

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**KARINE CARSTEN SOUSA**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE METAIS POR  
ZEÓLITAS E DIATOMITAS EM SOLUÇÃO SIMULADORA DE  
DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência do Solo.

**Orientadora:** Dra. Mari Lucia Campos

**LAGES -SC**

**2010**

## **Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária**

Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14<sup>a</sup> Região  
(Biblioteca Setorial do CAV/UDESC)

Karine Carsten Sousa  
Avaliação da capacidade de remoção de metais por  
zeólitas e diatomitas em solução simuladora de  
drenagem ácida de mina / Karine Carsten Sousa  
– Lages, 2010.  
53p.

Dissertação (mestrado) – Centro de Ciências  
Agroveterinárias / UDESC.

1. Remoção. 2. Drenagem ácida de mina. 3. Metais  
pesados. 4. Diatomita. 5. Zeólita. I. Título.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS  
MESTRADO EM CIÉNCIA DO SOLO

**KARINE CARSTEN SOUSA**  
Bióloga

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE METAIS POR ZEÓLITAS E  
DIATOMITAS EM SOLUÇÃO SIMULADORA DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre no Curso de Mestrado em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC.

Aprovado em:  
Pela Banca Examinadora:

Homologado em:

---

Dra. Mari Lucia Campos  
Orientadora – UDESC/Lages - SC

Dr. Luciano Colpo Gatiboni  
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado  
em Manejo do Solo e Coordenador do  
Programa de Pós-Graduação em Ciências  
Agrárias – UDESC/Lages – SC

---

Dr. Jaime Antonio de Almeida  
UDESC/Lages -SC

---

Dr. Adil Knackfuss Vaz  
Diretor Geral do Centro de Ciências  
Agroveterinárias – UDESC/Lages - SC

---

Dr. David José Miquelluti  
UDESC/Lages – SC

---

Dra. Aline Fernandes de Oliveira  
UFSC/Florianópolis - SC

Lages, Santa Catarina  
9 de abril de 2010

Ao meu esposo pelo seu carinho, atenção,  
conselhos e incentivo, com todo meu amor.  
Ofereço

Aos meus amados pais Luiz e Cleusa pelo  
exemplo, amor incondicional e torcida.  
Dedico

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, saúde e perseverança.

Agradeço aos meus amados pais Luiz e Cleusa, pelos conselhos, preocupações, incentivos e amor incondicional que sentem por mim. Minha irmã Giselle e minhas sobrinhas Fernanda e Fabiana que mesmo longe estão presentes em minha vida.

Ao meu esposo Flávio pelo apoio, compreensão, conselhos, incentivo, carinho e por todo seu amor principalmente nos momentos em que mais preciso.

A toda minha família que me admiram e me incentivam, em especial as minhas avós Felicidade e Almira e minha tia Maria que compartilharam de perto todos os momentos deste estudo.

A minha orientadora Mari Lucia, pelas orientações durante a realização deste estudo e principalmente por todos os seus conselhos e sua amizade.

A todos os professores que contribuíram diretamente na realização deste estudo, ao professor David pela análise estatística dos dados e orientação na interpretação dos dados, ao professor Cristian pelas diatomitas cedidas e dúvidas esclarecidas e ao professor Jaime na doação dos materiais zeolíticos e os conhecimentos repassados.

Aos demais professores do Curso de Pós-Graduação Manejo do Solo, pelos conhecimentos adquiridos em sala de aula.

A CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

A toda equipe do Laboratório de Levantamento de Solos e Análise Ambiental, em especial aos bolsistas e voluntários que auxiliaram nas análises, Karoline, Samanta, Joana, Vitor, João e Vinícius.

Aos colegas da Pós-Graduação pela amizade, principalmente a Luciane, a Paula, Camila, Letícia e Michelle.

Aos funcionários Leandro e Fernando na secretaria da pós-graduação e ao laboratoristas Fátima e Henrique pelo auxílio na condução do experimento.

A todos que me de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional.

## **RESUMO**

Um dos principais problemas oriundos da mineração do carvão é a contaminação das águas superficiais e subterrâneas pela drenagem ácida de mina (DAM) proveniente de antigos depósitos de rejeitos. Estes depósitos, ricos em sulfetos, tornam-se fontes geradoras de drenagens com elevados níveis de metais que acabam por contaminar os recursos hídricos das regiões dos empreendimentos minerários. Materiais adsorventes como as zeólitas e as diatomitas tem grande potencial de remoção de metais, porém, sua utilização no tratamento de drenagem ácida de mina não depende só dessa característica, mas também da capacidade de manter sua estrutura mineralógica intacta em valores de pH 3,0 ou menores. Considerando a necessidade de tratar a DAM, este trabalho tem por objetivo avaliar a capacidade de remoção de cobre, ferro e manganês presentes em soluções aquosas simulando parcialmente a drenagem ácida de mina de carvão por diatomita descartada pela indústria cervejeira e zeólita natural proveniente do Município de Urupema, Santa Catarina. Foi determinada a capacidade de remoção dos metais cobre, manganês e ferro, onde em um primeiro momento avaliou-se a capacidade de remoção de cada metal isoladamente, e após avaliou-se a capacidade de remoção dos metais em caráter competitivo. A relação material adsorvente/solução foi de 1:10 segundo o protocolo de Kocaoba (2007), as concentrações iniciais de cada metal foram de 100 e 640 mg L<sup>-1</sup> e as soluções foram ajustadas em pH 3,0 ( $\pm 0,2$ ). O tempo de contato foi de duas horas, sendo uma hora de agitação e uma hora de repouso, após o tempo de contato o material foi centrifugado e o sobrenadante foi retirado para leitura. No processo de competição entre os metais o mesmo protocolo foi seguido, no que se refere à relação material adsorvente/solução, tempo de contato, entretanto, as concentrações iniciais dos metais (100 e 640 mg L<sup>-1</sup>) foram adicionadas simultaneamente. No processo inverso da remoção, a dessorção, foi utilizado o material adsorvente saturado com os metais cobre, manganês e ferro e água destilada a pH 3,0 (relação 1:10). O tempo de contato foi de uma hora, constando apenas de agitação, o material foi centrifugado e o sobrenadante retirado para leitura. A análise estatística utilizada no experimento dos metais isoladamente tanto na remoção quanto na dessorção foi por análise de variância. Na remoção da competição entre os metais foram utilizados modelos univariados e multivariados. Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5%. Houve uma elevada remoção dos metais, porém a dessorção dos metais nas diatomitas também foi alta. A remoção em caráter competitivo dos metais foi elevada, porém com um pequeno decréscimo devido à seletividade dos metais. Os materiais zeolíticos se mostraram mais eficientes na remoção dos metais em soluções simuladoras de drenagem ácida de mina quando comparadas com as diatomitas.

**Palavras-chave:** Remoção. Drenagem ácida de mina. Metais pesados. Diatomita. Zeólita.

## ABSTRACT

One of the main problems arising from coal mining is the contamination of surface and groundwater by acid mine drainage (AMD) from old tailings deposits. These deposits, rich in sulfides, become sources of drainages with high levels of metals that end up contaminating the water resources of the regions of mining enterprises. Adsorbent materials such as zeolite and diatomite has great potential for metal removal, however, their use in the treatment of acid mine drainage depends not only this ability to remove metals, but also the ability to keep its structure intact in mineral values pH 3.0 or lower. Considering the need to treat DAM, this work is to evaluate the ability to remove copper, iron and manganese present in aqueous solutions simulating part of the acid mine drainage from coal by diatomite discarded by the brewing industry and natural zeolite from the city of Urupema, Santa Catarina. It was determined the capacity of removal of copper, manganese and iron, which at first was to evaluate the removal capacity of each metal alone, and after we evaluated the ability to remove metals competitively. The relationship adsorbent material to solution was 1:10 following the protocol of Kocaoba (2007), the initial concentrations of each metal was 100 and 640 mg L<sup>-1</sup> and the solutions were adjusted to pH 3.0 ( $\pm 0.2$ ). The contact time was two hours and one hour of stirring and one hour rest after contact time the material was centrifuged and the supernatant was removed for reading. In the process of competition between the metals the same protocol was followed, as regards material for adsorbent / solution contact time, however the initial concentrations of metals (100 and 640 mg L<sup>-1</sup>) were added simultaneously. In the reverse process of removal, desorption was used absorbent material saturated with the metals copper, manganese and iron and distilled water at pH 3.0 (ratio 1:10). The contact time was one hour, consisting only of agitation, the material was centrifuged and the supernatant removed for reading. The statistical analysis used in the experiments of metals both in isolation and in the removal desorption was by analysis of variance. The removal of competition between the metals were used univariate and multivariate models. For all tests performed was considered the minimum significance level of 5%. There was a high removal of metals, but the desorption of metals in the diatomite was also high. The removal of a competitive nature of the metals was high, but with a slight decrease due to the selectivity of the metals. Zeolitic materials were more effective at removing metals from solutions simulate the acid mine drainage when compared with the diatomite.

**Keywords:** Removal. Acid mine drainage. Metals. Diatomite. Zeolite.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características gerais das zeólitas.....	17
Tabela 2 -	Áreas favoráveis para acumulações de zeólitas no Brasil.....	18
Tabela 3 -	Valor de pH da solução após equilíbrio cinético dos materiais minerais.....	33
Tabela 4 -	Porcentagem de Cu, Mn e Fe removidos nos materiais minerais para as duas concentrações iniciais da solução.....	34
Tabela 5 -	Porcentagem dessorvida de Cu, Mn e Fe nos materiais minerais.....	37
Tabela 6 -	Valores de Cu, Mn e Fe removidos em caráter competitivo.....	39
Tabela 7 -	Níveis Mínimos de Significância da estatística Lambda de Wilks para os contrastes multivariados dos efeitos simples das concentrações iniciais em cada material adsorvente.....	39
Tabela 8 -	Estimativas e níveis mínimos de significância da estatística F para os contrastes univariados dos efeitos simples dos materiais adsorventes em cada dose.....	39
Tabela 9 -	Níveis mínimos de significância da estatística Lambda de Wilks para os contrastes multivariados dos efeitos simples das concentrações iniciais em cada material adsorvente.....	41
Tabela 10 -	Estimativas e níveis mínimos de significância da estatística F para os contrastes univariados dos efeitos simples das concentrações iniciais (10 e 64 mg L <sup>-1</sup> ) em cada material adsorvente.....	41

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 -	Estrutura dos tectossilicatos, estrutura básica das zeóltas.....	16
Figura 2 -	Modelo colunar bidimensional das Zeólitas.....	20
Figura 3 -	Miscrocopia Eletrônica de Varredura da Diatomita.....	22
Figura 4 -	Representação da característica hidrofólica da diatomita calcinada.....	23
Figura 5 -	Localização da bacia carbonífera em relação às bacias hidrográficas.....	26
Figura 6 -	Difratogramas do pó das amostras das Zeólitas Cubana e Basalto com Zeólitas.....	29
Figura 7 -	Difratogramas de raios-X para as diatomitas.....	30
Figura 8 -	Distribuição no Eixo Canônico para a remoção dos metais Cu, Mn e Fe nos materiais adsorventes.....	40

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
1.1 OBJETIVOS.....	13
1.1.1 Objetivo Geral.....	13
1.1.2 Objetivos Específicos.....	14
1.1.3 Hipóteses.....	14
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>15</b>
2.1 MINERAIS ADSORVENTES: ZEÓLITA E DIATOMITA.....	15
2.1.1 Zeólita.....	15
2.1.2 Diatomita	21
2.2 MINERAÇÃO DE CARVÃO E A DRENAGEM ÁCIDA DE MINA.....	25
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
3.1 EXPERIMENTO I - REMOÇÃO E DESSORÇÃO DE Cu, Mn E Fe POR ZEÓLITA NATURAL E DIATOMITA.....	30
3.2 EXPERIMENTO II - REMOÇÃO DOS METAIS Cu, Mn e Fe EM CARÁTER COMPETITIVO.....	32
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>33</b>
4.1 REMOÇÃO DE Cu, Mn E Fe POR ZEÓLITA E DIATOMITA.....	33
4.2 REMOÇÃO COMPETITIVA DE Cu, Mn E Fe POR ZEÓLITA E DIATOMITA.....	38
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>44</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O custo dos métodos convencionais de tratamentos de efluentes associado às exigências da política ambiental atual vem incentivando a pesquisa e o desenvolvimento de métodos alternativos que garantam eficiência e baixo custo. Exemplo disso é o uso de materiais adsorventes naturais e sintéticos que promovem a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos (Jimenez et al., 2004; Chui, 2005; Fungaro e Izidoro, 2006).

Muitos materiais de origem mineral estão sendo utilizados na remoção de metais em meio aquoso. Entre esses materiais minerais os que mais se destacam são: as zeólitas, bentonitas, caulinita e diatomita, entre outros. Estes minerais possuem vantagens quando comparados aos tratamentos convencionais, pois minimizam os resíduos gerados, possuem fácil recuperação dos metais e possibilidade da reutilização destes minerais adsorventes (Rubio e Tessele, 2004; Spinelli et al., 2005). A escolha de materiais adsorventes alternativos deve levar em consideração a capacidade de sorção do material, a abundância e o custo.

A utilização de minerais adsorventes no tratamento de efluentes com elevada acidez é um desafio, pois vários estudos apontam para a não manutenção de sua estrutura mineralógica quando em contato com soluções com pH menor que 4,0 (Doula & Ioannou, 2003; Motsi et al., 2009; Río et al., 2008; Mohan & Chander, 2006; ). Porém, a seleção de minerais adsorventes com alta capacidade de sorção e baixo custo, que possam ser utilizados no tratamento de efluentes ácidos como a drenagem ácida de mina (DAM), seria de extrema importância para garantir o tratamento desse efluente e assim minimizar o impacto da DAM nos corpos d'água e solo das regiões mineradoras.

O Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) publicou em 2002, um relatório sobre impacto ambiental da mineração no Brasil. Este relatório apresenta como principal problema da mineração de carvão em Santa Catarina, a contaminação das águas superficiais e subterrâneas pela drenagem ácida proveniente de antigos depósitos de rejeitos e enfatiza a necessidade de recuperação da Bacia Carbonífera Sul Catarinense.

