

Adsorção de íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III), utilizando rejeito de mineração de carvão como adsorvente

Adsorption of Cu(II), Mn(II), Zn(II) And Fe(III) Ions Using Coal Mining Waste As An Adsorbent

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo realizar estudos de adsorção de íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III), utilizando rejeito de mineração de carvão como adsorvente. Rejeitos de mineração de carvão foram coletados em minas da região carbonífera do sul de Santa Catarina e caracterizados através da análise elementar (CHNS) e análise termogravimétrica (TGA). O rejeito foi submetido à calcinação (800°C, por 1 hora) para obtenção dos óxidos, cujos resultados indicaram a presença majoritária de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. O rejeito calcinado foi utilizado em estudos de adsorção de íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III) em solução aquosa. Os resultados permitiram indicar que a adsorção dos íons de metais foi dependente do pH da solução. O modelo de pseudo segunda-ordem foi o que melhor correlacionou os dados cinéticos experimentais para todos os íons de metais estudados. A isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste para os dados de adsorção experimental dos íons, revelando a capacidade máxima de adsorção de 1,963 mg g⁻¹ para Mn (II), 0,907 mg g⁻¹ para Zn (II), 0,434 mg g⁻¹ para Fe (III) e 0,240 mg g⁻¹ para Cu (II). A partir dos dados de adsorção, obteve-se a eficiência de remoção de 64% a 89% para Mn (II), 42 % a 78% para Zn (II), 12% a 33% para Fe (III) e 16% a 30% para Cu (II). A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que o rejeito de mineração de carvão poderia ser utilizado como um possível adsorvente para remoção de metais em ambientes aquáticos contaminados.

PALAVRAS-CHAVE: rejeito de mineração de carvão; adsorção, íons de metais.

ABSTRACT

This study aimed to investigate the adsorption of Cu(II), Mn(II), Zn(II) and Fe(III) ions using coal mining waste as an adsorbent. Samples of coal mining waste were collected from mines in the carboniferous region of the south of Santa Catarina, Brazil and characterized through the elementary analysis (CHNS) and thermogravimetric analysis (TGA). The waste was calcinated (800°C, during 1 hour) to obtain the metal oxides. The results showed that the presence of majority oxides as SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃. The calcinated waste was used in studies on the adsorption of Cu (II), Mn (II), Zn (II) and Fe (III) ions in aqueous solutions. The results showed that the adsorption of metal ions is dependent on the solution pH. The pseudo second-order model gave the best fit for the kinetic data for all metal ions studied. The Langmuir isotherm model provided the best fit for the experimental adsorption data for these ions, revealing maximum adsorption capacities of 1.963 mg g⁻¹ for Mn (II), 0.907 mg g⁻¹ for Zn (II), 0.434 mg g⁻¹ for Fe (III) and 0.240 mg g⁻¹ for Cu (II). The removal efficiency was 64% to 89% for Mn (II), 42% to 78% for Zn (II), 12% to 33% to Fe (III) and 16 to 30% % for Cu (II). In conclusion, the results indicate that this coal mining waste is a potential adsorbent for the removal of metals in aquatic environments contaminated.

KEYWORDS: coal mining waste; adsorption; metal ions.

Reginaldo Geremias

Professor do Curso de Ciências Rurais na Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Curitibanos, SC, Brasil
reginaldogeremias@gmail.com

Rogério Laus

Doutor em Química na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil
rogeriolaus@hotmail.com

Valfredo Tadeu de Fávère

Professor do Departamento de Química na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil
vtfavere@gmail.com

Rozangela Curi Pedrosa

Professora do Departamento de Bioquímica na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil
rozangelapedrosa@gmail.com

INTRODUÇÃO

A atividade antrópica tem promovido impactos sobre ecossistemas, principalmente em decorrência da geração de resíduos potencialmente tóxicos, os quais são capazes de atingir diferentes matrizes ambientais, comprometendo a sua qualidade. Dentre os contaminantes, encontram-se os metais, os quais têm recebido atenção especial, em virtude da sua elevada toxicidade para uma ampla variedade de organismos, mesmo em concentrações extremamente baixas (ENGIN et al., 2010; SHAKER, HUSSEIN, 2005). As fontes de emissão de efluentes contendo metais são diversas, podendo-se destacar as atividades de mineração de carvão, termoelétricas, galvanoplastia, fabricação de bateria, curtume entre outras (AMARAL, BERNARDES, 2011; BABEL, KURNIAWAN, 2004; DAKIKY et al., 2002).

O tratamento clássico de efluentes industriais contendo íons metálicos envolve processos químicos e físicos de precipitação, troca iônica, filtração por membranas, extração de solventes, osmose reversa, eletrodeposição entre outros. Entretanto, a maioria destes métodos demanda elevados recursos financeiros e se mostra ineficaz na remoção de metais potencialmente tóxicos, principalmente em concentrações traços. Desta forma, métodos alternativos estão sendo investigados, tais como eletrodialise, ultracentrifugação e adsorção (JIANG et al., 2010; POPURI et al., 2009; JIMENEZ, BOSCO, CARVALHO, 2004; GOMEZ-SALAZAR et al., 2003; PRASAD, SAXENA, AMRITPHALE, 2002; SPINELLI, LARANJEIRA, FÁVERE, 2004).

Atualmente, a adsorção é uma das opções mais eficazes e econômicas, sendo amplamente utilizada para remoção de cor, odor, poluentes orgânicos e, em particular, íons metálicos tóxicos em

sistema de tratamento de efluentes industriais e na purificação de águas (OLUYEMI, OYEKUNLE, OLASOJI, 2009; NGAH, ENDUD, MAYANAR, 2002; SCHMUHL, KRIEG, KEIZER, 2001). O emprego de processo de adsorção é decorrente, principalmente, da facilidade de operação, baixa geração de resíduos e reutilização do adsorvente (BENASSI et al., 2006; GURNANI, SING, VENKATARAMANI, 2003; PESAVENTO, BALDINI, 1999).

