



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Cristiano Luiz Chostak

**Remoção de íons metálicos de meios aquosos impactados pela drenagem
ácida de mina via técnicas de sorção com a Zeólita Linde Tipo-A imobilizada em gel
de agarose**

Florianópolis
2023

Cristiano Luiz Chostak

**Remoção de íons metálicos de meios aquosos impactados pela drenagem
ácida de mina via técnicas de sorção com a Zeólita Linde Tipo-A imobilizada em gel
de agarose**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia Ambiental
Orientadora: Prof^a. María Ángeles Lobo Recio, Dr^a.
Coorientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Chostak, Cristiano Luiz

Remoção de íons metálicos de meios aquosos impactados pela drenagem ácida de mina via técnicas de sorção com a Zeólita Linde Tipo-A imobilizada em gel de agarose / Cristiano Luiz Chostak ; orientadora, Maria Ângeles Lobo Recio, coorientador, Flávio Rubens Lapolli, 2023.

156 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Adsorvente alternativo. 3. Zeólita LTA imobilizada em agarose. 4. Água impactada por mina. 5. Remediação. I. Lobo-Recio, Maria Ângeles. II. Lapolli, Flávio Rubens. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Cristiano Luiz Chostak

**Remoção de íons metálicos de meios aquosos impactados pela drenagem
ácida de mina via técnicas de sorção com a Zeólita Linde Tipo-A imobilizada em gel
de agarose**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Rosangela Bergamasco, Dra.
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof.(a) Tiago José Belli, Dr.
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Prof.(a) Reginaldo Geremias, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof.(a) Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof.(a) Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Ambiental.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. Alexandra Rodrigues Finotti, Dra.

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. María Ángeles Lobo Recio, Dra.

Orientador(a)

Florianópolis, 2023

Dedico este trabalho aos meus pais Pedro e Maria (*in memoriam*),

meus maiores orientadores na vida.

À minha esposa Ilana e às minhas filhas Isadora e Isabella.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais Pedro e Maria, *in memoriam*, pelo grande amor e apoio em todos os momentos.

À minha esposa Ilana, pela compreensão, cumplicidade, incentivo, carinho e amor sempre que precisei.

Às minhas filhas Isadora e Isabella, por me proporcionarem momentos de alegria, serem bênçãos em minha vida e pela compreensão em tantos momentos que estive ausente.

Aos meus irmãos, pelo carinho.

À minha orientadora, a Prof^a Dr^a María Ángeles Lobo Recio, pelo aceite de orientação e por acreditar em minha capacidade de executar esse trabalho, pelas valiosas orientações e informações recebidas durante o desenvolvimento do trabalho. Obrigado, pelo ensinamento, pela dedicação constante, pela compreensão e paciência no desenvolvimento da tese.

Ao meu coorientador, o Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli, pela confiança e oportunidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e à Universidade Federal de Santa Catarina por toda estrutura física e intelectual disponibilizadas, e pela oportunidade de fazer o trabalho em um programa conceituado de pós-graduação.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina, por todo suporte físico e financeiro para a realização deste trabalho em nível de capacitação.

À Mayara da Silva, técnica de laboratório do IFSC, pelas contribuições e colaboração ao longo do processo.

Às pesquisadoras Dr^a Aurora López-Delgado e Dr^a Isabel Padilla do Instituto de Ciências da Construção Eduardo Torroja (Madri, Espanha) pela gentileza de cederem a zeólita LTA para ser utilizada como instrumento principal para o desenvolvimento desta pesquisa. Obrigado pela parceria e pelas constantes contribuições científicas nos artigos que compõem o trabalho.

Aos membros da banca avaliadora, Prof^a Dr^a. Rosangela Bergamasco, Prof^a Dr^a. Maria Eliza Nagel Hassemer, Prof^a Dr^a Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Prof. Dr Reginaldo Geremias, Prof. Dr Tiago José Belli e Prof. Dr André Aguiar Battistelli por aceitarem o convite, e por contribuírem com os seus conhecimentos para a melhoria deste trabalho.

Agradeço também a Prof^a Dr^a. Maria Elisa Magri e ao Prof. Dr. Paulo dos Santos Batista, respectivamente, membros suplente e titular da banca de qualificação deste trabalho.

Ao pesquisador Dr. Rafael Tarpani pelas revisões da língua inglesa.

Aos membros do LaRA que durante estes anos fizeram parte do grupo de pesquisa, em especial, Caroline Rodrigues, Hioná Follmann e Thamires Jeremias, pela parceria e colaboração no processo.

A todos os professores e amigos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, atualmente representada pela professora Dr^a. Alexandra Rodrigues Finotti.

As funcionárias e ex-funcionárias da secretaria do PPGEA, Lays, Luciana e Clara, pela paciência e dedicação.

Ao Instituto de Ciências da Construção Eduardo Torroja (IETcc/CSIC), pela parceria e colaboração.

Muito Obrigado!