Os corpos d'água que recebem descargas de DAM, advindas da mineração de carvão, apresentam geralmente valores de pH na faixa entre 1,5 e 4,0, concentração elevada de Fe dissolvido ( $100\text{--}1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e níveis significativos de metais tóxicos tais como Pb, Hg, Cd e

As (Ortiz & Teixeira, 2002). Os rios Tubarão, Urussanga e Araranguá, que recebem drenagem ácida advinda da mineração de carvão, apresentavam em suas águas, segundo levantamento da Mitsubishi Material Corporation (1997) valores de Mn, dez vezes e, de Fe e Al mil vezes maiores que os valores permitidos pelo CONAMA 20/86 para águas classe I ( $0,1 \text{ mg Al L}^{-1}$  e  $0,3 \text{ mg Fe L}^{-1}$ ).

Existem vários métodos de tratamento de DAM utilizados para alcançar os níveis de descarga de poluentes permitidos pela legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente – RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 ([www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br)). O melhor método entre as alternativas de tratamento, é a que apresenta a melhor relação entre os fatores técnicos relacionados ao efluente (por exemplo, volume e características químicas dos efluentes) e os fatores econômicos (Gazea et al, 1996). Os sistemas de tratamentos convencionais envolvem neutralização e precipitação pela adição de substâncias alcalinas, porém estes apresentam as seguintes desvantagens: (1) necessidade de uma grande dose de material alcalino para manter o pH acima de 6,5; (2) os íons metálicos presentes na DAM não são recuperados; e (3) produção de grandes quantidades de lodo, que devem ser dispostas de maneira adequada envolvendo altos custos (Fungaro e Izidoro, 2006).

Considerando o alto custo dos tratamentos químicos convencionais para remoção de metais pesados de efluentes, principalmente os presentes nas águas de drenagem ácida de mina e a possibilidade de utilização de material zeolítico e diatomita, de baixo custo, como adsorvente de metais, este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de remoção de Cu, Fe e Mn em meio aquoso, a pH 3,0 (simulando DAM), por materiais zeolíticos de origem mineral identificado e coletado na região de Urupema, Santa Catarina e outro proveniente de Cuba que é comercializada no Brasil e diatomita utilizada pela indústria cervejeira em duas formas diferentes, antes da filtragem da cerveja e outra após filtragem da cerveja que sofreu um tratamento térmico.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a capacidade de remoção dos metais cobre, manganês e ferro em uma solução aquosa ácida em pH 3,0 simulando a drenagem ácida de mina, por quatro materiais adsorventes. Os materiais adsorventes testados foram: dois materiais zeolíticos: um basalto com zeólita (ZB) coletado e identificado no Município de

Urupema-SC e uma zeólita pura (ZC) importada de Cuba pela empresa Celta Brasil; uma diatomita utilizada na indústria cervejeira para filtragem da cerveja em duas formas: a diatomita antes de sua utilização na filtragem da cerveja (Dnov) e a diatomita tratada (Drec) após a filtragem da cerveja, porém submetida a um tratamento térmico para a desobstrução de seus poros saturados pela matéria orgânica.

#### 1.1.2 Objetivos Específicos

Avaliar a capacidade de remoção e dessorção dos metais cobre, manganês e ferro em solução aquosa ácida em pH 3,0 com ácido sulfúrico para a simulação da drenagem ácida de mina pelos materiais adsorventes ZB, ZC, Dnov e Drec;

Comparar a remoção e dessorção dos metais cobre, manganês e ferro através da adição simultânea dos metais em solução aquosa ácida com ácido sulfúrico em pH 3,0 para a simulação da drenagem ácida de mina nos materiais adsorventes ZB, ZC, Dnov e Drec.

#### 1.1.3 Hipóteses

A remoção de cobre, manganês e ferro em soluções aquosas ácidas simuladoras de drenagem ácida de mina pelos materiais zeolíticos basalto com zeólitas e da zeólita pura comercial é elevado.

A remoção de cobre, manganês e ferro em soluções aquosas ácidas simuladoras de drenagem ácida de mina pelo material fossilizado diatomita nova e da ditomita recuperada é elevada.

A presença simultânea de cobre, manganês e ferro em soluções aquosas ácidas simuladoras de drenagem ácida de mina não interfere na remoção desses metais pelos materiais zeolíticos e pelas diatomitas.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 MINERAIS ADSORVENTES: ZEÓLITA E DIATOMÁCEA

#### 2.1.1 Zeólita

Descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Crönsted, a palavra originária do grego *zein* que significa ferver e *lithos* pedra, é uma alusão que o mineralogista fez ao observar o aquecimento rápido de um mineral natural.

As zeólicas pertencem a um dos maiores grupos minerais, com mais de 40 espécies naturais e 38 tipos de estruturas diferentes. A composição química e a estrutura cristalina das zeólicas resulta em propriedades específicas que favorecem inúmeras aplicações tecnológicas, o que tem induzido a proliferação de espécies sintetizadas, com pelo menos 150 espécies produzidas em laboratório (Schobbenhaus et al. 1997; Ming & Mumpton, 1989; Shinzato, 2007). O termo zeólita é usado para designar os minerais pertencentes à família dos aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, cuja fórmula estrutural têm a seguinte razão molar:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$ ,  $\text{O} : (\text{Si} + \text{Al}) = 2$ . Anteriormente, admitia-se o termo zeólita apenas para minerais cuja estrutura fosse somente de tetraedros de Si ou Al, mas com o decorrer dos estudos todas as espécies que obedeciam as características básicas foram denominadas zeólicas. A definição de zeólita, pode ser dada a toda estrutura cristalina caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion, e não somente o Si e o Al, sendo então mais amplo do que só o universo dos tectossilicatos (Shinzato, 2007; Gutiérrez, 2004; Kleinübing, 2006; Fernández, 2005). Mesmo com o reconhecimento da ampliação do termo zeólita, admitindo a presença de outros cátions além do Si e Al em sua estrutura tetraedral, para a International Mineralogical Association – IMA a representação com os cátions Si e Al ainda prevalece.

A fórmula estrutural da zeólita pode ser representada por  $M_x^n [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y ]_{m\text{H}_2\text{O}}$ , onde, M é o cátion de valência n; m é o número de moléculas de água, x e y indicam o número de octaedros e tetraedros respectivamente, por célula unitária da zeólita.

A célula unitária é a estrutura básica da zeólita, ou seja, é a menor estrutura capaz de representá-la. Os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  são ligados por átomos de oxigênio. A substituição do Si pelo Al gera um déficit de uma carga negativa que pode ser compensada por cátions intersticiais (figura 1), formando uma estrutura aberta, com canais onde as moléculas de água e outros íons podem se acomodar com considerável movimentação, permitindo assim a troca catiônica e hidratação reversível. Entretanto dois tetraedros de  $\text{AlO}_4^-$  não podem constituir vizinhos contínuos, seguindo a regra de Lowenstein (Shinzato, et al. 2008, Gutiérrez, 2004; Fernández, 2005).

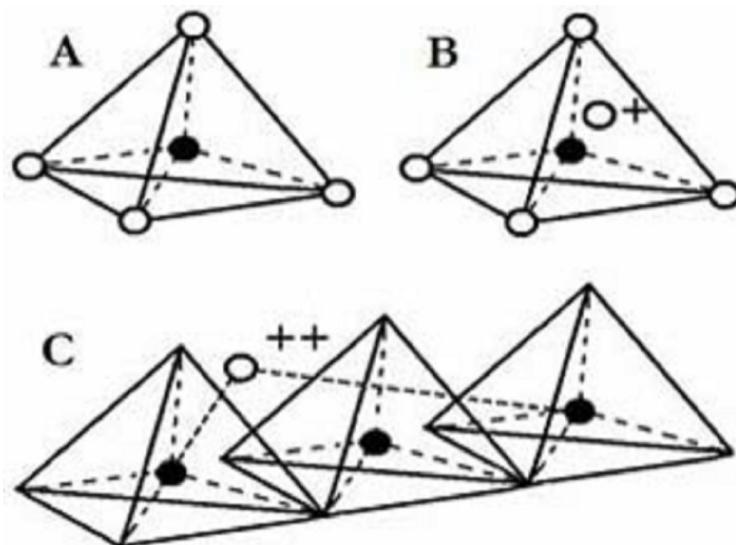


Figura 1 - Estrutura dos tectossilicatos, estrutura básica das zeóltas. A. Tetraedro formado por um átomo de silício (círculo preto) no centro e átomos de oxigênio nos vértices . B. Tetraedro formado com um átomo de alumínio (círculo central), quatro átomos de oxigênio nos vértices. O cátion monovalente ( $\text{O}^+$ )compensando a carga gerada pela substituição isomórfica do Si pelo Al. C. Cátion divalente ( $\text{O}^{++}$ )ligado para compensar a substituição do silício pelo alumínio em uma cadeia múltipla.

Fonte: Luz, 1995

O ordenamento dos tetraedros de Si e Al na estrutura da zeólita dá-se na forma de anéis ou formato circular, devido à ligação dos oxigênios comuns nos tetraedros. A microporosidade deste mineral determina a maior área superficial interna em relação a sua área superficial externa. Os canais formados pelo ordenamento dos tetraedros nas zeóltas possuem tamanhos diferenciados e estes por sua vez podem ser classificados pelo seu tamanho. A diferença do tamanho dos poros permite a seletividade de cátions na estrutura da

zeólita, essa propriedade de seleção das zeólitas permite chamá-las de “peneiras moleculares” (Linz, 2003; Gutiérrez, 2004; Hernadez et al. 2005; Monte & Resende, 2005).

Quando as zeólitas são submetidas ao aquecimento, elas desidratam sem que ocorra mudança na estrutura cristalina. O desprendimento das moléculas de água causado pela desidratação pode ser preenchido por outros cátions e substâncias e até mesmo novamente por moléculas de água. A zeólita suporta altas temperaturas sem colapsar sua estrutura cristalina, podendo chegar a temperaturas superiores a 400 °C. Algumas características físico-químicas da zeólita podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características gerais das zeólitas. Adaptado de Gutiérrez (2004).

Propriedades	Valor
Diâmetro do Poro	2 a 12 Å
Diâmetro da Cavidade	6 a 12 Å
Área de Superfície Interna	500 -1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Capacidade de Troca Catiônica	0 a 650 meq 100g <sup>-1</sup>
Estabilidade Térmica	De 200 °C até 1000 °C

As zeólitas podem ser encontradas em uma ampla diversidade de ambientes podendo variar quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos (Schobbenhaus et al., 1997). As condições de temperatura, pressão e atividade iônica são determinantes para a formação dos mais variados tipos de zeólitas encontrados naturalmente. As zeólitas naturais são formadas pela precipitação de fluídos, ocorrências hidrotermais ou alteração da massa vítreia vulcânica. Outra maneira de formação das zeólitas é em amígdalas e fendas de rochas ígneas, principalmente em rochas vulcânicas básicas, em rochas metamórficas de baixo grau e ainda em rochas sedimentares. (Monte & Resende, 2005; Kleinübing, 2006; Luz, 1995).

No mundo as jazidas de zeólitas exploradas comercialmente se destacam os EUA, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coréia as quais tem em média conteúdo zeolítico maior que 60%, podendo alcançar até 90% (Dyer, 1995 apud Monte & Resende, 2005). No Brasil, as que revelam potencialidade de exploração econômica ou aquelas cujos condicionamentos geológicos podem servir como guias de

prospecção regional, destacam-se três ocorrências no cenário nacional: 1) Formação Corda – Bacia do Parnaíba (MA/TO), 2) Formação Adamantina – Bacia do Paraná (SP) e 3) Formação Botucatu – Bacia do Paraná (MS)(Monte & Resende, 2005).

Do ponto de vista petrográfico a Formação Serra Geral, no Brasil, tem distribuição irregular e descontínua. O caráter não explosivo do vulcanismo basáltico não propicia a formação, por exemplo, de tufos, mas é favorável ao desenvolvimento de importantes depósitos econômicos de zeólitas (Branco e Gil, 2002). As zeólitas podem formar agregados cristalinos, com uma ou mais espécies. Na tabela 2 podem ser visualizadas as áreas com acúmulo do material zeolítico, bem como sua formação e período. Em Santa Catarina, elas repetem o padrão de distribuição encontrado no Rio Grande do Sul. A faixa de maior concentração, que começa na região de Lajeado (RS) e se estende para NE, atravessa a divisa dos dois Estados e continua em São Joaquim e Bom Jardim da Serra. Fora dessa zona mais rica, há afloramentos esparsos em quase toda a área de afloramento da Formação Serra Geral, principalmente entre Macieira e Brunópolis (SC), com presença menor nos tipos petrográficos ácidos ou intermediários. Em todos os casos, são encontradas heulandita, estilbita, laumontita, escolecita e mordenita, em ordem decrescente de abundância. A heulandita e a estilbita parecem ser bem mais abundantes que as demais.

Tabela 2 - Áreas favoráveis contendo acumulações de zeólitas no Brasil. (Monte & Resende, 2005).

Unidade	Idade	Localização	Litologia de interesse
Ilha de Trindade	Terciário / Quaternário	Ilha Oceânica	Lavas e piroclásticas alcalinas
Ilha de Fernando de Noronha	Terciário	Ilha Oceânica	Lavas, tufos e piroclásticas alcalinas
Formação Boa Vista	Terciário	PB	Basaltos, cineritos e bentonitas
Bacia do Paraná	Cretáceo	MG, PR	Arenitos, tufos, argilas (alteritos)
Formação Bauru			
Formação Serra Geral	Cretáceo	PR, MS, SP, SC, RS, GO, MG	Lavas vítreas, sedimentos intercalares
Formação Caiuá	Cretáceo	PR, MS, SP	Arenitos róseos, arroxeados e avermelhados, origem eólica e fluvial
Formação Uberaba	Cretáceo/Terciário	MG	Arenitos tufaceos
Bacia Sanfranciscana,	Cretáceo	MG	Vulcanitos, vulcanoclásticas e rochas sedimentares associadas
Formação Mata da Corda			
Bacia do Takutu	Jurássico/Cretáceo	RR	Vulcânicas e sedimentos sobrepostos
Grupo Pernambuco:	Cretáceo	PE	Vulcânicas e vulcanoclásticas
Formação Ipojuca			
Formação Cabo	Terciário	PE	Conglomerados com fragmentos de vulcânicas

O grupo das zéolitas é muito amplo tendo mais de 40 espécies minerais diferentes. Para a classificação das diferentes espécies minerais de zeólita a *Structure Commission of the International Zeolite Association* (International Zeolite Association, 2004) definiu um código para diferentes tipos de zeólitas encontradas naturalmente, que consiste de três letras maiúsculas. Como exemplos a laumontita = LAU, a heulandita = HEU, estilbita = STI, philipsita = PHI entre outros. Segundo Correia et al. (2010), os materiais zeolíticos avaliados no presente estudo que é proveniente do município de Urupema-SC (ZB), trata-se de uma heulandita, enquanto que o proveniente de Cuba (ZC) trata-se de uma clinoptilolita. Dentre os diferentes tipos de zeólitas naturais encontrados serão destacadas a clinoptilolita e a heulandita.