O uso de rejeito de mineração de carvão submetido à calcinação tem sido descrito como material alternativo para a adsorção de íons metálicos como Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III) presentes em efluentes gerados na mineração do carvão, tendo-se obtido sucesso nos resultados. Sugere-se que os óxidos de metais presentes no rejeito calcinado (ex: SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) seriam capazes de atuar como adsorventes por atração eletrostática e forças dipolo-dipolo, em decorrência da presença de cargas superficiais (GEREMIAS et al., 2008). O emprego destes rejeitos como adsorvente é de suma importância sob o ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que não são valorizados e constituem em uma das principais fontes de contaminação oriundos da atividade carbonífera.

Entretanto, são necessários maiores estudos dos fatores que podem influenciar na capacidade de adsorção do rejeito. Para tanto, pode-se empregar modelos cinéticos e de isotermas que permitem avaliar fatores como o efeito da temperatura, tempo de contato de alcance do equilíbrio, concentração dos íons, quantidade de adsorvente, quantidade adsorvida em função da concentração, entre outros (FUNGARO, IZIDORO, 2008; LAUS, FÁVERE, 2011).

Partindo destes pressupostos é que presente trabalho propôs realizar estudos de adsorção de íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III), através de modelos cinéticos e de isoterma, tendo

rejeito de mineração de carvão calcinado como material adsorvente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções de íons metálicos

As soluções padrões de trabalho dos íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III) foram preparadas a partir de soluções estoques de 1000 mg L⁻¹ (Titrisol Merck), utilizando água bidestilada. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Preparação do adsorvente

Amostras de rejeitos de mineração de carvão (1kg) foram coletados em empresa mineradora situada na região carbonífera do sul de Santa Catarina, Brasil. Os rejeitos foram peneirados, usando peneiras de 40 mesh, de forma a se obter granulometria mais homogênea. As amostras de rejeito foram submetidas à análise elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (CHNS), utilizando-se analisador elementar CE Instruments- modelo CHNS EA 1100. Foi também efetuada a análise termogravimétrica (TGA) do rejeito, utilizando-se um analisador termogravimétrico SHIMADZU – modelo TGA-50, sendo determinada a perda de massa e a temperatura a ser empregada na sua calcinação para a obtenção dos óxidos de metais. Posteriormente, fez-se a calcinação do rejeito por 1 h a 800°C em forno Mufla Jung modelo Digimec BTC 9090 para a eliminação da matéria orgânica e de sulfetos e obtenção de óxidos de metais. A caracterização dos óxidos de metais obtidos foi realizada, utilizando-se difratômetro Philips modelo X' Pert, com radiação CuK α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) e gerador de raio-X operado em 40 kV e 30 mA.

Estudos de adsorção

Os ensaios de adsorção dos íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III) utilizando rejeito calcinado como adsorvente foram realizados em batelada, usando banho termostático a 25°C, com agitação de 250 rpm em incubadora mini shaker Marconi modelo MA 832. A concentração dos íons nos estudos de adsorção foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS), utilizando-se espectrômetro HITACHI – modelo Z8230 equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman, atomizador ar-acetileno e lâmpada de cátodo oco dos metais.

A quantidade de íons adsorvida foi determinada, empregando-se a Equação 1, onde q é quantidade de íons adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), C_1 é a concentração inicial de íons em solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração de íons em solução no equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g) (JUSTI, 2006).

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$

Efeito do pH na adsorção

O estudo para avaliar a dependência do pH na adsorção dos íons de metais foi conduzido com tampões KCl/HCl (pH = 3), ácido acético/acetato de sódio (pH= 4, 5 e 6) e tris/hidroximetil/aminometano (pH = 8), os quais são comumente empregados para manter constante o pH da solução e evitar a precipitação dos metais. Alíquotas de 25 mL de solução 10 mg L^{-1} de Mn (II), Cu(II) e Zn (II) foram tamponadas nos diferentes valores de pH e colocadas em contato com 200 mg do adsorvente por um período de 24 horas. Ressalta-se que não foi realizado o efeito do pH na adsorção do Fe (III) em função de ser um cátion ácido e sofrer hidrólise

com formação da espécie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (sólido) em pH acima de 2,5.

Cinética de adsorção

A cinética de adsorção dos íons de metais foram realizadas em erlenmeyer fechado contendo 100 mL de soluções de metais na concentração fixa de 10 mg L^{-1} , tamponadas em pH ótimo (Cu (II) = 5,0 ; Mn (II) = 8,0; Zn (II) = 7,0; Fe (III) = 1,4), os quais foram obtidos a partir do efeito do pH, e colocadas em contato com 4,0g do adsorvente. Alíquotas de 100 μL do sobrenadante das amostras foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, diluídas em balão volumétrico e as concentrações dos íons foram determinadas por FAAS. O mecanismo cinético que controla o processo de adsorção foi avaliado, empregando-se os modelos de pseudo primeira-ordem (Equação 2) e pseudo segunda-ordem (Equação 3), onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, respectivamente, q_t é a quantidade adsorvida no tempo t e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio. A velocidade inicial de adsorção (h_0) foi determinada através dos valores de q_e e k_2 , empregando a Equação 4. A validade desses modelos foi interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs. t e (t/q_t) vs. t , respectivamente (WU, LIN, CHEN, 2004).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

Isotermas de adsorção

Nos ensaios de equilíbrio de adsorção dos íons de metais foram utilizados erlenmeyers fechados contendo 50 mL de soluções de metais em concentrações variadas, tamponadas em pH ótimo e colocadas em contato com 2g do adsorvente até atingir o equilíbrio de adsorção. Após atingir o equilíbrio, alíquotas de 100 μL da solução foram retiradas do sobrenadante e diluídas em balões volumétricos, sendo as concentrações dos metais determinadas por FAAS.

