



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



## Dissertação de mestrado

**“Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo  
utilizando zeólita sintética”**



Autor : Rodrigo dos Santos Figueiredo

Orientador : Prof. DSc. Versiane Albis Leão



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

**Rodrigo dos Santos Figueiredo**

**“Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo  
utilizando zeólita sintética”**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de fabricação

Orientador: Prof. DSc. Versiane Albis Leão

Ouro Preto, setembro de 2014

F475e Figueiredo, Rodrigo dos Santos.  
Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética [manuscrito] / Rodrigo dos Santos Figueiredo. – 2014.  
80f.: il. color., grafs.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.  
Área de concentração: Processos de fabricação.

1. Tratamento de efluentes - Teses. 2. Manganês - Teses. 3. Zeólitas – Teses. 4. Adsorção - Teses. I. Leão, Versiane Albis. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 622.411.5:661183.6

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)



**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**UFOP - CETEC - UEMG**  
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**"Estudo da Adsorção de Manganês em Batelada e Coluna de  
Leito Fixo Utilizando Zeólita Sintética"**

**Autor: Rodrigo dos Santos Figueiredo**

Dissertação defendida e aprovada, em 03 de setembro de 2014, pela banca  
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Versiane Albis Leão (Doutor) - Orientador  
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Ana Cláudia Bernaldes Silva (Doutora)  
Universidade Federal de São José Del-Rey

Prof. José Fernando de Paiva (Doutor)  
Universidade Federal de Ouro Preto

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

***Madre Teresa de Calcutá***

*Aos meus pais, minha irmã e amigos*

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a Deus pelo amor incondicional, proteção e pela força que possibilitaram a realização desse sonho.

Aos meus pais, Fátima e Lélío, em especial à minha mãe pelo incentivo, dedicação para com os filhos e apoio. Essa vitória também é sua, obrigado.

À minha irmã pelo incentivo, e todos os familiares que acreditaram e torceram por mim.

Ao Prof. Versiane Albis Leão, pela orientação, paciência, dedicação e pelo aprendizado adquirido na realização desse trabalho.

A toda a equipe do laboratório de Bio&Hidrometalurgia, em especial à Flávia Donária Reis pela indicação para o mestrado no laboratório, à Damaris Guimarães pelos conselhos, ajuda nas análises e cooperação, Flávio Martins e Renata de Castro Pires pela amizade e pelos momentos de diversão, ao Michael Marques pelo companheirismo.e ao Samir Souza Leão pela colaboração nos experimentos. O ambiente de trabalho não poderia ser melhor durante esse tempo.

Ao Graciliano Dimas Francisco pelas análises das amostras utilizando a técnica de adsorção de nitrogênio.

Ao Ney Pinheiro Sampaio e ao laboratório Nanolab, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras utilizadas nesse estudo.

À Fapemig pela concessão da bolsa de pesquisa.

Ao professor Rômulo Simões Angélica e ao seu grupo de pesquisas, pela cessão das amostras de zeólita A.

À Rede Temática em Engenharia de Materiais REDEMAT.

## Sumário

Lista de Figuras .....	VIII
Lista de tabelas .....	XI
Lista de notações e símbolos .....	XIII
Resumo .....	XV
Abstract .....	XVI
1 - Introdução .....	17
2 - Objetivos .....	19
2.1-Objetivo geral .....	19
2.2-Objetivos específicos .....	19
3 – Justificativa e relevância .....	20
4 - Revisão bibliográfica .....	21
4.1 – Manganês .....	21
4.2 – Zeólitas .....	22
4.2.1 – Definição e propriedades gerais .....	22
4.2.2 – Zeólitas naturais e sintéticas .....	24
4.2.3 – Aplicações industriais .....	26
4.3 – Fenômeno de Adsorção .....	26
4.3.1 – Equilíbrio de adsorção e isothermas .....	28
4.3.2 – Isoterma de Langmuir .....	29
4.3.3 – Isoterma de Freundlich .....	29
4.3.4 – Modelagem cinética da adsorção .....	30
4.3.5 – Adsorção em colunas de leito fixo .....	31
4.4 – Modelo cinético de Thomas .....	34
4.5 – Estudos envolvendo o processo de adsorção .....	36
5 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
5.1 – Procedência do material adsorvente e caracterização .....	41
5.2 – Estudos cinéticos .....	42
5.3 – Isothermas de adsorção .....	43
5.4 – Experimentos em colunas de leito fixo .....	43
6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	46
6.1 – Caracterização dos materiais adsorventes .....	46
6.1.1 – Análise das características superficiais .....	46
6.1.2 – Difração de raios x .....	47



6.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura .....	48
6.2 – Estudos cinéticos: variação da velocidade de agitação .....	50
6.3 – Determinação do tempo de equilíbrio e da energia de ativação do processo de adsorção na zeólita faujasita.....	52
6.4 – Energia de ativação do processo de adsorção .....	56
6.5 – Isotermas de adsorção .....	57
6.6 – Experimentos em colunas de leito fixo .....	60
6.6.1 – Influência da concentração inicial de manganês .....	61
6.6.2 – Influência da altura do leito.....	63
6.6.3 – Influência da vazão.....	66
6.7 – Modelagem das curvas de ruptura.....	68
6.7.1 - Efeito da concentração inicial de manganês .....	70
6.7.2 - Efeito da altura do leito.....	71
6.7.3 - Efeito da vazão.....	71
7 - CONCLUSÕES.....	73
8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	74
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
10 – ANEXO .....	82
ANEXO I: .....	82
ANEXO II: .....	83

## Lista de Figuras

Figura 4.1: Representação estrutural de uma zeólita. A. Tetraedro com átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B. Tetraedro com substituição de Si por Al ligado a um cátion monovalente. ....	23
Figura 4.2: Representação esquemática de uma zeólita sintética. ....	25
Figura 4.3: Formas típicas de isotermas. ....	28
Figura 4.4: Esquema de um processo de adsorção em colunas: (a). Coluna de leito fixo (b). Coluna de leito fluidizado. ....	32
Figura 4.5: Curva de trespasse obtida em função da análise do movimento das zonas de sorção numa coluna de leito fixo ao longo do tempo de operação. ....	33
Figura 5.1: Representação da metodologia experimental empregada para análise do processo de adsorção em zeólita faujasita e zeólita A. ....	41
Figura 6.1: Difratoograma obtido para amostra de zeólita proveniente do craqueamento catalítico. (a). Amostra de zeólita. (b). Padrão de zeólita faujasita. ....	47
Figura 6.2: Difratoograma obtido para a amostra de zeólita A. ....	47
Figura 6.3: Imagens obtidas no MEV para as duas amostras de zeólita. (a) Zeólita faujasita. (b) Zeólita A. ....	48
Figura 6.4: Espectro EDS da amostra de zeólita faujasita obtido após os ensaios de adsorção com íon manganês. ....	49
Figura 6.5: Espectro EDS da amostra de zeólita A obtido após os ensaios de adsorção com o íon manganês. ....	49

Figura 6.6: Mapeamento do íon manganês realizado para a amostra de zeólita A ao longo de uma linha horizontal. ....	50
Figura 6.7: Variação no carregamento do íon manganês pela zeólita faujasita em função das diferentes velocidades de agitação testadas: $360\text{min}^{-1}$ , $480\text{min}^{-1}$ , $600\text{min}^{-1}$ , e $720\text{min}^{-1}$ , pH=6,5, concentração da solução de $\text{Mn}^{2+}$ igual a 50mg/L, temperatura $25^{\circ}\text{C}$ . ....	51
Figura 6.8: Carregamento alcançado pela zeólita faujasita em função do tempo de contato, a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , pH=6,5, agitação $600\text{min}^{-1}$ e 50mg/L de $\text{Mn}^{2+}$ .....	52
Figura 6.9: Carregamento alcançado pela zeólita faujasita em função do tempo de contato, a $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , pH=6,5, agitação $600\text{min}^{-1}$ e 50mg/L de $\text{Mn}^{2+}$ .....	53
Figura 6.10: Carregamento alcançado pela zeólita faujasita em função do tempo de contato, a $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , pH=6,5, agitação $600\text{min}^{-1}$ e 50mg/L de $\text{Mn}^{2+}$ .....	53
Figura 6.11: Energia de ativação do processo de adsorção do íon $\text{Mn}^{2+}$ na zeólita faujasita na faixa de temperatura entre $25^{\circ}\text{C}$ e $60^{\circ}\text{C}$ . ....	56
Figura 6.12: Isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich construídas com os dados obtidos nos experimentos realizados a $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e pH=6,5 para a zeólita faujasita. ....	58
Figura 6.13: Isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich construídas com os dados obtidos nos experimentos realizados a $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e pH=6,5 para a zeólita A. ....	58
Figura 6.14: Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita faujasita de altura igual a 6cm, alimentado a vazão constante de 1mL/min com soluções de manganês em diferentes concentrações, pH=6,5 e temperatura $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . ....	61

Figura 6.15: Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita A de altura igual a 6cm, alimentado a vazão constante de 5mL/min com soluções de manganês em diferentes concentrações, pH=6,5 e temperatura 25±2°C. ....	62
Figura 6.16: Curvas de trespasse construídas utilizando um leito da zeólita faujasita de alturas variáveis, alimentado a vazão constante de 1mL/min com solução de manganês de concentração igual a 50mg/L (Mn <sup>2+</sup> ), pH=6,5 e temperatura 25±2°C. ....	64
Figura 6.17: Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita A de alturas variáveis, alimentado a vazão constante de 5mL/min com solução de manganês de concentração igual a 200mg/L (Mn <sup>2+</sup> ), pH=6,5 e temperatura 25±2°C. ....	64
Figura 6.18: Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita faujasita de altura igual a 6cm, alimentado com solução de manganês com concentração igual a 50mg/L (Mn <sup>2+</sup> ) em diferentes vazões, pH=6,5 e temperatura 25±2°C. ....	66
Figura 6.19: Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita A de altura igual a 6cm, alimentado com solução de manganês com concentração igual a 200mg/L (Mn <sup>2+</sup> ) em diferentes vazões, pH=6,5 e temperatura 25±2°C. ....	67

## Lista de tabelas

Tabela 4.1: Principais zeólitas naturais. ....	24
Tabela 4.2: Principais diferenças entre adsorção física e química. ....	27
Tabela 5.1: Condições adotadas nos experimentos em que foi analisado a influência da concentração de $Mn^{2+}$ na curva de trespasse. ....	44
Tabela 5.2: Condições adotadas nos experimentos em que analisou-se a influência da vazão de alimentação do sistema na curva de trespasse. ....	44
Tabela 5.3: Condições adotadas nos experimentos em que analisou-se a influência da altura do leito adsorvente. ....	45
Tabela 6.1: Principais características superficiais das amostras de zeólitas utilizadas nos ensaios de adsorção. ....	46
Tabela 6.2: Constante dos modelos cinéticos e ajustes ( $R^2$ ) para o processo de adsorção de manganês na zeólita faujasita, obtidos nas temperaturas de $25^{\circ}C$ , $35^{\circ}C$ e $60^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ , $pH=6,5$ , agitação $600min^{-1}$ e solução de $Mn^{2+}$ $50mg/L$ . ....	55
Tabela 6.3: Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich construídas a $25 \pm 2^{\circ}C$ , $pH=6,5$ e agitação $600min^{-1}$ para a adsorção de $Mn^{2+}$ na zeólita faujasita. ....	59
Tabela 6.4: Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich construídas a $25 \pm 2^{\circ}C$ , $pH=6,5$ e agitação $600min^{-1}$ para a adsorção de $Mn^{2+}$ na zeólita A. ....	59
Tabela 6.5: Dados obtidos nos ensaios de adsorção de manganês em colunas de leito fixo para as zeólitas faujasita e zeólita A para um leito de altura igual a 6cm, alimentado a vazão constante de $1mL/min$ e $5mL/min$ respectivamente com soluções de manganês em diferentes concentrações, $pH=6,5$ ; temperatura $25 \pm 2^{\circ}C$ . ....	62

Tabela 6.6: Dados obtidos nos ensaios de adsorção de manganês em colunas de leito fixo para as zeólitas faujasita e zeólita A nos experimentos em que variou-se a altura do leito adsorvente, pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ . ..... 65

Tabela 6.7: Dados obtidos nos ensaios de adsorção de manganês em colunas de leito fixo para a zeólita faujasita e zeólita A em diferentes condições de vazão de alimentação do sistema, pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ . ..... 67

Tabela 6.8: Dados obtidos nos ensaios de adsorção de manganês em colunas de leito fixo pela zeólita faujasita e zeólita A, em , pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ . ..... 69

## Lista de notações e símbolos

A: Constante de Arrhenius (g/mol.min)

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

b: Constante de energia relacionada ao calor de adsorção (L/mg)

C: Concentração de adsorvato no efluente da coluna

C<sub>0</sub>: Concentração de adsorvato inicial

C<sub>e</sub>: Concentração de adsorvato no equilíbrio na fase fluida

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

C<sub>t</sub>: Concentração de adsorvato no tempo t

E<sub>a</sub>: Energia de ativação (J/mol)

h: Altura do leito

J: Função definida pela equação 4.20

K<sub>1</sub>: Constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>)

K<sub>2</sub>: Constante de velocidade da reação de pseudosegunda ordem (g/mg.min)

K<sub>T1</sub>: constante da reação direta (mL/mg.s)

K<sub>T2</sub>: Constante da reação inversa (s<sup>-1</sup>)

K<sub>f</sub>: Fator de capacidade ((mg/g).(L/mg))<sup>1/n</sup>

n: Parâmetro definido pela equação 4.20

n: Fator de intensidade da isoterma de Freundlich

Q: Vazão de alimentação

q<sub>e</sub>: Quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio

q<sub>max</sub>: Capacidade máxima de adsorção do adsorvente

q<sub>t</sub>: Quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente em qualquer tempo t

r: Parâmetro definido pela equação 4.20

R: Constante dos gases (J/mol.K)

t: tempo

T: Temperatura

v: Velocidade intersticial (cm/s)

$V_E$ : Volume de exaustão

$V_T$ : Volume de trespasse

$\epsilon$ : Porosidade

$\rho_p$ : Densidade aparente do adsorvato (g/mL)



## Resumo

Efluentes ricos em manganês, como os das indústrias extrativas, de vidro e cerâmicas, plantas de galvanização, entre outros, são considerados um problema ambiental devido principalmente ao seu poder toxicológico. O íon manganês é um poluente devido às suas propriedades organolépticas e é considerado um metal de difícil remoção devido à sua alta solubilidade sendo usualmente encontrado em efluentes na forma do íon divalente  $Mn^{2+}$ . Diversos métodos de tratamento têm sido aplicados a esses tipos de efluentes com objetivo de enquadramento dos mesmos à legislação ambiental vigente. Uma dessas alternativas é a adsorção/troca iônica tanto em batelada como em colunas de leito fixo, particularmente quando a concentração de metais é baixa. Visando o tratamento de efluentes que contêm o íon manganês, o presente trabalho descreve a remoção do íon pelo processo de adsorção/troca iônica utilizando a zeólita faujasita e zeólita A como materiais adsorventes, dado que tais materiais possuem capacidade de adsorver e trocar cátions quando em contato com soluções ricas em metais. Foram realizados estudos cinéticos nas temperaturas de 25°C, 35°C, e 60°C para a zeólita faujasita, que revelaram uma alta taxa de remoção desde o início do contato entre a solução rica em manganês e a zeólita sendo que o equilíbrio foi atingido após percorridas 3 horas de experimento. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudosegunda ordem para adsorção do íon manganês na zeólita faujasita. Além disso, observou-se nesses experimentos que com o aumento da temperatura altas taxas de carregamento são obtidas e a partir do valor da energia de ativação calculada de 55,4KJ/mol tem-se indicação de que o processo de adsorção em questão é uma quimiossorção. O processo de adsorção do íon na zeólita faujasita foi bem descrito pelos modelos de Langmuir e Freundlich com carregamento máximo obtido igual a 10 mgMn<sup>2+</sup>/g-zeólita, enquanto para a zeólita A o melhor ajuste se deu pela isoterma de Langmuir com carregamento máximo obtido igual a 110 mgMn<sup>2+</sup>/g-zeólita. Os experimentos realizados em colunas de leito fixo foram desenvolvidos através da variação da vazão de alimentação do sistema, altura do leito adsorvente e concentração inicial de manganês na solução. Dentre os modelos utilizados para descrever o processo de adsorção em colunas de leito fixo o modelo de Thomas apresentou boa correlação com os dados experimentais para ambas as zeólitas. Pelo ajuste dos dados a esse modelo os valores de carregamento máximo foram obtidos e variaram de 0,3 mgMn<sup>2+</sup>/g-zeólita para a zeólita faujasita e 30 mgMn<sup>2+</sup>/g-zeólita para a zeólita A.

Palavras-chave: Adsorção, leito fixo, manganês, modelo de Thomas.

## Abstract

Galvanizing plants as well as the mining, glass and ceramics industries among others can produce manganese-laden effluents, which are considered an environmental issue mainly due to their organoleptic properties and because the highly soluble  $Mn^{2+}$  ion is difficult to remove from most wastewaters when only pH control is applied. Thus several other treatment methods have been proposed to treat these effluents so that they can comply with environmental regulations. One of such treatments is adsorption/ion exchange (either batchwise or fixed bed) particularly when the metal concentration is low. Biosorbents ion exchange resins, and zeolites have been investigated as potential sorbents for manganese. Aimed at treating manganese containing effluents, the current work describes manganese removal by adsorption/ion exchange in two adsorbents: (i) a spent faujasite zeolite used in the oil industry and (ii) a zeolite A sample produced from kaolin residues. Batch kinetic studies were carried out at 25°C, 35°C and 60°C with the faujasite zeolite and revealed that equilibrium was reached within 3 hours, whereas the experimental kinetic data could be described by the pseudo-second order model. It was observed that the loading rate increased with temperature with an activation energy of 55,4kJ/mol calculated from the rate constant values; an indication of chemisorption during manganese adsorption on the spent faujasite zeolite. Equilibrium manganese adsorption in both zeolites was described by the Langmuir isotherm ( $r^2 > 0.99$ ) with a maximum loading of 10 mg/g for the faujasite zeolite, while for zeolite A, the maximum loading was 110 mg/g-zeolite. In the experiments carried out in fixed bed columns the effects of: (i) flow rate, (ii) bed height and (iii) initial manganese concentration on the breakthrough curves were analyzed. The Thomas model was selected to describe the breakthrough curves and showed good correlation with the experimental data for both samples and indicated a solid uptake of 0.3 mg/g-solid for faujasite zeolite and 30 mg/g-solid for zeolite A.

Key-Words: Adsorption, fixed-bed, manganese, Thomas model.

## 1 - Introdução

O aumento constante da atividade industrial traz consigo uma grande preocupação ambiental devido principalmente à geração de efluentes líquidos potencialmente poluidores que nem sempre recebem o devido tratamento antes de serem descartados. Efluentes líquidos industriais são, de acordo com a norma nº 9800 da associação brasileira de normas técnicas, ABNT, “despejos líquidos provenientes do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico” (ABNT, 1987).

Em particular, os efluentes industriais que contêm metais tóxicos requerem atenção devido à periculosidade dos mesmos aos organismos vivos. A maioria desses metais causa alterações degenerativas ao sistema nervoso central e podem provocar o efeito conhecido como bioacumulação (BARROS *et al.*, 2008).