RESUMO

A forte urbanização e o rápido desenvolvimento industrial têm demandado uma busca incessante por recursos energéticos como o carvão mineral. A extração e processamento do carvão mineral, devido à formação da drenagem ácida de mina (DAM), vêm contribuindo com o aumento de contaminantes metálicos (Fe, Mn e Al) nas águas naturais. Assim, faz-se necessária a busca por novas alternativas para a remediação de águas impactadas pela DAM. Uma técnica que vem sendo utilizada com sucesso é a sorção com adsorventes alternativos. Com base no exposto, a presente tese tem como objetivo principal a utilização da zeólita *Linde* tipo-A (LTA), derivada de resíduos da indústria do alumínio, imobilizada em agarose (AG), como material alternativo (LTA-AG) para a sorção dos cátions metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} de soluções sintéticas e de águas fluviais impactadas pela DAM. A imobilização da LTA em agarose teve como objetivos evitar sua solubilização em meio ácido e facilitar a separação do material adsorvente após tratamento, evitando etapas de filtração/centrifugação. Para isso, quatro etapas principais foram realizadas: a) imobilização da zeólita LTA em agarose e determinação das melhores condições de tratamento mediante planejamento fatorial experimental com soluções sintéticas, saturação e caracterização morfológica do adsorvente; b) estudo dos mecanismos que regem o processo de adsorção mediante ensaios cinéticos e isotérmicos em batelada com amostras do Rio Sangão (Forquilha/SC) impactadas por DAM; c) desenvolvimento e aplicação de um sistema piloto para remoção dos íons metálicos da água fluvial impactada pela DAM; d) avaliação da reutilização do adsorvente LTA-AG saturado de íons e destinação final dos resíduos. Os resultados desta pesquisa sustentam a utilização da LTA-AG como material adsorvente alternativo na remoção dos íons Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} de águas impactadas pela DAM. O Delineamento Composto Central Rotacional indicou valores ótimos de dosagem da LTA ($8,57 \text{ g L}^{-1}$) imobilizada em agarose e taxa de agitação (107 rpm), com remoções de 99,49, 95,55 e 95,29% para Al^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} , respectivamente, em condições ácidas. A microscopia eletrônica de varredura e as técnicas espectroscópicas e termogravimétricas permitiram caracterizar o material LTA-AG, o adsorvente saturado de íons e identificar a troca iônica dos adsorvatos com os íons alcalinos da zeólita. Os estudos cinéticos e isotérmicos com a LTA (8%) – AG (1,5%) indicaram elevadas taxas de remoção (>94%) para os íons metálicos, suficiente para tornar a água tratada apta para o uso não potável, para os parâmetros avaliados. As remoções foram predominantemente via quimissorção/troca iônica para o Mn^{2+} e via mecanismos de adsorção em multicamadas para os íons Fe^{2+} e Al^{3+} , o que sugere a formação da camada inicial via quimissorção/troca iônica e as demais camadas via sorção física. Com o sistema em escala piloto foram alcançados índices elevados de remoção para Fe^{2+} (93,45%), Mn^{2+} (91,62%) e Al^{3+} (96,56%), tornando a água adequada para uso não potável para esses parâmetros, de acordo com os padrões brasileiros e/ou da FAO. As curvas de ruptura permitiram calcular as capacidades máximas de adsorção (mg g^{-1}) para os íons (Fe^{2+} , 17,42; Mn^{2+} , 1,38; Al^{3+} , 15,20) que foram confirmadas pelo modelo matemático de Thomas, indicando a participação de um mecanismo de troca iônica na remoção dos íons. No estudo de reutilização do adsorvente foi possível dessorver 100% dos íons metálicos em meio ácido e produzir um lixiviado candidato a ser utilizado como coagulante na remoção de turbidez, cor e fosfato. Porém, a LTA-AG foi desestruturada no meio fortemente ácido (pH=1,0). Alternativamente, o adsorvente saturado de íons foi calcinado e inertizado como insumo em argamassa comercial para uso na construção civil. A argamassa com 5 e 10% (m/m) do resíduo sólido calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ incorporado foi estável quimicamente frente aos testes de solubilização em água e lixiviação ácida, o que indica um futuro promissor para aplicação desse resíduo sólido. Assim, esse trabalho está ligado aos conceitos de sustentabilidade e economia circular, pois, a partir de resíduos da indústria do alumínio foi sintetizada uma zeólita, que, imobilizada em gel de agarose, é capaz de remover íons metálicos de águas impactadas por DAM e posteriormente transformar o adsorvente saturado em um material promissor para utilização como insumo alternativo na construção civil.

Palavras-chave: adsorvente alternativo; Zeólita LTA imobilizada em agarose; água impactada por mina; remediação; contaminantes metálicos; dispositivo piloto.

ABSTRACT

Heavy urbanization and the ever-faster industrial development have required a relentless search for energy resources, such as the mineral coal. Unfortunately, its extracting and processing have been contributing to the increased concentration of metallic contaminants (Fe, Mn and Al) in natural waters due to formation of acid mine drainage (AMD). Thereby, striving for new alternatives for remediating AMD-impacted waters is deemed a necessity. In this context, the sorption using alternative adsorbents is a technique that has been successfully employed. Based on this, this thesis mainly aimed to study the use of a *Linde* type-A zeolite (LTA), which was derived from aluminum industry waste, immobilized in agarose (AG), as an alternative material (AG-LTA) for sorption of the metallic cations Fe^{2+} , Mn^{2+} and Al^{3+} from synthetic solutions and AMD-impacted river water. Immobilizing LTA in agarose sought to avoid its solubilization in an acidic medium and allow the easier separation of the adsorbent material after treatment, by avoiding the filtration/centrifugation steps. For that purpose, four main steps were taken: a) immobilizing LTA zeolite in agarose and determining the best treatment conditions through experimental factorial design with synthetic solutions, saturation and morphological characterization of the adsorbent; b) studying the mechanisms responsible for the adsorption process through kinetic and isothermal batch tests with AMD-impacted samples from the Sangão River (Forquilha/SC); c) developing and applying a pilot system to remove metallic ions from AMD-impacted river water; d) evaluating the reuse of ion-saturated AG-LTA adsorbent and final waste disposal. Results of this research support using AG-LTA as an alternative adsorbent material when removing the ions Fe^{2+} , Mn^{2+} and Al^{3+} of AMD-impacted water. The Central Composite Rotational Design indicated optimal values for the agarose-immobilized LTA dosage (8.57 g L^{-1}) and the agitation rate (107 rpm), with removal of 99.49; 95.55; and 95.29% for Al^{3+} , Mn^{2+} and Fe^{2+} respectively, under acidic conditions. Scanning electron microscopy together with spectroscopic and thermogravimetric techniques allowed for the characterization of the AG-LTA material, as well as the ion-saturated adsorbent and identifying the ion exchange of adsorbates with alkaline ions of the zeolite. Kinetic and isothermal studies with AG (1.5%) – LTA (8%) indicated high removal rates (>94%) for metallic ions, which was enough to make the treated water suitable for non-potable use, according to the parameters evaluated. Removals that took place were predominantly via chemisorption/ion exchange for Mn^{2+} and via multilayer adsorption mechanisms for the Fe^{2+} and Al^{3+} ions, thus suggesting the initial layer formation via chemisorption/ion exchange while it was via physical sorption for other layers. High removal rates for Fe^{2+} (93.45%), Mn^{2+} (91.62%) and Al^{3+} (96.56%) were attained with the pilot-scale system, making the water suitable for non-potable use for these parameters, as according to Brazilian and/or FAO standards. Breakthrough curves allowed calculating the maximum adsorption capacities (mg g^{-1}) for the ions (Fe^{2+} , 17.42; Mn^{2+} , 1.38; Al^{3+} , 15.20), which were confirmed by the mathematical model of Thomas, hence indicating the participation of an ion exchange mechanism during the ion removal. In the adsorbent reuse study, it was possible to desorb 100% of the metal ions in an acid medium and produce a leachate which could be used as a coagulant to remove turbidity, color, and phosphate. However, the AG-LTA was destructured in a strongly acidic medium (pH=1.0). Alternatively, the ion-saturated adsorbent was calcined and inertized to be used as an input for commercial mortar used in civil construction. The mortar incorporating 5 and 10% (m/m) of solid residue calcined at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ was chemically stable after the solubilization tests in water and acid leaching, indicating a promising future for the application of this solid residue. Therefore, this study is directly linked to the concepts of sustainability and circular economy, as the zeolite was synthesized from aluminum industry waste and, once it is immobilized in agarose gel, it is capable of removing metallic ions from AMD-impacted water and subsequently transform the saturated adsorbent into a promising material that can be used as an alternative input for civil construction.