Os modelos de isoterma de Langmuir (Equação 5) e de Freundlich (Equação 6) foram testados para a interpretação dos dados de adsorção, onde q_m é a quantidade máxima de íons adsorvidos, C_e é a concentração de íons em solução no equilíbrio, K_{ads} (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de adsorção, $K_F [(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$ é a constante de Freundlich e b_F (adimensional) é o fator que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente (JUSTI, 2006).

$$q_e = \frac{q_m K_{\text{ads}} C_e}{1 + K_{\text{ads}} C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{b_F} \quad (6)$$

RESULTADO E DISCUSSÃO

Caracterização do rejeito

Os resultados obtidos na análise elementar (CHNS) do rejeito de mineração não calcinado indicaram uma percentagem média de C = 29,42 \pm 0,08 %, H= 2,67 \pm 0,16 %, N = 0,73 \pm 0,03 % e S= 1,96 \pm 0,59 %. Na análise termogravimétrica (TGA,) constatou-se que o termograma apresentou três picos principais de perda de massa: o primeiro em 479,09°C e o segundo em 573,14°C, somando uma perda de 29,70%, e o terceiro em 867,96°C com uma perda de 2,29%, perfazendo um total de 32,60% de

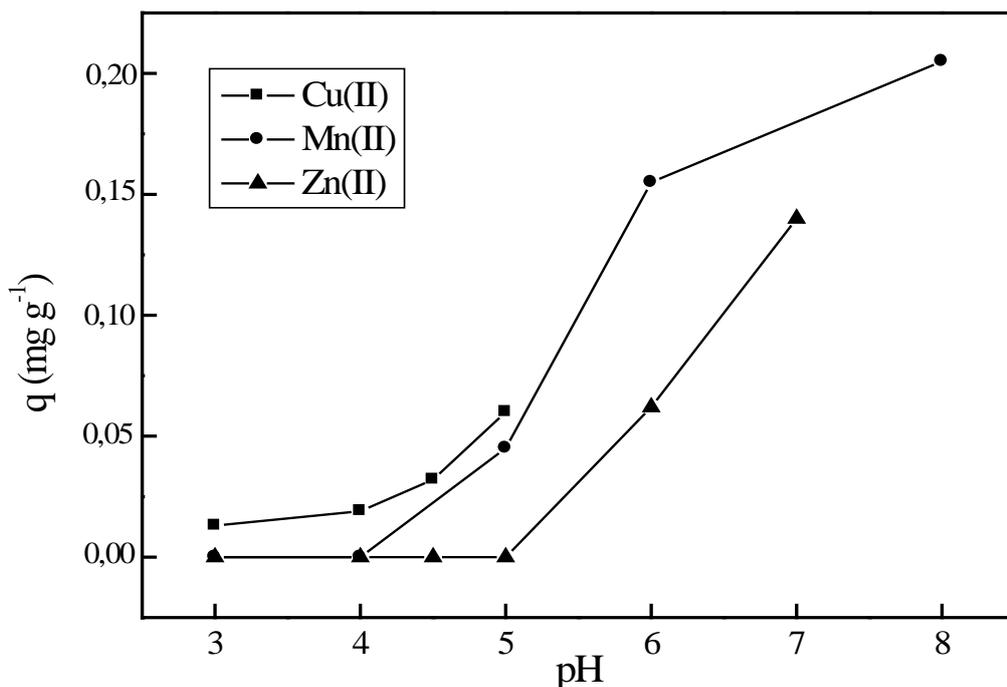


Figura 1. Efeito do pH na adsorção de íons de metais. $[Cu^{2+}] = [Mn^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10 \text{ mgL}^{-1}$; temperatura = 25°C; tempo de contato = 24 horas; velocidade de agitação = 250 rpm; massa de adsorvente = 200 mg.

perda de massa. O termograma indicou que a temperatura de 800°C seria suficiente para a eliminação de matéria orgânica e sulfetos observados na análise elementar, com consequente obtenção dos óxidos majoritários. Os resultados obtidos da caracterização do rejeito, após a sua calcinação, permitiram indicar a presença majoritária dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Estudos de adsorção

Os mecanismos de adsorção de íons metálicos (adsorvatos) em uma superfície sólida (adsorvente) podem ser de ordem física ou química. Na adsorção física, a interação entre adsorvato e adsorvente ocorre através de forças de *van der Waals* ou interações dipolo-dipolo, com valores de entalpia de adsorção (ΔH) inferiores a 20 kJ mol^{-1} . Na adsorção química ou quimissorção, o adsorvato interage ao adsorvente através de ligações químicas covalentes e se acomodam em sítios com o maior número de

coordenação, sendo o ΔH muito maior do que na adsorção física, assumindo valores superiores 20 kJ mol^{-1} . De um modo geral, a adsorção química é um processo exotérmico e espontâneo (à temperatura constante), onde a energia livre (ΔG) do sistema é negativa (MCKAY, 1996).

O mecanismo de adsorção pode ser descrito, basicamente, por três etapas consecutivas: na primeira etapa ocorre a transferência de massa externa de moléculas do soluto em solução para a superfície do adsorvente; na segunda etapa há a difusão do soluto para o interior do adsorvente junto aos seus sítios de adsorção; na terceira etapa ocorre a adsorção propriamente dita. As etapas de transferência de massa e de difusão do soluto são as determinantes na velocidade de adsorção, enquanto que a última etapa não oferece nenhuma resistência ao processo. Enquanto a transferência de massa ocorre em alguns minutos, a difusão do soluto pode levar algumas horas, constituindo a principal etapa do

processo de adsorção, devida à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com um complexo de poros e canais recobrando inteiramente a partícula (MCKAY, 1996).

Os parâmetros preliminares que devem ser verificados para a avaliação de um adsorvente são a capacidade e a afinidade do adsorvente pelo adsorvato e o tempo para o sistema alcançar o equilíbrio, os quais podem ser avaliados através de estudo de equilíbrio de adsorção e estudos cinéticos.