O grupo da heulandita é o mais abundante encontrado na natureza, com uma fórmula química  $(\text{Na,Ca})_{2,3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot12\text{H}_2\text{O}$ . A clinoptilolita, entre outros tipos de zeólita como a modernita e a laumonita pertencem ao grupo da família das heulanditas. A clinoptilolita é um aluminossilicato de sódio potássio e cálcio, sua fórmula química molecular  $(\text{Na,K,Ca})_{2,3}\text{Al}_3(\text{AlSi})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot12\text{H}_2\text{O}$ . A topologia encontrada nas heulanditas bem como na clinoptilolita, contém dez sistemas de anéis de canais de poros e oito membros de tetraedros em cada anel (Figura 2), (Ambruster, 2001). Entretanto, mesmo com uma topologia semelhante existem algumas particularidades as quais diferenciam a heulandita da clinoptilonita (Zhao, 1998; Gutiérizz, 2004).

Dentre as particularidades encontradas entre a heulandita e a clinoptilonita, a relação Si/Al e a estabilidade térmica são as principais. A heulandita tem uma relação  $\text{Si/Al} \geq 4,0$ , enquanto que para a clinoptilolitas, a relação Si/Al é menor ou igual a 4,0. Entretanto, a relação Si/Al não é a única maneira de diferenciação entre os dois tipos de zeólitas. A estabilidade térmica é a principal propriedade que diferencia as heulanditas e as clinoptilolitas (Correia, 2010; Armbruster, 2001; Zhao, et al., 1998). Em temperaturas superiores a 350 °C a heulandita sofre contrações e torna-se amorfa. Este comportamento, em clinoptilolitas, só pode ser observado em temperaturas superiores a 750 °C. (Fernández, 2005; Correia, 2010, Gutiérizz, 2004).

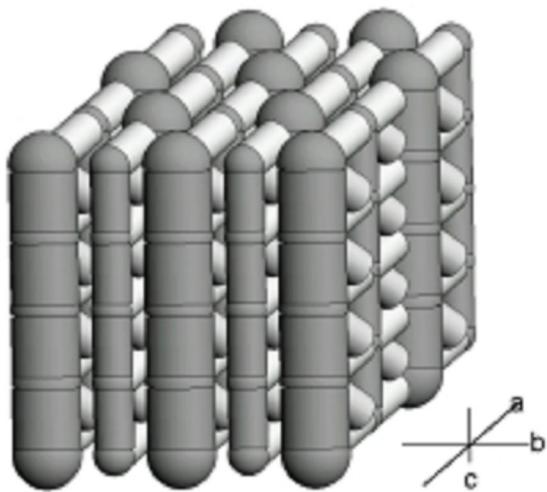


Figura 2 - Modelo colunar bidimensional. Distribuição de canais paralelos de 10 membros em heulandita. Cinza escuro representam oito e dez sistemas de anéis de canais; cinza claro representa oito sistemas de anéis de canais paralelos.

Fonte: Armbruster, 2001

Uma das principais aplicações das zeólitas naturais está relacionada com a sua capacidade de troca de íons, propriedade utilizada no processo de remoção e recuperação de metais pesados contidos nos efluentes industriais. Essa propriedade normalmente permite a recuperação do metal e a regeneração da zeólita. A troca iônica é influenciada por diversos fatores, dentre eles: concentração e natureza dos íons em solução, temperatura, pH e estrutura cristalina (Rodriguez-Iznaga et al., 2002).

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros (Aguiar & Novaes, 2002). Uma das principais propriedades das zeólitas é o tamanho de poros, seus microporos possuem aberturas de 0.4 a 0.8 nm e são constituídos por canais e/ou cavidades de dimensão limitada (Guisnet & Ribeiro, 2004). A capacidade de adsorção também depende da natureza, composição química, pH e temperatura da solução, e das características dos cátions trocáveis (Ramos, 2004; Rodrigues, 2002).

A troca iônica envolve a substituição dos íons que estão na estrutura cristalina da zeólita pelos íons do metal em solução (Inglezakis et al., 2002). O tipo de cátion e sua posição na série de seletividade, também, influenciam a eficiência da troca. A capacidade de troca das zeólitas esta relacionada tanto à geração de cargas negativas, por substituição isomórfica do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  em posições tetraedrais quanto à presença dos grupos funcionais de superfície, principalmente  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . (Ming & Dixon, 1987; Shinzato, 2007).

Em zeólicas, o processo de troca de íon dominante geralmente é a quimiossorção, onde ocorre a formação de complexos estáveis de esfera interna, devido ao fato que grupos funcionais (principalmente OH<sup>-</sup>) formam ligações químicas fortes com íons do metal fora do envelope de hidratação (Jenne, 1998). Porém, devido à complexidade das interações e o grande número de fatores e fenômenos físicos e químicos envolvidos se faz necessário estudos de casos, com o objetivo de dispor de informações a respeito das diferentes capacidades de adsorção de cada material zeolítico.

### 2.1.2 Diatomita

A diatomita é também conhecida como terra infusória, terra diatomácea ou marga diatomácea, é um mineral de origem sedimentar originado de frústulas ou carapaças de organismos unicelulares ou algas microscópicas fossilizadas de origem aquática, marinha ou lacustres. A fossilização ocorre devido ao depósito de sílica sobre sua estrutura desde o período Pré-cambriano. Por apresentar estrutura de sílica, as frústulas podem se formar indefinidamente nas camadas geológicas da crosta terrestre. As partículas possuem em média de 50 a 100 µm, entretanto, as partículas da diatomita podem variar de 1 a 1000 µm. O formato das diatomitas é irregular e dependente do tipo de alga que é formada. As algas de origem aquática possuem simetria bilateral com formatos de navios, penas, agulhas, enquanto que as de simetria radial assemelhando-se a discos ou bolas de golfe tem sua origem marinha (França, et al. 2008; Vargas, 2007; Braga, 2008; França, et al, 2008;).

A estrutura da diatomita é constituída principalmente de sílica amorfa hidratada ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), e a quantidade de água livre pode variar de 10 a 60% do seu peso e a sílica pode chegar a valores superiores a 90% de sua estrutura. Além disso, a diatomácea pode ser constituída de alumina, ferro, metais alcalinos e alcalinos terrosos. As diatomitas podem também estar associadas a minerais co-depositados como a argila, areias quartzosas, gipssita, mica, feldspatos, carbonatos (Sobrinho, 1979; França e Luz 2005, Pimentel e Paccola 2007, Souza et al. 2003) e ainda em menor frequência podem ser encontradas associadas à pirita, enxofre e manganês (França et al., 2008). Sua coloração pode variar dependendo do teor de matéria orgânica e óxidos de ferro existentes na diatomácea, essa coloração pode variar de branco a cinza escuro (Braga, 2008).

A diatomita é um mineral leve, de baixa massa específica com estrutura porosa assemelhando a um favo de mel (Figura 3), a qual lhe confere uma elevada área superficial específica. Além disso, possuem baixa condutividade térmica, alta abrasividade e inércia em

contato com líquidos e gases químicos (Souza, 2003; França, et al., 2001; Britto, et al. 2007; Mello & Pawlowsky, 2002; Pimentel & Paccola, 2007; Silva et al. 2009).

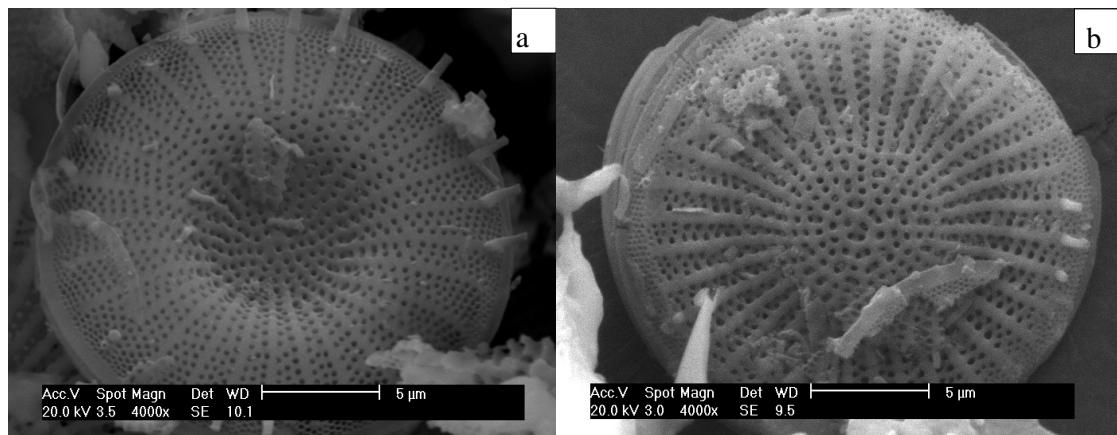


Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura da Diatomita. a. micrografia da diatomita antes da utilização no processo de filtragem; b. Diatomita após tratamento térmico para desobstrução de seus poros provocados pelo processo na filtragem (Goulart et al, 2010, dados não publicados).

Os principais produtores de diatomita no mundo são os Estados Unidos da América e a China, suas produções correspondem a 37,7 e 19% respectivamente. No Brasil, a produção de diatomita teve início em 1937, no estado de Pernambuco. Os depósitos de diatomitas ocorrem em toda a orla marítima e terrenos de formação lacustres de água doce, seus depósitos são encontrados em uma profundidade média de dois metros. Os principais estados com depósitos de diatomita são o Ceará, Rio Grande do Norte, Bahia, Rio de Janeiro, Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina. (Silva, 2009; França, et al, 2005).

A lavra da diatomita, em se tratando de um sedimento de fácil remoção, se dá pelo auxílio de uma pá escavadeira, não precisando do uso de explosivos. Quando os depósitos da diatomita encontram-se em lagos, sua remoção é feita por dragagens. Segundo Luz e França (2001) a diatomita é um sedimento com umidade variando de 30 a 60% em alguns casos, onde o clima é favorável, o sedimento passa por uma secagem ao sol antes de submetê-las no processo de beneficiamento.

Após secagem ao sol, no qual também ocorre a queima de impurezas, tal como a matéria orgânica, por exemplo, a diatomita é submetida à calcinação. Nesta fase a barrilha,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , é adicionada numa relação 10 a 20% de diatomita e 2% de barrilha. Esta diminui o ponto de fusão da sílica, auxiliando na aglomeração das partículas devido a eliminação das impurezas presentes na diatomita. A temperatura no processo de calcinação varia de 800 a

1000 °C. (França, et al, 2008; França et al, 2005; França e Luz, 2001; Horn Filho e Veiga, 1980; Sobrinho e Luz, 1979).

A calcinação promove a desidroxilação da superfície da diatomita diminuindo drasticamente os grupos silanol (Si–OH) e aumentando os grupos siloxana (Si–O–Si). A remoção dos grupamentos –OH da superfície da diatomita coletada em Al-Azraq, Jordânia, após tratamento térmico a 980 °C, foi observada por Khraisheh et al. (2005). A figura 4 apresenta um esquema criado por esses autores para representação das características hidrofóbicas da diatomita calcinada. Essas alterações nos grupos funcionais na superfície da diatomita conduzem a alterações nas propriedades físicas do material. O tratamento térmico a 980 °C resultou em diminuição no volume de microporos de 0,022 para 0,0 cm<sup>3</sup>/g, neste caso a calcinação levou a perda de área superficial total. Uma diminuição no volume total de poros para diatomita calcinada também foi observado por estes autores. Isto significa que o diâmetro do poro aumentou devido à fusão das paredes dos microporos, o que resulta em um aumento na porosidade interna (Khrasheh et al. 2005). A desidroxilação da superfície associado às alterações físicas promovidas pela calcinação a 980 °C levaram a uma menor capacidade de remoção de corantes em soluções aquosas pela diatomita tratada em comparação a natural.

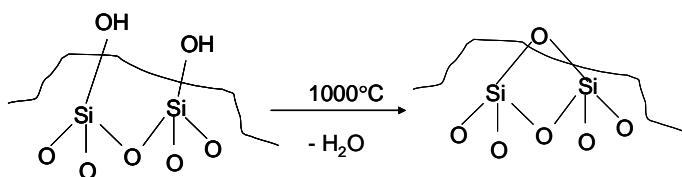


Figura 4 - Representação da característica hidrofóbica da diatomita calcinada a 980 °C. Modificado de Khrasheh et al. (2005).

Após analisar a desidroxilação da superfície da diatomitas tratadas termicamente (650 a 1000°C), Yuan et al (2010) concluíram que há poucos sítios ácidos de Lewis (L) e Bronsted (B) presentes na diatomita após a calcinação e que esses são fracos. Para esses autores, os sítios L são resultado da presença de minerais de argila e os sítios B da ligação de H a grupamentos hidroxila ( $H_3O^+$ ), para os quais a temperatura de condensação esta dentro da faixa de 650 a 1000°C. A quantidade desses sítios B é muito pequena

As características e propriedades físico-químicas das diatomitas permitem uma variedade de aplicações em diversos segmentos industriais. Embora, há 2000 anos tenha sido usada. Atualmente sua principal aplicação é na filtragem. Isto ocorre devido a sua área superficial específica ser elevada, possuir baixa densidade e a sua estrutura particular. Como filtros, podem ser utilizada na indústria de bebidas tais como sucos de frutas, vinhos e cerveja e também na filtragem do petróleo, graxas, resinas, vernizes e ceras, óleos minerais, animais e vegetais e na filtragem de medicamentos (CRPM, 2009; França et al., 2005). Na fabricação de polímeros é utilizada como carga de borracha, em plásticos atua como agente antibloquim, auxiliando na separação dos plásticos. Na construção civil pode ser usado na fabricação de tijolos devido a sua baixa densidade. A ditomita é utilizada na fabricação de tintas, sua adição aumenta a resistência, auxilia no controle da permeabilidade, reforça a adesão (CRPM, 2009; França et al. 2005; França, 2008).