Keywords: alternative adsorbent; agarose-immobilized LTA zeolite; mine-impacted water; remediation; metallic contaminants; pilot device.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma metodológico das etapas da pesquisa	27
Figura 2 - Exemplo típico de isoterma em monocamada.	35
Figura 3 - Formação e representação estrutural das zeólitas A, sodalita e faujasita	41
Figura 4 - Imagens (MEV) das zeólitas obtidas dos resíduos de alumínio: a, b, c= NaP1; d, e, f= SOD; g, h, i = ANA	46
Figura 5 - Mecanismo de adsorção baseado na troca de cátions entre os cátions permutáveis de Na ⁺ do zeólito NaP1 e os cátions de metálicos (Me ²⁺ = Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Hg ²⁺)	47
Figura 6 - Formação da amônia durante a etapa de hidrólise do nitrato de alumínio	48
Figura 7 - Imagem (MEV) de um grão de cristal cúbico da zeólita obtida (a). Representação estrutural do sistema tridimensional de canais e as gaiolas em azul e verde, respectivamente	48
Figura 8 - Estrutura da agarose.....	52
Figure 9 - LTA zeolite immobilization in agarose: a) zeolite powder; b) mold filled with the AG-8LTA suspension; c) wet film discs (diameter of 2.5±0.1 cm); d) dry discs of AG-8LTA (diameter of 1.6±0.1 cm).	58
Figure 10 - Graphs obtained with CCRD for the study of ion removal as function of %LTA immobilized in agarose and agitation rate (rpm): Pareto Charts of a) Al ³⁺ , c) Mn ²⁺ , e) Fe ²⁺ (Q and L represent the evaluation of factors on quadratic and linear terms) and residues distribution of b) Al ³⁺ , d) Mn ²⁺ , f) Fe ²⁺	66
Figure 11 - CCRD graphs for ion removal with agarose-immobilized LTA zeolite at 2.34–13.66% and agitation rate between 90-160 rpm. Contour line graphs for a) Al ³⁺ c) Mn ²⁺ and e) Fe ²⁺ , and response surfaces for b) Al ³⁺ , d) Mn ²⁺ and f) Fe ²⁺	67
Figure 12 - SEM images of AG-8LTA. a) x1·10 ³ ; b) x1.3·10 ³ ; c) x5·10 ³ ; d) x1·10 ⁴	70
Figure 13 - XRD of the AG-8LTA sample.....	71
Figure 14 - TG curves of a) AG, b) AG-8LTA and c) LTA.....	72
Figure 15 - FT-IR spectra: Initial LTA zeolite; Agarose (AG); AG-8LTA	73
Figure 16 - Saturation test of the adsorbent material AG-8LTA in the presence of synthetic MIW.	74
Figure 17 - a) EDS spectra and b) FT-IR spectra of AG-8LTA before adsorption and ion saturated.....	75
Figura 18 - Molde formado por duas placas de vidro separadas com espaçadores de 0,92 mm	83
Figura 19 - Discos secos de LTA(8%) – AG(1,5%), diâmetro de 1,6±0,1 cm.	84

Figura 20 - Efeito do tempo de contato sobre: a) taxa de remoção (%) b) C_t (mg L^{-1}) dos íons metálicos no tempo t.....	90
Figura 21 - Representação gráfica dos dados experimentais para a) Al^{3+} , b) Fe^{2+} , c) Mn^{2+} aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	92
Figura 22 - Curvas dos dados experimentais para a) Fe^{2+} , b) Al^{3+} , c) Mn^{2+} aplicados aos modelos de isotermas avaliados (Freudlich, Jovanovic-Monocamada, Langmuir, Jovanovic-Multicamadas e Toth).....	96
Figure 23 - Film cut into slices (a) 4.1 cm x 9.5 cm and (b) 2.7 cm x 9.5 cm; dry film (c) 3.1 cm x 6.5 cm and (d) 2.0 cm x 6.5 cm.	104
Figure 24 - Support built for using AG-LTA for the pilot-scale experiment: a) Adsorbent between two polyethylene screens; b) Main support in PVC and ABS (diameter 11.5 cm; height 18 cm); c) Completed support with the adsorbent.....	105
Figure 25 - Scheme for pilot-scale treatment of AMD-impacted water: I and VII) Reservoirs; II) Peristaltic pump; III) Reactor; IV) Support with AG-LTA adsorbent; V) Stirring device; VI) Sample collection valve.....	106
Figure 26 - Support with AG-LTA: a) Before experiments; b) After experiments for remediation of AMD-impacted water; c) Sample collected during the operation that typifies the treated effluent.....	112
Figure 27 - Breakthrough curves for studying the removal of (a) iron, (b) manganese and (c) aluminum ions with AG-LTA from AMD-impacted water in a pilot system (t_b and t_s are the adsorbent breakthrough and saturation times, respectively).	113
Figure 28 - pH variation during pilot-scale experiments for the treatment of AMD-impacted water with AG-LTA.	117
Figure 29 - Experimental data fitting to the Yan and Thomas models for studying the removal of (a) iron, (b) manganese and (c) aluminum ions from AMD-impacted water with AG-LTA in a pilot system.	118
Figura 30 - Difratoograma do material calcinado a 1000 °C.....	128
Figura 31 - a) Imagem MEV ($\times 2 \cdot 10^3$) e b) EDX do material calcinado a 1000 °C.....	129
Figura 32 - a) argamassa pura; b) argamassa com 5% e c) com 10% do material calcinado a 1000 °C.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores máximos permitidos pela legislação brasileira e de referência da OMS ...	33
Tabela 2 - Porosidade dos adsorventes e áreas superficiais típicas	40
Table 3 - Final area (A_f) and the percentages of reduction in size (ΔD) of the discs after drying and, degree of swelling (Q).	61
Table 4 - Data matrix and responses for the CCRD design. C_0 (mg L^{-1}): Fe^{2+} (44.10 ± 0.01), Mn^{2+} (6.35 ± 0.05), and Al^{3+} (24.40 ± 0.02). Contact time 60 min at 25°C , pH 3.84 ± 0.04	64
Table 5 - Critical values obtained for metal removal and harmonic average.....	69
Tabela 6 - Modelos cinéticos.....	85
Tabela 7 - Modelos isotérmicos.....	86
Tabela 8 - Funções de erro usadas no tratamento estatístico.....	87
Tabela 9 - Cinética de adsorção dos íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} de amostra de água do rio Sangão-SC (pH= $3,11 \pm 0,02$, 25°C , 107 rpm), em zeólita LTA (8%) imobilizada em gel de agarose (1,5%). Dosagem de LTA de $8,6 \text{ g L}^{-1}$	88
Tabela 10 - Modelos cinéticos, parâmetros e funções de erros para o ajuste não linear dos dados experimentais.....	91
Tabela 11 - Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} a 25°C de amostra água natural impactada por DAM, pH= $3,11 \pm 0,02$, 107 rpm, 35 min de contato, LTA (8 %) – AG (1,5%)	93
Tabela 12 - Modelos isotérmicos, parâmetros e funções de erros para o ajuste não linear dos dados experimentais	95
Table 13 - Characteristics of the filtered AMD-impacted water	110
Table 14 - Data obtained from breakthrough curves in the breakthrough and saturation times of AG-LTA (31.19 g) under constant flow rate (10.4 mL min^{-1}) and hydraulic detention time (240 min).....	112
Table 15 - Maximum adsorption capacity of some sorbents for the metal ions Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Al^{3+}	114
Table 16 - Main parameters and error functions for fitting experimental data to the Thomas and Yan models. Experimental conditions: flow rate (Q) 10.4 mL min^{-1} ; (m_{LTA}) 31.19 g (1.5% AG-8.0% LTA); temp. $24.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$; HRT 240 min.	119
Tabela 17 - Resultados dos ensaios de estabilidade da argamassa pura e incorporada com o material adsorvente (saturado de íons) calcinado a 725°C e 1000°C frente a NBR 10006..	130

