, R. et al. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 34–39, 2006.

LOBO-RECIO, M. Á.; LAPOLLI, F. R.; BELLI, T. J.; FOLZKE, C. T.; TARPANI, R. R. Z. Study of the removal of residual aluminum through the biopolymers carboxymethylcellulose, chitin, and chitosan. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 7–9, p. 1735–1743, 2013.

LÓPEZ-DELGADO A. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIN), pertencente ao Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madri - Espanha, Comunicação pessoal, 2018.

LUZ, A. B. DA. Zeólitas: Propriedades e usos industriais. **Série Tecnologia Mineral, CETEM**, v. 68, p. 35, 1994.

MACHADO, L. A. **Ensaio estáticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas na mineração de carvão com cinzas de termoelétrica e escória de aciaria**. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto

Alegre, 2007.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed.: Mc Graw Hill, 2015. 2008 p.

MOREIRA, R. F. P. M.; VANDRESEN, S.; LUIZ, D. B.; JOSÉ, H. J.; PUMA, G. L. Adsorption of arsenate, phosphate and humic acids onto acicular goethite nanoparticles recovered from acid mine drainage. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 652–659, 2017.

NAME, T.; SHERIDAN, C. Remediation of acid mine drainage using metallurgical slags. **Minerals Engineering**, v. 64, p. 15–22, 2014.

NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; MACÊDO, M. I. F.; SOARES, P. S. M. Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em Santa Catarina. **CETEM -Centro de Tecnologia mineral**, p. 1–11, 2002. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/evento_nascimento.pdf>. Acesso em: 17 de abril de 2018.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**. 152p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2014.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; ALVES, A. A. de A.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. A. Application of the statistical experimental design to optimize mine-impacted water (MIW) remediation using shrimp-shell. **Chemosphere**, v. 167, p. 322–329, 2017.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D. NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Potencial dos resíduos do processamento de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 1–7, 2016.

PAPIRIO, S.; VILLA-GOMEZ, D. K.; ESPOSITO, G.; PIROZZI, F.; LENS, P. N. L. Acid mine drainage treatment in fluidized-bed bioreactors by sulfate-reducing bacteria: a critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 23, p. 2545–2580, 2013.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, 2009.

PÉREZ, N.; SCHWARZ, A.; URRUTIA, H. Tratamiento del drenaje ácido de minas: estudio de reducción de sulfato en mezclas orgánicas. **Tecnología y Ciencias del Agua**, v. 8, n. 1, p. 53–64, 2017.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 134 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2004.

RONDEAU, V. et al. Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: Findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort. **American Journal of Epidemiology**, v. 169, n. 4, p. 489–496, 2009.

RUBIO, J.; OLIVEIRA, C.; SILVA, R. Aspectos ambientais nos setores mineiro e metalúrgico. In: **Tratamento de Minérios**. p. 751–793.

SÁNCHEZ-ANDREA, I.; RODRÍGUEZ, N.; AMILS, R.; SANZ, J. L. Microbial diversity in anaerobic sediments at Río Tinto, a naturally acidic environment with a high heavy metal content. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 17, p. 6085–6093, 2011.

SÁNCHEZ-ANDREA, I.; SANZ, J. L.; BIJMANS, M. F.; STAMS, A. J. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. **Journal of Hazardous Materials**, v. 269, n. 3, p. 98–109, 2014.

- SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R. LÓPEZ-DELGADO, A.; PADILLA, I.; GALINDO, R.; LÓPEZ-ANDRÉS, S. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 267–277, 2016.
- SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R.; PADILLA, I.; LÓPEZ-ANDRÉS, S.; LÓPEZ-DELGADO, A. Eco-friendly bench-scale zeolitization of an Al-containing waste into gismondine-type zeolite under effluent recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 792–802, 2017.
- SANTOS, S. M. A. **Um Olhar sobre a Poluição e Degradação dos Recursos**. 62 p. Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Ecotoxicologia), Universidade de Aveiro, 2009.
- SCHNEIDER, C. H. **Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina: caso da Mina UM II - Verdinho**. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2006.
- SILVA, L. M.; FERREIRA, R. L. Impacto ambiental pela mineração de carvão no Sul de Santa Catarina. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 6, n. 4, p. 54–71, 2017.
- TARPANI, R. R. Z. **Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina**. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2012.
- VISTUBA, J. P. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva**. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2010.
- WEI, C.; SONG, X.; WANG, Q.; HU, Z. Sorption kinetics, isotherms and mechanisms of PFOS on soils with different physicochemical properties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, n. March, p. 40–50, 2017.
- ZACHARA, J. M.; COWAN, C. E.; RESCH, C. T. Sorption of divalent metals on calcite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 1549–1562, 1991.

AGRADECIMENTOS

À minha família, que me ensinou desde cedo o poder da dedicação e do esforço.

À minha orientadora María Ángeles Lobo-Recio, pela paciência e dedicação durante este período de convívio. A cada dia que passa minha admiração só aumenta pela pessoa que és.

À minha co-orientadora Caroline Rodrigues, que dedicou seu tempo a me ensinar o básico desde o princípio, sempre com paciência e disponibilidade.

Aos professores Claus Tröger Pich e Kátia Cilene Rodrigues Madruga pela participação e colaboração no aperfeiçoamento do trabalho.

À Damaris Nuñez-Gómez, que além de ser minha principal referência, me ajudou muito na prática.

Ao LaRA.

A todos os meus professores, não chegaria aqui sem vocês.

Aos meus amigos, que foram minha família fora de casa. Também aos meus amigos que mesmo distantes estão sempre presentes.

Aos meus colegas.