O processo de adsorção dos íons de metais em solução depende de vários fatores, incluindo-se a concentração do adsorvato, quantidade de adsorvente, pH, tamanho de partícula, porosidade, área superficial, tempo de contato e temperatura. Em nossos experimentos, foi utilizado rejeito de mineração de carvão calcinado como adsorvente, sendo avaliada a influência de alguns destes fatores sobre o processo de adsorção, cujos

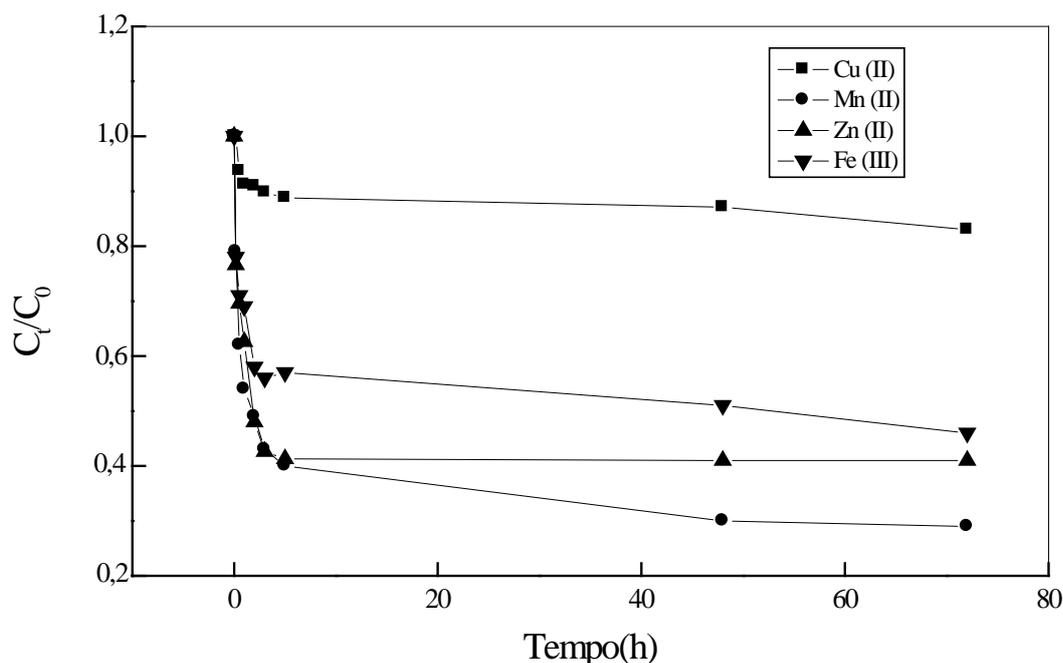


Figura 2. Cinética de adsorção dos íons de metais. $[Cu^{2+}] = [Mn^{2+}] = [Zn^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; Cu (II) pH= 5,0; 72 h; Mn (II) pH = 8,0; 72 h; Zn (II) pH = 7,0; 24 h; Fe (III) pH= 1,4; 72 h. temperatura = 25°C; velocidade de agitação = 250 rpm; massa de adsorvente = 4,0 g.

resultados e discussão estão descritos a seguir.

Efeito do pH

O efeito do pH na adsorção dos íons de metais pelo adsorvente está ilustrado na Figura 1. Pode-se observar que a adsorção dos íons aumentou com o pH da solução, vindo a atingir o máximo de adsorção em pH = 5,6 para Cu (II), pH = 7,8 para Zn (II) e pH = 8,3 para Mn (II). Ressalta-se que para o ensaio com Cu (II) foram utilizados valores de $\text{pH} < 6,0$, uma vez que em valores superiores observou-se a sua precipitação, possivelmente na forma de óxidos e/ou hidróxidos insolúveis. A dependência do pH no processo de adsorção de metais também tem sido descrito na literatura, podendo-se citar o realizado por Laus e Fávere (2011), que constataram um máximo de adsorção de Cu (II) em pH próximo a 6,0 e o efetuado por Vitali e

colaboradores (2008), que observaram máximo de adsorção de Zn (II) em pH próximo a 8,0.

Cinética de adsorção de íons de metais

Diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa e as reações químicas. Muitos modelos cinéticos rígidos, tais como, de difusão em superfície homogêneas, de difusão em poros e de difusão heterogênea foram aplicados para descrever o transporte de moléculas para o interior das partículas do adsorvente, entretanto, a complexidade matemática destes modelos limita a sua utilização prática (WU, TSENG, JUANG, 2001). Alternativamente, é possível analisar a cinética de adsorção com modelos mais simples, como os das equações

de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem.

A Figura 2 apresenta a cinética de adsorção de íons de metais pelo adsorvente. A curva cinética permite demonstrar que a adsorção foi rápida nas primeiras 3 horas de contato para os diferentes íons. Observa-se que equilíbrio foi atingido mais rapidamente (10 horas) para os íons Zn (II), permanecendo constante até 24 horas. Entretanto, para os íons Cu (II), Mn (II) e Fe (III), o perfil cinético foi mais lento, sendo o equilíbrio atingido somente em 48 horas e permanecendo constante até o final do ensaio (72 horas).