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de estabilidade da argamassa pura e incorporada com o material adsorvente calcinado a 725 °C e 1000 °C frente a lixiviação ácida (pH=2,88±0,05) 131

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å – Angström

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC-III – Argamassa colante do tipo III

AG – Agarose

AG-LTA – Agarose-immobilized LTA zeolite

AMD – Acid mine drainage

AMREC – Associação dos Municípios da Região Carbonífera

ANA – Analcima

APHA – American public health association

BEA – Zeólita Beta

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barret, Joyner e Hallenda.

BOD5 – Biochemical Oxygen Demand

CCRD – Central Composite Rotational Design

CENIM – Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas

COD – Chemical oxygen demand

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

CSIC – Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CTC – Capacidade de troca catiônica.

DAM – Drenagem Ácida Mineral

DRX – Difração de Raios X

EDX – Energia Dispersiva de Raio X

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy

EROs – Espécies reativas de oxigênio

FAU – Zeólita Faujasita

FT-IR – Fourier transform infrared spectroscopy

GIS – Gismondina

HRT – Hydraulic retention time

ICDD – International Centre for Diffraction Data

ICP-MS – Inductively coupled plasma mass spectrometry

IETcc – Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción

IFSC – Instituto Federal de Santa Catarina
IZA-SC – Structure Commission of the International Zeolite Association
 k_1 – Constante da taxa de adsorção de pseudo–primeira ordem (min^{-1})
 k_2 – Constante da taxa de adsorção de pseudo–segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
 K_F – Constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_f}$]
 K_j – constante de Jovanović (L mg^{-1})
 K_{jj} – segunda constante de Jovanović (L mg^{-1})
 K_L – Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1})
 K_T – constante isotérmica de Toth (mg g^{-1})
 k_{TH} – Thomas model constant ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
 k_y – Yan model constant ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
LaRA – Laboratório de Reuso de Águas
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LTA-AG – Zeólita LTA imobilizada em agarose
LTA – Zeólita Linde Tipo A
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MIW – Mine impacted water
MW – Megawatt
 n – Parâmetro de heterogeneidade de Tóth
NaP1 – Zeólita de estrutura do tipo GIS
NBR – Norma Brasileira
NC – Não Considerado
 n_f – Parâmetro empírico de Freundlich
OMS – Organização Mundial da Saúde
PPGEA – Programa de Pós–Graduação em Engenharia Ambiental
 q_{max} – Quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1})
SGB – Serviço Geológico do Brasil
SOD – Zeólita Sodalita
TGA – Thermogravimetric analyses
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA – United States Environmental Protection Agency
UV–VIS – Ultraviolet – Visible Spectroscopy
XRD – X–Ray Diffraction
ZSM – Zeolite Socony Mobil

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1	20
1.1	INTRODUÇÃO	20
1.2	HIPÓTESES	24
1.3	OBJETIVOS	25
1.3.1	Objetivo geral	25
1.3.2	Objetivos específicos	25
1.4	ESTRUTURAÇÃO E METODOLOGIA DO TRABALHO.....	25
2	CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	28
2.1	ASPECTOS RELEVANTES SOBRE FERRO, ALUMÍNIO E MANGANÊS EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS	28
2.1.1	Mineração como principal fonte poluidora	28
2.1.2	Riscos toxicológicos associados aos metais	31
2.1.3	Legislação referente aos metais	32
2.2	REMOÇÃO DE METAIS DE ÁGUAS IMPACTADAS PELA DAM.....	34
2.2.1	Adsorção	34
<i>2.2.1.1</i>	<i>Modelos de isothermas de adsorção</i>	<i>35</i>
<i>2.2.1.2</i>	<i>Cinética de adsorção</i>	<i>37</i>
2.3	ADSORVENTES	39
2.4	ZEÓLITAS	40
2.5	BIOPOLÍMEROS.....	49
3	CAPÍTULO 3 - AGAROSE-IMMOBILIZED LTA ZEOLITE: A NOVEL MATERIAL TO USE IN AN IMPROVED TREATMENT PROCESS OF MINE IMPACTED WATER	53
3.1	INTRODUCTION	55
3.2	MATERIALS AND METHODS	57
3.2.1	Materials and reagents	57
3.2.2	Preparation of agarose-immobilized LTA zeolite	57
3.2.3	Dimensional characterization, and swelling degree	58
3.2.4	Assessment of ideal conditions for adsorption process of Fe²⁺, Mn²⁺, and Al³⁺ ions	59
3.2.5	Agarose-immobilized zeolite saturation with Fe²⁺, Mn²⁺ and Al³⁺ ions	60

3.2.6	Characterization and analytical techniques.....	60
3.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	61
3.3.1	LTA zeolite immobilization in agarose, dimensional characterization, and degree of swelling.....	61
3.3.2	Assessment of the ideal conditions for adsorption of Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , and Al ³⁺ ions.....	62
3.3.3	Characterization of LTA zeolite immobilized in agarose.....	69
3.3.4	Characterization of AG-LTA saturated with Fe ²⁺ , Mn ²⁺ and Al ³⁺ ions.....	73
3.4	CONCLUSIONS.....	76
4	CAPÍTULO 4 - REMOÇÃO DE ÍONS DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS IMPACTADAS PELA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA COM ZEÓLITA LINDE TYPE-A IMOBILIZADA EM GEL DE AGAROSE: ESTUDO CINÉTICO E ISOTÉRMICO.....	78
4.1	INTRODUÇÃO.....	80
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	82
4.2.1	Materiais, reagentes e métodos analíticos.....	82
4.2.2	Preparação da zeólita LTA imobilizada em agarose.....	83
4.2.3	Cinética de adsorção.....	84
4.2.4	Isotermas de adsorção.....	85
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.3.1	Estudos cinéticos de adsorção.....	87
4.3.2	Isotermas de adsorção.....	92
4.4	CONCLUSÃO.....	97
5	CAPÍTULO 5 - USE OF A WASTE-DERIVED LINDE TYPE-A IMMOBILIZED IN AGAROSE FOR THE REMEDIATION OF WATER IMPACTED BY COAL ACID MINE DRAINAGE AT PILOT SCALE.....	99
5.1	INTRODUCTION.....	101
5.2	MATERIALS AND METHODS.....	103
5.2.1	Materials, reagents, and analytical methods.....	103
5.2.2	Preparing the agarose-immobilized LTA zeolite.....	104
5.2.3	Construction and experimental design of the pilot-scale system.....	105
5.2.4	Operating conditions for adsorbent application.....	106
5.2.5	Breakthrough curves for the pilot-scale system.....	107
5.2.6	Mathematical models for breakthrough curves.....	108
5.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	110