Para efluentes ricos em metais tóxicos várias técnicas de tratamento podem ser utilizadas, entre elas a precipitação e a filtração por membrana, incluindo a osmose reversa, sendo a precipitação o processo de tratamento mais utilizado quando a concentração de metais no efluente a ser descartado é elevada. Usualmente, a grande desvantagem do uso desta técnica reside no fato de se produzir um grande volume de precipitado (lodo), e também por serem necessárias mais etapas de tratamento para adequação final do efluente antes do descarte (GABALLAH e KILBERTOS, 1998). O método de adsorção/troca iônica surge como alternativa ao tratamento convencional de efluentes contendo íons metálicos e compostos orgânicos, sendo que esta técnica se baseia na capacidade que certos sólidos apresentam de concentrarem espécies dissolvidas em sua superfície (CHOY e MCKAY, 2005). De maneira geral, tais métodos são mais utilizados quando a concentração das espécies em solução é baixa (BARROS *et al.*, 2008).

Para os efluentes que contêm principalmente compostos orgânicos, materiais como a serragem, casca de coco verde, casca de caranguejo, dentre outros, têm sido propostos como alternativa ao carvão ativado (adsorvente mais empregado) para o processo de adsorção. Em relação à remoção de compostos inorgânicos como os metais, os materiais mais empregados são as zeólitas, as argilas e as resinas de troca-iônica. As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos,

formados pela combinação tridimensional de tetraedros de alumínio ( $\text{AlO}_4$ ) e silício ( $\text{SiO}_4$ ) unidos entre si por átomos de oxigênio compartilhados e tem se tornado uma alternativa para o tratamento de efluentes que contêm metais tóxicos (FUNGARO e IZIDORO, 2006; TAFFAREL e RUBIO, 2010).

O manganês, cuja adsorção em zeólitas é objeto desta dissertação, é um metal pertencente ao grupo 7 da tabela periódica, que possui número atômico 25 e número de massa 55. Seus estados de oxidação variam de -3 a +7, sendo que em soluções aquosas apresenta-se estável sobre a forma  $\text{Mn}^{2+}$ . Em relação à abundância, é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo os óxidos, o carbonato e o silicato os minerais mais importantes (ROCHA e AFONSO, 2012).

Apesar de ser essencial na manutenção da saúde humana, o excesso do íon manganês em organismos humanos é extremamente prejudicial à saúde, podendo causar doenças neurológicas, como o manganismo, ou problemas respiratórios (PEARSON e GREENWAY, 2005). Dentre os metais de transição tóxicos, o manganês é considerado um dos de mais difícil remoção (LAXEN *et al.*, 1984).

A Resolução nº 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, estabelece como concentração máxima do íon manganês no efluente industrial a ser descartado no corpo receptor o valor de  $1\text{mg.L}^{-1}$  (CONAMA, 2005). Devido aos tipos de solos brasileiros, o manganês é muito comum nos corpos d'água e também em efluentes de várias indústrias, o que justifica estudos abordando sua remoção de efluentes líquidos. Dessa forma, nessa dissertação, a adsorção do íon  $\text{Mn}^{2+}$  em uma zeólita exaurida será comparada àquela realizada em uma zeólita A, produzida a partir de resíduos da indústria do caulim.

## **2 - Objetivos**

### **2.1-Objetivo geral**

Este projeto teve como objetivo geral estudar a aplicabilidade do processo de adsorção/troca iônica do íon  $Mn^{2+}$ , em zeólitas sintéticas, em experimentos realizados em batelada e colunas de leito fixo.

### **2.2-Objetivos específicos**

- (a) Modelar em experimentos batelada a cinética de adsorção do íon  $Mn^{2+}$  em zeólita.
- (b) Obter a energia de ativação para o processo de adsorção; através de experimentos batelada em diferentes temperaturas.
- (c) Construir as isotermas de equilíbrio e ajustá-las aos modelos de Langmuir e Freundlich para as duas zeólitas estudadas.
- (d) Verificar a eficiência de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo para a redução da concentração de manganês aos níveis definidos pela legislação.
- (e) Modelar as curvas de ruptura obtidas no processo de adsorção em colunas de leito fixo de acordo com o modelo de Thomas para cálculo do carregamento do sólido.

### 3 – Justificativa e relevância

Nos diversos setores da economia, os efluentes industriais tornaram-se foco de preocupação ambiental, devido principalmente a sua complexidade e ao elevado grau de periculosidade ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos.

Como já citado, efluentes industriais que contem metais tóxicos devem passar por um processo de tratamento antes de serem descartados e a principal forma de tratamento desse tipo de efluente continua sendo a precipitação química seguida da separação sólido-líquido, especialmente para elevadas concentrações de poluentes. No caso específico de efluentes onde a concentração de metais é baixa, surge a necessidade de utilização de outra técnica, dentre as quais se destaca a adsorção/troca iônica utilizando materiais como zeólitas, calcáreos, entre outros.

A remoção do íon manganês de efluentes é mais complexa quando comparada à de outros metais, pois o íon, normalmente presente na forma de  $Mn^{2+}$  é muito estável em soluções aquosas. O processo de precipitação do elemento como  $Mn(OH)_2$ , uma das formas mais adotadas pela indústria para metais, leva a um consumo excessivo de cal o que torna o processo oneroso, daí a alternativa de se utilizar o processo de adsorção/troca iônica para sua remoção.

Outro aspecto relevante dessa dissertação é a busca de novas aplicações para resíduos sólidos industriais. A indústria petroquímica utiliza zeólitas em suas operações e ao final de sua vida útil essas zeólitas são descartadas. Sua utilização em processos de sorção pode ser uma nova aplicação para tal resíduo. O mesmo argumento (a produção de um material a partir de resíduos) pode ser utilizado para justificar a síntese de zeólitas a partir de rejeitos da indústria do caulim. Dessa forma, esta dissertação apresenta um contexto industrial e um acadêmico. A indústria geradora de efluentes contendo metais tóxicos deve adequá-los antes do seu descarte em corpos receptores; daí a necessidade de desenvolvimento de uma tecnologia de baixo custo e que seja efetiva para o tratamento de efluentes contendo manganês. O aspecto acadêmico justifica-se pela necessidade de obtenção de mais resultados relativos ao processo de adsorção do íon manganês, pouco explorado em estudos envolvendo tratamento de efluentes.

## 4 - Revisão bibliográfica

### 4.1 – Manganês

O manganês é considerado o 12º elemento mais abundante na biosfera, sendo que sua concentração na crosta terrestre atinge o valor de aproximadamente 0,098% em massa. Encontra-se largamente distribuído em solos, sedimentos, água e materiais biológicos (SIERRA *et al.*, 1998). O elemento não é encontrado na natureza em sua forma elementar, mas está presente em mais de 100 minerais, sendo os mais comuns a pirolusita ( $MnO_2$ ), rodocrosita ( $MnCO_3$ ), rodonita ( $MnSiO_3$ ) e braunita ( $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ ). Foi identificado pela primeira vez por C. W. Scheele em 1774, sendo isolado no mesmo ano como metal livre por J. G. Gahan através da redução do dióxido de manganês com carbono (GERBER *et al.*, 2002).

Assim como a grande maioria dos metais, o manganês possui grande uso na área industrial, principalmente para fabricação de ligas especiais. Também é utilizado nas indústrias de vidros, cerâmicas, corantes e tintas. Em geral, efluentes industriais provenientes de usinas de galvanização contêm níveis significativos do íon (MEENA *et al.*, 2005).

Em termos biológicos, o manganês é um elemento traço essencial aos organismos vivos estando associado ao funcionamento enzimático e à síntese de proteínas e servindo de cofator para enzimas como a descarboxilase, hidrolase e quinase (TAKEDA, 2003). Em geral a dieta humana fornece os níveis adequados do íon ao organismo, sendo a suplementação considerada desnecessária. A deficiência do elemento em humanos é relativamente rara e quando ocorre são percebidas alterações no sistema reprodutivo e no metabolismo de lipídeos e carboidratos (GERBER *et al.*, 2002). Por outro lado, a exposição a elevados níveis do elemento pode provocar distúrbios relacionados ao funcionamento do sistema cerebral e como resultado o organismo pode desenvolver uma síndrome neurológica irreversível similar à síndrome de Parkinson (TAKEDA, 2003).

Em meio aquoso o manganês é encontrado geralmente como o íon divalente  $Mn^{2+}$ , sua forma mais estável e de grande solubilidade, sendo considerado um poluente devido às suas propriedades organolépticas (TAFFAREL e RUBIO, 2009).

A remoção do manganês de efluentes industriais pode ser feita por diferentes métodos. A oxidação e precipitação como  $MnO_2$ , seguida da separação sólido/líquido é o método mais comum. A oxidação exige o uso de agentes oxidantes fortes como o permanganato de potássio, hipoclorito ou ozônio. Um agente precipitante alternativo é o íon carbonato que resulta na formação do carbonato de manganês ( $MnCO_3$ ) em meios alcalinos (SILVA *et al.*, 2012).

Técnicas de adsorção podem também ser utilizadas, principalmente quando a concentração do adsorvato é pequena. Entre os diversos adsorventes, a zeólita é uma opção de baixo custo e elevada disponibilidade.

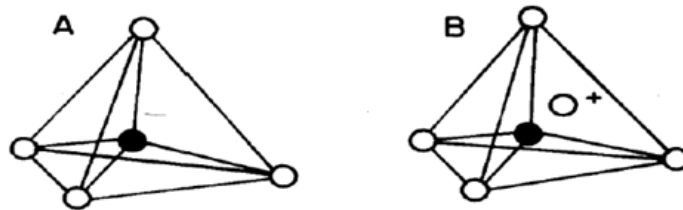
## **4.2 – Zeólitas**

### **4.2.1 – Definição e propriedades gerais**

Desde a descoberta de materiais zeolíticos provenientes de depósitos sedimentares vulcanogênicos, as zeólitas têm encontrado cada vez mais novos campos de aplicações em áreas tradicionais como a catálise, processos de separação, troca iônica, remediação do solo, entre outros (BEIN e MINTOVA, 2005; WANG e PENG, 2010).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de  $SiO_4$  e  $AlO_4$  (comumente representada por  $TO_4$ , onde T pode ser um átomo de silício ou alumínio) ligados entre si por átomos de oxigênio contidos nos vértices. Essas estruturas cristalinas contêm cavidades abertas na forma de canais e gaiolas usualmente ocupados por moléculas de água e cátions metálicos (COOMBS, 1997; RIDA *et al.*, 2013). A figura 4.1 apresenta uma representação esquemática de um material zeolítico.





**Figura 4.1:** Representação estrutural de uma zeólita. A. Tetraedro com átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B. Tetraedro com substituição de Si por Al ligado a um cátion monovalente (LUZ, 1995).

O íon alumínio é pequeno o suficiente para ocupar a posição central no tetraedro mostrado na figura 4.1, sendo que a substituição isomórfica, de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , produz um desbalanceamento de carga na estrutura zeolítica (esta apresentará carga negativa para cada novo átomo de alumínio). A carga negativa é compensada pela presença de cátions intersticiais trocáveis, em geral metais alcalinos e alcalinos terrosos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  situados nas cavidades dos anéis de oxigênio (MARQUES *et al.*, 2002). Devido a essa característica, as zeólitas apresentam alta afinidade para cátions de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos, e baixa afinidade por ânions e moléculas orgânicas não polares. A relação Si/Al na estrutura do material define sua capacidade de troca catiônica, sendo que quanto menor for essa relação maior será a capacidade de troca da zeólita (BRUNO, 2008).

A estrutura microporosa das zeólitas confere às mesmas uma elevada área superficial. A adsorção de um composto num material zeolítico é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, ou seja, só espécies com um determinado diâmetro máximo é que poderão entrar e sair dos espaços intracristalinos conferindo às zeólitas a propriedade de peneira molecular (BRUNO, 2008). De qualquer forma, as zeólitas possuem alta capacidade de troca de cátions, seletividade e especificidade, além de boa resistência à radiação e imobilização para disposição final quando comparada com materiais trocadores de cátions de origem orgânica (EL-KAMASH, 2008).

#### 4.2.2 – Zeólitas naturais e sintéticas

As zeólitas naturais são aluminossilicatos de origem vulcânica (GÓMEZ-HORTIGUELA *et al.*, 2014). Dos mais de 40 tipos de zeólitas naturais encontradas no mundo, a clinoptilolita surge como a espécie mais abundante, sendo encontrada principalmente em solos e sedimentos (MING, 1987). A tabela 4.1 ilustra de forma simples os principais tipos de zeólitas naturais e suas respectivas fórmulas químicas.

**Tabela 4.1:** Principais zeólitas naturais (adaptado de Luz, 1995).

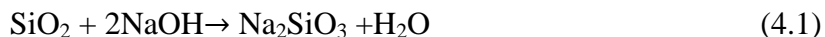
Zeólitas	Fórmula Química
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
clinoptilolita	$(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot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

Por sua vez, zeólitas sintéticas são obtidas a partir de soluções supersaturadas de sílica e alumina em condições de temperatura e pressão controladas (LUZ, 1995). Essas zeólitas, em geral, apresentam como característica a seletividade e o alto grau de estabilidade térmica (FOLETTTO *et al.*, 2000).

Podem-se distinguir dois processos básicos para produção de zeólitas sintéticas, a saber: (i) a cristalização a partir de um hidrogel alumino-silicatado ou (ii) o uso de um caulim calcinado para obtenção do material (LUZ, 1995).

As zeólitas formadas pela cristalização de um hidrogel alumino-silicatado, são preparadas a partir de aluminato e silicato de sódio dissolvidos em uma solução de hidróxido de sódio. O

silicato de sódio pode ser obtido pela digestão da sílica em hidróxido de sódio, ou pela reação com carbonato de sódio, representadas nas equações 4.1 e 4.2 respectivamente.



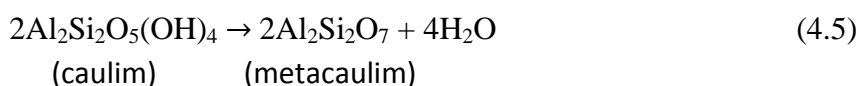
Por sua vez, o aluminato de sódio é preparado a partir da dissolução da alumina tri-hidratada em hidróxido de sódio, conforme a reação 4.3:



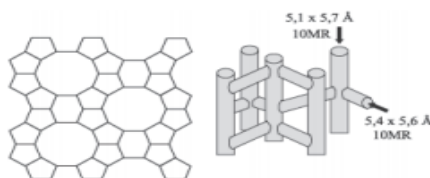
Posteriormente tem-se a formação da zeólita a partir da cristalização controlada desse hidrogel, onde os ânions aluminato e silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada (LUZ, 1995).



Já no processo de formação por cristalização a partir de caulim calcinado, a primeira etapa consiste na desidratação do caulim por calcinação (reação 4.5), produzindo um metacaulim, que posteriormente reage com solução de hidróxido de sódio a 100°C (reação 4.6) para formar a zeólita tipo A (LUZ, 1995).



Um exemplo de zeólita sintética é mostrado na figura 4.2. A estrutura dessa zeólita é composta por canais do tipo retilíneo e sinusoidais que se inter cruzam (MIGNONI *et al.*, 20015).



**Figura 4.2:** Representação esquemática de uma zeólita sintética (PERGHER, 2007).

### 4.2.3 – Aplicações industriais

De acordo com Marques *et al.*, (2002), as zeólitas sintéticas são comumente utilizadas como catalisadores, enquanto as naturais são utilizadas no tratamento de efluentes.

Devido à sua elevada capacidade de troca catiônica (CTC – número de cátions por unidade de massa disponível para troca por outros cátions), as zeólitas naturais podem ser utilizadas em diversas áreas como: no tratamento de efluentes industriais e domésticos (SHINZATO *et al.*, 2009), em processos de remediação do solo como a remoção de espécies radioativas; no tratamento de drenagens ácidas de mina e de efluentes industriais e municipais (MISAELIDES, 2011).

### 4.3 – Fenômeno de Adsorção

A adsorção é a concentração de substâncias presentes num fluido, denominadas de adsorvatos, na superfície de um sólido adsorvente. Este processo foi descrito inicialmente no século XVIII, quando observou-se que o carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, sendo este removido quando o carvão sofria aquecimento (REYNOLDS e RICHARDS, 1995).

A maior parte dos adsorventes são altamente porosos e a adsorção pode ocorrer nas paredes das partículas e em sítios específicos. Considerando que os poros dos materiais adsorventes são geralmente muito pequenos, a área superficial específica é várias ordens de magnitude superior quando comparada com a superfície externa, como no caso de carvões, cujo valor pode atingir 2000 m<sup>2</sup>/g (McCABE *et al.*, 1998). Nesses casos, é difícil diferenciar os fenômenos de adsorção (concentração na superfície) e absorção (concentração no interior da partícula) e utiliza-se dessa forma o termo sorção.

O processo de migração de uma espécie da fase fluida para a superfície do sólido adsorvente só é possível devido à diferença de concentração que existe entre o adsorvato no seio da solução e na superfície do adsorvente (interface), sendo esta considerada a força motriz para o processo de adsorção (McCABE *et al.*, 1998).

Podem-se distinguir dois diferentes tipos de interação entre o adsorvato e o sólido adsorvente, a saber: (i) fisiossorção, ou adsorção física e (ii) quimiossorção, ou adsorção química (GUELF, 2007).

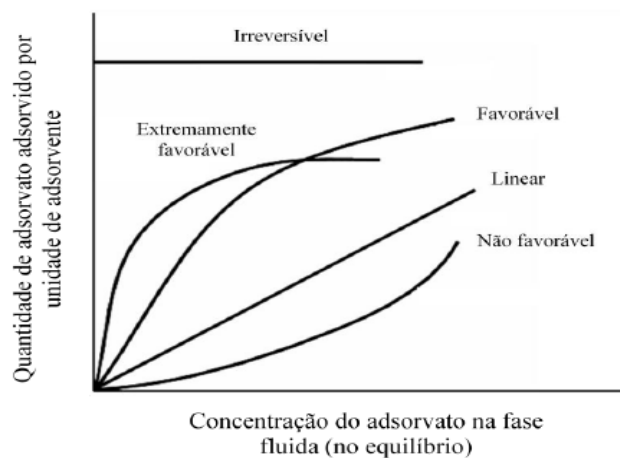
No processo de fisiossorção, nenhuma troca de elétrons é observada. Trata-se de um fenômeno reversível, pois a interação se dá devido a forças do tipo van der Waals, e/ou interações eletrostáticas (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006). As energias envolvidas neste tipo de adsorção são relativamente baixas (GUIMARÃES, 2010). Já na quimiossorção ou adsorção química, há troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato com a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície sólida. O processo é normalmente irreversível, sendo que o adsorvato se liga fortemente à superfície do adsorvente e envolve uma quantidade de energia considerável (similar à envolvida em uma reação química) (REYNOLDS e RICHARDS, 1995). A tabela 4.2 apresenta um resumo das diferenças mais importantes entre a adsorção física e química.

**Tabela 4.2:** Principais diferenças entre adsorção física e química (adaptado de INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Sem transferência de elétrons entre adsorvato e adsorvente, embora possa ocorrer polarização	Transferência de elétrons para a formação de ligação química entre adsorvato e adsorvente

### 4.3.1 – Equilíbrio de adsorção e isoterma

As isotermas de adsorção são ferramentas utilizadas para se descrever a capacidade de adsorção de um adsorvente específico, no estado de equilíbrio. De acordo com McCabe *et al.* (1998), uma isoterma de adsorção é a relação entre a concentração de adsorvato no seio da solução e nas partículas do adsorvente, mantidas todas as outras condições constantes (temperatura, pH, força iônica, entre outros). A figura 4.3 apresenta as formas mais comuns das isotermas de adsorção.