As diatomitas também podem ser usadas como inseticidas, pois absorvem a película protetora que envolve o corpo do inseto e este o inseto morre por desidratação. Além de inseticidas, na agricultura auxilia na aeração dos solos, diminuindo sua compactação e permitem o maior fluxo de ar e água, favorecendo assim, o desenvolvimento das plantas através da transferência de nutrientes e crescimento das raízes. São também importantes na datação geocronológica de certas rochas auxiliando na busca pelo petróleo (CRPM, 2009; França et al. 2005; França, 2008). Podem ser usados como abrasivos para a limpeza de metais, vidros, azulejos, prata, jóias, entre outros. Na indústria farmacêutica é aplicada na produção de pomadas dermatológicas e creme dental. Podem ainda ser usadas como absorventes em pilhas elétricas, na dinamite, líquidos catalisadores, explosivos, e derrames de produtos tóxicos (CRPM, 2009; França et al. 2005; França, 2008).

O mecanismo predominante de adsorção das diatomitas pode ser a fisiossalção. A fisiossalção ocorre quando o adsorvente retém o adsorvato por forças física, onde as ligações químicas se dá por força de Van der Walls, onde não ocorre adsorção específica. Este fenômeno é rápido e através do processo inverso à adsorção, conhecido por dessorção, permite a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização (Sposito, 1989).

Entretanto, existe pouca literatura no que se refere à utilização de diatomita como adsorventes para tratamento com metais pesados bem como seus mecanismos de adsorção (Sheng et al., 2009; Ghouti et. al., 2003; Martirosyan, et al., 2002).

## 2.2 MINERAÇÃO DE CARVÃO E A DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

O Brasil dispõe de uma das maiores reservas de carvão da América Latina, sendo que os depósitos de maior importância econômica concentram-se nos estados do sul do País. Santa Catarina dispõe de reserva de 4,3 bilhões de toneladas, o que corresponde a 13 % do total do País (Sanchez & Formoso, 1990).

O Sul de Santa Catarina apresenta sérios problemas de contaminação ambiental, sendo reconhecida pelo decreto federal 85.206/80 como a 14<sup>a</sup> Área Crítica Nacional em termos de poluição ambiental. As três principais bacias hidrográficas, Tubarão, Araranguá e Urussanga (Figura 5) localizadas na região carbonífera apresentam um conjunto de 786 km de rios contaminados pela drenagem ácida de mina (DAM) 77 lagoas ácidas e 115 depósitos de rejeitos piritosos sendo todos estes cadastrados no Comitê Gestor de Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera de Santa Catarina (Soares, et al. 2008).

O principal problema ocasionado pela mineração de carvão é a geração de drenagem ácida de mina (DAM). A DAM tem sua origem na contaminação das águas pela erosão e lixiviação de águas pluviais sobre as pilhas de estérreis e pelas águas residuais do processo de beneficiamento. Estes resíduos de materiais, são ricos em sulfetos, principalmente o mineral pirita que é sulfeto de ferro (II) (Trindade & Soares, 2004).

A pirita na presença de água e oxigênio resulta em hidróxido férreo insolúvel e ácido sulfúrico. No entanto, grande parte do Fe (II), hidrogênio e íons sulfatos liberados durante a oxidação da pirita participam de várias outras reações no solo, tais como alteração na troca de cátions e no intemperismo de minerais. O Fe (II) é oxidado formando óxidos de Fe (III), além de participar da estrutura química da jarosita  $\{KFe_3(SO_4)_2(OH)_6\}$  e de argilominerais (van Breemen, 1982). Parte do sulfato ácido presente na solução do solo é removido pela lixiviação acompanhado de um cátion, principalmente Ca, Mg e Na oriundos da fase trocável e do intemperismo de minerais (van Breemen, 1982), resultando em perdas expressivas desses elementos.

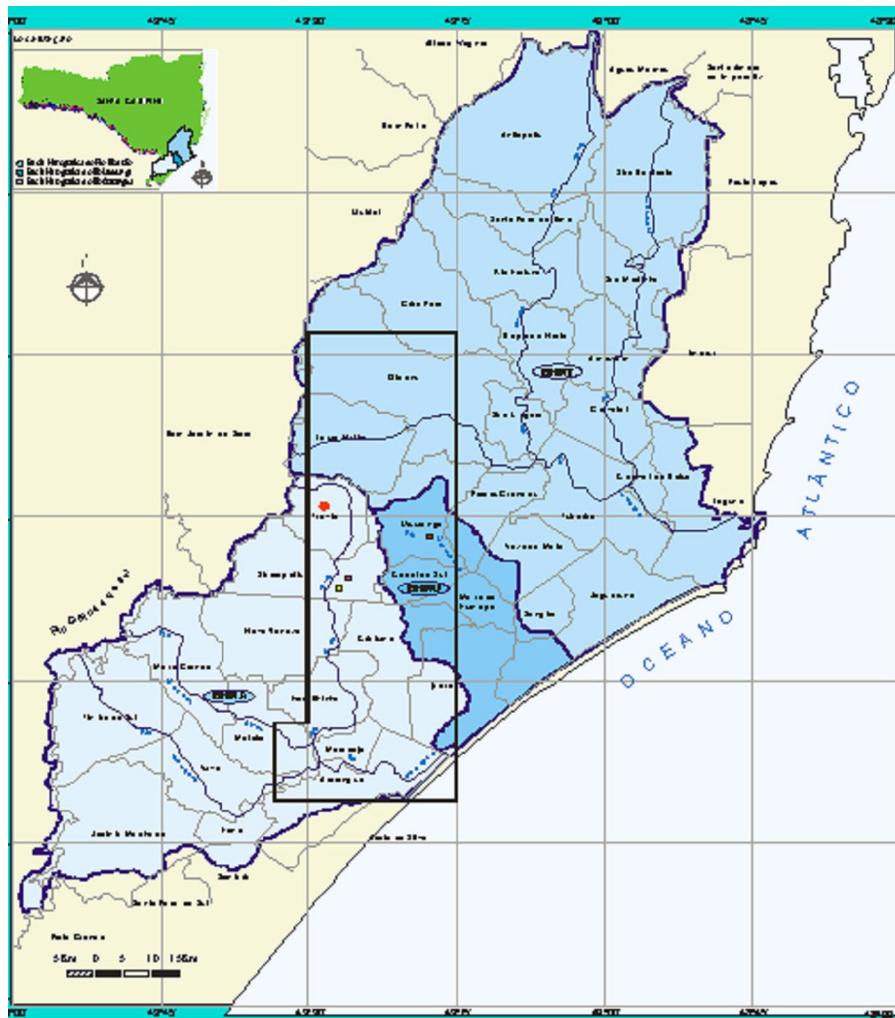


Figura 5 - Localização da bacia carbonífera em relação às bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Urussanga e Tubarão (Soares et al. 2008).

A velocidade da reação depende do conteúdo e do tamanho das partículas de pirita (Ortiz & Teixeira, 2002), do suprimento de oxigênio e da catálise microbiana (Daniels, 1996). A razão de oxidação aumenta com a área superficial específica da partícula (Walace & Wallace, 1995), e parece exercer maior influência nos estágios iniciais da produção de sulfato ácido, porém perde sua importância quando o pH diminui para três ou menos (Nordstrom, 1982).

Em pH neutro a alcalino, a razão de oxidação do Fe (II) aumenta rapidamente, enquanto o Fe (III) diminui, devido à formação de óxido férreo. Entretanto, o aumento da acidez ( $\text{pH} < 4$ ) resulta em aumento na solubilidade do Fe (III), que age como agente oxidante (Nordstrom, 1982). A oxidação química do Fe (II) ocorre lentamente com o decréscimo do pH (Ortiz & Teixeira, 2002), porém nesta fase ocorre a participação das bactérias *Thiobacillus*

*ferrooxidans*, catalisando a reação e assim aumentando a razão de oxidação em 5–6 vezes em relação à magnitude inicial (Nordstrom, 1982; Pinto & Kämpf, 2002).

O sulfato, gerado na oxidação da pirita, pode ser precipitado como jarosita, como sulfato de alumínio básico, ou ainda adsorvido, especialmente se o pH for baixo. Gesso e outros sulfatos solúveis podem ser formados, principalmente quando a evaporação exceder a precipitação (van Breemen, 1982). Quando a concentração de ácido sulfúrico é muito alta os aluminossilicatos tais como feldspatos, mica e esmectitas podem se intemperizar rapidamente para alunita, jarosita, haloisita, e silicatos amorfos. (van Breemen, 1982; Dixon, 1982).

Como resultado da larga variação nos valores de pH encontrados nestes solos, a zona de crescimento das raízes pode conter níveis tóxicos de Al, Cu, Ni, Zn, Mn, Fe, S (Barnhisel et al., 1982; Daniels, 1996; Reddy et al., 1995; Bussler et al., 1984; Weixing et al., 1994), e podem ser lixiviados contaminando o lençol freático e as águas de superfície. Os elementos As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sb e Zn tem sido reportados como sendo associados a sulfetos (Davidson, 1996) e podem estar presentes no solo e corpos d'água em áreas de mineração após dissociação desses.

O impacto negativo da drenagem ácida de mina sobre o solo, a água e os seres vivos tornam de extrema importância o controle e o tratamento da DAM para a preservação da qualidade ambiental e saúde das comunidades do entorno dos empreendimentos minerários.

Existem vários métodos de tratamento de DAM utilizados para alcançar os níveis de descarga de poluentes permitidos pela legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente – RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 ([www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br)). A melhor entre as alternativas dependerá dos fatores técnicos relacionados ao efluente (por exemplo volume e características químicas dos efluentes) e fatores econômicos (Gazea et al., 1996). Os sistemas de tratamentos convencionais envolvem neutralização e precipitação pela adição de substâncias alcalinas, como calcário, lima, hidróxido ou carbonato de sódio. As desvantagens desta tecnologia são a necessidade de uma grande dose de material alcalino para manter o pH acima de 6,5 os íons metálicos presentes na DAM não são recuperados e a produção de grandes quantidades de lodo , que devem ser dispostas de maneira adequada envolvendo altos custos (Fungaro e Izidoro, 2006).

Estudos alternativos tem se mostrado uma boa opção para o tratamento de drenagens ácida de minas. Estes métodos constam principalmente da utilização de materiais adsorventes que possibilitam a remoção dos metais e ainda permitem após sua saturação, a reutilização desses materiais novamente no tratamento da drenagem ácida de mina (Motsi, et al. 2009; Ríos, et al., 2008; Mohan e Chander, 2006).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias, UDESC, Lages-SC. Ele divide-se em duas etapas: (1) Remoção e dessorção de Cu, Fe e Mn por zeólita e diatomita; e (2) remoção competitiva de Cu, Fe e Mn por zeólita e diatomita. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Quatro materiais foram utilizados, sendo dois materiais zeolíticos e duas diatomitas. Os materiais zeolíticos consistem em uma zeólita comercial (ZC) importada de Cuba, pela Empresa Celta Brasil, e um basalto com zeólicas (ZB), proveniente do município de Urupema, SC. O material ZC apresenta 90% de clinoptilolita e CTC de 424 meq NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 100 g<sup>-1</sup>, enquanto que o material ZB apresenta em torno de 25% de heulandita, associado à pequenas quantidades de zeólicas do tipo laumontita, e minerais do grupo dos plagioclásios e piroxênios encontrados na rocha basáltica sendo sua CTC de 86 meq NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 100 g<sup>-1</sup> (Sousa, et al. 2009; Correia, et al. 2010).

O difratogramas de raio - X (Drx), apresentados na figura 6 a, apresentam os picos da clinoptilonita da ZC natural e aquecida a 450 °C. Constatou-se pouca alteração na posição dos picos principais (3,97 Å e 8,97 Å) desse mineral. Caso se tratasse de heulanditas, esta temperatura tornaria o material amorfado, e os picos estariam ausentes (Fernández, 2005; Correia, et al 2010; Gutiérrez, 2004). Já na figura 6 b, os picos principais (3,89 Å e 8,90 Å) da heulandita tem forte perda de intensidade, indicando sua transformação em material amorfado, mas são reforçados os picos de minerais do grupo plagioclásios e piroxênios, presentes no basalto.