A Figura 3 ilustra as linearizações da adsorção dos íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III) pelo adsorvente, obtidas através do melhor modelo cinético e na Tabela 1 são apresentados os parâmetros determinados pelos dois modelos cinéticos testados. Tomando-se como base os coeficientes de correlação obtidos nos modelos

Tabela 1. Parâmetros cinéticos de adsorção de íons de metais

Metal	Pseudo primeira-ordem			Pseudo segunda-ordem			
	q _e exp. (mg g ⁻¹)	q _e calc. (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	q _e exp. (mg g ⁻¹)	q _e calc. (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
Mn(II)	0,177	0,083	0,068	0,177	0,178	4,255	0,13
Cu(II)	0,038	0,056	0,040	0,057	0,056	4,133	0,01
Fe(III)	0,135	0,045	0,026	0,135	0,134	4,572	0,08
Zn(II)	0,147	0,074	0,489	0,147	0,150	17,968	0,40

Tabela 2. Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação (R) de adsorção de íons de metais

Metal	Pseudo primeira-ordem		Pseudo segunda-ordem	
	Equação (R)	R	Equação	R
Cu(II)	Y = 1,412 + 0,017 X	0,972	Y = 74,381 + 17,534 X	0,994
Mn(II)	Y = 1,079 + 0,029 X	0,962	Y = 7,404 + 5,605 X	0,998
Zn(II)	Y = 1,129 + 0,212 X	0,981	Y = 2,466 + 6,655 X	0,999
Fe(III)	Y = 1,339 + 0,011 X	0,755	Y = 12,090 + 7,432 X	0,994

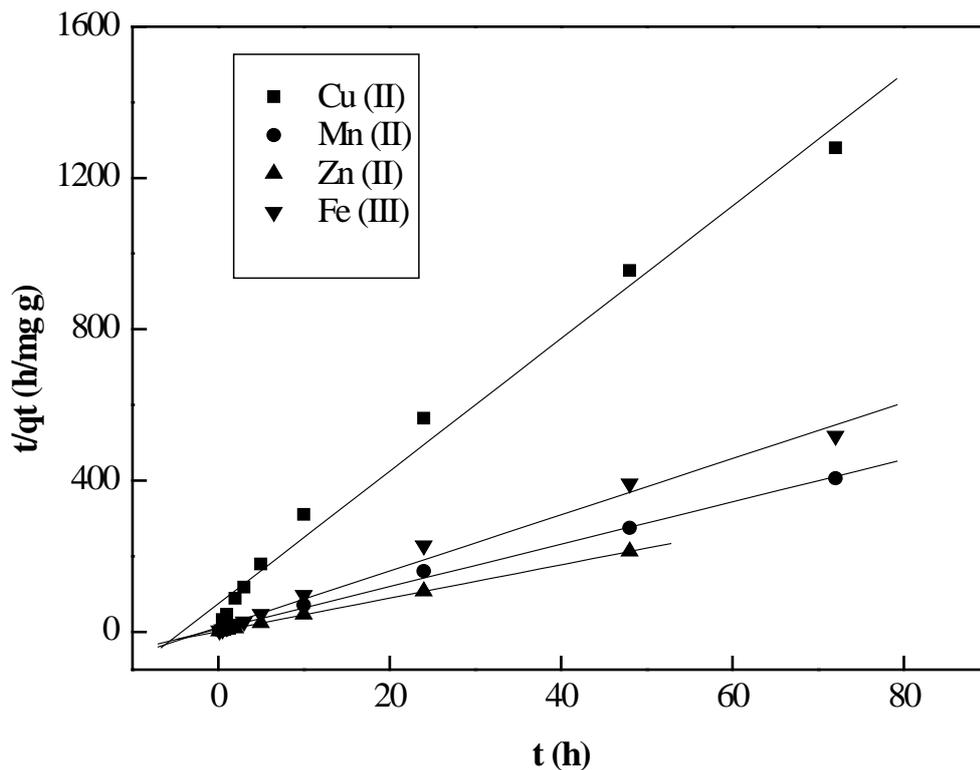


Figura 3. Linearização da cinética de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III).

cinéticos avaliados (Tabela 2), constata-se que a equação de pseudo segunda-ordem forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais para os ensaios de adsorção dos diferentes íons de metais pelo adsorvente. Este perfil evidencia que a quimissorção seria a etapa determinante do mecanismo de adsorção, conforme também apresentado na literatura (VITALI et al., 2008). Constata-se que os valores de q_e calculados pelo modelo da equação de pseudo segunda-ordem estão em concordância com os valores de q_e experimentais para os diferentes íons de metais. Para o modelo de pseudo primeira-ordem, entretanto, observa-se uma expressiva discrepância entre os seus valores obtendo-se um erro relativo de 53% para Mn (II), 93% para Cu (II) e 66% para Fe (III) e 49% para Zn (II). Pode-se observar que a constante de velocidade (k_2) e a velocidade de adsorção inicial (h_0) para Zn (II) foi

maior do que os valores encontrados para Mn (II), Cu (II) e Fe (III).

Laus e colaboradores (2010) também evidenciaram um melhor ajuste dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo segunda-ordem em estudos de adsorção de Cu (II), Cd (II) e Pb (II).

Isoterma de adsorção de íons de metais

A adsorção é freqüentemente descrita em termos de isoterma, na qual mostra a relação entre a concentração do adsorvato na fase aquosa e a quantidade adsorvida numa temperatura constante. A isoterma, então, reflete um equilíbrio. Normalmente, no processo de adsorção, os modelos de isoterma mais empregados para interpretar os dados experimentais são os de Langmuir e de Freundlich, devido à facilidade de transformar estas

equações para a forma linear e assim estimar graficamente os parâmetros de adsorção. A isoterma de Langmuir assume que a superfície do adsorvente é uniforme com sítios de adsorção energeticamente idênticos. A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada. Ela sugere que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta na medida em que também aumenta a concentração do adsorvato na solução (MCKAY, 1996).