5.3.1	Characterization of the AMD-impacted water	110
5.3.2	Operationalization and breakthrough curves.....	111
5.3.3	pH variation during operation	116
5.3.4	Applied mathematical models	118
5.4	CONCLUSIONS	120
6	CAPÍTULO 6 - REUSO E INCORPORAÇÃO DE ADSORVENTE ALTERNATIVO SATURADO DE ÍONS METÁLICOS CALCINADO EM ARGAMASSA COMERCIAL COLANTE	122
6.1	INTRODUÇÃO.....	123
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	125
6.2.1	Ensaio de dessorção	125
6.2.2	Calcinação do material adsorvente saturado de íons	125
6.2.3	Inertização do material calcinado como insumo de argamassa	126
6.2.4	Estabilidade química da argamassa incorporada com o material calcinado: estudo de lixiviação.....	126
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	127
6.3.1	Dessorção dos íons metálicos	127
6.3.2	Caracterização do material calcinado	127
6.3.3	Inertização do material calcinado em argamassa comercial e estabilidade química do produto	129
6.4	CONCLUSÃO.....	133
7	CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES.....	135
7.1	CONCLUSÕES GERAIS.....	135
7.2	RECOMENDAÇÕES.....	136
	REFERÊNCIAS	138

1 CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

A expansão populacional e o rápido desenvolvimento industrial têm demandado uma busca incessante por recursos energéticos, inclusive de fontes não renováveis, como o mineral de urânio e carvão mineral. Ocorre que a extração e a utilização destas fontes de energias vêm contribuindo para a geração e lançamento de resíduos químicos, principalmente íons metálicos, em águas naturais, o que tem comprometido a qualidade das fontes hídricas em regiões potencialmente favoráveis à exploração destes recursos minerais (MHLONGO; MATIVENGA; MARNEWICK, 2018).

A exemplo, na extração do carvão mineral, ocorre a drenagem ácida de mina (DAM), onde rochas contendo minerais de sulfetos metálicos sofrem oxidação por exposição ao ar atmosférico e água, formando meios aquosos sulfatados com elevado grau de acidez, contribuindo para a lixiviação de íons metálicos (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , entre outros) aos mananciais e diminuição de seu pH, colocando em risco a vida aquática e a utilização destas fontes de água (IGHALO et al., 2022; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019).

Em todo o planeta estima-se que existem milhares de minas de extração de carvão mineral ativas que contribuem diariamente para a geração de resíduos rochosos que originam a DAM. Na China, um dos maiores produtores de carvão mineral, apesar da redução significativa no número de minas, ainda existem em torno de 5800 minas ativas que produzem cerca de 7 bilhões de toneladas de DAM por ano (JIAO et al., 2023; WANG et al., 2020). Na metade ocidental dos Estados Unidos (EUA) o número de minas que estão sujeitas a descarregar cargas de DAM no meio ambiente podem chegar a 50 mil, impactando principalmente os meios aquosos (NAIDU et al., 2019).

Adicionalmente, a falta de planejamento na desativação de minas de carvão, somada ao processo lento e contínuo da drenagem ácida de mina, faz com que mesmo aquelas áreas de mineração abandonadas continuem a produzir a DAM por muitos anos (IGHALO et al., 2022; WANG et al., 2020). O custo de gerenciamento de DAM com a mina em operação é relativamente menor do que quando abandonada. A exemplo, na América do Norte os custos para remediação de DAM em minas abandonadas podem chegar a US\$ 10 bilhões (NAIDU et al., 2019).

Enquanto não tratados, esses lixiviados de minas ativas e abandonadas liberam continuamente substâncias nocivas no meio ambiente por décadas, causando vários problemas

ambientais, incluindo danos aos recursos hídricos e deterioração da qualidade da água em regiões de exploração do carvão mineral. Apesar da dificuldade de avaliar com precisão a verdadeira escala do impacto ambiental nos meios aquosos por cargas de DAM, estudos de 1989 já indicavam, aproximadamente, 72000 ha de lagos de água doce e 19300 km de rios contaminados no mundo todo (JOHNSON; HALLBERG, 2005). Nos Estados Unidos (EUA), somente nas regiões leste e oeste foram relatados em torno de 22 mil km de rios comprometidos pela DAM (JIAO et al., 2023; NAIDU et al., 2019).

No Brasil, a extração de carvão mineral se concentra no sul do país. Em 2007, das 13,6 milhões de toneladas (Mt) produzidas, 8,7 Mt foram extraídas no Estado de Santa Catarina, 4,7 Mt no Rio Grande do Sul e 0,4 Mt no Estado do Paraná (CASTILHOS; REGO; FERNANDES, 2011). Estes dados mostram o quanto o Estado de Santa Catarina contribui para a extração do carvão mineral no país.

Por outro lado, os resíduos desta produção mineral vêm por muitos anos produzindo a DAM e deteriorando a qualidade da água de inúmeros riachos e rios no estado, especialmente aqueles situados na Bacia Carbonífera do Estado de Santa Catarina, que segundo o Serviço Geológico do Brasil (SGB/CPRM, 2019) apresenta mais de 5000 hectares impactados pela mineração, com centenas de minas abandonadas, inclusive gerando a DAM (DANTAS et al., 2005). Nesta bacia situa-se o município de Forquilha-SC, que em 2007 foi responsável pela produção da maior parte do carvão mineral (2,4Mt) do estado (CASTILHOS; REGO; FERNANDES, 2011). Assim, o Rio Sangão que passa pelo município (incluindo a região urbana) tem chamado a atenção de pesquisadores pelo baixo pH, elevada condutividade elétrica, altas concentrações de sulfatos e íons metálicos dissolvidos, especialmente dos metais Fe, Al e Mn (JEREMIAS et al., 2020; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016, 2017; RODRIGUES et al., 2019, 2020).