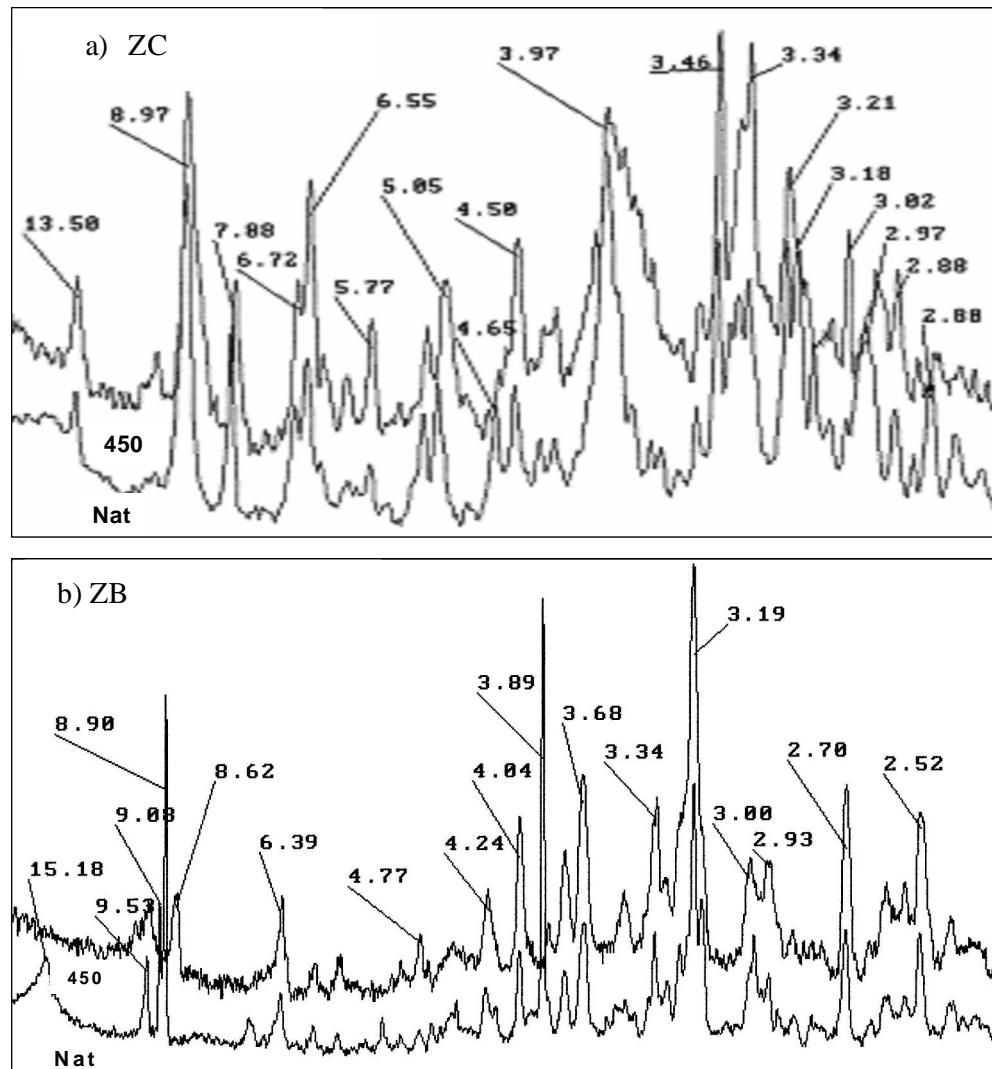


Figura 6 - Difratogramas do pó das amostras dos materiais zeolíticos analisadas à temperatura ambiente (Nat) e após aquecimento a 450 °C (450). Valores dos espaçamentos em Å. (Correia, et al. 2010). a) zeólita comercial (ZC); e b) basalto com zeólitas (ZB).

Os tipos de diatomita utilizados foram a diatomita nova (Dnov), que consiste no material coletado antes da filtragem da cerveja e o segundo, denominado recuperada (Drec), foi coletado após filtragem da cerveja e submetido a tratamento térmico. Esse tratamento consistiu em queima em forno mufla a temperatura de 700 °C por sete horas, o que garante a queima total da matéria orgânica e desobstrução dos poros. O protocolo do método de recuperação da diatomita utilizado foi definido por Goulart et al. (2010, dados não publicados). A diatomita foi adquirida junto à indústria cervejeira que importa este material do México. A análise das diatomitas Dnov e Drec por difratometria de raio-X revelou a presença de apenas um mineral uma proto-cristobalita (figura 7). Tratamentos a altas

temperaturas transformam a sílica amorfa da opala “a” e opala ct em  $\alpha$ - cristobalita. A presença desse mineral indica que a diatomita natural que a indústria cervejeira utiliza já havia passado por tratamento térmico (Goulart et al., dados não publicados). A CTC da Dnov e Drec determinadas pelo método de saturação por amônio foi de 24 meq  $\text{NH}_4^+$  100 g<sup>-1</sup> e 28 meq  $\text{NH}_4^+$  100 g<sup>-1</sup>, respectivamente (dados não publicados).

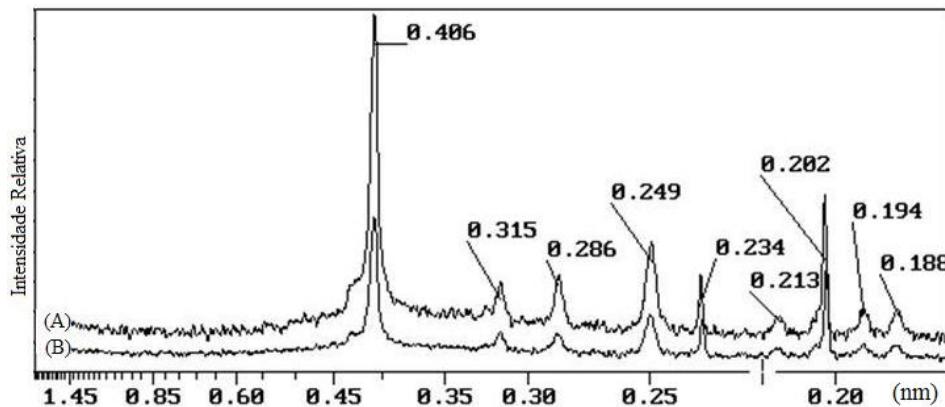


Figura 7 - Difratogramas de raios-X para: (A) amostras da diatomita tratada termicamente e (B) diatomita nova.

### 3.1 EXPERIMENTO I - REMOÇÃO E DESSORÇÃO DE CU, MN E FE POR ZEÓLITA NATURAL E DIATOMITA

As amostras de ZC, ZB, Dnov e Drec foram peneiradas para uniformizar a granulometria do material e obter partículas de diâmetro < 0,75 mm. A quantificação do teor dos metais (Cu, Mn e Fe) foi realizado por espectrofotometria de absorção atômica com sistema de atomização por chama acetileno- oxigênio.

Para avaliar a capacidade de remoção dos metais pelos materiais adsorventes utilizou-se o protocolo descrito por Kocaoba et al. (2007). Este protocolo prevê uma relação material:solução de 1:10, e um tempo de contato de duas horas (uma hora de agitação e uma de descanso). As concentrações iniciais de cada metal (Cu, Mn e Fe) utilizadas foram de 100 e 640 mg L<sup>-1</sup>, partindo-se de um padrão primário de 1000 mg L<sup>-1</sup> para cada elemento. Para confecção dos padrões primários foram utilizados os sais  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4$  padrão P.A. As soluções foram ajustadas a pH 3,0 ( $\pm 0,2$ ), utilizando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A escolha do pH 3,0 foi para simular o pH existente em drenagens ácidas de minas (DAM).

Após o tempo de contato, entre o material adsorvente e a solução, as suspensões de cada material foram centrifugadas e o sobrenadante retirado para quantificação do metal e verificação do pH. A quantidade removida do metal foi calculada utilizando as seguintes equações:

- 1)  $M_{rem} = \{(C_i - C_e) * (V/m)\}$
- 2)  $M_{adc} = \{C_i * (V/m)\}$
- 3)  $\%M = (M_{rem}/M_{adc}) * 100$

No qual,  $M_{rem}$  é a quantidade removida dos metais  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  e  $Fe^{+2}$ , em  $mg\ kg^{-1}$  de material;  $C_e$  é a concentração do metal no equilíbrio (após as 2 horas de contato), em  $mg\ L^{-1}$ ,  $m$  é a massa de material adsorvente, em g;  $M_{adc}$  é a quantidade adicionada de cada metal, em  $mg\ L^{-1}$  de zeólita;  $C_i$  é a concentração inicial de cada metal, em  $mg\ kg^{-1}$ ;  $V$  é o volume, em mL, da solução padrão do metal para se atingir as concentrações de 100 e 640  $mg\ L^{-1}$  a pH 3,0, e  $\%M$  é a porcentagem dos metais  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  e  $Fe^{+2}$  removidos pelos materiais.

A dessorção foi conduzida em solução de 10 mL de água destilada a pH 3,0 ( $\pm 0,2$ ) acidificado com  $H_2SO_4$  a 0,1 mol  $L^{-1}$ . O tempo de contato utilizado foi de uma hora de agitação e posteriormente as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante retirado para leitura no espectrofotometria de absorção atômica com sistema de atomização por chama acetileno- oxigênio. Sendo que, o termo técnico dessorção foi utilizado neste estudo para designar o fenômeno inverso da remoção, já que o termo remoção foi utilizado na literatura (Huang & Hao, 1989; Kleinübing, 2006; Ören & Kaya, 2006; Kocaoba et al., 2007) para designar o somatório dos fenômenos de adsorção e precipitação

As análises estatísticas foram conduzidas a partir dos dados de todas as unidades experimentais incluídas nos tratamentos estudados, de acordo com o delineamento experimental utilizado. Foram implementadas adotando-se um modelo linear de análise de variância (Littel; Freund; Spector, 1991; Littel et all, 2006). As comparações entre os valores médios, de cada uma das variáveis analisadas nos diferentes materiais em cada concentração e, entre as concentrações para cada material testado foram efetuadas por meio de comparações múltiplas utilizando-se o teste DMS (Diferença Mínima Significativa) de Fisher (Steel; Torrie; Dickey, 1997). Para atenderem-se as pressuposições teóricas implícitas dos testes, houve necessidade de se transformar as variáveis extraindo-se os logaritmos naturais dos seus valores somados a uma unidade, conforme sugerido pela análise descritiva dos dados. Porém, os resultados são apresentados nas escalas originais destas variáveis. Todas as análises foram

conduzidas usando-se os procedimentos GLM e MIXED do software SAS<sup>®</sup> (Statistical Analysis System, 2003. Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5% .

### 3.2 EXPERIMENTO II - REMOÇÃO DOS METAIS Cu, Mn e Fe Em Caráter Competitivo Por Zeólita Natural E Diatomita

Para avaliar a remoção competitiva e a dessorção dos metais foi utilizado as mesmas condições experimentais do experimento I, no que tange o tempo de contato, a relação material:solução 1:10, o valor de pH 3,0, as concentrações iniciais dos metais (100 e 640 mg L<sup>-1</sup>), os sais dos padrões primários, o tempo de contato (2 horas, sendo 1 hora de agitação e 1 hora de repouso) e os cálculos de quantidade removida dos metais. A diferença principal entre os dois experimentos é que no experimento I a remoção do Cu, Fe e Mn foi avaliado isoladamente, enquanto que no experimento II os metais são adicionados simultaneamente através de uma solução padrão primária que contem os três metais em quantidades equimolares.

As análises estatísticas foram conduzidas a partir dos dados de todas as unidades experimentais incluídas nos tratamentos estudados, de acordo com o delineamento experimental utilizado. Foram utilizados modelos lineares clássicos univariados e multivariados (Littel; Freund; Spector, 1991) com as comparações entre os tratamentos sendo efetuadas por meio de contrastes específicos. Os contrastes foram testados através das estatísticas F e t, para as análises univariadas (Steel; Torrie; Dickey, 1997) e lambda de Wilks, para as análises multivariadas (Johnson e Wichern, 2002). Os dados também foram submetidos à Análise Discriminante Canônica (ADC) (Johnson e Wichern, 2002). Para atenderem-se as pressuposições teóricas implícitas dos testes, houve necessidade de se transformar as variáveis extraíndo-se os logaritmos naturais dos seus valores somados a uma unidade, conforme sugerido pela análise descritiva dos dados. Porém, os resultados são apresentados nas escalas originais destas variáveis. Todas as análises foram conduzidas usando-se os procedimentos GLM e CANDISC do software SAS<sup>®</sup> (Statistical Analysis System, 2003) e também se utilizando o software R (R Development Core Team, 2008). Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5% .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 REMOÇÃO DE Cu, Fe E Mn POR ZEÓLITA E DIATOMITA

O valor do pH da solução após o tempo de contato aumentou em média de 3,0 para 6,5, 4,5 e 6,5 para as zeólitas, Dnov e Drec, respectivamente (Tabela 3). A elevação do pH após contato com os materiais ocorre devido à presença de material alcalino existente em suas estruturas, os quais são liberados para a solução durante o processo de troca iônica ou ainda pela dissolução do sorvente em valores muito baixos de pH associado a um longo tempo de contato (Doula, 2003; Ríos, et al. 2008; Payne & Fattah, 2006).

Tabela 3 - Valor de pH da solução após equilíbrio cinético dos materiais minerais

Material	Cu		Mn		Fe	
	100 mg L <sup>-1</sup>	640 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	640 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	640 mg L <sup>-1</sup>
ZC	6,7	6,9	6,9	6,6	5,5	5,0
ZB	5,5	5,5	6,2	5,8	4,5	4,0
Dnov	4,5	4,5	4,5	4,0	4,9	5,0
Drec	6,5	6,0	7,5	7,0	7,5	6,5

ZC= zeólita cubana; ZB = zeólita com basalto, Dnov= diatomita nova; Drec = diatomita recuperada

Em valores de pH acima de 6,5 como o medido para ZC, ZB e Drec ocorre remoção do Cu, Fe e Mn. A remoção é um processo que consiste de adsorção, troca iônica e precipitação de hidróxidos do metal em sítios ativos da superfície da partícula promovido pelo aumento do pH após contato com a solução que contém o metal. (Doula, 2003).

A diferença no valor do pH após o tempo de contato com a solução ácida entre Dnov e Drec pode ser efeito do tratamento térmico. O efeito de tratamento térmico pode ser devido à desidratação sofrida pelo material adsorvente, no qual, os poros preenchidos por moléculas de

água ficam livres e em pH muito ácido pode ocorrer a protonação no material adsorvente ocasionando assim, um aumento de pH na solução aquosa. Contudo, essa protonação dificulta a adsorção dos metais, visto que os íons  $H^+$  competem com os metais pelas cargas e poros existentes nos materiais adsorventes (Taffarel e Rubio, 2009).

A menor porcentagem removida na menor concentração inicial de Cu ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi obtida para a Dnov com 20,60% (Tabela 4). Não houve diferença estatística entre ZB, ZC e Drec, sendo que a porcentagem removida foi superior a 90%. A alta remoção de  $Cu^{+2}$  pela Drec corrobora com os dados obtidos por Melamed (2002) para diatomita. Esse autor obteve remoção de 95 e 84% para concentrações iniciais de Cu de 212 e  $340 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. A diferença na porcentagem removida entre as diatomitas, Dnov e Drec pode estar relacionado ao tratamento térmico para remoção da matéria orgânica proveniente da filtragem da cerveja. Após o tratamento ocorreu aumento da densidade aparente da Drec, o que, pode indicar contração do cristal e por consequência, aumento da área superficial específica e da capacidade de remoção de Cu e do  $H^+$  em solução. Porcentagens de remoção de  $Cu^{+2}$  superiores a 90% para ZC e ZB também foram observados por Correia et al. (2010), entretanto, estes autores usaram tempo de contato de 72 h e soluções com pH ajustado para 5,0.

Tabela 4 - Porcentagem removida de Cu, Mn e Fe nos materiais minerais para as duas concentrações iniciais da solução (médias de três repetições).