A Figura 4 apresenta as isotermas de equilíbrio de adsorção obtidas para Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III) pelo adsorvente. Observa-se a correlação entre a quantidade de íon adsorvida na superfície do adsorvente e a remanescente na fase aquosa em equilíbrio. Esta relação mostra que a quantidade

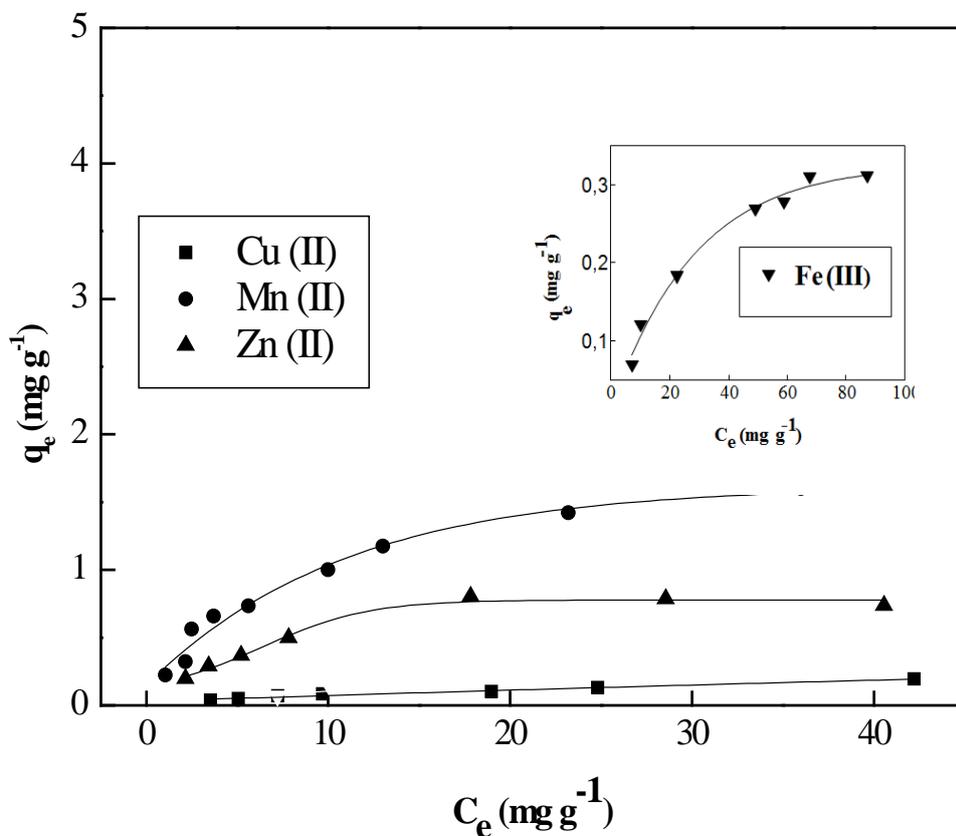


Figura 4. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III). Cu (II): pH = 5,0; Mn (II): pH = 8,0; Zn (II): pH = 7,0; Fe (III): pH = 1,4; tempo de contato = 72h; temperatura = 25°C; velocidade de agitação = 250 rpm; massa de adsorvente = 2g.

adsorvida aumentou com a concentração de equilíbrio dos diferentes íons de metais na solução, tendendo a uma saturação da superfície do adsorvente, com exceção do cobre que teve um comportamento linear.

Para a interpretação dos dados de adsorção foram testados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Na Figura 5 estão ilustradas as linearizações da isoterma de adsorção de Mn (II), Zn (II) e Fe (III) pelo adsorvente, obtidas através do melhor modelo. Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros determinados pelos dois modelos de isoterma. Ressalta-se que a isoterma de adsorção de Cu (II) apresentou um perfil isotérmico

linear, demonstrando que a quantidade de metal adsorvida na fase sólida aumentou com a concentração deste na fase aquosa.

Os resultados permitem sugerir que o modelo de isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos pelo adsorvente, o que pode ser observado a partir dos valores dos coeficientes de correlação, evidenciando, portanto, uma adsorção homogênea, ou seja, em monocamada (COELHO et al, 2007). Em estudo realizado por Nascimento e colaboradores (2009) também foi observado que o modelo de isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste dos dados

experimentais de adsorção de Zn, Cu, Mn e Pb, utilizando zeólitas sintéticas como material adsorvente.

Em nossos estudos se pode observar que a capacidade máxima de adsorção (q_m) obtida para Mn (II) foi superior aos valores encontrados para Zn (II) e Fe (III), indicando uma ordem de capacidade: Mn (II) > Zn (II) > Fe (III) > Cu (II). A partir dos dados de adsorção, obteve-se eficiência de remoção de 64% a 89% para Mn (II), 42% a 78% para Zn (II), 12% a 33% para Fe (III) e 16% a 30% para Cu (II). Em trabalho descrito na literatura foi utilizado rejeito de mineração submetido à calcinação para a remoção de íons metálicos Al (III), Fe (III) e Mn (II) presentes em drenagem ácida de mina, sendo