Diferentemente dos contaminantes orgânicos, os metais não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos (GE; LI, 2018; MASINDI et al., 2022). Alguns desses metais são essenciais para a sobrevivência dos seres vivos, porém quando os níveis de concentração são excedidos além do necessário, essas espécies metálicas tornam-se tóxicas aos organismos vivos, principalmente aos humanos, causando disfunções no organismo e as mais diferentes patologias (FU; WANG, 2011; SHAVANDI et al., 2012).

Diante da preocupação ambiental que existe em torno destes contaminantes, a remoção de espécies metálicas tem motivado uma gama de pesquisas para remediação de águas impactadas por DAM, utilizando tecnologias que incluem precipitação química, filtração por

membrana, bio-fitoremediação, métodos eletroquímicos e as técnicas de sorção, que abrangem os processos de adsorção e absorção (CHEN et al., 2021; DARAZ et al., 2023; JIAO et al., 2023; MASINDI et al., 2022).

Nas últimas décadas, a sorção vem tendo aplicabilidade significativa na remoção de contaminantes metálicos de águas impactadas por DAM, em função da grande variedade de materiais adsorventes alternativos originados de subprodutos do agronegócio e da indústria, facilidade de aplicação da técnica e custo de operação relativamente baixo (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016; WESLER et al., 2021; YANG, 2003).

Esses resíduos, na maioria das vezes, não têm um destino nobre e acabam sendo desperdiçados ao longo do processo de extração e beneficiamento dos produtos de consumo. Portanto, a sua utilização na sorção de espécies metálicas tem sido uma alternativa bastante explorada por vários pesquisadores e vem ao encontro com os conceitos de economia circular, que dispõem sobre uma produção mais sustentável, com a valorização dos resíduos, mediante a reciclagem e a recuperação e preservação dos recursos naturais (JEREMIAS et al., 2020; JIAO et al., 2023; MASINDI et al., 2022; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017, 2019, 2020).

Uma classe de adsorventes que vem sendo utilizada com frequência em estudos de remoção de íons metálicos de meios aquosos, inclusive águas impactadas pela DAM, são as zeólitas, naturais e sintéticas (FARRAG et al., 2017; HONG et al., 2019a; LOBO-RECIO et al., 2021; MOTSI; ROWSON; SIMMONS, 2009; MUBARAK et al., 2022) . Essa utilização, se deve à sua estrutura cristalina e microporosa, formada por redes tridimensionais de aluminossilicatos que possuem cátions permutáveis, o que contribui para a sua grande capacidade de troca iônica, e por consequência adsorviva, de íons metálicos contaminantes (COLLINS et al., 2020; LI et al., 2020b; MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015).

Em função desse grande potencial para adsorção de metais, na literatura são relatados vários estudos onde os autores buscam produzir zeólitas sintéticas a partir de resíduos agropecuários, da queima de biomassa e de resíduos industriais para utilizá-las no tratamento de meios aquosos impactados por metais (BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017; LI et al., 2022a; SAMANTA et al., 2021; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2018).

Porém, a maior parte dos estudos de remoção de espécies metálicas dos efluentes, águas residuárias ou mananciais são conduzidos com as zeólitas na forma de pó, o que pode acarretar ineficiência do sistema de tratamento por perdas do adsorvente, compactação e dificuldades na filtração, e no caso de águas impactadas pela DAM, cujo meio é muito ácido, pode ocorrer a solubilização do material zeolítico e a dessorção dos íons metálicos adsorvidos.

Em busca da solução destes problemas, a presente pesquisa apresenta como alternativa promissora a imobilização da zeólita *Linde Type-A* (LTA) em agarose (AG) para estudo de remoção dos íons Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} de águas impactadas pela drenagem ácida de minas (DAM). Com o presente estudo busca-se facilitar a separação do adsorvente saturado de íons da fase aquosa, assim como aumentar a estabilidade da zeólita LTA em meios fortemente ácidos (devido aos impactos da DAM) e evitar sua solubilização, bem como perdas do adsorvente e possíveis dessorções dos íons metálicos sorvidos. Tal como, dispensar a necessidade de filtração após tratamento em estudos de batelada, e evitar a compactação do adsorvente que ocorre com frequência nos estudos em coluna de leito fixo. Além disso, o estudo possivelmente permitirá avanços tecnológicos na aplicação dos materiais zeolíticos em estudos de remediação ambiental a partir da técnica de sorção, e ao mesmo tempo, contribuirá para preencher essa lacuna na literatura atual, uma vez que não foram encontrados relatos de imobilização de materiais zeolíticos em agarose para fins de remoção de metais em concentrações elevadas em efluentes e/ou águas fluviais.

O estudo apresentado, além de buscar a ampliação da aplicabilidade dos materiais zeolíticos com técnica de sorção na remoção de contaminantes metálicos, vem ao encontro com a necessidade urgente de resolver o problema de escassez de água e ao mesmo tempo, contribuir para a destinação nobre de escórias industriais do alumínio, uma vez que a zeólita LTA utilizada neste trabalho foi sintetizada a partir de resíduos perigosos da indústria terciária do alumínio, com desperdício zero, sendo de forte relevância para a economia circular (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020).

A utilização da zeólita LTA se deve às suas características estruturais e morfológicas que lhe conferem reconhecido potencial para remoção de íons metálicos, devido a sua grande capacidade de troca catiônica e adsorção para esses contaminantes (COLLINS et al., 2020; CORNELIUS et al., 2019; LI et al., 2020b; LOBO-RECIO et al., 2021).

A utilização de biopolímeros, como a agarose (AG), como material de suporte se deve a aspectos importantes, como grande abundância, atoxidade ao meio ambiente, biodegradabilidade e perspectiva de recuperação das espécies metálicas adsorvidas por eluição com dessorvente adequado (CAO; LI, 2021; ROBERTS; MARTENS, 2016; WANG et al., 2016; WITZLER et al., 2019).

No caso específico da agarose, em função do seu alto grau de intumescimento e da inexistência de grupos orgânicos que tenham afinidades pela maioria dos íons metálicos, o gel formado possui propriedades difusivas, o que permite a permeação das espécies metálicas pelo material híbrido em meio aquoso, sem que haja interação com o substrato (COLAÇO et al.,

2012; MENEGÁRIO; TONELLO; DURRANT, 2010; WANG et al., 2016). Isso implica dizer que a adsorção dos contaminantes metálicos será provavelmente observada apenas no adsorvente que se encontra imobilizado.

Em síntese, o trabalho foi desenvolvido em quatro etapas experimentais principais: i) preparação da zeólita imobilizada em agarose, determinação das melhores condições de sorção em solução sintética similar a DAM a luz de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), caracterização do material híbrido (LTA-AG); ii) Estudos cinéticos e isotérmicos com amostras reais do Rio Sangão impactado por DAM (Forquilha -SC); iii) aplicação do adsorvente LTA-AG em escala piloto na remediação de amostras de águas impactadas por DAM (Rio Sangão); iv) Estudo de dessorção e destinação final do material adsorvente utilizado.