Material	Cu (%)		Mn (%)		Fe (%)	
	$100 \text{ mg L}^{-1}$	$640 \text{ mg L}^{-1}$	$100 \text{ mg L}^{-1}$	$640 \text{ mg L}^{-1}$	$100 \text{ mg L}^{-1}$	$640 \text{ mg L}^{-1}$
Dnov	20,60Ab	26,54Ad	14,00Bc	59,42Ab	53,33Ac	18,23Bb
Drec	92,10Aa	47,52Bc	40,33Ab	26,56Ac	100,00Aa	65,62Ba
ZB	96,70Aa	89,14Bb	90,37Aa	80,94Aa	70,13Ab	76,54Aa
ZC	96,53Aa	99,91Aa	91,77Aa	77,72Ab	89,37Aa	69,19Ba

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula não possuem diferenças entre doses e por letras minúsculas não possuem diferenças entre os materiais minerais; ZC= zeólita cubana; ZB = zeólita com basalto, Dnov= diatomita nova; Drec = diatomita recuperada.

O aumento da concentração inicial não resultou em diminuição da porcentagem removida para os materiais ZC e Dnov, porém para ZB e Drec houve diferença estatística na porcentagem removida e diminuição na remoção com o aumento da concentração inicial do  $Cu^{+2}$  (Tabela 4).

Como a formação de precipitados contendo Cu começa a ocorrer em valores de pH acima de 6,0 (McBride, 1994, Huang e Hao, 1989), e como para ZB o pH após contato não ultrapassou 5,5 pode-se afirmar que não houve precipitação de Cu. A diminuição na porcentagem adsorvida deve estar relacionada à menor CTC do material zeolítico ZB que é quase cinco vezes inferior a da ZC. Desta forma, uma das explicações para a diminuição da remoção de Cu para ZB seria a saturação dos sítios de troca (Erden, 2004).

Para a Drec a diminuição na porcentagem removida de Cu com o aumento da concentração inicial foi mais significativa que para a ZB. Entretanto, quando a comparação é realizada entre diatomitas observa-se que novamente o Drec é superior a Dnov. O aumento da concentração inicial de 100 para 640 mg L<sup>-1</sup> proporcionou um aumento na quantidade removida de 90 para 307 mg kg<sup>-1</sup> de Cu para Drec, enquanto que para a Dnov a quantidade removida aumentou de 21 para 173 mg kg<sup>-1</sup> de Cu.

A porcentagem removida de Mn na menor concentração inicial variou entre 14 e 91,77% e a seqüência de remoção em ordem decrescente foi ZC = ZB > Drec > Dnov. Para a concentração inicial de 640 mg L<sup>-1</sup>, a maior porcentagem de remoção foi de 80,94% e houve diferença estatística entre ZC e ZB. Já para as diatomitas houve uma inversão do observado para Cu, ou seja, a Dnov removeu mais que a Drec. A porcentagem removida de Mn pela Dnov na maior concentração foi 2,3 vezes superior a Drec (Tabela 4). Não houve diferença estatística entre concentrações iniciais de Mn para os materiais estudados, exceto para Dnov, onde houve aumento na remoção de 14% para 59,42%, quando do aumento da concentração 100 para 640 mg L<sup>-1</sup>. Esse aumento na porcentagem removida pode estar relacionado ao maior efeito de repulsão da superfície protonada (sorção dos íons H<sup>+</sup>) quando o Mn encontra-se em menor concentração. Porém, quando ocorre um aumento da concentração eletrolítica do metal este, por sua vez consegue competir melhor com o H<sup>+</sup> pelas cargas dos materiais adsorventes (Taffarel e Rubio, 2009; Doula, 2006).

A adsorção de Mn encontrada por Motsi et al. (2009) corrobora com a quantidade removida observada neste estudo. A quantidade adsorvida obtida por esses autores variou de 60 a 100% em valor de pH 3,5, concentração inicial de 20 mg L<sup>-1</sup>, porém, em três diferentes relações de metal:sorvente. Os valores de remoção de Mn observados por Dimirkou e Doula (2008) para uma zeólita do tipo clinoptilolita foram inferiores ao observado neste estudo. Esses autores obtiveram porcentagem de remoção de Mn entre 7 e 65% em sistema a pH 4,0, concentração inicial de 0,20 a 1000 mg L<sup>-1</sup>, relação material:solução 1:95.

O material que mais removeu Fe na menor concentração inicial foi a Drec que removeu 100% do Fe adicionado, entretanto, esse material não diferiu estatisticamente da ZC,

que obteve uma remoção de 89,37%. O material zeolítico ZB obteve uma remoção inferior a ZC e Drec, porém superior a Dnov. O material que obteve a menor porcentagem removida foi a Dnov (53,33%). Embora a Dnov tenha sido o material adsorvente que menos removeu Fe, pode-se afirmar que todos os materiais adsorventes tiveram uma boa remoção dos metais, sendo que, todos os materiais adsorventes deste estudo (ZC, ZB, Dnov e Drec) obtiveram uma remoção superior a 50%. Motsi, et al. (2009) em estudos com soluções ácidas, no qual simulassem a drenagem ácida de minas e (DAM) utilizando uma zeólita do tipo clinoptilolita obteve remoção de Fe superior a 40% após contato de seis horas entre zeólita e solução, com diferentes relações de material zeolítico e solução.

Para a maior concentração, a remoção de Fe foi superior a 65%, exceto para Dnov que obteve porcentagem de remoção de apenas 18,23% (Tabela 4). Fungaro e Izidoro (2006) utilizando drenagem ácida de minas da Usina Termoelétrica de Figueira (PR) conseguiram uma remoção de 96,6% de Fe com zeóliticas sintéticas.

Os estudos de dessorção realizados tinham como objetivo quantificar a adsorção física e a dissolução de precipitados, para então avaliar a remoção efetiva dos metais pelos materiais adsorventes. A dessorção avaliada neste experimento nada tem a ver com a dessorção realizada com fim de avaliar o grau de recuperação do metal removido e a possibilidade de reutilização do sorvente.

A dessorção em ZC e ZB não ultrapassa 25% nos metais Cu, Mn e Fe (Tabela 5). Em Cu a porcentagem máxima dessorvida desses materiais em ZB foi menor que 3% e para a ZC foi de 8,50% em relação a porcentagem removida deste metal. A porcentagem dessorvida de Mn e de Fe variou de 9,25 a 15,47% e 7,74 a 24,42% respectivamente nos materiais zeolíticos ZC e ZB. Cui et al. (2006), trabalhando com adsorção dos metais presentes na drenagem ácida de rochas da Columbia em colunas de acrílico contendo clinoptilolita como adsorvente encontraram dados que contribuem com os obtidos neste estudo onde a dessorção de Cu, Mn e Fe entre outros metais encontrada por esse autor foi muito baixa e a remoção efetiva desses íons seguiu a ordem Fe > Cu > Mn.

Dimirkou & Doula (2008) obtiveram dessorção variando de 0 a 20% com a maioria das amostras tendo uma dessorção menor que 10% em uma clinoptilolita tratada com óxidos de Fe, dados estes que corroboram com os dados obtidos neste trabalho. Entretanto, esse comportamento diferiu da clinoptilolita natural também estudada por esses autores, onde a dessorção foi mais elevada variando de 30-50% para Mn em concentrações de 0,2 a 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 5 - Porcentagem dessorvida de Cu, Mn e Fe nos materiais minerais para as duas concentrações iniciais da solução (médias de três repetições).

Materiais	Cu (%)		Mn (%)		Fe (%)	
	100 mg L <sup>-1</sup>	640 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	640 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	640 mg L <sup>-1</sup>
Dnov	2,84Ac	3,70Ac	0,00Bb	16,24Aa	41,64Aa	32,86Aa
Drec	48,42Aa	46,67Aa	15,21Aa	10,42Bb	0,48Bd	42,55Aa
ZB	2,72Bc	8,50Ab	14,43Aa	15,47Aa	24,42Ab	13,99Bb
ZC	8,32 Ab	1,43Bc	10,71Aa	9,25Ab	7,74Ac	8,34Ac

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula não possuem diferenças entre doses e por letras minúsculas não possuem diferenças entre os materiais minerais; ZC= zeólita cubana; ZB = zeólita com basalto, Dnov= diatomita nova; Drec = diatomita recuperada.

A porcentagem de dessorção de Cu e Mn para Dnov e Drec diferiu estatisticamente dos materiais zeolíticos (Tabela 5). A dessorção para estes materiais variou de 16,24 a 48,42% para Mn e Cu respectivamente. Como a porcentagem de remoção média de Cu e Mn foi de 26,5 e 59,4%, para Dnov e Drec respectivamente. A remoção efetiva é o resultado do desconto do metal recuperado no processo de dessorção. Para os metais Cu e Mn a remoção efetiva seria equivalente a 23 e 43,2%.

Considerando as porcentagens de Fe removido e dessorvido pela Dnov, a porcentagem de remoção efetiva de Fe para Dnov seria nula, pois todo Fe removido foi dessorvido. Para a Drec a remoção relativa foi de 99 e 22% para as concentração inicial do metal de 100 e 640 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, o que equivale a 96 mg kg<sup>-1</sup> e 147 mg kg<sup>-1</sup> de Fe efetivamente removido.

Para as zeólitas o processo de adsorção é dito específica do tipo complexo de esfera externa e interna. O complexo de esfera externa deve ocorrer nos sítios de adsorção das áreas externas da partícula do mineral onde a área superficial específica é baixa, enquanto que, os complexos de esfera interna devem ocorrer em sítios de adsorção no interior da partícula onde sua área superficial é mais elevada (Doula et al., 2002). Os valores de remoção e dessorção de Cu, Mn e Fe para ZC e ZB, obtidos neste estudo, indicam que o fenômeno dominante é o complexo de superfície de esfera interna, onde os cátions e os grupos funcionais ligantes sem interposições de moléculas de água e por se tratar de ligações iônicas e covalentes a reversibilidade do processo é lenta, e muitas vezes irreversível.

A menor capacidade de remoção da diatomita pode ser atribuída principalmente à alta relação Si/Al, o que confere a esse material poucas cargas negativas, resultando em uma

capacidade de troca catiônica relativamente baixa quando comparada ao materiais zeolíticos com alta capacidade de troca catiônica (Souza, 2003). Outra questão reside no tratamento térmico pelo qual a diatomita avaliada neste estudo foi submetida. A diatomita utilizada na filtragem da cerveja passa por processo de calcinação. Esse tratamento térmico resultou na transformação das faces amorfas da diatomita natural em uma estrutura cristalina identificada, por difratometria de raio-X, como cristobalita. O mineral cristobalita é considerado inerte.

A diferença da porcentagem de remoção e dessorção entre D<sub>nov</sub> e D<sub>rec</sub> possivelmente se deva ao tratamento térmico posterior realizado na D<sub>rec</sub>, para remoção da matéria orgânica remanescente da filtragem da cerveja, a 700 °C. O tratamento térmico resultou em aumento da densidade aparente (248,5 g L<sup>-1</sup>) (Goulart et al., dados não publicados), o que pode estar ligado a uma contração no cristal da cristobalita aumentando assim a área superficial específica. Esse efeito de aumento de área superficial específico foi observado por Chaisena e Rangsriwatananon (2004) para uma diatomita proveniente de Lampang, Tailândia. Esses autores observaram que o aumento da temperatura de calcinação de 900 para 1100 °C promoveu uma diminuição do tamanho da partícula da diatomita de 18,15 para 16,82 µm e que o tratamento térmico a 1100 °C transformou as faces amorfas da diatomita em uma estrutura cristalina identificada como cristobalita. Chaisena e Rangsriwatananon (2004), também submeteram a diatomita natural e tratada a análise por infra-vermelho (FTIR). O espectro confirmou que a calcinação promoveu a desidroxilação da diatomita.

#### 4.2 REMOÇÃO COMPETITIVA DE Cu, Fe E Mn POR ZEÓLITA E DIATOMITA

Os valores médios de cobre manganês e ferro removido, de acordo com o material e a concentração inicial utilizada, podem ser visualizados na tabela 6.

Nas condições estabelecidas neste estudo, houve diferença significativa ( $p < 0,0001$ ) dos vetores de médias das variáveis entre os tratamentos testados pela estatística lambda de Wilks. Os materiais zeolíticos apresentaram maior percentagem de remoção de metais (Cu, Mn e Fe) do que as diatomitas (Tabelas 6, 7 e 8). Este resultado pode ser corroborado pela análise da distância generalizada de Mahalanobis, que não apresentou significância ( $p > 0,05$ ) apenas entre os vetores dos tratamentos nos quais se usaram zeóliticas (Figura 8).

Tabela 6 - Valores de Cobre, Manganês e Ferro removidos em caráter competitivo (médias de três repetições).

Material	Conc. Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)		
		Cu	Mn	Fe
Dnov	100	10,83	5,23	1,33
Dnov	640	28,23	13,91	61,25
Drec	100	70,30	7,00	91,67
Drec	640	30,16	2,81	76,56
ZC	100	92,93	73,67	96,17
ZC	640	69,48	41,24	77,25
ZB	100	88,60	69,43	98,90
ZB	640	67,50	46,46	72,48

Tabela 7 - Níveis Mínimos de Significância da estatística Lambda de Wilks para os contrastes multivariados dos efeitos simples dos materiais adsorventes em cada concentração inicial.

Contrastes	Concentração Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	NMS
C1	100	< 0,0001
		< 0,0001
		0,9877
C1	640	< 0,0001
		< 0,0001
		0,9071

NMS – Nível mínimo de significância; C1= Diatomitas - Zeólitas; C2= Diatomita nova - Diatomita recuperada; C3= Zeólita Cubana - Basalto com Zeólita

Tabela 8 - Estimativas e níveis mínimos de significância da estatística F para os contrastes univariados dos efeitos simples dos materiais adsorventes em cada concentração inicial.