**Figura 4.3:** Formas típicas de isotermas. (McCABE *et al.*, 1998).

Os processos de adsorção representados por uma isoterma do tipo favorável ou extremamente favorável (figura 4.3) são aqueles onde, para baixas concentrações de adsorvato na fase fluida, altos valores de carregamento no sólido podem ser alcançados (LANGMUIR, 1918 apud PEREIRA, 2008). O caso limite de uma isoterma muito favorável é representado pela adsorção irreversível. Neste tipo de situação, adsorvato e adsorvente apresentam uma interação muito forte, e dessa maneira, a quantidade adsorvida independe da concentração do mesmo no fluido (LANGMUIR, 1918 apud GUIMARÃES, 2010). As isotermas lineares mostram um carregamento que aumenta linearmente com a concentração em solução. Geralmente, não representam bem processos reais (pois sempre há um valor máximo de carregamento), mas são usadas, devido a sua simplicidade, em vários modelos matemáticos dos processos de adsorção. Por outro lado, são raros os casos de adsorção não favoráveis, ou seja, aqueles em que baixos valores de carregamento são obtidos quando o adsorvente é colocado em contato com a fase fluida contendo baixas concentrações de adsorvato. Neste caso, o processo de adsorção só se

torna favorável à medida que o adsorvato vai sendo adsorvido pelo adsorvente (GUIMARÃES, 2010). A interação entre o adsorvato e a camada adsorvida é maior do que a sua interação com a superfície do adsorvente, o que equivale a dizer que o adsorvato tem mais afinidade por ele mesmo do que pelo adsorvente (McCABE *et al.*, 1998).

Dentre os tipos de isotermas a que os dados experimentais, na condição de equilíbrio, podem ser ajustados, as de Langmuir e de Freundlich são as mais utilizadas.

#### 4.3.2 – Isoterma de Langmuir

Segundo Reynolds e Richards (1995), a teoria de Langmuir foi desenvolvida considerando que o número de sítios de adsorção é finito; que os mesmos são uniformes e isolados, de modo que não há preferência da molécula de adsorvato por um tipo específico de sítio. O modelo assume que as moléculas adsorvidas não sofrem interação mútua e nem mudam de um sítio para outro; e que a adsorção cessa no momento em que todos os sítios do sólido já estejam ocupados, ou seja, da formação de uma monocamada. A equação 4.7 é conhecida como equação de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad (4.7)$$

onde,  $q_e$  (mg/g) representa o carregamento do adsorvato na superfície do adsorvente,  $q_{max}$  (mg/g) é a quantidade máxima adsorvida,  $b$  é a constante de energia relacionada ao calor de adsorção (L/mg) e  $C_e$  (mg/L) é a concentração de adsorvato na fase fluida, no equilíbrio.

#### 4.3.3 – Isoterma de Freundlich

Diferentemente, da isoterma de Langmuir, o modelo de Freundlich é aplicado para descrever processos de adsorção não ideais em superfícies heterogêneas e com formação de multicamadas. A isoterma é representada pela equação 4.8, onde  $q_e$  (mg/g) representa a quantidade de adsorvato no sólido;  $C_e$  (mg/L) a concentração de adsorvato no fluido no equilíbrio,  $K_f$  representa a capacidade de adsorção, também chamado de fator de capacidade ((mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup>) e  $n$  é o fator de intensidade da adsorção (ALLEN *et al.*, 2004).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.8)$$

Em relação as constantes de Freundlich ( $K_f$  e  $n$ ), obtidas através do ajuste dos dados experimentais no equilíbrio à equação 4.8, as seguintes observações são importantes: quanto maior for o valor de  $K_f$  maior é a afinidade do adsorvente pelo adsorvato (RENGARAJ e MOON, 2002). Já em relação ao parâmetro  $n$ , valores de  $n$  maiores do que 1 geram uma isoterma de adsorção favorável ou extremamente favorável (BILGILI, 2006).

#### 4.3.4 – Modelagem cinética da adsorção

A análise cinética dos processos de adsorção, em batelada, podem ser feitos a partir de vários modelos. Os dois mais simples são apresentados a seguir.

##### 4.3.4.1 – Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem assume que a velocidade da remoção do soluto da solução com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida em qualquer tempo  $t$  (ASSIS, 2012). Normalmente, esse modelo cinético se aplica ao início do processo de adsorção, onde a concentração de sítios livres no material adsorvente é muito maior do que aquela de ocupados pelas moléculas do adsorvato (GUIMARÃES, 2010). A equação 4.9 representa o modelo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.9)$$

onde,  $q_t$  (mg/g) representa o carregamento do sólido no tempo  $t$ ,  $q_e$  é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg/g), e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) representa a constante de velocidade.



#### 4.3.4.2 – Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo cinético de pseudosegunda ordem descreve os processos de adsorção em que a quimiossorção é a etapa controladora. Diferentemente do modelo cinético de pseudoprimeira ordem, ele pode ser aplicado a todos os dados experimentais ao longo de todo o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente (CARPINÉ, 2011). A equação 4.10 representa este modelo:

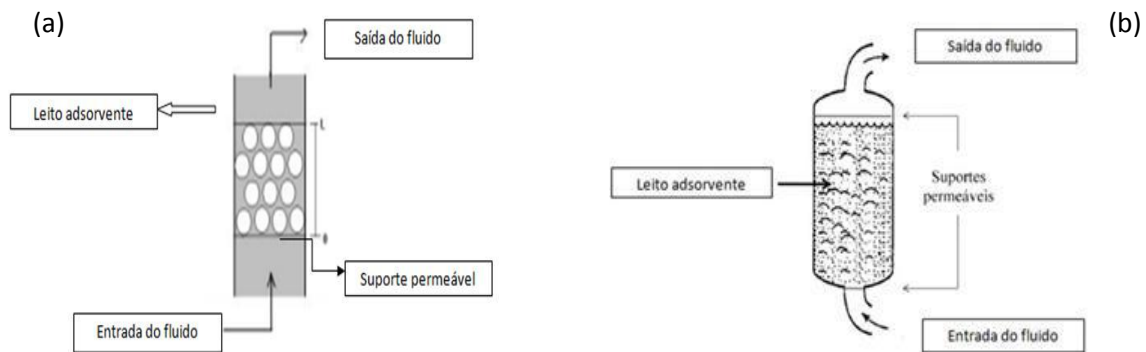
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.10)$$

onde, onde,  $q_t$  (mg/g) representa o carregamento do sólido no tempo  $t$ ,  $q_e$  é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio, e  $k_2$  (g/mg.min) representa a constante de velocidade da reação de pseudosegunda ordem.

#### 4.3.5 – Adsorção em colunas de leito fixo

O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas não contínuos (batelada) ou em sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo. Em geral, a adsorção realizada em batelada é mais comum em escala laboratorial, devido à sua simplicidade de operação e ao uso de equipamentos de mais baixo custo. Nesse tipo de operação, o sólido adsorvente e o fluido que contêm o adsorvato ficam em contato durante todo o tempo do experimento sendo possível a obtenção de parâmetros cinéticos e o estudo das isotermas de equilíbrio (MALVESTIO, 2010).

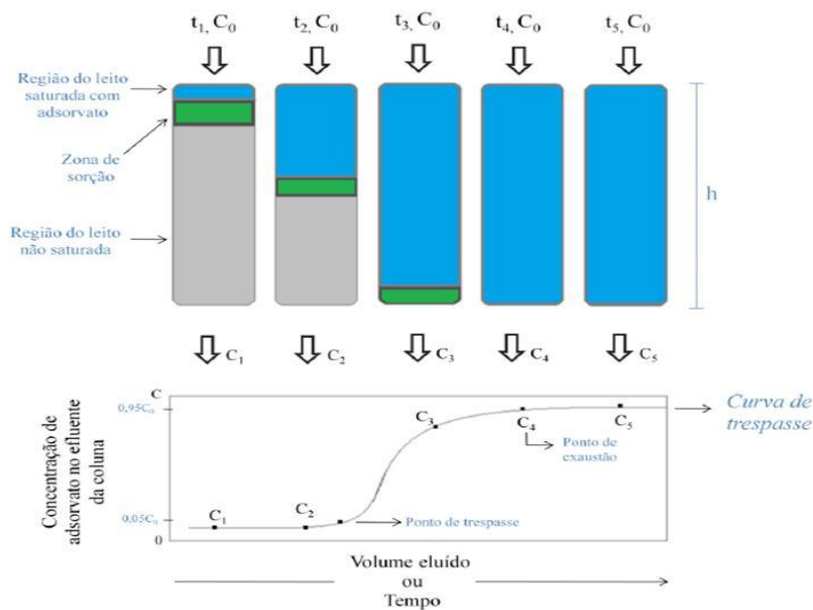
Os processos de adsorção em colunas de leito fixo e fluidizado são os mais utilizados em escala industrial por permitirem uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente (REYNOLDS e RICHARDS, 1995). No caso do leito fixo, suportes porosos localizados nas extremidades da coluna evitam a mobilidade do leito e auxiliam na distribuição homogênea do fluido no interior da coluna. Em um processo de adsorção em leito fluidizado, as partículas se movimentam com a passagem do fluido, ou seja, se encontram em processo de fluidização. Na figura 4.4, é apresentado um sistema de adsorção em coluna de leito fixo (a) e em coluna de leito fluidizado (b).



**Figura 4.4:** Esquema de um processo de adsorção em colunas: (a). Coluna de leito fixo (b). Coluna de leito fluidizado. (adaptado de Guimarães, 2010).

De acordo com FONTES (2010), o fluxo de alimentação da coluna pode ser tanto em sentido ascendente como descendente. O fluxo descendente em geral é utilizado quando o material que preenche a coluna é frágil, enquanto a alimentação no sentido ascendente é normalmente escolhida pois evita a formação de caminhos preferenciais no leito.

Um processo de adsorção em coluna, com fluxo descendente é mostrado na figura 4.5. Nesse processo, as concentrações de adsorvato na fase fluida e na fase sólida variam com o tempo e a posição do leito. No início, a maior parte da transferência de massa ocorre apenas na entrada do leito, onde o fluido tem o primeiro contato com o adsorvente fresco e como esse apresenta seus sítios de adsorção livres, a transferência de massa é facilitada. Depois de certo tempo, o sólido presente na entrada da coluna encontra-se praticamente saturado, e a maior parte da transferência de massa ocorre abaixo desse ponto. Dessa forma, o adsorvato que vai entrando na coluna vai sendo sequencialmente adsorvido e cria-se um gradiente de concentração na forma de um “S”, como mostra a figura 4.5, no qual uma coluna de leito fixo de altura  $h$  é alimentada com uma solução de concentração inicial  $C_0$  bombeada a uma vazão  $Q$ . A região onde ocorre a maior parte da variação de concentração é chamada de zona de adsorção, ou ainda zona de transferência de massa (McCABE *et al.*, 1998).



**Figura 4.5:** Curva de trespasse obtida em função da análise do movimento das zonas de sorção numa coluna de leito fixo ao longo do tempo de operação (adaptado de REYNOLDS e RICHARDS, 1995, WOODARD, 2001, GUIMARÃES, 2010).

Quando a zona de adsorção alcança a outra extremidade do leito, o mesmo atinge a sua capacidade máxima de adsorção, sendo que os sítios ativos do adsorvente estão esgotados e não são mais suficientes para adsorver todo o adsorvato. O ponto caracterizado pelo início do aparecimento de adsorvato no efluente da coluna é denominado de “ponto de trespasse”. A partir desse ponto, a concentração de adsorvato que deixa a coluna passa a aumentar até o ponto em que seu valor se iguala à concentração de alimentação do sistema. Nesse ponto, observa-se a saturação do leito e portanto todo o adsorvato que entrar na coluna não será mais adsorvido. Esse ponto recebe o nome de “ponto de saturação”. Em geral, os pontos de trespasse e saturação são tomados, respectivamente, como  $C/C_0 = 0,05$  e  $C/C_0 = 0,95$  (GUIMARÃES, 2010).

Em operações realizadas em colunas de leito fixo uma estreita zona de transferência de massa representa uma utilização mais eficaz do adsorvente. Dessa maneira, para um caso ideal, onde não há resistência à transferência de massa, a respectiva zona seria infinitamente estreita e a curva de ruptura seria então uma linha vertical desde 0 até 1, ponto que representa a saturação completa do sólido adsorvente (GUIMARÃES, 2010).

#### 4.4 – Modelo cinético de Thomas

Diferentes modelos têm sido empregados em estudos de adsorção em colunas de leito fixo, sendo que normalmente tais modelos são classificados de acordo com o tipo da isoterma de equilíbrio, em lineares e não-lineares (SILVA *et al.*, 2012). Entre os não-lineares, os modelos de Adams-Bohart e Thomas são muito utilizados. A representação analítica do primeiro pressupõe a existência de uma isoterma de equilíbrio do tipo retangular, enquanto o modelo de Thomas assume a existência de uma isoterma do tipo Langmuir (CHU, 2010).

De acordo com Chu (2010), o modelo de Thomas assume que a adsorção pode ser descrita pela equação cinética de Langmuir.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{T1} C(q_m - q) - K_{T2} q \quad (4.11)$$

onde,  $q_m$  representa a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g),  $K_{T1}$  é a constante de velocidade da reação direta,  $K_{T2}$  a constante de velocidade da reação inversa e  $q$  o carregamento em qualquer tempo  $t$  (mg/g).

Em sistemas aquosos o balanço de massa diferencial para a coluna de leito fixo pode ser escrito como:

$$v \frac{\partial C_t}{\partial Z} + \frac{\partial C_t}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_t}{\partial t} = 0 \quad (4.12)$$

onde  $v$  representa a velocidade intersticial (cm/s) e  $\varepsilon$  a porosidade do leito.

Thomas propôs a seguinte solução para as equações 4.11 e 4.12:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{J\left(\frac{n}{r}, nT\right)}{J\left(\frac{n}{r}, nT\right) + \{1 - J\left(n, \frac{nT}{r}\right)\} \exp\left\{\left(1 - \frac{1}{r}\right)(n - nT)\right\}} \quad (4.13)$$

onde  $r = 1 + bC_0$

$$n = \frac{\rho_p q k Z (1-\varepsilon)}{\varepsilon v}$$

$$T = \frac{\varepsilon \left( \frac{1}{b} + C_0 \right)}{\rho_p q (1-\varepsilon)} \left( \frac{vt}{Z} \right)$$

A função J é dada por:

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x \exp(-y - \tau) I_0(2y\tau) d\tau \quad (4.14)$$

onde  $I_0$  representa a função zero ordem de Bessel de primeira espécie.

A solução da equação 4.14 é um pouco complexa e trabalha-se então com casos limites que permitem simplificações matemáticas. Por exemplo, quando o produto  $x \cdot y$  (sendo  $x$  e  $y$  as variáveis apresentadas na equação 4.14) é maior que 36, a seguinte aproximação, representada pela equação 4.15, pode ser utilizada: (SILVA *et al.*, 2012).

$$J(x, y) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf}(\sqrt{x} - \sqrt{y}) + \frac{\exp(-(\sqrt{x} - \sqrt{y})^2)}{\sqrt{\pi} (\sqrt{y} + (xy)^{0,25})} \right\} \quad (4.15)$$

Por outro lado, para pequenos valores de  $x$  e  $y$ , a seguinte aproximação é sugerida:

$$J(x, y) = 1 - \exp(-y) \sum_{j=0}^n \frac{y^j A_j(x)}{j! j!} \quad (4.16)$$

Com:

$$A_0(x) = 1 - \exp(-x)$$

$$A_j(x) = j A_{j-1} - [x^j \exp(-x)] \quad (j > 0) \quad (4.17)$$

Se  $x \leq 35$  e  $(x+y) \leq 75$ , a equação 4.16 produz como resultado, valores de J cuja diferença daqueles obtidos pela equação 4.14 é menor que 0,0002 (SILVA *et al.*, 2012).

#### 4.5 – Estudos envolvendo o processo de adsorção

Vários são os trabalhos envolvendo a adsorção de manganês como também de outros metais em zeólitas ou diferentes materiais adsorventes, tanto em batelada como em colunas de leito fixo. Alguns desses trabalhos são revistos a seguir.

Jimenez *et al.* (2004) estudaram a influência da temperatura e do pH na adsorção dos metais  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em sistemas monoelementares pela zeólita natural escolécita. Foram realizados experimentos em três diferentes temperaturas, 25°C, 40°C e 60°C e em três diferentes valores de pH, 4, 5 e 6. Observou-se que a temperatura exerceu grande influência na cinética de adsorção dos metais, sendo que para maiores temperaturas maiores taxas de retenção de metal na zeólita foram obtidas. Pelos testes cinéticos realizados, o melhor modelo que se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudoprimeira ordem. Foi calculado o valor da constante de velocidade para cada temperatura e, para o manganês, a 25°C o valor obtido foi  $0,0005\text{min}^{-1}$  enquanto a 60°C este valor subiu para  $0,0038\text{min}^{-1}$ . Observou-se também que para o maior valor de pH (6,0), maiores remoções foram obtidas, sendo que esse fato foi relacionado a uma diminuição da competição entre prótons  $\text{H}^+$  e os metais pelos sítios de adsorção.

Shinzato *et.al.* (2009) estudaram a capacidade de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  em zeólitas naturais, em batelada e a 20°C. Foram avaliados os efeitos do tempo de contato da zeólita com as soluções dos metais, da concentração dos dois íons em solução e da competição entre eles sobre a capacidade de adsorção. Em relação à influência do tempo de contato, percebeu-se que a amostra de zeólita (mordenita) reteve com maior eficiência o  $\text{Pb}^{2+}$  (aproximadamente 100%) entre 30min e 60min, enquanto o  $\text{Cr}^{3+}$  apresentou máximo de remoção de 20,5%, em 90min. De modo geral, para o efeito da concentração, observou-se que soluções menos concentradas foram aquelas que obtiveram maiores índices de remoção do metal. O ajuste dos dados experimentais às isotermas de Langmuir, revelaram uma maior afinidade da zeólita pelo íon  $\text{Pb}^{2+}$ , com capacidade máxima de adsorção de 21,4mg/g, enquanto para o  $\text{Cr}^{3+}$  o valor era de 2,6mg/g.

Omri e Benzina (2012) estudaram o processo de adsorção de manganês em solução aquosa utilizando carvão ativado derivado de sementes do arbusto *Ziziphus spina Christi*. Foram analisados os efeitos do pH (2,5 a 6,0), da concentração inicial de manganês no processo de

adsorção (20mg/L a 140mg/L  $Mn^{2+}$ ) e da temperatura (25°C a 40°C), em um tempo de contato de 180min e agitação de 200min<sup>-1</sup>. Os dados de equilíbrio foram ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. Observou-se que a maior remoção do metal ocorreu em pH igual a 4,0; com o aumento da temperatura de 25°C para 40°C, a capacidade de remoção do metal diminuiu em aproximadamente 7%. Os dados experimentais apresentaram melhor ajuste à isoterma de Langmuir, sendo que o carregamento máximo obtido para o material foi de 172mg/g.

Rajic *et al.* (2009) estudaram a remoção em batelada de manganês contido em solução aquosa por uma zeólita natural proveniente da Sérvia. Foram realizados estudos cinéticos (em temperaturas de 25°C a 65°C), termodinâmicos e a modelagem dos dados no equilíbrio foi feita via ajuste às isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, à temperatura de 25°C e pH 4,0. Os dados experimentais se ajustaram à equação cinética de pseudosegunda ordem com valor da constante cinética de  $3,75 \times 10^{-5}$  (g/mg.min). Pelo ajuste dos dados às isotermas de equilíbrio, a melhor correlação foi obtida para o modelo de Sips, com valor de carregamento máximo de 8,61mg/g. O valor da energia de ativação calculada para o processo de adsorção foi de 128kJ/mol.