A pesquisa se enquadra dentro da linha de tratamento de águas impactadas por drenagem ácida de mina desenvolvida no Laboratório de Reuso da Água – LaRA do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, linha que já rendeu vários trabalhos de dissertação de mestrado (GIMENEZ, 2017; NUÑEZ GÓMEZ, 2014) e teses de doutorado (FOLLMANN, 2021; NÚÑEZ GÓMEZ, 2018a; RODRIGUES, 2020).

1.2 HIPÓTESES

- ✓ Propriedades específicas da agarose, como elevado grau de intumescimento, biodegradabilidade e atoxidade ao meio ambiente, lhe garantem excelente potencial como substrato na imobilização da zeólita LTA em estudos de remediação ambiental;
- ✓ A zeólita LTA imobilizada em agarose é estável em meio aquoso fortemente ácido, como águas impactadas pela drenagem ácida de mina (DAM);
- ✓ A sorção dos metais ocorre apenas na zeólita LTA imobilizada na agarose, não havendo interação com o biopolímero;
- ✓ O material híbrido é viável para remoção dos íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} de amostras reais, como aquelas águas fluviais afetadas pela DAM, via técnica de sorção/troca iônica;
- ✓ Os meios aquosos (como água impactada pela DAM) tratados poderão ser reutilizados para fins secundários, não potáveis;
- ✓ O adsorvente saturado de íons Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} pode ser reciclado para fins secundários.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

O principal objetivo da presente pesquisa é a utilização da zeólita LTA, derivada de resíduos da indústria terciária do alumínio, imobilizada em agarose, como material alternativo para a sorção dos cátions metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} de soluções sintéticas e de águas fluviais impactadas pela drenagem ácida de mina.

1.3.2 Objetivos específicos

- (i) Determinar as condições ideais para imobilização da zeólita LTA em agarose;
- (ii) Caracterizar o material híbrido e estudar suas propriedades adsorventes;
- (iii) Determinar as condições experimentais ideais do processo de sorção;
- (iv) Elucidar os mecanismos que regem o processo de remoção dos íons de ferro, manganês e alumínio de soluções sintéticas e amostras de água impactadas pela drenagem ácida de mina;
- (v) Avaliar a efetividade do material proposto no tratamento dos meios aquosos em regime de fluxo contínuo, segundo os padrões legais estabelecidos nas legislações nacionais e internacionais;
- (vi) Avaliar as possibilidades de dessorção das espécies metálicas do adsorvente saturado de íons visando a destinação final do adsorvente em aterro sanitário e/ou reaproveitamento;
- (vii) Obter, a partir do material sorvente saturado, óxidos de alumínio, ferro, manganês e silício visando sua utilização como insumos em materiais na construção civil.

1.4 ESTRUTURAÇÃO E METODOLOGIA DO TRABALHO

A presente tese está estruturada em 7 capítulos:

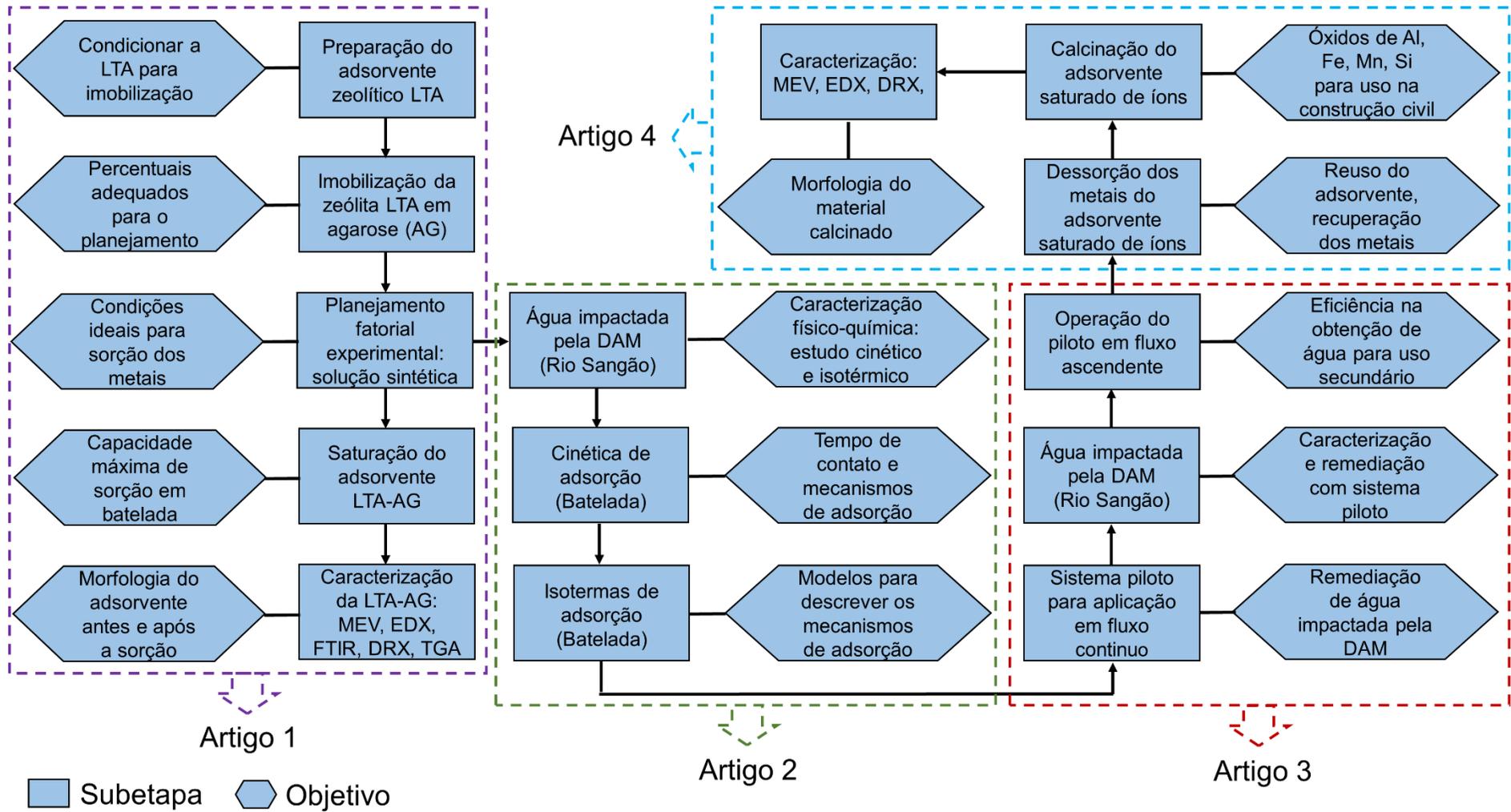
- ✓ O capítulo 1 inclui a introdução geral, hipóteses e objetivos.
- ✓ O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica que compreende aspectos relevantes aos contaminantes metálicos, remoção via técnicas de sorção, adsorventes, zeólitas e biopolímeros.
- ✓ O capítulo 3 apresenta a imobilização da zeólita LTA em agarose, a determinação das melhores condições de tratamento via planejamento fatorial experimental

com soluções sintéticas, a saturação e caracterização morfológica do adsorvente. Este capítulo está estruturado na forma de artigo, intitulado “Agarose-immobilized LTA zeolite: a novel material to use in an improved treatment process of mine impacted water” que foi publicado no ano de 2023 na revista *Water, Air, & Soil Pollution*.