Contrastes	Conc. Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)					
		Cu		Mn		Fe	
C1		-100,40	<0,0001	-130,87	<0,0001	-102,07	<0,0001
C2	100	-59,47	<0,0001	-1,77	0,1601	-90,33	<0,0001
C3		4,33	0,8329	4,23	0,7432	-2,73	0,8926
C1		-78,60	<0,0001	-70,98	<0,0001	-11,92	0,5604
C2	640	-1,93	0,4497	11,09	<0,0001	-15,31	0,2978
C3		1,98	0,8964	-5,22	0,5163	4,77	0,7702

NMS – Nível mínimo de significância; C1= Diatomitas - Zeólitas; C2= Diatomita nova - Diatomita recuperada; C3= Zeólita Cubana - Basalto com Zeólita

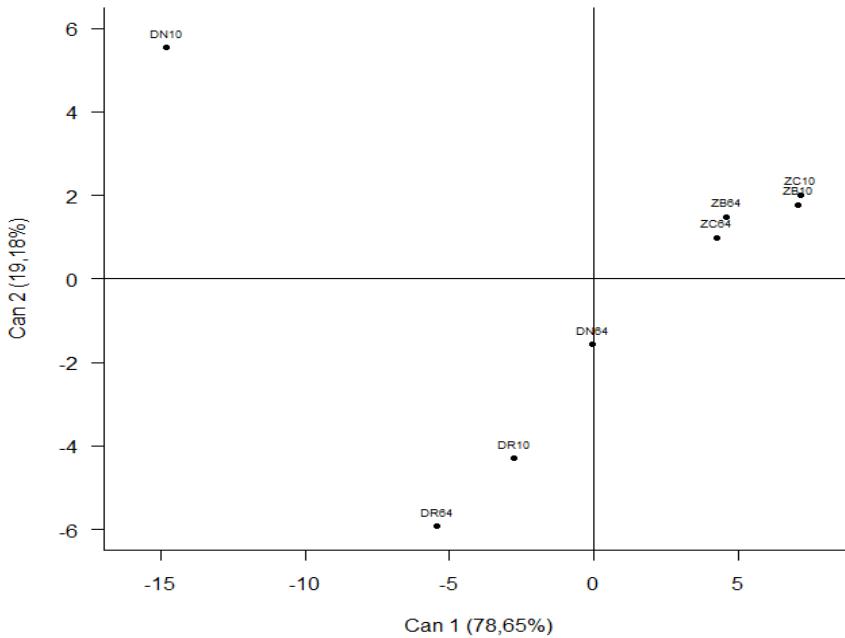


Figura 8 - Médias dos valores das funções discriminantes um e dois para os diferentes materiais e concentrações iniciais utilizados em relação aos teores de cobre, manganês e ferro removidos.

A maior capacidade de remoção dos metais pelos materiais zeolíticos já era esperado devido às diferenças mineralógicas, químicas e físicas dos materiais. A diatomita avaliada neste estudo é um mineral denominado de cristobalita (Goulart, 2010, dados não publicados) de baixíssima reatividade e CTC sendo a fisiossorção o principal mecanismo de sorção. Nos materiais zeolíticos a relação Si/Al é baixa (Armbruster, 2001; Zhao, et al., 1998), o que confere uma alta capacidade de troca catiônica (CTC) sendo a quimiossorção o principal mecanismo de sorção.

A proximidade dos materiais zeolíticos ZC e ZB, observada na figura 8, demonstra a semelhança na capacidade de remoção dos metais estudados. Essa afirmação também é confirmada pelos resultados das análises de contrastes multivariados e univariados (Tabelas 7 e 8), que não apontaram significância para as comparações entre ZC e ZB. Embora os materiais zeolíticos apresentem CTC diferentes, esse fato sugere que outros fenômenos contribuem para a remoção dos metais, tais como precipitação, acesso nos canais e cavidades, tamanho e posição dos cátions trocáveis e presença de possíveis defeitos estruturais (Fernández, 2004).

Houve diferença entre as duas concentrações iniciais, 100 e 640 mg L<sup>-1</sup>, somente para ZC (Tabela 9), o qual se deve apenas ao comportamento do Mn (Tabela 10). A remoção do Mn variou de 41,24 a 73,67% para as concentrações iniciais 100 e 640 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que, para Cu e Fe essa variação foi de 69,48 a 92,93% e 77,25 a 96,17%, respectivamente (Tabela 6).

Tabela 9 - Níveis Mínimos de Significância da estatística Lambda de Wilks para os contrastes multivariados dos efeitos simples das concentrações iniciais em cada material adsorvente.

Contraste	Material	NMS
C4	Diatomita nova	< 0,0001
	Diatomita recuperada	0,0043
	Zeólita cubana	0,0261
	Basalto com Zeólita	0,0832

NMS - Nível Mínimo de Significância; C4 = Concentração inicial 100 mg L<sup>-1</sup> vs. Concentração inicial 640 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 10 - Estimativas e níveis mínimos de significância da estatística F para os contrastes univariados dos efeitos simples das concentrações iniciais em cada material adsorvente.

Contraste	Material	Remoção (%)					
		Cu		Mn		Fe	
Estimativa	NMS	Estimativa	NMS	Estimativa	NMS	Estimativa	NMS
C4	Diatomita nova	-17,40	0,0020	-8,67	0,0003	-59,92	<0,0001
	Diatomita recuperada	40,14	0,0019	4,19	0,0005	15,10	0,4147
	Zeólita cubana	23,44	0,2100	32,43	0,0048	18,92	0,3101
	Basalto com Zeólita	21,09	0,2387	22,97	0,0372	26,42	0,1576

NMS - Nível Mínimo de Significância; C4 = Concentração inicial 100 mg L<sup>-1</sup> - Concentração inicial 640 mg L<sup>-1</sup>.

Como houve certo grau de similaridade na remoção dos metais pelas zeólitas, pode-se propor uma série de seletividade entre o material zeolítico e os três metais avaliados. A série

de seletividade segue a ordem decrescente Fe > Cu > Mn. A seletividade de metais catiônicos pode ser explicada usando-se os princípios da força (forte e fraca) dos ácidos e bases de Lewis. Segundo Alloway (1990) o termo forte indica alta eletronegatividade e pequeno raio iônico, enquanto que o termo fraco seria exatamente o oposto. As zeólitas apresentam grupamento aluminol ( $\text{Al}-\text{OH}$ ), silanol ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) e siloxane ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ). Os dois primeiros comportam-se como bases intermediárias e o último como base forte de Lewis. Porém, quando deprotonados, os grupos silanol e aluminol são considerados bases fortes de Lewis, devida à presença do par de elétrons livres do oxigênio, podendo formar um complexo de coordenação com entidades químicas elétron-deficientes, com os íons metálicos (Pimentel et al., 2006).

A diferença em grau de força dos grupos aluminol, silanol e siloxane resulta em diferente grau de afinidade dos íons  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ . O  $\text{Mn}^{+2}$  é considerado ácido forte, enquanto que o  $\text{Fe}^{+2}$  é intermediário e o  $\text{Cu}^{+2}$  é ácido fraco. Seguindo esta linha de raciocínio o  $\text{Mn}^{+2}$  teria maior afinidade pelos sítios siloxane, enquanto que,  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  teriam maior afinidade pelos grupos silanol e aluminol (Alloway, 1990). Como as zeólitas possuem baixa relação Si/Al há em suas estruturas grande número de grupos aluminol o que justificaria a série de seletividade encontrada neste estudo. Outra situação que pode interferir na seletividade é o tamanho do raio hidratado do metal a ser removido e o tamanho dos canais da zeólita. Metais com raio hidratado grande são retidos com menor intensidade devido a menor proximidade do elemento nas cargas dos materiais adsorventes e maior dificuldade em acessar os canais que possuem diâmetros menores que 12 nm. Para zeólitas com alta carga estrutural, ou seja, com baixa relação Si/Al, a seqüência de seletividade de troca iônica geralmente está associada ao raio iônico hidratado, tendo preferência por cátions pequenos (Dal Bosco et al., 2004).

O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação. Para uma mesma série de íons, o raio hidratado é inversamente proporcional ao raio iônico (Aguiar & Novaes, 2002). O Mn possui maior raio hidratado quando comparado ao Fe e ao Cu o que explicaria sua menor remoção. Uma menor afinidade dos materiais zeolíticos pelo Mn quando comparado com outros íons já foi observado em outros estudos (Motsi, 2009; Fungaro e Izidoro, 2006; Erdem et al, 2004).

Também é importante a avaliação da energia de hidratação dos cátions, pois as dimensões dos poros das zeólitas podem ser inferiores aos diâmetros dos cátions hidratados. Portanto, os cátions em solução aquosa devem perder parte de suas águas de hidratação para

possibilitar sua entrada na estrutura da zeólita e, consequentemente, o acesso aos sítios de troca, o que acaba favorecendo os cátions com menor energia de hidratação (Dal Bosco et al., 2004). Cátions pequenos com carga elevada costumam possuir elevada energia de hidratação, uma vez que íons com elevada relação carga/raio têm grande afinidade pelo dipolo da molécula de água (Silva et al., 2004). Cabe ressaltar que os valores da relação carga/raio nos íons Fe (2/82), Cu (2/72) e Mn (2/91) são próximos e que, possivelmente, o maior raio iônico associado a energia de hidratação do Mn possa contribuir para a sua menor afinidade nos sítios de sorção das zeólitas.

Entre as diatomitas observou-se um comportamento diferencial (Figura 8) em função das concentrações iniciais (Tabelas 6, 7 e 8), o que resulta em diferentes afinidades do absorvente quando do aumento da concentração inicial.

Os valores médios de remoção para Dnov sugerem a seguinte série de seletividade Mn > Cu > Fe, enquanto que para Drec seria Mn > Fe > Cu. A remoção dos metais pela diatomita é devida à sorção física e a presença de alguns sítios siloxane. A maior remoção do Mn pelas diatomitas pode estar associada à presença de grupamento siloxane e a alta relação Si/Al, pois o Mn é considerado um ácido forte de Lewis e o grupamento siloxane uma base forte. Em média a Drec removeu mais metais da solução que a Dnov (Tabela 6 e 7). A maior capacidade de remoção da Drec pode ser resultante do tratamento térmico. Isto resultou em aumento da densidade aparente, o que provavelmente se deva à contração dos cristais e aumento da área superficial específica e do número de microporos. Esse aumento de área superficial específica para Drec pode explicar não só a maior capacidade de remoção, mas também a elevação do pH 3,0 para 6,0 após 2 horas de contato. A elevação do pH seria resultado da protonação da superfície da diatomita. Outro fenômeno que pode ter contribuído para os resultados de remoção das diatomitas é a afinidade do cátion pelo íon sulfato.

A alta capacidade de remoção de Cu ( $2000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) a pH 4,0 e 5,0 das diatomitas (dados não publicados), também, indica que a protonação da superfície da diatomita contribuiu para diminuição da capacidade de remoção.

A partir deste trabalho depreende-se a necessidade de estudos mais detalhados que avaliem o comportamento físico-químico (estrutura dos materiais adsorventes, densidade de partícula, microporosidade e área superficial específica), principalmente das diatomitas. Além disso, deverá haver avaliações em sistemas de colunas de leito fixo, as quais simulam de forma mais próxima da realidade o tratamento da drenagem ácida de mina.

## 5 CONCLUSÕES

A remoção efetiva nos materiais zeolíticos ZC e ZB foi maior que a remoção efetiva nas diatomitas.

Os materiais zeolíticos, ZC e ZB, foram os materiais adsorventes que melhor removeram os metais.

As diatomitas, Dnov e Drec, removeram grandes quantidades dos metais, porém a dessorção também foi elevada.

A remoção dos metais em caráter competitivo foi elevada para os materiais zeolíticos.

Para as diatomitas a remoção efetiva dos metais na competição foi baixa.

Para remoção de metais em soluções simuladoras de drenagem ácida de mina os materiais zeolíticos (ZC e ZB) se mostraram mais eficientes que as diatomitas (Dnov e Drec).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P de, NOVAES, A. C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos, **Quím. Nova**, vol.25, nº 6B, p. 1145-1154, 2002.
- AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management** 69, 229–238p. 2003.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, J. Wiley, 339p. 1990.
- AMBRUSTER, T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 135. 13-27 p. 2001.
- BARNHISEL, R. I.; POWELL, J.L.; AKIN, G.W. & EBELHAR, M.W. Characteristics and reclamation of acid sulfate mine spoil. In : KITTRICK, J. A.; FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R., eds. Acid sulfate weathering. Madison, **Soil Science Society Americap.37-56.** , 1982.
- BRANCO, P. M., GIL, C. A. A. Mapa Gemológico do Estado do Rio Grande do Sul. (Informe de Recursos Minerais. Série Pedras Preciosas, nº 05) 2<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: **CPRM**, 2002.
- BRAGA, R.M. Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo- **UFRN**. 95p. 2008.
- BUSSLER, B.H., BYRNES, W.R., POPE, P.E., CHANEY, W.R. Properties of minesoil reclaimed for forest land use. **Soil Science Society of America Journal.**, Madison. v.48, p.178-184, 1984.
- BRITTO, R. R. L., FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., Estudo a aplicação de diatomita da Bahia na composição de “Pet Litter”. XV Jornada de Iniciação Científca **CETEM/MCT**. 2007.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura .CNPq,FAPESP, POTAPOS, **2001**.

CHAISENA A.; RANGSRIWATANANON K. Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. **Materials Letters**. v. 59, nº 12, 1474-1479p. 2004.

CHUI, Q.S.H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvente de metais. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.10, n.1, Jan/Mar, p.58-63, 2005.

CORREIA, T.A.; CAMPOS, M.L. ALMEIDA, J.A de; MIQUELLUTI, D.J.; SOUZA, M.C. Caracterização de zeólitas do Município de Urupema, SC, e sua capacidade de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  de soluções aquosas. Revista de Ciências Agroveterinárias (UDESC), v. 9, p. xx-xx, 2010.

CPRM. Os muitos usos do diatomito. CPRM- Serviço Geológico do Brasil. 2009. Disponível em:

<<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1296&sid=129>>

CUI, H.; LI, L.Y.; GRACE, J.R. Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration. **Water Research**. Vol. 40, 3359-3366. 2006.

DAL BOSCO, S.M.; JIMENEZ, R.S.; CARVALHO,W.A. Aplicação da zeolita escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre cátions e processo de dessorção. **Eclética Química.**, 29, 47, 2004.

DANIELS, W.L. Manipulating the chemical properties of soil and mining wastes. In: ALVAREZ V.H.; FONTES, L.E.F. & FONTES, M.P.F., eds. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa, 1996. p. 869 – 897.

DAVIDSON, R.L. Trace elements in fly ash-dependence of concentration on particle size. **Environmental Science technology**, v.8, p. 1107-1113, 1996.