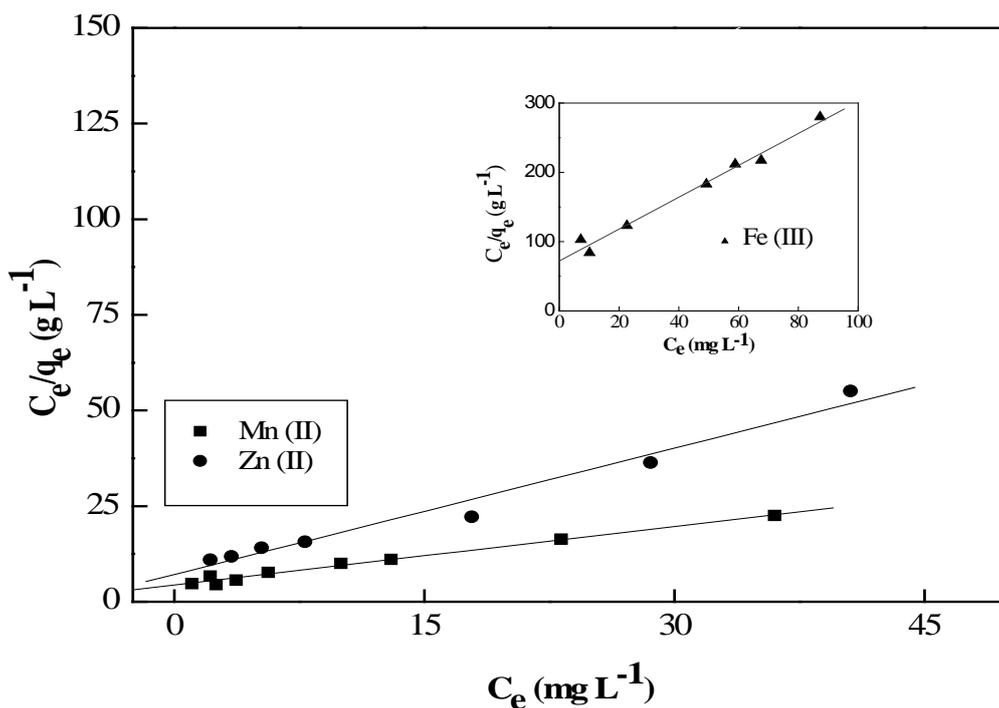


Figura 5. Linearização da isoterma de adsorção de Mn (II), Zn (II) e Fe (III) segundo o modelo de Langmuir

Tabela 3. Parâmetros de adsorção de Mn (II), Zn (II), Fe (III) e Cu (II), segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	K_{ads} (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R	K_F (mg g ⁻¹)	b_F	R
Mn (II)	0,116	1,963	0,993	0,266	0,547	0,966
Zn (II)	0,154	0,907	0,986	0,162	0,472	0,952
Fe (III)	0,031	0,434	0,991	0,028	0,566	0,975
Cu (II)	0,037	0,240	0,938	0,018	0,627	0,988

observada uma capacidade de remoção de 100% de Al (III), 100% de Fe (III) e de 89% de Mn (II) (GEREMIAS et al., 2008). Outros estudos utilizando biopolímeros naturais para adsorção de metais têm sido relatados na literatura, sendo observada expressiva

remoção (>99%) de íons Fe (III), Zn (II) e Cu (II) (GEREMIAS et al., 2003; FÁVERE et al., 2004; KARAPINAR, DONAT, 2009; VASCONCELO et al., 2010).

A grande maioria dos processos que ocorre em superfícies sólidas formadas por óxidos de

minerais deve-se ao fato de que as mesmas adquirem uma carga elétrica superficial quando postas em contato com o meio aquoso. A carga pode ser originada por reações químicas de superfície, uma vez que muitas superfícies sólidas contêm grupos funcionais ionizáveis (ex: OH,

COOH, $-PO_3H_2$). A carga das partículas depende do grau de ionização e, conseqüentemente, do pH do meio. A carga superficial também pode ser decorrente das imperfeições latentes na superfície de sólidos e por “reposição amorfa” dentro das imperfeições. Estas cargas também podem ser estabelecidas por adsorção iônica, sendo possível atrair seletivamente cátions ou ânions, dependendo do pH e do ponto zero de carga (pzc) do sólido em questão (FRITZEN, 2002).

Em nossos estudos, pode-se constatar que o rejeito de mineração de carvão calcinado foi capaz de adsorver íons de metais em solução. Esta capacidade poderia estar associada à presença de óxidos de metais SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 observados na caracterização do rejeito calcinado e que atuariam como adsorvente de íons por mecanismos de adsorção química e física através de interação por complexação, formação de par iônico, troca iônica, interação eletrostática, forças de *van der Waals* entre outras, conforme proposto por Geremias e colaboradores (2008).

Estes resultados permitem indicar uma possível aplicação do rejeito como adsorvente alternativo para remoção destes contaminantes que estão comumente presentes em resíduos oriundos de atividades antrópicas e que são potencialmente tóxicos para os sistemas biológicos. Os resultados obtidos são relevantes, uma vez que os rejeitos de mineração de carvão utilizados em nossos estudos não são aproveitados economicamente e são potenciais contaminantes ambientais. Desta forma, o seu emprego como possível material adsorvente alternativo confere uma utilização econômica ao mesmo, minimizando os seus impactos sobre o meio ambiente.

Entretanto, ensaios complementares e modificações no material adsorvente poderiam ser sugeridos, com vistas a aumentar a capacidade de adsorção de íons de

metais que não foram satisfatoriamente adsorvidos, tais como o Fe (III) e o Cu (II), conforme observados em nossos estudos.

CONCLUSÃO

Os resultados do presente estudo permitiram demonstrar que o processo de adsorção dos íons de metais pelo rejeito calcinado é dependente do pH da solução e que o mecanismo cinético pode ser descrito pelo modelo de pseudo segunda-ordem. Nos estudos de equilíbrio de adsorção, constatou-se que a isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir. A isoterma de adsorção do Cu (II) mostrou uma relação linear, onde a quantidade de metal adsorvido pela fase sólida aumentou com a concentração na fase aquosa. A partir destes resultados, pode-se sugerir o uso do rejeito como um possível material adsorvente alternativo para remoção de metais em solução. O emprego do rejeito como adsorvente constitui-se em uma forma de sua valorização e prevenção dos seus impactos ambientais.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, aos laboratórios QUITTECH e LABIOEX e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Projeto: 140204/2005-9).

REFERÊNCIAS

AMARAL, F.A.D.; BERNARDES, A. M. Uso do processo de sulfatação para recuperação de metais em lodos provenientes da indústria galvânica. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. v. 20, p. 12-21, 2011.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**. v. 54, p. 951-967, 2004.

BENASSI, J.C.; LAUS, R.; GEREMIAS, R.; LIMA, P.L.; MENEZES, C.T.B.; LARANJEIRA, M.C.M.; WILHELM-FILHO, D.; FÁVERE, V.T.; PEDROSA, R.C. Evaluation of remediation of coal mining wastewater by chitosan microspheres using biomarkers. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 51, p. 633-640, 2006.