Taffarel e Rubio (2009) estudaram a remoção de manganês por uma zeólita chilena, composta por clinoptilolita e mordenita ativada com NaCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>Cl. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25°C, pH entre 6 e 6,8 e o tempo dos ensaios cinéticos igual a 120min. Para todas as amostras ativadas, um aumento do pH resultou em um aumento da capacidade de adsorção, fato atribuído à menor competição entre os íons H<sup>+</sup> e o metal pelos sítios de adsorção da zeólita. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e difusão no filme líquido. Os dados apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem, devido provavelmente à alteração substancial da composição da zeólita tratada com soluções alcalinas, sugerindo um controle químico para o processo de adsorção. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo a formação de uma monocamada de  $Mn^{2+}$  sobre a superfície do sólido adsorvente. A zeólita ativada com NaOH apresentou valores de carregamento superiores em relação às demais, 20,92mg/g-zeólita enquanto a zeólita natural por

exemplo apresentou uma capacidade de adsorção de 7,12mg/g-zeólita, ou seja, um aumento significativo no valor de carregamento após a ativação.

Em trabalho posterior, Taffarel et al., (2010) analisaram a adsorção do íon  $Mn^{2+}$  em zeólita revestida com óxido de manganês e ativada com NaCl. Foram utilizadas as mesmas condições experimentais do trabalho de Taffarel e Rubio (2009). A temperatura foi mantida em 25°C, agitação constante igual a  $50\text{min}^{-1}$  e pH 6,0. Foram mantidos em contato 0,25g do material adsorvente em 100mL de uma solução 100mg/L de  $Mn^{2+}$  e as amostras foram coletadas após decorridos 5min, 10min, 30min, 60min, 90min, 120min e 150min de contato. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intra partícula e difusão no filme líquido também foram usados para ajuste dos dados experimentais. O modelo que melhor descreveu o comportamento cinético do processo de adsorção foi o de pseudosegunda ordem com elevados valores de coeficiente de correlação (acima de 0,99). A zeólita revestida com óxido de manganês foi a que apresentou maior valor de carregamento, 29,72mg/g-zeólita quando comparada à ativação com NaCl com carregamento máximo igual a 13,28mg/g-zeólita.

Malkoc *et al.* (2006) estudaram a adsorção de  $Cr^{6+}$  por *Quecus ithaburensis*, em sistema de leito fixo, onde foram analisados os efeitos da vazão, do pH e do tamanho de partícula do adsorvente sobre a adsorção do íon. Em relação à influência do pH (variado de 2 a 5), percebeu-se para uma solução de concentração 100mg/L de  $Cr^{6+}$ , vazão de alimentação 10mL/min e altura do leito de 10cm, que o melhor valor de carregamento (26,6mg/g) foi obtido no pH mais baixo (pH 2), enquanto em pH 5 esta valor caiu para 7,7mg/g. Para avaliar o efeito da vazão de alimentação do sistema (5mL/min; 10mL/min e 20mL/min) nos valores de carregamento, utilizou-se uma solução com concentração de  $Cr^{6+}$  constante e igual a 100mg/L, pH inicial da solução igual a 2, tamanho de partículas de 1mm a 3mm e altura do leito igual a 10cm. Percebeu-se que aumentando-se a vazão, os pontos de ruptura e exaustão eram atingidos mais rapidamente. Como consequência, um valor de carregamento maior foi obtido para a vazão de 5mL/min, (30,2mg/g), enquanto pra a vazão de 20mL/min este valor caiu para 16,0mg/g. Maiores valores de vazão impossibilitam um tempo de contato eficiente entre a solução e o adsorvente, diminuindo portanto o valor de carregamento máximo. Por fim, em relação ao tamanho de partícula (-0,15mm; -1,5mm +1mm; +3mm), percebeu-se, para uma solução de concentração 100mg/L, em pH 2, vazão de alimentação 10mL/min e altura do leito de 10cm, que as partículas de menores



tamanhos apresentaram maior carregamento, (62,4mg/g), sendo que para os maiores tamanhos de partículas este valor caiu para 26,6mg/g. Provavelmente este comportamento foi devido ao fato de que menores partículas apresentam maiores valores de área superficial específica facilitando a interação entre adsorvente e adsorvato.

El-Kamash (2008) estudou a utilização da zeólita A na remoção de  $\text{Cs}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$  em coluna de leito fixo. Analisaram-se a influência da altura do leito (3cm, 4,5cm e 6cm) e da vazão de alimentação do sistema (3,12mL/min e 5mL/min) nos valores de carregamento. Para os experimentos que investigaram a influência da altura do leito, para uma vazão constante de 3,12mL/min e 100mg/L de  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ , percebeu-se que um aumento na altura do leito propiciou um aumento da capacidade de adsorção, isto é, para o leito de 3cm um carregamento máximo de  $\text{Cs}^+$  igual a 25mg/g foi obtido, enquanto que para o leito de 6cm obteve-se um carregamento máximo de 75mg/g. Variando-se a vazão de alimentação do sistema para uma solução 100mg/L, e altura de leito de 4,5cm, observou-se que um aumento na vazão provocou uma diminuição nos valores de carregamento do leito. Para a vazão de 5mL/min o valor de carregamento encontrado foi de 42,5mg/g. Resultados análogos foram obtidos para o íon  $\text{Sr}^{2+}$ .

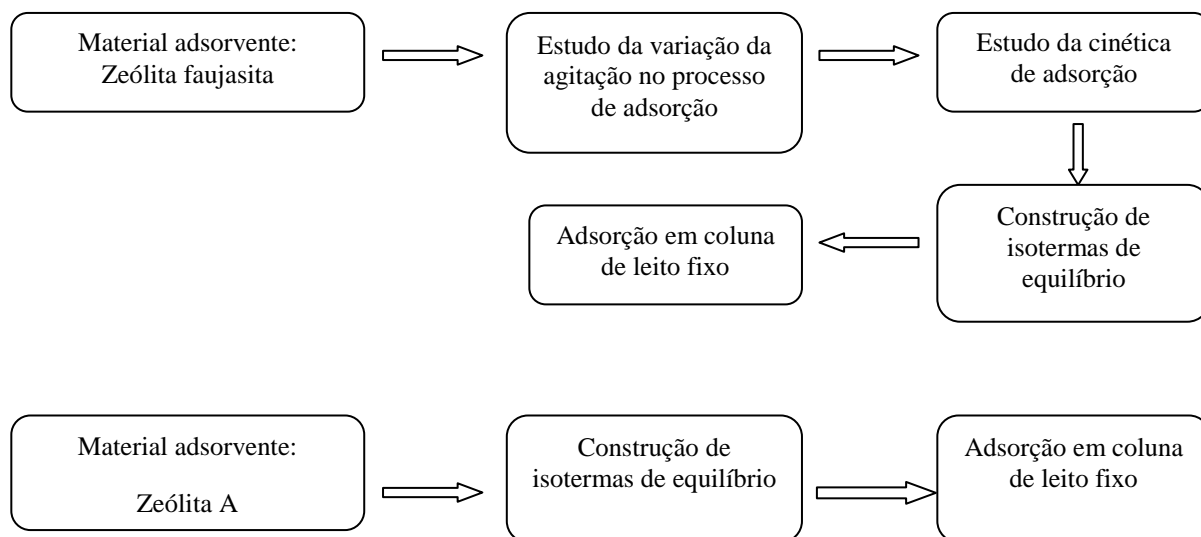
Ghorbani *et al.* (2012) estudaram a influência da altura do leito na adsorção de manganês, ferro, cobre e zinco, separadamente, utilizando casca de arroz revestida com o polímero polipirrol, cujo leito foi alimentado a uma vazão de 1mL/min. Nesse estudo, três alturas de leito foram testadas, 10cm, 20cm e 30cm, e observou-se que quanto maior a altura do leito maiores foram os tempos necessários para atingir os pontos de trespasse e de exaustão. Conseqüentemente, os leitos de maior altura trataram um volume de solução maior. Não foram apresentados os valores de carregamento obtidos em cada caso.

Experimentos de adsorção com zeólita sintética também foram realizados por Gonçalves *et al.* (2007). Nesse estudo, a influência da vazão no processo de adsorção de parafina  $\text{C}_{12}$  em uma coluna de leito fixo foi testada, utilizando como material adsorvente uma zeólita do tipo 5A, temperatura de 300°C e concentração de 30% (m/m). Com o aumento da vazão de alimentação do sistema de 1mL/min para 5mL/min, os pontos de trespasse e ruptura foram atingidos mais rapidamente. Nesse estudo não foram calculados os valores de carregamento do leito.

Silva et al. (2012) investigaram a remoção de manganês a partir de águas de minas em sistema batelada e também colunas de leito fixo. Observou-se que a adsorção do manganês em calcário podia ser descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem múltiplo, ou seja, durante os primeiros 60 minutos a constante de velocidade para a adsorção do elemento era  $2,2 \times 10^{-3}$  L/g·min ( $r^2 = 0,95$ ). Entretanto, entre 180 min e 480 min tal constante cresceu para  $5,8 \times 10^{-3}$  L/g·min ( $r^2 = 0,97$ ) para soluções contendo 15,0mg/L  $Mn^{2+}$ . Em experimentos de equilíbrio, a isoterma de Langmuir indicou adsorções máximas de manganês que variam entre 0,92mg/g e 1,08mg/g de calcáreo. Em leito fixo, o modelo de Thomas foi utilizado para modelar os dados experimentais e indicou que a constante de velocidade ( $k_T$ ) foi igual a 1,65mL/mg.min para concentração de 15.0mg/L  $Mn^{2+}$  e elevou-se para 45mL/mg.min, para 1,5mg/L  $Mn^{2+}$  na alimentação da coluna. O carregamento máximo do calcário foi igual 46,85mg/L-leito para uma solução 15mg/L do elemento.

## 5 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de adsorção de manganês nas amostras de zeólita foram realizados em batelada e em colunas de leito fixo conforme esquema apresentado na figura 5.1.



**Figura 5.1:** Representação da metodologia experimental empregada para análise do processo de adsorção em zeólita faujasita e zeólita A.

### 5.1 – Procedência do material adsorvente e caracterização

Os materiais adsorventes que foram estudados são provenientes de duas fontes. A primeira é um rejeito de catalisador utilizado no craqueamento de petróleo composto por zeólita sintética dopada com terras raras (zeólita faujasita) e ativada com NaOH. O segundo material é uma zeólita A sintética proveniente do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, sintetizada a partir de rejeitos de caulim. A caracterização das duas zeólitas utilizadas foi conduzida por: (i) microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o aparelho *Tescan Oxford Vega 3*; (ii) difração de raios-X (DRX), realizada no difratômetro *Rigaku®* série *D/Max-B*, utilizando-se como principais condições de medição: radiação Cu  $K_{\alpha 1}$  de 1,54060 Å, tensão de 45 kV, corrente de 40 mA e tamanho mínimo do passo  $2\theta$  igual a 0,0001. Também foram realizadas análises de área superficial específica e porosidade, obtidas por meio de isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  pelos métodos BET e BJH, respectivamente, utilizando o aparelho

*Quantachrome*, modelo *NOVA-1200e*. A faixa granulométrica utilizada em todos os ensaios de adsorção foi:  $-0,104\text{mm} +0,074\text{mm}$ .

## 5.2 – Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos de adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$  na zeólita faujasita foram realizados em batelada, com temperatura mantida constante por recirculação de água através de um *Banho Ultratermostato Criostato modelo 521/D (Nova Ética)*. A agitação foi mantida em  $600\text{min}^{-1}$  por um agitador magnético da marca *Ika® modelo RH Basic S1*. Em um reator de vidro encamisado, 2,5g de zeólita foram colocados em contato com 500mL de solução de sulfato de manganês de concentração 50mg/L de  $\text{Mn}^{2+}$ , em pH 6,5, mantido constante com solução de hidróxido de sódio (0,1 mol/L) e ácido clorídrico (1%). Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 25°C, 35°C e 60°C durante um período total de 8h. As amostras foram coletadas continuamente após percorridos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 360, 420 e 480 min.

Após decorrido cada tempo de contato, recolheu-se aproximadamente 2mL da solução a qual foi separada da zeólita por filtração em membranas *Millipore 0,45 $\mu\text{m}$* . O teor de manganês residual, assim como o teor de manganês no início do experimento foram analisados por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma *ICP-OES Varian 725*. A partir dos valores das concentrações finais e da concentração inicial de  $\text{Mn}^{2+}$  foram calculados os valores de carregamento na zeólita para cada tempo de contato, de acordo com a equação 5.1.

$$q_t = (C_0 - C_f)V/m \quad (5.1)$$

onde,  $C_0$  e  $C_f$  são respectivamente, as concentrações de  $\text{Mn}^{2+}$ (em mg/L) na solução no início e no final,  $V$  é o volume da fase aquosa (L), e  $m$  a massa de zeólita utilizada (g).

Com os dados obtidos, construiu-se um gráfico de carregamento na zeólita ( $q_t$ ) em função do tempo e as respectivas curvas obtidas foram ajustadas aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (equação 4.9) e pseudosegunda ordem (equação 4.10).

### 5.3 – Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas de equilíbrio referentes a adsorção do íon  $Mn^{2+}$  na zeólita faujasita, foram colocados em erlenmeyers de 250mL, 0,5g da zeólita em contato com 100mL de solução de sulfato de manganês, cuja concentração inicial variou entre 50mg/L e 120mg/L de  $Mn^{2+}$ . O erlenmeyer contendo a solução e a zeólita foi mantido sob agitação em um agitador marca *Ika*<sup>®</sup> modelo *RH Basic S1* a  $600min^{-1}$ , a  $25\pm 2^{\circ}C$  e pH igual a 6,5, sendo o tempo de contato igual a 3 horas (obtido a partir dos experimentos cinéticos), tempo este necessário para que o equilíbrio fosse atingido. Ao final do experimento, a amostra de zeólita carregada foi separada da solução por filtração simples em um filtro *Millipore* com porosidade  $0,45\mu m$ . A solução filtrada, assim como uma amostra da solução inicial tiveram seus teores de manganês determinados por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma, *ICP-OES Varian 725*.

Para a zeólita A, foram colocados em erlenmeyers de 250mL, 0,5g da zeólita em contato com 100mL de solução de sulfato de manganês, cuja concentração inicial variou entre 200mg/L e 1000mg/L. O erlenmeyer contendo a solução e a zeólita foi mantido em agitação a  $150min^{-1}$  em agitadores termostatizados marca *New Brunswick Scientific*, modelo *Inova 44*, por um tempo total de 24 horas, temperatura constante igual a  $25\pm 2^{\circ}C$  e  $pH=6,5$ . A partir dos valores de carregamentos obtidos no equilíbrio  $q_e$  (equação 5.1), e da concentração residual de manganês no equilíbrio ( $C_e$ ), construíram-se as isotermas de adsorção para as duas zeólitas, sendo os dados ajustados às isotermas de Langmuir (equação 4.7) e Freundlich (equação 4.8).

### 5.4 – Experimentos em colunas de leito fixo

Os experimentos em colunas de leito fixo foram realizados em uma coluna de vidro de 10mm de diâmetro e 150mm de altura, a qual foi preenchida com material adsorvente. O adsorvente foi mantido fixo dentro da coluna por pedaços de algodão posicionados nas extremidades superior e inferior da mesma de modo a se evitar a fluidização do leito.

Após preenchidas as colunas, os experimentos de adsorção foram realizados à temperatura ambiente,  $25\pm 2^{\circ}C$  e em pH 6,5, medido com o auxílio de um pHmetro portátil da *Hanna*

*Instruments*, modelo HI 9622, admitindo-se variações de 0,1 unidades para mais ou para menos. A coluna de leito fixo foi alimentada no sentido ascendente com solução de sulfato de manganês bombeada por uma bomba peristáltica da marca *Milan*. Amostras do efluente da coluna foram coletadas em função do tempo e tiveram seus teores de manganês analisados por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma, *ICP-OES Varian 725*. As duas amostras de zeólita foram utilizadas no estudo da adsorção em colunas de leito fixo e parâmetros como altura do leito adsorvente, vazão de alimentação do sistema e concentração inicial da solução de metal foram variados para determinar sua influência no processo de adsorção das zeólitas. As condições experimentais adotadas para os experimentos com cada uma das zeólitas estão apresentadas nas tabelas 5.1 e 5.2 e 5.3. O mesmo tamanho de partícula (-0,104mm +0,074mm) usado nos ensaios de adsorção em batelada foi utilizado para os experimentos em leito fixo.

**Tabela 5.1:** Condições adotadas nos experimentos em que foi analisada a influência da concentração de  $Mn^{2+}$  na curva de trespasse.

<b>Parâmetros experimentais</b>	<b>Zeólita faujasita</b>	<b>Zeólita A</b>
Altura do leito (cm)	6	6
Vazão de alimentação do sistema (mL/min)	1	5
Concentração inicial de $Mn^{2+}$ (mg/L)	10, 25 e 50	200 e 400

**Tabela 5.2:** Condições adotadas nos experimentos em que analisou-se a influência da vazão de alimentação do sistema na curva de trespasse.

<b>Parâmetros experimentais</b>	<b>Zeólita faujasita</b>	<b>Zeólita A</b>
Altura do leito (cm)	6	6
Vazão de alimentação do sistema (mL/min)	1, 2 e 3	5 e 6
Concentração inicial de $Mn^{2+}$ (mg/L)	50	200

**Tabela 5.3:** Condições adotadas nos experimentos em que analisou-se a influência da altura do leito adsorvente na adsorção do manganês em colunas de leito fixo.

<b>Parâmetros experimentais</b>	<b>Zeólita faujasita</b>	<b>Zeólita A</b>
Altura do leito (cm)	3, 6 e 9	4 e 6
Vazão de alimentação do sistema (mL/min)	1	5
Concentração inicial de Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	50	200

Tomou-se como ponto de ruptura, em todos os casos, o ponto onde a concentração de manganês efluente da coluna era próximo a 5% da concentração inicial. O ponto de saturação da coluna foi considerado aquele no qual a concentração de manganês no efluente era igual a 95% de concentração inicial.

As concentrações de manganês no efluente da coluna foram determinadas em função de vários tempos de amostragem para construção das curvas de ruptura e posterior ajuste dos dados experimentais ao modelo de Thomas.

## 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 – Caracterização dos materiais adsorventes

#### 6.1.1 – Análise das características superficiais

A área superficial e a porosidade são parâmetros muito importantes para os processos de adsorção e a técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> é muito utilizada para determiná-los. As principais características superficiais dos materiais adsorventes utilizados nesse estudo encontram-se listadas na tabela 6.1. No anexo encontram-se todas as características relativas a essa análise assim como as curvas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para ambos os adsorventes utilizados.