DIMIRKOU, A. & DOULA, M.K. Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in  $\text{Zn}^{+2}$  and  $\text{Mn}^{+2}$  removal from drinking water. **Desalination**, 224: 280-292. 2008

DIXON, J.B; HOSSNER, L.R.; SEKAYI, A.L. & EGASHIRA, K. Mineralogical properties of lignite overburden as they relate to mine spoil reclamation. In : KITTRICK, J. A.; FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R., eds. Acid sulfate weathering. Madison, **Soil Science Society America**, p.169-192. 1982.

DOULA, M.K.; IOANNOU, A; DIMIRKOU, A. Copper Adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na Release from Clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science** Vol. 245, 237–250. 2002.

DOULA, M.K. & IOANNOU, A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption–desorption by clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials.** Vol. 58, 115–130,2003.

DOULA, M.K. Removal of Mn <sup>+2</sup> ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. **Water Research**, vol. 40 nº 3. 167– 3176p. 2006.

ERDEM, E. KARAPINAR, N., DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 280, p. 309-314, 2004.

FERNÁNDEZ, J. C. T. Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos. Universidade de São Carlos. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Tese de Doutorado. 2005.

FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., INFORÇATI, P. F.. Rocha e Minerais Industriais, **CETEM/MCT**. Rio de Janeiro, 399 - 411p. 2008.

FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., INFORÇATI, P. F.. Diatomita. **CETEM/MCT**. Rio de Janeiro. 399-411p. 2005.

FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., SILVA A. O.. Beneficiamento da diatomita da Bahia. Relatório Técnico 14/01, **CETEM/MCT**, 61, 2001.

FRANÇA, S. C. A.; UGARTE, J.F.O.; SILVA, A. A. S da. Minerais aplicados à tecnologia ambiental: minerais verdes. **CETEM/MCT**. Rio de Janeiro, 933 - 959p. 2008.

FUNGARO D. A.; IZIDORO, J. C. de. Remediação de Drenagem Ácida de Mina usando Zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Quimica Nova**, Vol. 29, nº. 4, 735-740, 2006

GAZEA, B.; ADAM, K.; KONTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Miner. Eng.** p.9- 23, 1996.

GOULART, M.; SILVEIRA, C. B.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; MANFREDI-COIMBRA S.; OLIVEIRA, A. F. Metodologias para reutilização do resíduo industrial, terra de diatomácea, proveniente da filtração e clarificação da cerveja. Dados não publicados.

GUISET, M; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, 223 p., Lisboa, Portugal, 2004.

GUTIÉRREZ, M.T.O.. Zeolitas características y propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química, A. P. 18-1027, Col. Escandón, **Delegación Miguel Hidalgo**, C. P. 11801, México, D. F., México.2004.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on natural clinoptilolite. **Water Res.**, V.36, p.784– 2792, 2002.

HERNÁNDEZ, M. A.; ROJAS, F.; CORONA, L.; LARA, V. H.; PORTILLO, R.; SALGADO, M. A.; PETRANOSKII, V. Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, vol. 21 nº. 002, 71-81p. 2005.

HORN FILHO, F. X.; VEIGA, M. M. Beneficiamento do Diatomito de Canavieira do Estado do Ceará, Série Tecnologia Mineral nº. 8, Seção Beneficiamento nº. 6, 18p. Centro de Tecnologia Mineral- CETEM. 1980.

HUANG, C.P. E HAO, O.J., Removal of Some Heavy Metals by Mordenite, **Environmental Technology Letters**, v. 10, p. 863-874, 1989.

JENNE E.A. Adsorption models. In: Jenne EA (ed) Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanism and model applications. **Academic, San Diego**, p. 11–36, 1998.

JIMENEZ, R. S., DAL BOSCO, S. M., CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares . **Química Nova**, vol. 27, n. 5, 734-738, 2004.

JOHNSONS, R.A.; WICHERN, D.W. 2002. **Applied multivariate statistical analysis**. 5. Prentice Hall : New Jersey, USA. 767 p.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia, 2006.

KOCAOBA, S.; ORHAN, YUKSEL & AKYUZ, T. Kinetics and equilibrium studies of metal ion removal by use of natural zeolite. Desalination. 214: 1-10. 2007.

LINS, F. A. Remoção de níquel e zinco utilizando zeólita natural estilbita através do processo de troca iônica.Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Departamento de Engenharia Química. Recife, 2003.

LITTEL, R.C.; FREUND, R.J.; SPECTOR, P.C. **SAS System for Linear Models** 3. ed. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. 329 p. 1991.

LITTEL, R.C.; MILLIKEN, G.A.; STROUP, W.W.; WOLFINGER, R.D.; SCHABENBERGER, O. **SAS® for Mixed Models** 2. ed. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. 834 p. 2006.

LUZ, A. B. da, Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. **CETEM/CNPq**. Série Tecnologia Mineral. 42p. Rio de Janeiro. 1995.

MARTIROSYAN, G. G.; MANUKYAN, A. G.; OVSEPYAN, E. B.; KOSTANYAN, K. A. A study of adsorption-structural properties of natural and processed diatomites. **Russian Journal of Applied Chemistry**, vol. 6, nº4, 531-535 p. 2003.

MATSCHELLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, MANDAL, B.K. & SUZUKI, K.T. Arsenic around the world: a review. **Talanta**, Oxford, v.58, p. 201-235, 2002.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.

MELAMED, R., PEDRO, H.H.; LUZ Y A.B. Eficiência de minerais industriais na sorção de metais pesados. **CETEM**, 2002, 8p. Disponível em [www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-063-00.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-063-00.pdf)

MELLO, E. T., PAWLOWSKY, U.. Minimização de resíduos em uma indústria de bebidas. **Brasil Alimentos**, 24-29, 2002.

MING, D. W.; DIXON, J. B. Quantitative Determination of Clinoptilolite in Soils by a Cation – Exchange Capacity Method. **Clays and Clay Minerals**, vol. 35. n. 6, p. 463-468. 1987.

MING, D.W., MUMPTON, F. A. 1989. **Zeolites in Soils**. In: DIXON, J. B., WEED, S. B. Minerals in Soil Environments. 2 ed. Madison, Wisconsin, USA, 1244 p. p. 873-907, 1989.

IMITSUBISHI MATERIALS CORPORATION. Interim report for the feasibility study on recuperation of mined out areas in south region of Santa Catarina in the Federative Republic Brazil. Japan International Cooperation Agency (JICA), 1997. FATMA, Criciúma, SC. 248p.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite-A low cost sorbent. **Journal of Hazardous Materials** Vol.137, 1545–1553p. 2006.

MONTE, M. B. de M.; RESENDE, N. das G. de A. da M. **Zeólitas Naturais**. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações Pág. 699 a 720. CETEM Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia Coordenação de Processos Minerais – COPM, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em <[www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-144-00.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-144-00.pdf)>.

MOSES, C.O.; NORDSTROM, D.K.; HERMAN, J. S. & MILLS, A.L. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 51:1561-1571, 1987.

MOTSI, T; ROWSON, N.A.; SIMMONS, M.J.H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. **Int. J. Miner. Process**, 92, 42-48, 2009.

NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron mineral. In : KITTRICK, J. A.; FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R., eds. **Acid sulfate weathering**. Madison, Soil Science Society America, 1982. p.37-56.

ORTIZ, L. & TEIXEIRA, E.C. Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos hídricos superficiais. In: TEIXEIRA, E.C. & PIRES, M.J.R. **Meio ambiente e carvão: Impactos da exploração e utilização**. FEPAM, Porto Alegre, RG. 498p.

ÖREN, A.H. & KAYA, A. Factors affecting adsorption characteristics of Zn<sup>2+</sup> on two natural zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, nº 131 vol. 59. 2006.

PAYNE, K.B. & FATTAH, T.M.A. Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon: effects of pH, temperature, and ionic strength. **Journal of Environmetal Science and Health**. Vol. A 39, Nº. 9, 2275–2291, 2004.

PIMENTEL, P. A., PACCOLA, A. A., Análise Físico-Química e energética do resíduo da diatomita usada na filtração da cerveja. **Revista de Energia na Agricultura**. 22, 69-80, 2007.

PIMENTEL, P.M; SILVA, C. N. Jr.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. ; MALDONADO, G. G. ; HENRIQUE, D. M. . Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v. 52, 194-199 p. 2006.

PINTO, L.F.S. & KAMPF, N. Contaminação dos solos construídos. In: TEIXEIRA, E.C. & PIRES, M.J.R. **Meio ambiente e carvão: Impactos da exploração e utilização**. FEPAM, Porto Alegre, RG. 498p.

PRIETO, G. Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphite minerals in the Marmato District (Colombia). **Journal of Geochemical Exploration**, 64: 215-222, 1998.

R Development Core Team (2008). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.

RAMOS, R. L.; MENDOZA, M. S. B.; BARRÓN, J. M.; PINÁ, A. A., Intercambio iónico de Pb(II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. **Revista Soc. Química Mexico** , México, vol. 48, 130-136, 2004.

REDDY, K.J., WANG, L., GLOSS, S.P. 1995. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. **Plant and Soil.**, nº.171, p. 53-58. 1995  
Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em:  
<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 20 out. 2007.

RÍOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. **Journal of Hazardous Materials.** 156: 23-35. 2008.

RODRIGUES, C. C.; **Contribuição ao estudo do gás amoníaco por adsorção em leito físico de carvão ativado.** Tese de Doutorado, PPG-EQ/DEQ/UFSCar, São Carlos, (SP), 134p., 2002.

RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; GÓMEZ, A.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; BENÍTEZAGUILAR, A. and SERRANO-BALLAN, J. Natural clinoptilolite as na exchanger of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  íons under hydrothermal conditions and high ammonia concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 53, p.71-80, 2002.

ROSSETTO, E.; PENHA, F.G.; PERGHER, S.B.C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, Vol. 32, nº 8, 2064-2067, 2009.

RUBIO, J. TESSELE, F. **Processos para o Tratamento de Efluentes de Mineração.** (Série Tratamento de Minérios) CETEM. 3. ed Rio de Janeiro, 2004.

SANCHEZ, J.C.D. & FORMOSO, M.L.L. Utilização do carvão e meio ambiente. Porto Alegre: CIENTEC, 1990. 34p.  
SAS Institute Inc® 2003 **SAS Ver. 9.1 . 3** SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC.

SHENG, G.; WANG, S.; HU, J.; LU, Y. LI, J.; DONG, Y. WANG, X. Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** 339, 159-166. 2009.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, 27-28, 65-78p. 2007.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. de A..; NEGRI ,F. de A.; YAMAMOTO, J.K.; ANDRADE, S. Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). Ver. Bras. de Geociências, v. 38, n 3, 525-532. 2008.

SHOBENHAUS, C; QUEIROZ, E, T de; COELHO, C. E. S. Departamento nacional de produção mineral. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília, v. 4b, 1997.

SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C. S.; POSSA, M.V. Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente. A lavra de carvão e o meio ambiente em Santa Catarina. CETEM/MCT. Rio de Janeiro. 300 p. 2008.

SOUZA, K. C.; CAMPOS, M. L. SILVEIRA, C. B., ALMEIDA, J. A. RITA, V. A.; PEREIRA, J. P. Capacidade Máxima de Adsorção de Manganês em Zeólita Natural

proveniente do Município de Urupema, SC. Resumo. XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. **2009**.

SPINELLI, V.A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÀVERE, V.T.; KIMURA, I.Y.; **Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiâniões Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, julho/setembro, vol. 15, n. 3, p 218-223, 2005.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 277p. 1989.

SILVA, P. L. B.; SOUSA, L. D. A.; PINHEIRO, V. S.; HARIMA, E. LEITE, J. Y. P. Caracterização da diatomita de Rio de Fogo, RN, Brasil. **Holos**, ano 25, vol. 3, 52- 62 p. 2009.

SOBRINHO, J.A.C. & Luz, A.B.da. Beneficiamento de Diatomita no Ceará. DNPM. Brasília, 1979.

SOUZA, G. P., FILGUEIRA, M., ROSENTHAL, R., HOLANDA, J. N. F.. Caracterização de material compósito diatomáceo natural. **Cerâmica**, 49, 40-43, 2003.

SPINELLI, V.A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÀVERE, V.T.; KIMURA, I.Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiâniões Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, julho/setembro, 15, 3, 218-223. 2005.

STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H.; DICKEY, D.A. **Principles and procedures of statistics – a biometrical approach.** 3. Ed. McGraw-Hill : New York, USA. 666 p. 1997.

TAFFAREL, S.R. & RUBIO, J. On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. Minerals Engineering. 22, 336-343. 2009.

TRINDADE, R.B.E & SOARES, P.S.M. Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2004.

van BREEMEN, N. Genesis, morphology, and classification of acid sulfate soil in coast plains. In : KITTRICK, J. A.; FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R., eds. **Acid sulfate weathering.** Madison, Soil Science Society America, 1982. p.37-56

VARGAS, A. A. La tierra moler o “diatomita” como sistema de remoción de sustâncias químicas em el laboratorio. Ciencia y Tecnología, vol. 25, nº 1-2, 83-96p. ISSN: 0378-0524. 2007.

VEGLIO, F.; ESPOSITO, A. & REVERBERI, A.P.2002. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. Hydrometallurgy, n. 65, p.43–57.

WALLACE, A., WALLACE, G. A. Factors influencing oxidation of iron pirite in soil. **Journal of Plant Nutrition.** v.15. p. 1579-1582, 1992.

WEIXING, G., PARIZEK, R. R., ROSE, A. W. The role of thermal convection in resupplying O<sub>2</sub> to strip coal – mine spoil. **Soil Science.** Baltimore, v.158, p.47-55. 1994.

WINGENFELDER, U; HANSEN, C.; FURRER, G.; SCHULIN, R. Removal of heavy metals from mine waters by Natural zeolites. **Environ. Sci. Technol.** vol. 39, n°12, 4606-4613, 2005.

YUAN, P.; LIU, D.; FAN, M.; YANG, D.; ZHU, R.; GE, F.; ZHU, J.; HE, H. Removal of hexavalent chromium Cr VI from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials,** 173 614–621p. 2010.

ZHAO, D.; CLEARE, K.; OLIVER, C.; INGRAM, C.; COOK, D.; SZOSTAK, R.; KEVAN, L. Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials** vol. 21, 371-379 p. 1998.