COELHO, T. C.; LAUS, R.; MANGRICH, A. S.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M.C.M. Effect of heparin coating on epichlorohydrin cross-linked chitosan microspheres on the adsorption of copper (II) ions. **Reactive & Functional Polymers**. v. 67, p. 468-475, 2007.

DAKIKY, M.; KHAMIS, M.; MANASSRA, A.; MER'EB, M. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in Environmental Research**. v. 6, p. 533-540, 2002.

ENGIN, M.S.; UYANIK, A.; CAY, S.; ICBUDAK, H. Effect of the adsorptive character of filter papers on the concentrations determined in studies involving heavy metal ions. **Adsorption Science & Technology**. v. 28, p. 837-846, 2010.

FÁVERE, V.T.; LAUS, R.; LARANJEIRA, M.C.M.; MARTINS, A.O.; PEDROSA, R.C. Use of chitosan microspheres as remedial material for acidity and iron (III) contents of coal mining wastewaters. **Environmental Technology**. v. 25, p. 861-66, 2004.

FRITZEN, M.B. **Adsorção de Cr (VI) na interface água-minerais sedimentários. Efeito das condições de reação e modelo de adsorção.**

Dissertação de Mestrado em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J. C. Modelagem cinética da remoção de Cd^{2+} por zeólitas de cinzas de carvão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. v. 16, p. 9-13, 2008.

GEREMIAS, R.; LAUS, R.; MACAN, J.M.; PEDROSA, R.C.; LARANJEIRA, M.C.M.; SILVANO, J.; FÁVERE, V.T. Use of coal mining waste for the removal of acidity and metal ions Al(III), Fe(III) and Mn(II) in acid mine drainage. **Environmental Technology**. v 29, p. 863-869, 2008.

GEREMIAS, R.; PEDROSA, R.C.; BENASSI, J.C.; FÁVERE, V.T.; STOLBERG, J.; MENEZES, C.T.B.; LARANJEIRA, M.C. Remediation of coal mining wastewaters using chitosan microspheres. **Environmental Technology**. v. 24, p. 1509-15, 2003.

GOMEZ-SALAZAR, S.; LEE, J.S.; HEYDWEILLER, J.C.; TAVLARIDES, L.L. Analysis of cadmium adsorption on novel organo-ceramic adsorbents with a thiol functionality. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 3403-3412, 2003.

GURNANI, V.; SINGH, A.K.; VENKATARAMANI, B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 485, p. 221-232, 2003.

JIANG, M.Q.; JIN, X.Y.; LU, X.Q.; CHEN, Z.L. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**. v. 252, p. 33-39, 2010.

JIMENEZ, R.S.; BOSCO, S.M.D.; CARVALHO, W.A. Heavy metals removal from wastewater by the natural zeolite scolecite - temperature and pH influence in

single-metal solutions. **Química Nova**. v. 27, p. 734-738, 2004.

JUSTI, K. C. **Imobilização de agentes complexantes no biopolímero quitosana: equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, 2006, 151 p.

KARAPINAR, N.; DONAT, R. Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite. **Desalination**. v. 249, p. 123-129, 2009.

LAUS, R.; COSTA, T.G.; SZPOGANICZ, B.; FAVERE, V. T. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. v. 183, p. 233-241, 2010.

LAUS, R.; FÁVERE, V.T. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin triphosphate. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 8769-8776, 2011.

MCKAY, G. **Use of Adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. CRC Press, Florida, USA, 1996.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P. S.M.; SOUZA, V. P. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. **Fuel**. v. 88, p. 1714-1719, 2009.

NGAH, W.S.W.; ENDUD, C.S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive & Functional Polymers**. v. 50, p. 181-190, 2002.

OLUYEMI, E.A.; OYEKUNLE, J.A.O.; OLASOJI, S.O. A comparative study of the removal of heavy metal ions from synthetic wastewaters using different adsorbents. **Adsorption Science & Technology**. v. 27, p. 493-502, 2009.

PESAVENTO, M.; BALDINI, E. Study of sorption of copper(II) on complexing resin columns by solid phase extraction. **Analytica Chimica Acta**. v. 389, p. 59-68, 1999.

POPURI, S.R.; VIJAYA, Y.; BODDU, V.M.; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 194-199, 2009.

PRASAD, M.; SAXENA, S.; AMRITPHALE, S.S. Adsorption models for sorption of lead and zinc on francolite mineral. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 41, p. 105-111, 2002.

SCHMUHL, R.; KRIEG, H.M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. **Water SA**. v. 27, p. 1-7, 2001.

SHAKER, M.A.; HUSSEIN, H.M. Heavy-metal adsorption by non-living biomass. **Chemistry and Ecology**. v. 21, p. 303-311, 2005.

SPINELLI, V.A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. **React. Funct. Polym**. v. 61, p. 347-352, 2004.

VASCONCELOS, H.L.; CAMARGO, T.P.; GONÇALVES, N.S.; NEVES, A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption. **Reactive & Functional Polymers**. v. 68, p. 572-579, 2008.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; GONÇALVES, N. S. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. **Química Nova**. v. 31, p. 1400-1404, 2008.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M.C.M.;
GONÇALVES, N. S.; FÁVERE, V.T.
Spray-dried chitosan microspheres
containing 8-hydroxyquinoline -5
sulphonic acid as a new adsorbent
for Cd(II) and Zn(II) ions.
**International Journal of Biological
Macromolecules.** v. 42, p. 152–157,
2008.

WU, C.H.; LIN, C.F.; CHEN, W.R.
Regeneration and reuse of water
treatment plant sludge: adsorbent
for cations. **J. Environ. Sci. Health,
Part A: Toxic/Hazard. Subst.
Environ. Eng.** v. 39, p. 717-728,
2004.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S.
Kinetic modeling of liquid-phase
adsorption of reactive dyes and
metal ions on chitosan. **Water
Research.** v. 35, p. 613-618, 2001.

Recebido em: set/2011
Aprovado em: ago/2012