**Tabela 6.1:** Principais características superficiais das amostras de zeólitas utilizadas nos ensaios de adsorção.

Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)
Zeólita faujasita	282,34	21,89
Zeólita A	2,63	29,65

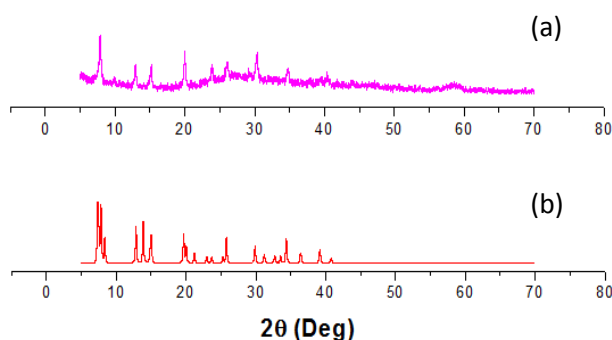
Os valores de área superficial obtidos para a zeólita faujasita são superiores aos observados na literatura para zeólitas naturais. Por exemplo, ZOU *et al.* (2006) estudando a adsorção de Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na zeólita natural clinoptilolita sem modificação e revestida com óxido de manganês observaram que a zeólita natural sem revestimento apresentou área superficial igual a 24,87m<sup>2</sup>/g, enquanto o valor encontrado para a zeólita revestida foi de 28,23m<sup>2</sup>/g. O valor encontrado para o diâmetro médio dos poros foi de 26,7Å nos dois casos, semelhante ao observado nessa



dissertação para as duas zeólitas estudadas. O valor de área superficial da zeólita A encontrado foi inferior ao da zeólita faujasita.

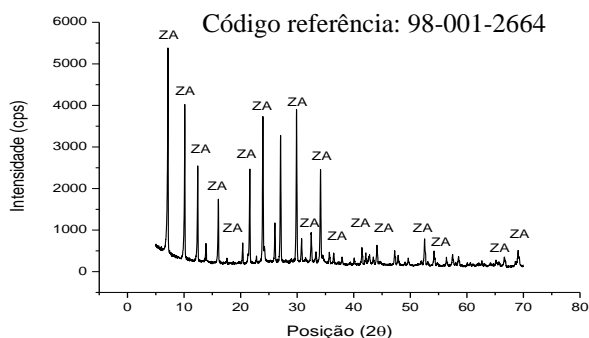
### 6.1.2 – Difração de raios x

O resultado da difração de raios-x para a amostra de zeólita faujasita está apresentado na figura 6.1. Este resultado foi obtido previamente por CUNHA *et al.* (2012), que utilizou o mesmo material em seus ensaios de adsorção de  $Mn^{2+}$  em batelada. A faujasita, que faz parte de uma família de zeólitas conhecidas por possuírem alta estabilidade térmica, estrutura rígida e elevados teores de sódio, foi a principal fase mineralógica identificada (HILDEBRANDO, 2012).



**Figura 6.1:** Difratoograma obtido para amostra de zeólita proveniente do craqueamento catalítico. (a). Amostra de zeólita. (b). Padrão de zeólita faujasita. (CUNHA et al. (2012).

A figura 6.2 apresenta o difratograma obtido para a amostra de zeólita A também utilizada nos estudos de adsorção.

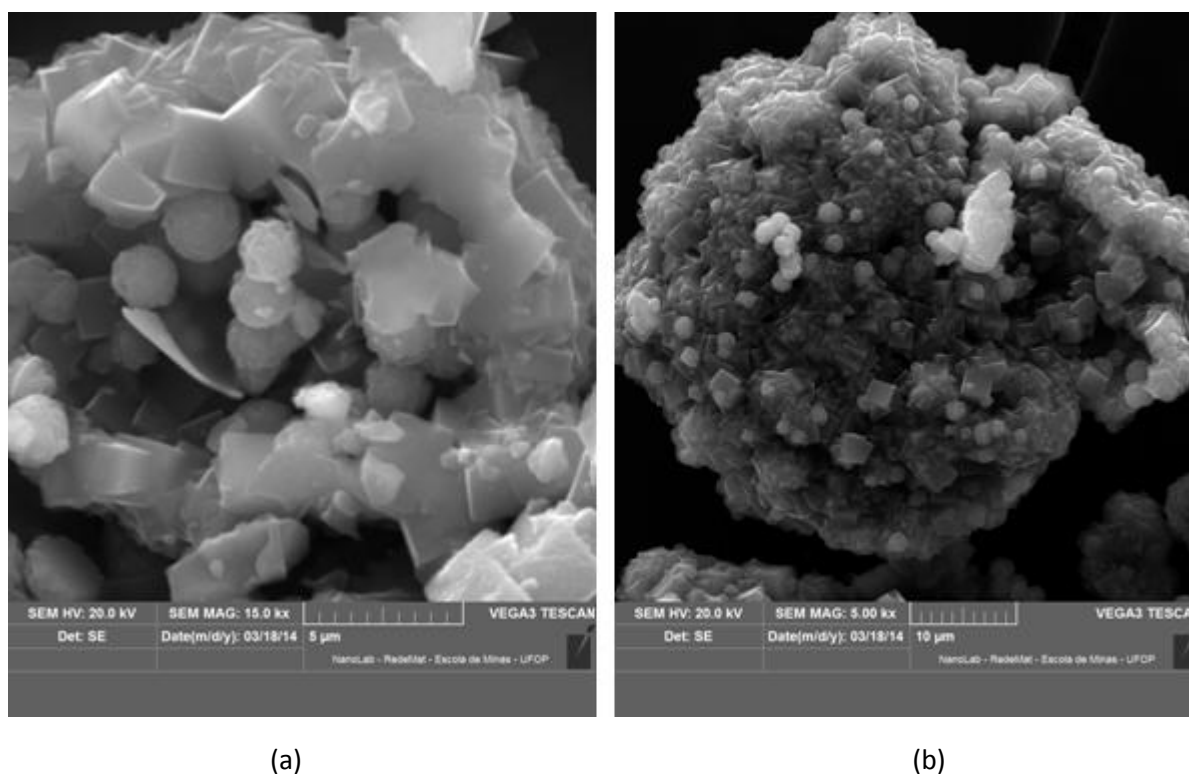


**Figura 6.2:** Difratoograma obtido para a amostra de zeólita A.

Pode-se confirmar, pela análise da figura 6.2, a natureza da segunda amostra estudada (zeólita A). Além disso, em ambos os casos, os picos de difração são bem definidos e estreitos justificando a alta cristalinidade dos aluminossilicatos utilizados nos experimentos de adsorção.

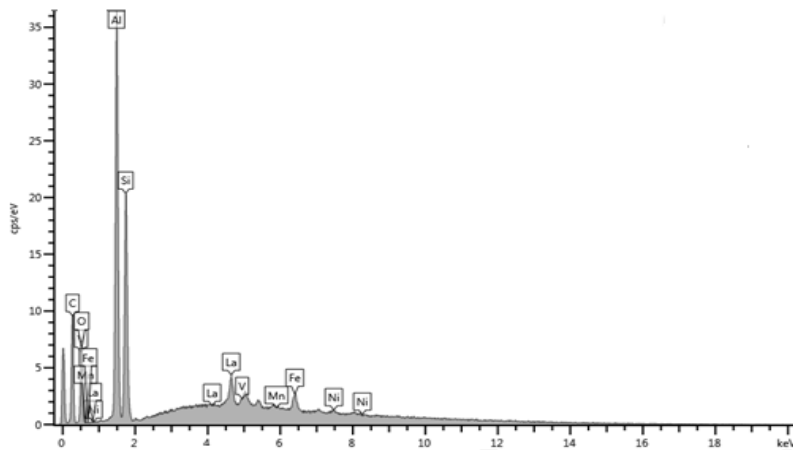
### 6.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de zeólitas utilizadas nos ensaios de adsorção foram analisadas também por microscopia eletrônica de varredura. São apresentadas as imagens obtidas para as duas amostras de zeólitas utilizadas (figura 6.3), assim como o espectro EDS (figura 6.4) da amostra de zeólita faujasita após a adsorção, onde pode ser verificada a presença do pico característico do manganês, o que comprova a ocorrência do processo.



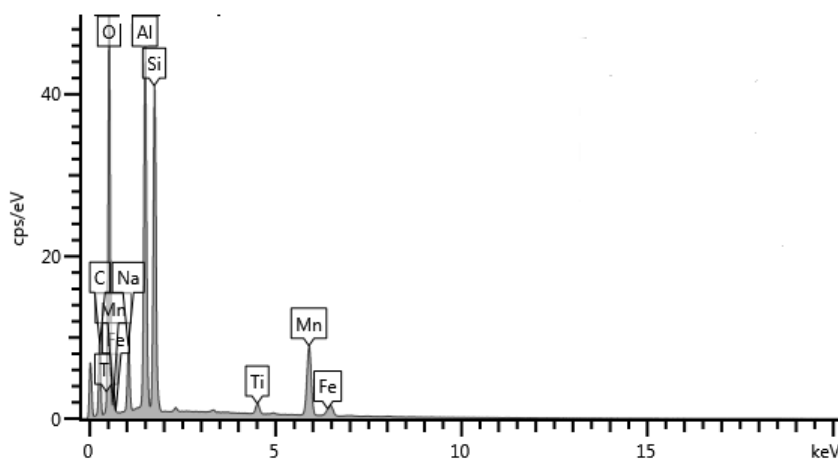
**Figura 6.3:** Imagens obtidas no MEV para as duas amostras de zeólita. (a) Zeólita faujasita. (b) Zeólita A.

Pela análise da figura 6.3 pode-se perceber que ambos os materiais possuem em sua estrutura cristais cúbicos, característicos de materiais zeolíticos.

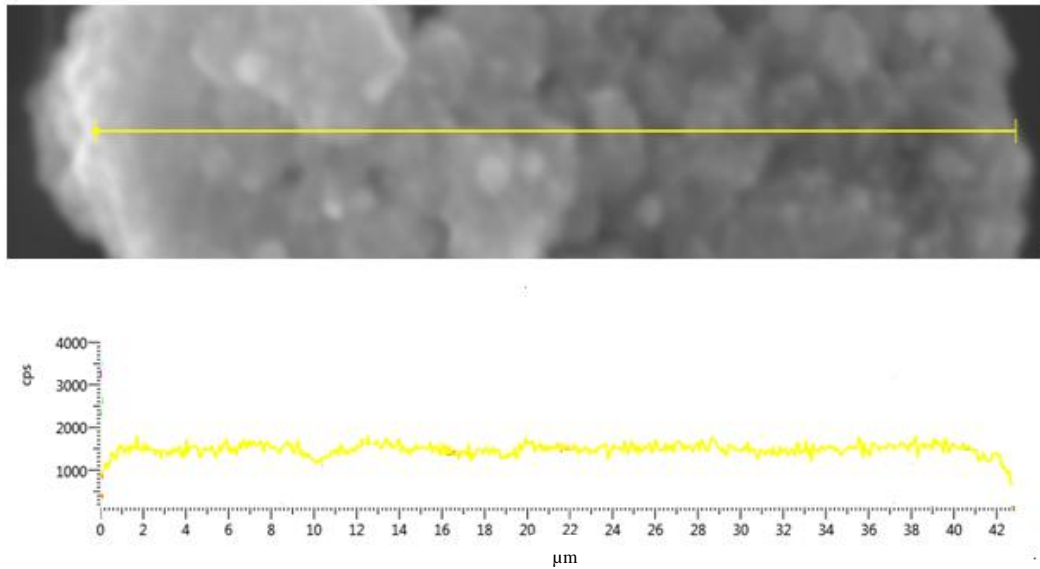


**Figura 6.4:** Espectro EDS da amostra de zeólita faujasita obtido após os ensaios de adsorção com íon manganês.

O espectro EDS da amostra de zeólita adsorvida, figura 6.4, revela junto com o íon manganês a presença do lantânio, o que é justificado pelo fato de, originalmente, a zeólita faujasita ser dopada com terras raras. Além disso, na figura 6.5, é apresentado também o espectro EDS obtido para a amostra de zeólita A que confirma o processo de adsorção do manganês. A figura 6.6, por sua vez mostra o mapeamento realizado ao longo de uma linha horizontal indicando que o íon se distribuiu homogeneamente no grão da zeólita A, não havendo concentração em sítios específicos.



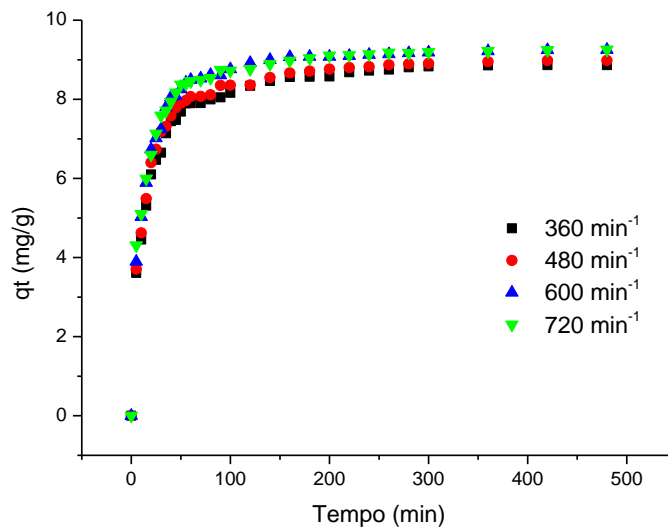
**Figura 6.5:** Espectro EDS da amostra de zeólita A obtido após os ensaios de adsorção com o íon manganês.



**Figura 6.6:** Mapeamento do íon manganês realizado para a amostra de zeólita A ao longo de uma linha horizontal.

## 6.2 – Estudos cinéticos: variação da velocidade de agitação

De acordo com Nandi *et al.* (2009), a agitação do sistema num processo de adsorção em batelada é um parâmetro importante que afeta a distribuição do soluto no seio da solução e a espessura da camada limite. Visando determinar a influência da velocidade de agitação da solução no processo de remoção do íon  $Mn^{2+}$  pela zeólita faujasita, realizaram-se experimentos no qual a agitação do sistema foi investigada para os valores de  $360\text{min}^{-1}$ ,  $480\text{min}^{-1}$ ,  $600\text{min}^{-1}$  e  $720\text{min}^{-1}$ . Tais experimentos foram realizados em  $\text{pH} = 6,5$ , para concentração da solução de  $Mn^{2+}$  igual a  $50\text{mg/L}$  e temperatura igual a  $25\pm 2^\circ\text{C}$ . A figura 6.7 apresenta a variação no valor do carregamento do íon manganês em função das velocidades de agitação testadas.

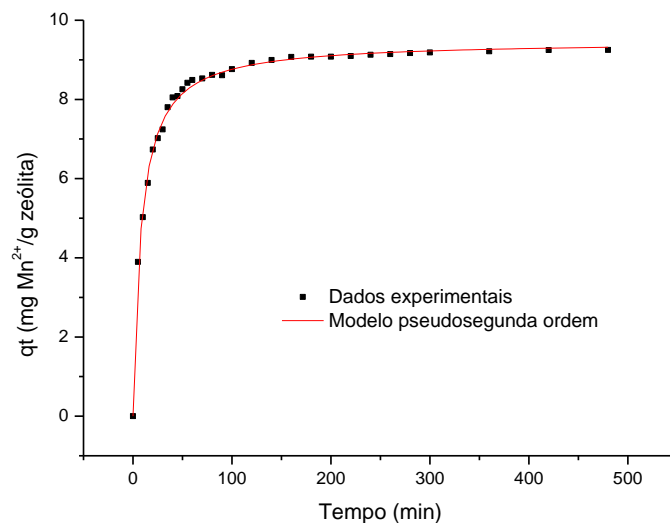


**Figura 6.7:** Variação no carregamento do íon manganês pela zeólita faujasita em função das diferentes velocidades de agitação testadas: 360min<sup>-1</sup>, 480min<sup>-1</sup>, 600min<sup>-1</sup>, e 720min<sup>-1</sup>, pH=6,5, concentração da solução de Mn<sup>2+</sup> igual a 50mg/L, temperatura 25°C.

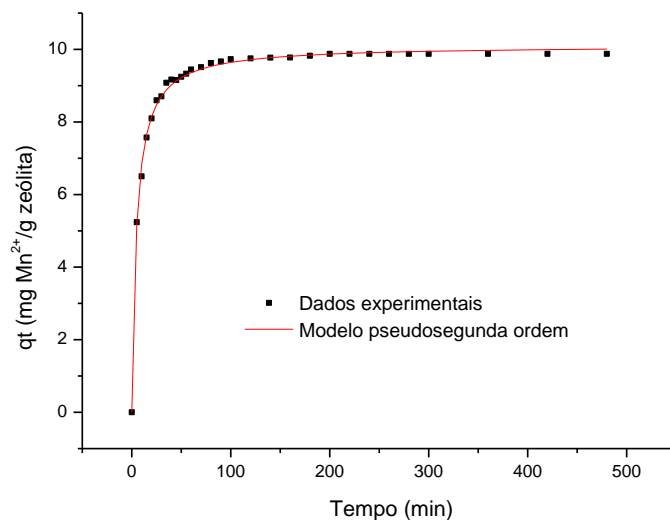
De acordo com a figura 6.7 e pelos valores de carregamento e porcentagem de remoção obtidos, percebeu-se que, para a velocidade de agitação de 360min<sup>-1</sup> a porcentagem máxima de remoção foi de 93% o que corresponde a um carregamento do íon manganês pelo material adsorvente de 8,86mg/g. Um aumento na porcentagem de remoção foi observada quando a agitação do sistema subiu para 600min<sup>-1</sup>, alcançando um valor máximo de 98%, o que corresponde a um valor de carregamento igual a 9,25mg/g. Ao elevar a velocidade de agitação para 720min<sup>-1</sup>, nenhuma variação significativa na porcentagem de remoção do sistema foi percebida, ou seja, esta manteve-se no valor máximo de 98% para um carregamento igual a 9,25mg/g. De acordo com Nandi *et al.* (2009), tal comportamento está relacionado ao fato de que um incremento na velocidade de agitação do sistema reduz a espessura da camada limite em torno do sólido adsorvente e como consequência tem-se um aumento no coeficiente de transferência de massa do adsorvato no filme líquido exterior à partícula. Para o valor da velocidade de agitação em que não mais se percebe alteração na adsorção pressupõe-se que a difusão no filme líquido deixa de controlar o processo de adsorção. Em função dos resultados obtidos, a agitação igual a 600min<sup>-1</sup> foi escolhida para os ensaios de adsorção batelada para a zeólita faujasita.

### 6.3 – Determinação do tempo de equilíbrio e da energia de ativação do processo de adsorção na zeólita faujasita

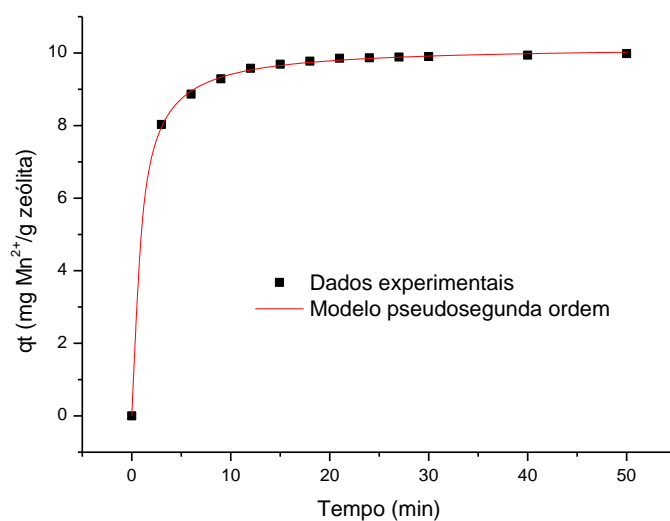
Visando a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio e da energia de ativação do processo de adsorção, realizaram-se experimentos cinéticos às temperaturas de 25°C, 35°C e 60°C. O pH da solução foi mantido em 6,5 para evitar a precipitação do elemento na zeólita. A concentração da solução de  $Mn^{2+}$  foi mantida constante igual a 50mg/L, assim como a agitação igual a  $600\text{min}^{-1}$ . Nas figuras 6.8 a 6.10, estão apresentados os carregamentos obtidos pela zeólita em função do tempo de contato com a solução de adsorvato para cada temperatura estudada.



**Figura 6.8:** Carregamento alcançado pela zeólita faujasita em função do tempo de contato, a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,5$ , agitação  $600\text{min}^{-1}$  e  $50\text{mg/L}$  de  $Mn^{2+}$ .



**Figura 6.9:** Carregamento alcançado pela zeólita faujasita em função do tempo de contato, a  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,5$ , agitação  $600\text{min}^{-1}$  e  $50\text{mg/L}$  de  $\text{Mn}^{2+}$ .



**Figura 6.10:** Carregamento alcançado pela zeólita faujasita em função do tempo de contato, a  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,5$ , agitação  $600\text{min}^{-1}$  e  $50\text{mg/L}$  de  $\text{Mn}^{2+}$ .

Pela análise das figuras 6.8 a 6.10, observa-se que logo que a zeólita entra em contato com a solução contendo íons  $\text{Mn}^{2+}$  inicia-se imediatamente o processo de adsorção, que é muito rápido e se torna mais lento à medida que se aproxima do estado de equilíbrio. Durante os primeiros 10

minutos de contato, porcentagens de remoção de 53,2%, 65,8%, 92,8% foram obtidas (o que corresponde a valores de carregamento iguais a 5,02mg/g, 6,50mg/g e 9,28mg/g), para as temperaturas de 25°C, 35°C e 60°C, respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que no início do experimento muitos sítios de adsorção estão disponíveis e à medida que o processo de adsorção vai se desenvolvendo estes vão sendo ocupados e o efeito de repulsão entre os íons adsorvidos e os remanescentes na solução se torna predominante (ZOU *et al.*, 2006).

Ainda de acordo com as figuras 6.8 a 6.10, pode-se afirmar que, nas condições experimentais adotadas, o equilíbrio foi atingido aproximadamente após 3 horas de experimento para as temperaturas estudadas, sendo que após este período não foi mais possível perceber mudanças significativas na porcentagem de remoção do íon e no carregamento obtido pelo material adsorvente. Após atingido o equilíbrio, porcentagens de remoção de 96,1%, 99,5% e 99,8% foram obtidas para as temperaturas de 25°C, 35°C e 60°C respectivamente, e as concentrações residuais de manganês na solução encontraram-se abaixo de 1mg/L. O tempo de 3 horas foi tomado como tempo de equilíbrio para a construção das isotermas de adsorção na faujasita.

Afim de se obter maiores informações sobre o processo de adsorção de manganês pela zeólita faujasita, os dados experimentais obtidos no estudo cinético foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem (equação 4.9) e pseudosegunda ordem (equação 4.10). Dessa maneira, os valores do carregamento ( $q_t$ ) para cada modelo foram obtidos e comparados aos valores experimentais obtidos pelo uso da equação 5.1. Foi possível também determinar os valores das constantes de velocidade ( $k$ ) para cada temperatura estudada, listados na tabela 6.2.

O mecanismo de adsorção do manganês na zeólita é constituído de três etapas: (i) difusão do adsorvato no fluido ou difusão no filme; (ii) difusão nos poros e (iii) a reação de adsorção propriamente dita. A etapa mais lenta corresponde à etapa controladora da cinética do processo de adsorção (GUIMARÃES, 2010). Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, não diferenciam essas etapas e apenas sugerem se o controle do processo de adsorção é químico ou físico.



**Tabela 6.2:** Constantes dos modelos cinéticos e ajustes ( $R^2$ ) para o processo de adsorção de manganês na zeólita faujasita, obtidos nas temperaturas de 25°C, 35°C e 60°C  $\pm$  2°C, pH=6,5, agitação 600min<sup>-1</sup> e solução 50mg/L.

Temperatura (°C)	$q_e$ experimental (mg/g)	Modelo pseudoprimeira ordem			Modelo pseudosegunda ordem		
		$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
25	9,2	0,034	5,6	0,928	0,013	9,5	0,997
35	9,9	0,025	2,9	0,890	0,021	10,1	0,998
60	10,0	0,105	2,3	0,882	0,119	10,2	0,999

Baixos valores para os coeficientes de correlação foram obtidos pelo ajuste ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Além disso, os valores de carregamento calculados apresentaram-se baixos quando comparados com os valores experimentais, o que sugere que a cinética de adsorção não pode ser representada por esse modelo. Por outro lado, percebe-se pela análise da tabela 6.2, que o processo de adsorção do íon manganês pela zeólita segue, claramente, o modelo cinético de pseudosegunda ordem, o que pode ser visto também pela análise das figuras 6.8 a 6.10. Isso porque altos coeficientes de correlação ( $> 0,99$ ) foram obtidos quando os dados experimentais foram ajustados a este modelo. Além disso, os valores de carregamento calculados aproximam-se dos valores obtidos experimentalmente. De acordo com Taty-Costodes *et al.* (2003), esse tipo de comportamento está relacionado a uma adsorção química que ocorre através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

Os dados obtidos na presente dissertação são consistentes com os resultados obtidos por Taffarel *et al.* (2008) que analisaram a remoção do íon  $Mn^{2+}$  por uma zeólita chilena natural e ativada com NaCl, NaOH,  $Na_2CO_3$  e  $NH_4Cl$ . O processo de adsorção seguiu a cinética de pseudosegunda ordem e a zeólita tratada com NaOH apresentou a maior porcentagem de adsorção com carregamentos igual a 19,8mg/g-zeólita. Em outro trabalho, Taffarel *et al.* (2010) analisaram a adsorção do íon  $Mn^{2+}$  em zeólita revestida com óxido de manganês e ativada com NaCl. O modelo que melhor descreveu o comportamento cinético do processo de adsorção foi novamente o de pseudosegunda ordem com elevados valores de coeficiente de correlação (acima de 0,99). A zeólita revestida com óxido de manganês apresentou um carregamento de

29,72mg/g-zeólita valor maior do que a ativada com NaCl, que apresentou carregamento máximo igual a 13,28mg/g-zeólita.

Os experimentos cinéticos conduzidos com a faujasita não foram repetidos para a zeólita A devido à insuficiência de material.

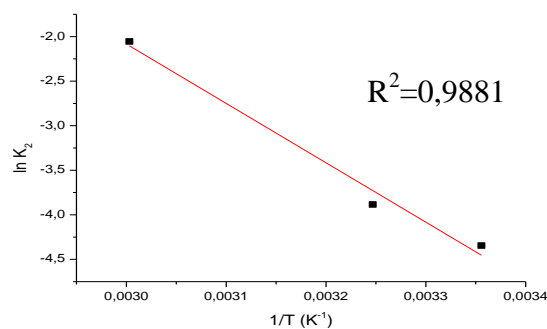
#### 6.4 – Energia de ativação do processo de adsorção

Após os experimentos cinéticos e o ajuste dos dados aos modelos de pseudosegunda ordem foi possível o cálculo da energia de ativação do processo de adsorção pelo uso da equação de Arrhenius:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6.1)$$

onde,  $k_2$  é a constante de velocidade obtida a partir do ajuste cinético ao modelo de pseudosegunda ordem (g/mol.min),  $A$  é a constante de Arrhenius (g/mol.min),  $E_a$  é a energia de ativação do processo de adsorção (J/mol),  $R$  é a constante dos gases (8,314 J/mol.K) e  $T$  é a temperatura (K).

Através da construção de um gráfico  $\ln k_2$  em função de  $1/T$  obtêm-se uma reta onde o coeficiente angular é  $-E_a/R$ , como mostra a figura 6.11.



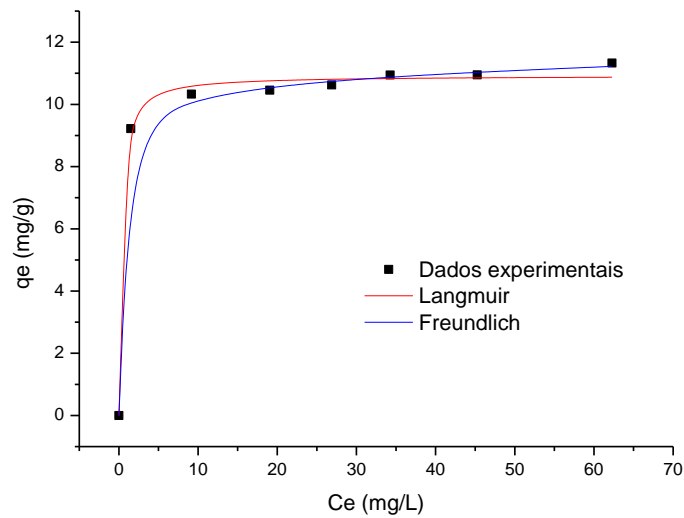
**Figura 6.11:** Energia de ativação do processo de adsorção do íon  $Mn^{2+}$  na zeólita faujasita na faixa de temperatura entre 25°C e 60°C.

De acordo com ZOU *et al.* (2006), a magnitude da energia de ativação fornece informações importantes sobre o tipo de adsorção. A adsorção física é um processo reversível, usualmente representada por valores de energia de ativação entre 5KJ/mol e 20KJ/mol. Adsorções químicas por outro lado são altamente específicas e como já mencionado, ocorrem pelo compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, sendo representadas por valores de  $E_a$  maiores que 40KJ/mol (NOLLET *et al.*, 2003). A energia de ativação, calculada para o processo de adsorção do íon manganês pela faujasita foi de 55,4kJ/mol e dessa maneira, o processo pode ser descrito como uma quimiossorção, confirmando o que já havia sido obtido pelo ajuste dos dados cinéticos ao modelo de pseudosegunda ordem.

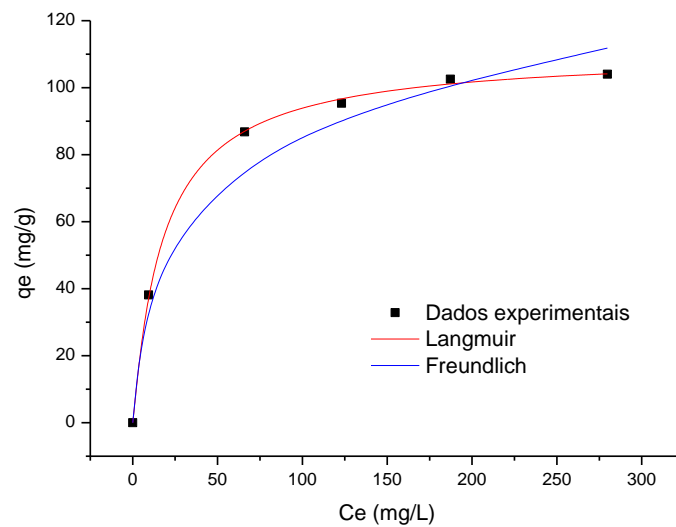
Não foi possível realizar a comparação do valor da energia de ativação obtida nesse estudo com outros trabalhos, pois, até o momento, não são descritos na literatura valores de energia de ativação relativos à adsorção do íon manganês em zeólitas.

## **6.5 – Isotermas de adsorção**

De acordo com Han *et al.* (2011), uma isoterma de adsorção representa a distribuição no equilíbrio das moléculas do adsorvato entre a fase sólida e a fase líquida. É um parâmetro básico para o desenvolvimento de sistemas de adsorção, pois revela informações importantes sobre a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, ou seja, a quantidade requerida do mesmo para remoção de uma determinada massa do poluente no efluente a ser tratado (TAFFAREL e RUBIO, 2009). Nas figuras 6.12 e 6.13, encontram-se as isotermas de adsorção do íon  $Mn^{2+}$  na zeólita faujasita e zeólita A, sendo os dados ajustados às isotermas de Langmuir (equação 4.7) e Freundlich (equação 4.8).



**Figura 6.12:** Isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich construídas com os dados obtidos nos experimentos realizados a  $25\pm 2^\circ\text{C}$  e  $\text{pH}=6,5$  para a zeólita faujasita.



**Figura 6.13:** Isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich construídas com os dados obtidos nos experimentos realizados a  $25\pm 2^\circ\text{C}$  e  $\text{pH}=6,5$  para a zeólita A.

Percebe-se pela análise das figuras 6.12 e 6.13 que as isotermas de adsorção obtidas em ambos os casos são do tipo favorável. Nas tabelas 6.3 e 6.4, são apresentados os valores obtidos para os

parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich bem como os ajustes das curvas ( $R^2$ ) aos dois modelos, para os dois adsorventes utilizados.

**Tabela 6.3:** Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich construídas a  $25\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,5$  para a adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$  na zeólita faujasita.

Modelo isoterma adsorção	Parâmetros	$R^2$
Freundlich	$K_f=9,06$	0,99
	$n=19,25$	
Langmuir	$q_{\text{max}}=10,92$	0,99
	$b=3,39$	

**Tabela 6.4:** Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich construídas a  $25\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,5$  para a adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$  na zeólita A.

Modelo isoterma adsorção	Parâmetros	$R^2$
Freundlich	$k_f=26,70$	0,97
	$n=3,93$	
Langmuir	$q_{\text{max}}=110,89$	0,99
	$b=0,05$	

De acordo com os dados apresentados nas figuras 6.12 e 6.13 e nas tabelas 6.3 e 6.4, a faujasita e zeólita A apresentam um carregamento máximo de manganês em torno de  $10\text{mg Mn}^{2+}/\text{g-zeólita}$  e  $110\text{mg Mn}^{2+}/\text{g-zeólita}$ , respectivamente, ou seja, a faujasita apresentou um valor de carregamento aproximadamente 10 vezes menor do que a zeólita A.

Os dados de adsorção do manganês na faujasita ajustaram-se bem a ambos os modelos de Langmuir e Freundlich, com valores de ajustes ( $R^2$ ) maiores que 0,99. De acordo com TAFFAREL e RUBIO (2010), a aplicabilidade de ambos os modelos indica tanto adsorção em monocamada quanto a existência de heterogeneidade na superfície do material adsorvente. Por outro lado, para a zeólita A, os dados de equilíbrio apresentaram ajuste ligeiramente melhor à

isoterma de Langmuir, indicando que neste caso foi um pouco mais favorecida a adsorção em monocamada com todos os sítios disponíveis na superfície do adsorvente ocupados de maneira homogênea (ASSIS, 2012).

Assim como observado experimentalmente para a zeólita A, Motsi *et al.* (2009) estudaram a adsorção  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  pela zeólita natural clinoptilolita e observaram que o modelo de Langmuir foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais na condição de equilíbrio. De acordo com o modelo aplicado, o íon  $\text{Fe}^{3+}$  foi o que apresentou maior capacidade de adsorção (6,61mg/g), seguido do  $\text{Zn}^{2+}$  (5,38mg/g),  $\text{Cu}^{2+}$  (3,37mg/g) e  $\text{Mn}^{2+}$  cuja capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 2,42mg/g.

Comportamento semelhante ao da adsorção do íon  $\text{Mn}^{2+}$  na faujasita foi observado por Taffarel e Rubio (2010). Neste caso, ambos os modelos descreveram bem o processo de adsorção. Os ajustes encontrados por Taffarel e Rubio foram maiores que 0,99 e a capacidade máxima de adsorção foi de 30,8mg  $\text{Mn}^{2+}$ /g para a zeólita recoberta com óxido de manganês e 7,15mg  $\text{Mn}^{2+}$ /g para a zeólita natural. De maneira similar, Doula (2006) analisou a remoção do íon  $\text{Mn}^{2+}$  pela zeólita clinoptilolita na forma natural e também recoberta com óxido de ferro. Neste caso, foi utilizado o modelo de Langmuir para ajuste dos dados de adsorção no equilíbrio e as capacidades máximas de adsorção encontradas foram 7,69mg/g e 27,12mg/g para a zeólita natural e para a recoberta com óxido de ferro, respectivamente. A capacidade maior de adsorção da zeólita modificada foi atribuída à formação de uma nova superfície de adsorção em relação à zeólita utilizada sem recobrimento.

A seguir, a adsorção do manganês em colunas de leito fixo é discutida.

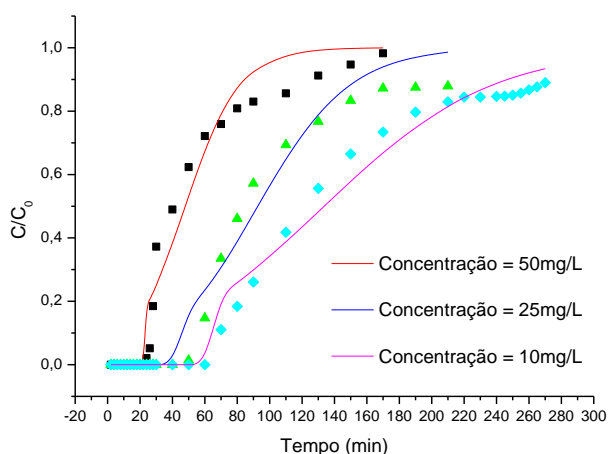
## **6.6 – Experimentos em colunas de leito fixo**

Com objetivo de se verificar o comportamento do processo de adsorção do íon  $\text{Mn}^{2+}$  em sistemas de fluxo contínuo foram realizados experimentos em colunas de leito fixo e em temperatura ambiente ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ), pH 6,5, com as duas zeólitas selecionadas.

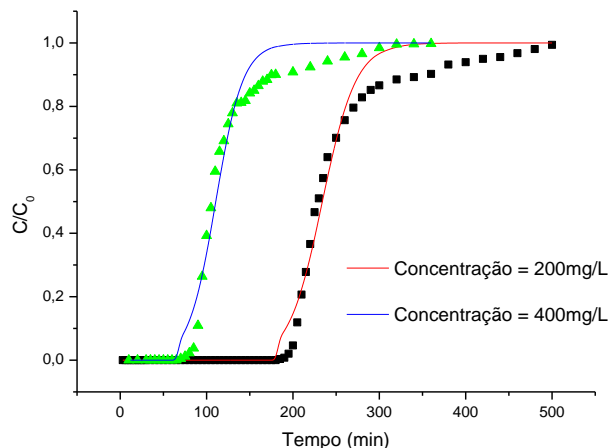
Os resultados apresentados na seção 6.6.1 descrevem a influência dos parâmetros: (i) concentração de  $Mn^{2+}$ , (ii) altura do leito adsorvente e (iii) vazão, nas curvas de trespasse e nos valores de carregamento encontrados. Esses carregamentos são apresentados na próxima seção (seção 6.7) e foram obtidos pelo ajuste das curvas de ruptura ao modelo de Thomas, descrito na seção 4.4.

### 6.6.1 – Influência da concentração inicial de manganês

Nas figuras 6.14 e 6.15, encontram-se as curvas de trespasse do processo de adsorção do íon  $Mn^{2+}$  nas zeólitas faujasita e zeólita A, variando-se a concentração inicial de manganês ( $C_0$ ) entre 10mg/L e 50mg/L para a primeira e na faixa de 200-400mg/L, para a segunda. As colunas de vidro, foram preenchidas com os materiais adsorventes formando um leito de 6cm de altura. Esse leito foi alimentado a vazão constante de 1mL/min para a faujasita e 5mL/min para a zeólita A. A vazão maior utilizada neste caso se deve ao alto carregamento obtido pela zeólita A e a necessidade de ser realizar os experimentos dentro do período de 8 horas. Na tabela 6.5, encontram-se os dados extraídos a partir da análise das curvas de trespasse. Nessas figuras, as linhas contínuas representam o ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de Thomas.



**Figura 6.14:** Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita faujasita de altura igual a 6cm, alimentado a vazão constante de 1mL/min com soluções de manganês em diferentes concentrações, pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^\circ C$ .



**Figura 6.15:** Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita A de altura igual a 6cm, alimentado a vazão constante de 5mL/min com soluções de manganês em diferentes concentrações, pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 6.5:** Dados obtidos nos ensaios de adsorção de manganês em colunas de leito fixo para a faujasita e zeólita A para um leito de altura igual a 6cm, alimentado a vazão constante de 1mL/min e 5mL/min respectivamente com soluções de manganês em diferentes concentrações, pH=6,5; temperatura  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Zéolita	Concentração inicial de $\text{Mn}^{2+}$ (mg/L)	Volume trespasse (mL) <sup>*1</sup>	Tempo de trespasse (min) <sup>*2</sup>	Volume exaustão (mL) <sup>*3</sup>	Tempo exaustão (min) <sup>*4</sup>
Faujasita	10	70	70	270	270
	25	50	50	210	210
	50	26	26	150	150
A	200	1000	200	2400	480
	400	425	85	1300	260

\*1: Volume eluído até o ponto de ruptura, ou seja, até o ponto em que a concentração de manganês efluente à coluna é aproximadamente 5% da concentração inicial.

\*2: Tempo para atingir o ponto de ruptura.

\*3: Volume eluído até o ponto de exaustão, ou seja, até o ponto em que a concentração de manganês efluente à coluna é aproximadamente 95% da concentração inicial.

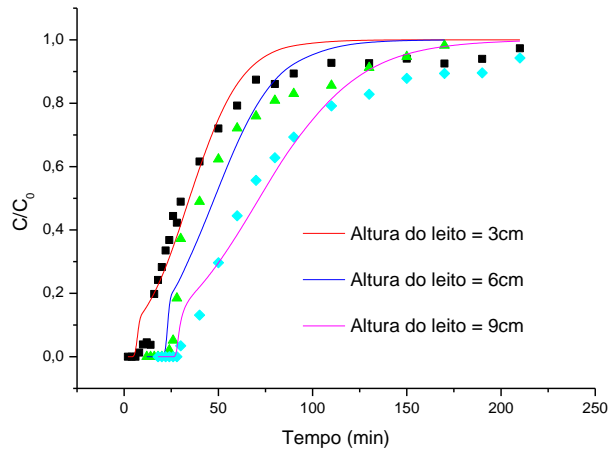
\*4: Tempo para atingir o ponto de exaustão.



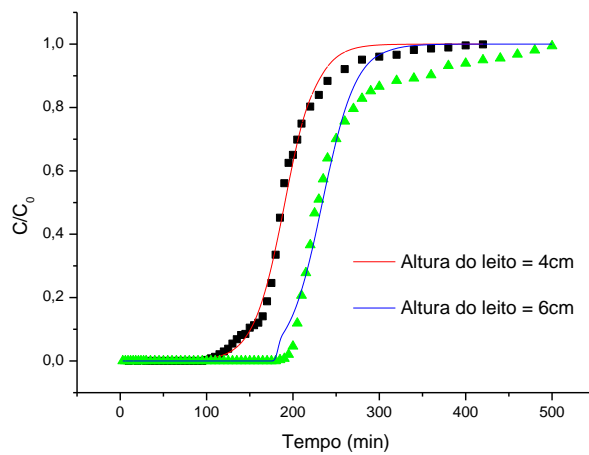
De acordo com as curvas de trespasse obtidas para as duas zeólitas, apresentadas nas figuras 6.14 e 6.15 e pelos dados obtidos para o processo de adsorção em coluna de leito fixo (tabela 6.5), pode-se afirmar que um aumento na concentração do íon na solução que alimenta a coluna provoca uma redução no tempo necessário para a obtenção dos pontos de ruptura (ou trespasse) e de exaustão. Pode-se afirmar também que os leitos alimentados com concentrações do íon mais elevada trataram um volume menor de solução quando comparados aos leitos onde a concentração de  $Mn^{2+}$  foi menor, dado que a vazão nesses experimentos foi mantida constante, (nos experimentos com a mesma amostra de zeólita). Resultados semelhantes foram obtidos por Han *et al.* (2008) que estudaram a adsorção do corante vermelho do congo em casca de arroz em colunas de leito fixo. Os autores realizaram experimentos com concentrações do corante iguais a 18mg/L, 30mg/L e 42mg/L, mantendo-se a altura do leito constante e igual a 12cm e vazão igual a 3,6mL/min. O fato dos tempos de exaustão e ruptura terem sido atingidos mais rapidamente para as soluções de corante mais concentradas foi relacionada à mudança no gradiente de concentração que afeta a taxa de saturação do adsorvente, ou seja, como a capacidade de carregamento da zeólita é finita, uma maior concentração inicial ( $C_0$ ) resulta na saturação mais rápida do leito. Tal comportamento é também consistente com Medvidović *et al.* (2007), em seus estudos a respeito da adsorção de chumbo na zeólita natural clinoptilolita. Os autores relataram que quando a concentração de chumbo na alimentação do sistema foi aumentada de 1,026mmol/L para 2,513mmol/L os tempos de ruptura e exaustão foram atingidos mais rapidamente.

### **6.6.2 – Influência da altura do leito**

Nas figuras 6.16 e 6.17, encontram-se as curvas de trespasse para a adsorção do íon  $Mn^{2+}$  na faujasita e zeólita A, respectivamente, variando-se apenas a altura do leito adsorvente. As colunas de vidro foram preenchidas com os materiais adsorventes resultando em leitos de 3cm, 6cm e 9cm para os experimentos com a zeólita faujasita e 4cm e 6cm para os experimentos realizados com a zeólita A. Os leitos foram alimentados a vazão constante de 1mL/min para a faujasita e 5mL/min para a zeólita A. A tabela 6.6 apresenta os parâmetros obtidos nessas condições experimentais.



**Figura 6.16:** Curvas de trespasse construídas utilizando um leito da zeólita faujasita de alturas variáveis, alimentado a vazão constante de 1mL/min com solução de manganês de concentração igual a 50mg/L ( $Mn^{2+}$ ), pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^\circ C$ .



**Figura 6.17:** Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita A de alturas variáveis, alimentado a vazão constante de 5mL/min com solução de manganês de concentração igual a 200mg/L ( $Mn^{2+}$ ), pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^\circ C$ .

**Tabela 6.6:** Dados obtidos nos ensaios de adsorção de manganês em colunas de leito fixo para a faujasita e zeólita A nos experimentos em que variou-se a altura do leito adsorvente, em pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^\circ\text{C}$ .

Zéolita	Altura leito adsorvente (cm)	Volume trespasse (mL) <sup>*1</sup>	Tempo de trespasse (min) <sup>*2</sup>	Volume exaustão (mL) <sup>*3</sup>	Tempo exaustão (min) <sup>*4</sup>
Faujasita	3	14	14	80	80
	6	26	26	150	150
	9	30	30	210	210
A	4	650	130	1400	280
	6	1000	200	2400	480

\*1: Volume eluído até o ponto de ruptura, ou seja, até o ponto em que a concentração de manganês efluente à coluna é aproximadamente 5% da concentração inicial.

\*2: Tempo para atingir o ponto de ruptura.

\*3: Volume eluído até o ponto de exaustão, ou seja, até o ponto em que a concentração de manganês efluente à coluna é aproximadamente 95% da concentração inicial.

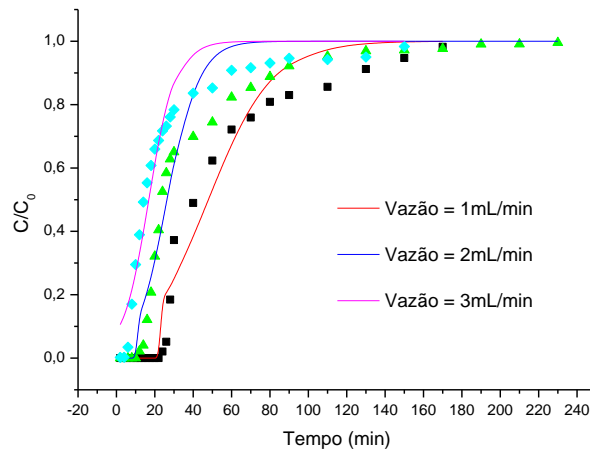
\*4: Tempo para atingir o ponto de exaustão.

Com relação aos efeitos causados pela variação da altura do leito adsorvente, mantendo-se os outros parâmetros constantes, percebe-se que para ambas as zeólitas que os leitos menores atingiram os respectivos pontos de trespasse (ou ruptura) e de exaustão mais rapidamente, logo, os leitos menores trataram um menor volume de solução. Tal comportamento se deve ao fato de que leitos maiores apresentam, conseqüentemente, maior quantidade de material adsorvente disponível para adsorção do íon e, como os outros parâmetros são mantidos constantes, os leitos recebem num mesmo intervalo de tempo a mesma quantidade de adsorvato. De acordo com Malkoc e Nuhoglu (2006), uma ampla zona de transferência de massa é gerada nesses casos, o que favorece a adsorção do íon pelo sólido adsorvente.

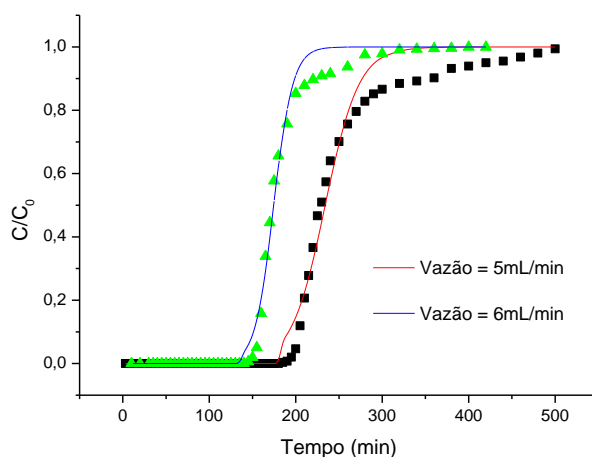
Os resultados dessa dissertação estão de acordo como aqueles obtidos por Hasfalina *et al.* (2012), que estudaram a remoção de cobre por *Hibiscus cannabius, L* em colunas de leito fixo de 10cm de diâmetro interno e 70cm de altura. Nos experimentos em que analisou-se a influência da altura do leito (15cm, 20cm, 25cm e 30cm), percebeu-se que os leitos mais altos trataram um volume maior de solução e levaram um tempo maior para atingirem os tempos de ruptura e de exaustão.

### 6.6.3 – Influência da vazão

Nas figuras 6.18 e 6.19, encontram-se as curvas de trespasse para a adsorção do íon  $Mn^{2+}$  na faujasita e zeólita A, respectivamente, referentes aos experimentos realizados em condições fixas de altura do leito adsorvente e concentração do íon na solução, variando-se a vazão do sistema que alimenta a coluna. As colunas de vidro, foram preenchidas com os materiais adsorventes resultando em leitos de altura igual 6cm para ambos os materiais testados. Os leitos foram alimentados a vazões variáveis de 1mL/min, 2mL/min e 3mL/min para a zeólita faujasita e 5mL/min e 6mL/min para a zeólita A. A tabela 6.7 apresenta os parâmetros obtidos para essa condição experimental.



**Figura 6.18:** Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita faujasita de altura igual a 6cm, alimentado com solução de manganês com concentração igual a 50mg/L ( $Mn^{2+}$ ) em diferentes vazões, pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^{\circ}C$ .



**Figura 6.19:** Curvas de trespasse construídas utilizando um leito de zeólita A de altura igual a 6cm, alimentado com solução de manganês com concentração igual a 200mg/L ( $Mn^{2+}$ ) em diferentes vazões, pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^{\circ}C$ .

**Tabela 6.7:** Dados obtidos nos ensaios de adsorção de manganês em colunas de leito fixo para a faujasita e zeólita A, em diferentes condições de vazão de alimentação do sistema, pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^{\circ}C$ .

Zéolita	Vazão (mL/min)	Volume trespasse (mL) <sup>*1</sup>	Tempo de trespasse (min) <sup>*2</sup>	Volume exaustão (mL) <sup>*3</sup>	Tempo exaustão (min) <sup>*4</sup>
Faujasita	1	26	26	150	150
	2	28	14	160	80
	3	24	8	180	60
A	5	1000	200	2400	480
	6	930	155	1620	270

\*1: Volume eluído até o ponto de ruptura, ou seja, até o ponto em que a concentração de manganês efluente à coluna é aproximadamente 5% da concentração inicial.

\*2: Tempo para atingir o ponto de ruptura.

\*3: Volume eluído até o ponto de exaustão, ou seja, até o ponto em que a concentração de manganês efluente à coluna é aproximadamente 95% da concentração inicial.

\*4: Tempo para atingir o ponto de exaustão.

Ao se analisar as figuras 6.18 e 6.19, bem como a tabela 6.7, percebe-se que quanto maior a vazão, menor é o tempo necessário para que os pontos de trespasse (ou ruptura) e de exaustão sejam atingidos. Os leitos carregados com a mesma quantidade de material adsorvente e alimentados com a mesma concentração do íon manganês deveriam a princípio apresentar o

mesmo comportamento, o que não é observado, pois nos leitos alimentados com vazões elevadas, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato presente na solução é insuficiente para uma adsorção mais efetiva, ou seja, o tempo de residência do soluto no interior da coluna não é longo o suficiente para que o íon metálico ocupe todos os sítios de adsorção disponíveis, o que resulta na diminuição dos tempos de exaustão e de trespasse. Consequentemente, esses leitos tratam um volume menor de solução, fato relacionado com a velocidade da zona de sorção no interior da coluna que se torna maior à medida que a vazão do sistema aumenta (EL-KAMASH, 2008).

Comportamento semelhante ao obtido no presente trabalho foi relatado também por Silva *et al.* (2012) que estudaram a remoção do íon manganês em colunas de leito fixo utilizando calcário calcítico. Uma coluna de 2cm de diâmetro foi utilizada e as vazões de 1mL/min, 2mL/min e 3mL/min foram testadas. Percebeu-se que aumentando a vazão de 1mL/min para 3mL/min, o tempo de ruptura foi atingido mais rapidamente, 122min e 90min respectivamente. O ponto de exaustão também decresceu neste caso, de 400min para 347min para as vazões de 1mL/min e 3mL/min. Da mesma forma, El-Kamash (2008) observou que com o aumento da vazão um menor volume de efluente foi tratado, assim como os tempos de ruptura e exaustão foram atingidos mais rapidamente durante a adsorção dos íons  $Cs^+$  e  $Sr^{2+}$  em zeólita A. A seguir, a modelagem das curvas de trespasse é apresentada, usando para tal o modelo cinético de Thomas.

## **6.7 – Modelagem das curvas de ruptura**

Na modelagem dos dados de adsorção em sistemas de fluxo contínuo, dois modelos são os mais utilizados: o modelo de Adams Bohart e o de Thomas. De acordo com Chu (2010), ambos os modelos são usados inadvertidamente como sendo totalmente diferentes, embora através de mudanças de variáveis seja possível converter o modelo de Thomas à equação de Adams Bohart. Isso significa que matematicamente os modelos são semelhantes. Na realidade, a principal diferença entre os dois modelos se baseia na forma da isoterma de adsorção, que assume a forma retangular para o modelo de Adams Bohart, enquanto, para o modelo de Thomas, ela segue o modelo de isoterma de Langmuir.

Segundo Moura (2012), o modelo de Thomas é adequado para análise das curvas de ruptura em processos de adsorção em que as etapas de difusão no filme e difusão intrapartícula não controlam o processo de adsorção e a cinética segue o modelo de pseudosegunda ordem, como observado no presente trabalho para a faujasita. Portanto, para modelagem das curvas de ruptura produzidas pela adsorção do íon manganês na faujasita e na zeólita A, o modelo de Thomas foi o escolhido. Além disso, os ajustes a este modelo são apresentados nas figuras 6.14 a 6.19 e os parâmetros gerados pelo ajuste dos dados experimentais ao mesmo são descritos na tabela 6.8.

**Tabela 6.8:** Dados obtidos nos ensaios de adsorção de manganês em colunas de leito fixo pela zeólita faujasita e zeólita A, em , pH=6,5 e temperatura  $25\pm 2^\circ\text{C}$  em função dos diversos parâmetros testados.

Zéolita	Altura leito (cm)	Vazão (mL/min)	Concentração (mg/L)	$K_T$ (mL.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	q (mg/g-zeólita)	SSE
Faujasita	6	1	10	2.01	0.19	0.0579
	6	1	25	1.44	0.34	0.0801
	6	1	50	1.27	0.34	0.1310
	3	1	50	1.48	0.37	0.1324
	6	1	50	1.27	0.34	0.1310
	9	1	50	0.83	0.31	0.0681
	6	1	50	1.27	0.34	0.1310
	6	2	50	2.77	0.36	0.2054
	6	3	50	3.21	0.36	0.1584
A	6	5	200	0.28	32.14	0.1338
	6	5	400	0.16	31.65	0.1639
	4	5	200	0.30	36.11	0.0387
	6	5	200	0.28	32.14	0.1338
	6	5	200	0.30	30.11	0.0387
	6	6	200	0.52	28.15	0.0707

### 6.7.1 - Efeito da concentração inicial de manganês

No caso da influência da concentração inicial ( $C_0$ ) na adsorção do íon  $Mn^{2+}$  nas zeólitas faujasita e zeólita A, os valores da constante de velocidade e do carregamento obtidos em cada caso, assim como os valores dos erros (SSE) encontrados referentes ao ajuste dos dados à equação de Thomas são apresentados na tabela 6.8. As figuras 6.14 e 6.15 apresentaram o ajuste ao modelo selecionado.

Analisando-se os dados apresentados na tabela 6.8, percebe-se um carregamento baixo em torno de 0.34mg/g-sólido no caso da faujasita. Observa-se também que a partir de 25mg/L, este não é mais afetado pela concentração de manganês. Similarmente, para a zeólita A, o carregamento foi também praticamente constante, quando a concentração do íon foi variada. Além disso, para ambas as zeólitas, o aumento na concentração de alimentação do sistema provocou uma diminuição na constante de Thomas ( $K_T$ ), sugerindo um aumento na resistência à transferência de massa. Esse comportamento não era esperado, pois a força motriz para a adsorção é justamente a diferença de concentração do adsorvato existente na solução e no sólido adsorvente. Sendo assim, quando a concentração de adsorvato na alimentação da coluna é maior deveria-se observar valores mais elevados da constante de velocidade. Diferentemente dos experimentos em batelada em que variou-se a velocidade de agitação do sistema a fim de se minimizar o efeito da resistência à difusão do adsorvato no filme líquido, nos experimentos em coluna esse efeito parece ter tido papel primordial, devido às diferenças nos procedimentos experimentais adotados nos dois casos.

Os comportamentos observados para os sistemas de leito fixo compostos pela zeólita faujasita e pela zeólita A, quando tais sistemas foram alimentados com diferentes concentrações do íon  $Mn^{2+}$  também foram observados por Silva *et al.* (2012). Naquele estudo, leitos de 20cm de calcário calcítico foram alimentados com duas soluções de  $Mn^{2+}$  de concentrações iguais a 1,5mg/L e 15mg/L, a 25°C e vazão constante de 2mL/min. Variando-se a concentração do íon de 1,5mg/L para 15mg/L percebeu-se uma diminuição na constante de Thomas; de 15,22mL/mg.min para 3,29mL/mg.min. Os valores de carregamento do leito neste caso também não apresentaram grandes variações. Da mesma forma, Srivastava *et al.* (2008) observaram em



seu trabalho sobre a remoção de fenol por cinzas de bagaço uma redução na constante de velocidade de Thomas com o aumento na concentração do fenol na alimentação da coluna.

### **6.7.2 - Efeito da altura do leito**

Os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais produzidos para a faujasita e a zeólita A, assim como os valores dos erros (SSE) encontrados são apresentados na tabela 6.8; enquanto as figuras 6.16 e 6.17 apresentaram as curvas de trespasse obtidas pelo modelo onde analisou-se a influência da altura do leito no processo de adsorção. Observou-se que um aumento na altura do leito provocou: (i) uma diminuição no carregamento da zeólita e (ii) a diminuição na constante de Thomas.

Os leitos de menores alturas apresentaram maiores valores da constante de Thomas ( $K_T$ ) e alcançaram os pontos de ruptura e de exaustão mais rapidamente. Em seu trabalho de adsorção de manganês em calcário calcítico, Silva *et al.* (2012) estudaram o comportamento da adsorção em colunas de leito fixo quando variou-se a altura do leito de adsorção de 15cm para 25cm. Neste caso as curvas de ruptura obtidas também foram modeladas de acordo com o modelo de Thomas e comportamento similar para a constante de Thomas foi relatado, ou seja, um aumento na altura do leito de 15cm para 25cm provocou uma diminuição na constante de Thomas. Para Silva *et al.* (2012), os leitos menores apresentam neste caso uma menor resistência à transferência de massa na fase líquida.

### **6.7.3 - Efeito da vazão**

As figuras 6.18 e 6.19 apresentaram, respectivamente, as curvas de trespasse, geradas pelo modelo de Thomas, para a adsorção em colunas de leito fixo do íon manganês na faujasita e zeólita A, em diferentes vazões. Os valores obtidos para os parâmetros analisados bem como dos erros encontrados (SSE) durante o ajuste dos dados à equação de Thomas são apresentados na tabela 6.8. Percebe-se que um aumento na vazão provocou um aumento nas constantes de Thomas para ambos os materiais adsorventes testados o que sugere difusão na camada limite (ou no filme) como a etapa controlada para as condições experimentais adotadas. Comportamento semelhante foi observado por Silva *et al.* (2012) durante a adsorção de manganês em calcário.

Para os experimentos com a faujasita, um aumento na vazão proporcionou um aumento, ainda que pouco expressivo, nos valores de carregamento do leito adsorvente. Já para a zeólita A um aumento na vazão provocou uma diminuição no valor de carregamento do leito adsorvente. Neste caso o tempo de residência do adsorvato no interior da coluna não foi suficiente para que a adsorção pudesse ocorrer de maneira mais efetiva.

## 7 - CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi proposto o uso da técnica de adsorção/troca iônica para tratamento de efluentes contendo o íon manganês em zeólitas, um material facilmente sintetizável e relativamente barato em comparação aos adsorventes mais empregados. Os resultados obtidos mostraram uma nova aplicação para uma zeólita exaurida da indústria do petróleo (faujasita). Além disso, foi comprovada uma nova aplicação para uma amostra de zeólita A produzida a partir de rejeitos da indústria do caulim. Em ambos os casos, as isotermas de adsorção foram descritas tanto pelo modelo de Langmuir quanto pelo de Freundlich. Entretanto, foi observado que a zeólita A apresentou um carregamento aproximadamente 10 vezes maior do que o obtido para a faujasita, dessa maneira sua afinidade pelo íon manganês é maior.

Em relação aos estudos cinéticos em batelada, pode-se dizer que o processo de adsorção do íon pela faujasita é rápido, sendo o equilíbrio atingido após 3 horas de experimento. Como o modelo de pseudosegunda ordem se ajustou muito bem aos dados experimentais pode-se sugerir que o processo em questão é uma quimiossorção.

A análise das curvas de ruptura foi conduzida a partir do ajuste dos dados ao modelo cinético de Thomas, e percebeu-se que, nos casos em que foram analisados a influência da concentração de manganês e da altura do leito, que a etapa de difusão no filme não pode ser desprezada como determinante nos valores das constantes de Thomas e do carregamento do leito encontrados. Tal comportamento foi confirmado durante a avaliação do efeito da vazão de alimentação na constante de velocidade, que indicou uma diminuição na resistência à difusão no filme com o aumento da vazão. O carregamento nesse caso caiu devido à diminuição do tempo de residência do adsorvato no interior da coluna. De qualquer forma, os ensaios em coluna confirmaram a maior adsorção na zeólita A em comparação com a amostra exaurida de faujasita.

## **8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar as melhores condições operacionais para remoção do íon manganês utilizando a zeólita A.

Realizar análises para determinação de parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de manganês em zeólitas.

Avaliar o efeito da competição de outros cátions metálicos no processo de adsorção do íon manganês nas zeólitas estudadas.

Aplicar colunas de leito fixo em séries para testar a eficiência do processo de sorção/dessorção.

Tratar um efluente industrial; tanto em sistema batelada quanto em colunas de leito fixo.

## 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. Norma 9800/1987, disponível em <<http://www.abnt.org.br>>, acesso em Setembro de 2013.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**. Issue 2, v.280, p.322-333, 2004.

ASSIS, P. A. D. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana de açúcar modificado quimicamente** Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012. 88 p.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; TAVARES, C. R. G. Multicomponent ion exchange isotherms in NaX zeolite: evaluation of Cr/Ca/Mg, Cr/Ca/K and Cr/Mg/K systems. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**. Issue 7, v.83, p.983-990, 2008.

BEIN, T.; MINTOVA, S. **Advanced applications of zeolites**. In: J. Čejka e H. V. Bekkum (Ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier, v. Volume 157, 2005. Advanced applications of zeolites, p.263-288

BILGILI, M. S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**. Issue 1, v.137, p.157-164, 2006.

BIN JUSOH, A.; CHENG, W. H.; LOW, W. M.; NORA'AINI, A.; MEGAT MOHD NOOR, M. J. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. **Desalination**. Issue 1-3, v.182, p.347-353, 2005.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. 102 p.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna** (Mestrado). Tecnologia de Alimentos, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, CURITIBA, 2011. 115 p.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. **Chemosphere**. Issue 8, v.60, p.1141-1150, 2005.

CHU, K. H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. **Journal of Hazardous Materials**. Issue 1–3, v.177, p.1006-1012, 2010.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução nº 357/2005, disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>, acesso em 12/2013.

COOMBS, D. S. A., S.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMASNNS, E.; VEZZALINI, G. **Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names**. Canadian Mineralogist. Canadá: 1571-1606 p. 1997.

CUNHA, E. C. D.; REIS, F. D.; LEÃO, V. A. Estudo em batelada da adsorção de íons  $Mn^{2+}$  em soluções aquosas por zeólitas ativadas. **SEIC - Seminário de Iniciação Científica**, 2012.

DAVIS, M. E. Zeolite and Molecular Sieves: not just ordinary catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**v.30, p.1675-83, 1991.

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

EL-KAMASH, A. M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of  $Cs^{+}$  and  $Sr^{2+}$  ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. **Journal of Hazardous Materials**. Issue 2–3, v.151, p.432-445, 2008.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**. Issue 300, v.46, p.210, 2000.

FONTES, V. A. **Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: Processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo**. (Mestrado). Núcleo de Tecnologia - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2010. 116 p.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. D. C. **REMEDIAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA USANDO ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS LEVES DE CARVÃO**. **Química Nova**. v.29, p.735-740, 2006.

GABALLAH, I.; KILBERTUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**. Issue 1–3, v.62, p.241-286, 1998.

GERBER, G. B.; LÉONARD, A.; HANTSON, P. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**. Issue 1, v.42, p.25-34, 2002.

GHORBANI, M.; EISAZADEH, H. Fixed bed column study for Zn, Cu, Fe and Mn removal from wastewater using nanometer size polypyrrole coated on rice husk ash. **Synthetic Metals**. Issue 15–16, v.162, p.1429-1433, 2012.

GÓMEZ-HORTIGÜELA, L.; PINAR, A. B.; PÉREZ-PARIENTE, J.; SANI, T.; CHEBUDE, Y.; DÍAZ, I. Ion-exchange in natural zeolite stilbite and significance in defluoridation ability. **Microporous and Mesoporous Materials**. Issue 0, v.193, p.93-102, 2014.

GONÇALVES, S. A.; MAGALHÃES, P. L. A.; DOS, S. E. G.; FONSECA, L. R.; SOUZA, P. T. D. **ADSORÇÃO DA PARAFINA C12 EM COLUNA DE LEITO FIXO DE ZEÓLITA 5A**: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Campinas, 2007.

GUELFY, L. R. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera**. Engenharia Química, Universidade Federa do Paraná, Curitiba, 2007. 44 p.

GUIMARÃES, D. **Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica**. (Mestrado). Engenharia de Materiais, UFOP, Ouro Preto - MG, 2010. 173 p.

HAN, R.; DING, D.; XU, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; LI, Y.; ZOU, L. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**. Issue 8, v.99, p.2938-2946, 2008.

HAN, X.; WANG, W.; MA, X. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. **Chemical Engineering Journal**. Issue 1, v.171, p.1-8, 2011.

HASFALINA, C. M.; MARYAM, R. Z.; LUQMAN, C. A.; RASHID, M. Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres. **APCBEE Procedia**. Issue 0, v.3, p.255-263, 2012.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente.** (Doutorado). Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. 142 p.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **2 - Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis.** In: V. J. Inglezakis e S. G. Pouloupoulos (Ed.). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis.* Amsterdam: Elsevier, 2006. 2 - Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis, p.31-56

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita esolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova.** v.27, p.734-738, 2004.

LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society.** Issue 9, v.40, p.1361-1403, 1918.

LAXEN, D. P. H.; DAVISON, W.; WOOF, C. Manganese chemistry in rivers and streams. **Geochimica et Cosmochimica Acta.** Issue 10, v.48, p.2107-2111, 1984.

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

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials.** Issue 1-3, v.135, p.328-336, 2006.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; ABALI, Y. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. **Chemical Engineering Journal.** Issue 1, v.119, p.61-68, 2006.

MALVESTIO, A. C. **Estudo da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo.** (Monografia). Escola de Engenharia de São Carlos - Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 71 p.

MARQUES, P. M. A. R.; CARDOSO, N. A.; WAGNER, S. G. A. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova.** Issue 6b, v.25, p.1145, 2002.

McCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química:** Edigrafos, S.A. Spain, 1998.



MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. Issue 1–2, v.122, p.161-170, 2005.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. STUDY OF ZSM-5 ZEOLITE SYNTHESIS FROM NATURAL CLAYS. **Química Nova**. Issue 1, v.30, p.45-48, 2005.

MING, D. W., DIXON, J.B. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. **Clays Clay Miner.** v.35, p.463–468, 1987.

MISAELIDES, P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. **Microporous and Mesoporous Materials**. Issue 1–3, v.144, p.15-18, 2011.

MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**. Issue 1–2, v.92, p.42-48, 2009.

MOURA, C. P. D. **ESTUDO DE REMOÇÃO DO BENZENO, TOLUENO, p-XILENO E o-XILENO DISSOLVIDOS EM ÁGUA POR ADSORÇÃO EM ORGANOSÍLICA PERIÓDICA MESOPOROSA (PMO)** (Mestrado). Departamento de Química orgânica e inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. 116 p.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**. Issue 3–4, v.42, p.583-590, 2009.

NOLLET, H.; ROELS, M.; LUTGEN, P.; VAN DER MEEREN, P.; VERSTRAETE, W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**. Issue 6, v.53, p.655-665, 2003.

OMRI, A.; BENZINA, M. Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: *Ziziphus spina-christi* seeds. **Alexandria Engineering Journal**. Issue 4, v.51, p.343-350, 2012.

PEREIRA, F. V. . **Remoção de zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia usando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. (Mestrado em Engenharia Ambiental). PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2008.

RAJIC, N.; STOJAKOVIC, D.; JEVTIC, S.; ZABUKOVEC LOGAR, N.; KOVAC, J.; KAUCIC, V. Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. **Journal of Hazardous Materials**. Issue 2–3, v.172, p.1450-1457, 2009.

RENGARAJ, S.; MOON, S.-H. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. **Water Research**. Issue 7, v.36, p.1783-1793, 2002.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering**. 2ª Edição. Boston: PWS Publishing Company, 1995.

RIDA, K.; BOURAOUI, S.; HADNINE, S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. **Applied Clay Science**. Issue 0, v.83–84, p.99-105, 2013.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. D. A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Removal of  $Pb^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  from aqueous solution by natural zeolites associated with eruptive rocks from the serra geral formation, Paraná sedimentary basin. **Química Nova**. v.32, p.1989-1994, 2009.

SIBELE B. C. PERGHER, M. C. E. C. D. REMOÇÃO DE  $Cu^{+2}$  DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM ZEÓLITA NaX. EFEITO DA GRANULOMETRIA. **Química Nova**. v.28, p.397-401, 2005.

SIERRA, P.; CHAKRABARTI, S.; TOUNKARA, R.; LORANGER, S.; KENNEDY, G.; ZAYED, J. Bioaccumulation of Manganese and Its Toxicity in Feral Pigeons (*Columba livia*) Exposed to Manganese Oxide Dust ( $Mn_3O_4$ ). **Environmental Research**. Issue 2, v.79, p.94-101, 1998.

SILVA, A. M.; CORDEIRO, F. C. M.; CUNHA, E. C.; LEÃO, V. A. Fixed-Bed and Stirred-Tank Studies of Manganese Sorption by Calcite Limestone. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Issue 38, v.51, p.12421-12429, 2012.

SILVA, E. A. **Estudo da Remoção dos Íons Cromo(III) e Cobre(II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha Sargassum sp.**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001. 165 p.

SRIVASTAVA, V. C.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D.; SWAMY, M. M. Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Issue 5, v.47, p.1603-1613, 2008.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering**. Issue 4, v.22, p.336-343, 2009.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Removal of  $Mn^{2+}$  from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**. Issue 14, v.23, p.1131-1138, 2010.

TAKEDA, A. Manganese action in brain function. **Brain Research Reviews**. Issue 1, v.41, p.79-87, 2003.

TATY-COSTODES, V. C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**. Issue 1–3, v.105, p.121-142, 2003.

VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ, N.; PERIĆ, J.; TRGO, M.; MUŽEK, M. N. Removal of lead ions by fixed bed of clinoptilolite – The effect of flow rate. **Microporous and Mesoporous Materials**. Issue 3, v.105, p.298-304, 2007.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. Issue 1, v.156, p.11-24, 2010.

WOODARD, F. Industrial waste treatment handbook. Butter Worth Heinemann. Boston. P. 376 – 391, 2001.

ZOU, W.; HAN, R.; CHEN, Z.; JINGHUA, Z.; SHI, J. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Issue 1–3, v.279, p.238-246, 2006.

## 10 – ANEXO

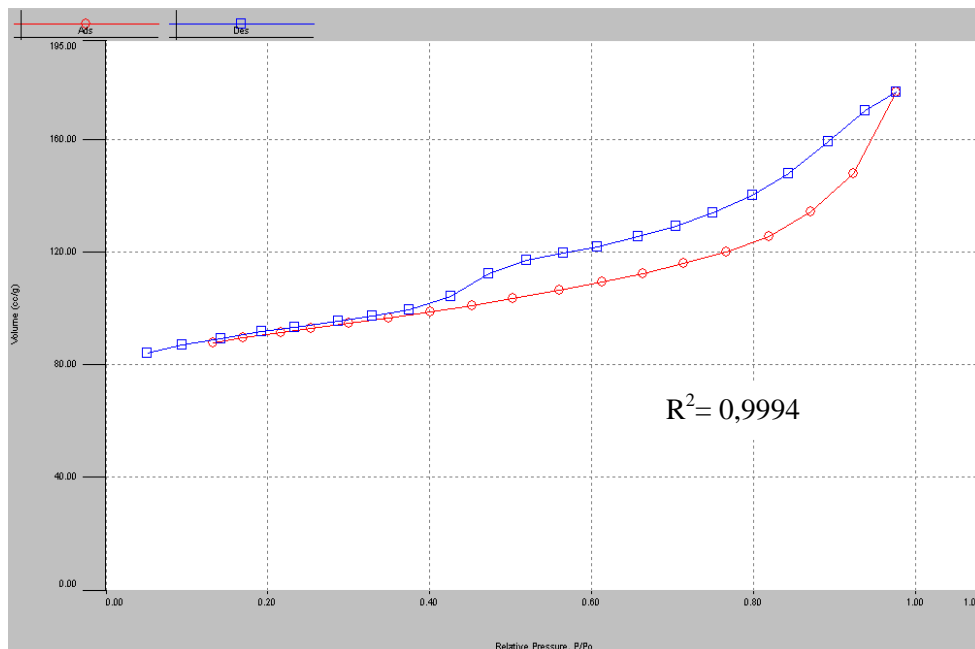
### ANEXO I:

Análise das amostras de zeólita (densidade específica, porosidade e área superficial)

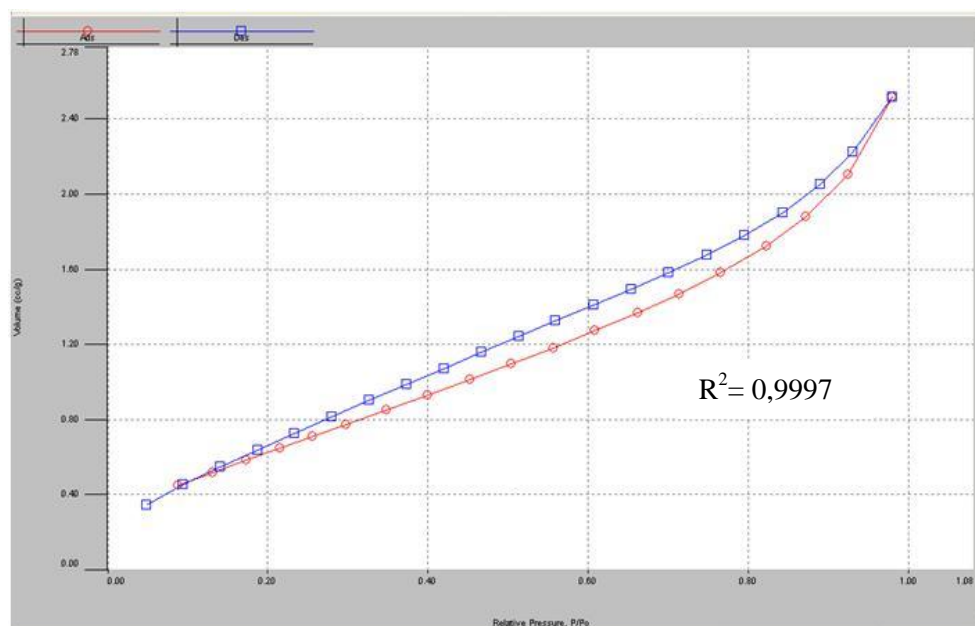
<b>Parâmetros</b>	<b>Zeólita Faujasita</b>	<b>Zeólita A</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,408	1,807
Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	282,339	2,629
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,164	0,001
Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)	462,404	3,851
Constante C	31,240	31,220
Tamanho médio microporos (Å)	14,440	27,738
Volume total poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,30900	0,00390
Diâmetro máximo poros (Å)	394,200	467,100
Diâmetro médio poros (Å)	21,890	29,650

## ANEXO II:

Curvas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as zeólitas faujasita e A



**Figura 1:** Curva de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> referente à amostra de zeólita faujasita.



**Figura 2:** Curva de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> referente à amostra de zeólita A.