- ✓ O capítulo 4 apresenta os estudos cinéticos e isotérmicos em regime de batelada com amostras de água do Rio Sangão (Forquilha/SC) impactadas por DAM. Este capítulo está apresentado na forma de artigo, intitulado “Remoção de íons de alumínio, ferro e manganês de águas impactadas pela drenagem ácida de mina com zeólita Linde Type-A imobilizada em gel de agarose: Estudo cinético e isotérmico”, foi submetido a revista *Química Nova* no início de 2023 e está em avaliação para publicação.
- ✓ O capítulo 5 apresenta o desenvolvimento e aplicação de um sistema piloto para remoção dos íons metálicos de ferro, alumínio e manganês de amostras aquosas do Rio Sangão impactadas pela DAM. Este capítulo está estruturado na forma de artigo, intitulado “Use of a Waste-Derived Linde Type-A Immobilized in Agarose for the Remediation of Water Impacted by Coal Acid Mine Drainage at Pilot Scale” que foi publicado no ano de 2023 na revista *Materials*.
- ✓ O capítulo 6 apresenta uma avaliação das possibilidades de reutilização do adsorvente LTA-AG saturado de íons metálicos, assim como, a destinação final dos resíduos. Este capítulo está estruturado na forma de artigo, intitulado “Reuso e incorporação de adsorvente alternativo saturado de íons metálicos calcinado em argamassa comercial colante” para ser submetido a um congresso nacional ou internacional.
- ✓ O capítulo 7 apresenta as conclusões gerais e contribuições científicas da tese, bem como as recomendações para estudos futuros.

Na Figura 1 é mostrado o fluxograma metodológico das etapas da pesquisa desenvolvida. Em síntese, o trabalho foi organizado em quatro etapas metodológicas principais, de maneira que cada etapa, além de corresponder a um artigo, cumpre com os objetivos específicos da tese.

Figura 1 - Fluxograma metodológico das etapas da pesquisa



Fonte: o autor.

2 CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

2.1 ASPECTOS RELEVANTES SOBRE FERRO, ALUMÍNIO E MANGANÊS EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS

2.1.1 Mineração como principal fonte poluidora

A forte urbanização e a industrialização ocorrida nas últimas décadas têm contribuído para a crescente exploração de fontes de energia não renováveis como o a extração do carvão mineral. Em consequência disso, também cresceu o aporte desordenado de íons metálicos (como Fe^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , entre outros) nos diferentes compartimentos ambientais, principalmente nos meios aquosos.

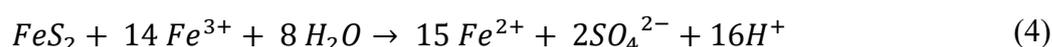
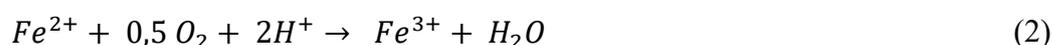
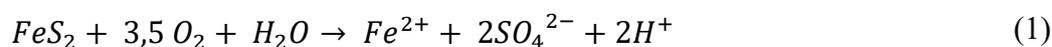
Desta forma, a mineração é tratada como uma das principais fontes de contaminação antrópica por metais na natureza, excedendo os valores recomendados em vários casos, não somente em meios aquosos, como também em sedimentos, em função da baixa solubilidade de alguns destes metais em água (KUSIN et al., 2018).

Um problema recorrente em áreas de mineração é o controle da drenagem ácida mineral (DAM), que há muito tempo é um desafio encontrado pelas indústrias de mineração do mundo todo, especialmente para aquelas que fazem a extração do carvão mineral.

Na mineração do carvão, a DAM resulta principalmente da oxidação da pirita (FeS_2) e de outros metais sulfetados, mediante a exposição de resíduos da mineração (rochas, cortes abertos, represas de rejeito) ao ar, atividades microbianas e água (IGHALO et al., 2022; NAIDU et al., 2019).

Durante a formação da DAM, as piritas minerais passam por etapas que envolvem a oxidação do sulfeto de ferro (Equação 1), oxidação do ferro (II) a ferro (III) (Equação 2), formação de hidróxido férrico (Equação 3) e finalmente a oxidação da pirita adicional na presença de íons férricos residuais (Equação 4). As reações químicas da geração da DAM são processos bem elucidados e descritos em detalhes na literatura por muitos estudos anteriores (DARAZ et al., 2023; KALIN; FYSON; WHEELER, 2006; SIMATE; NDLOVU, 2014). As características da DAM variam muito, e dependem de várias condições locais, como clima, geomorfologia, quantidade de resíduos, assim como de fatores químicos, biológicos e físicos, como a composição do ar (oxigênio), temperatura, níveis de saturação de chuva e água,

atividade microbiana e grau de exposição dos sulfetos metálicos (NAIDU et al., 2019; NIEVA; BORGNINO; GARCÍA, 2018).



As DAM's apresentam acidez extrema ($pH \leq 4$) e concentração elevada de sulfatos (1000 - 130000 mg L⁻¹) e metais ferrosos (200 - 1000 mg L⁻¹). Essa condição ácida aumenta a solubilidade de vários metais, como zinco e alumínio (concentrações na faixa de 20 - 800 mg L⁻¹), cobre, manganês e níquel (as concentrações chegam a 250 mg L⁻¹), entre outros (NAIDU et al., 2019). Em consequência disso, os corpos hídricos subterrâneos e superficiais que recebem descargas de DAM apresentam valores de pH inferiores a 4,0 e uma grande quantidade de metais dissolvidos (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016, 2017).

Este problema é agravado, não somente pelas milhares de minas em operação pelo mundo, como também pelo expressivo número de minas abandonadas sem o devido planejamento e remediação prévia dos rejeitos sólidos da mineração (JIAO et al., 2023; NAIDU et al., 2019; WANG et al., 2021).

Cravotta e Brady (2015) relataram em seu estudo, no entorno de minas de carvão na Pensylvania, EUA, concentrações de 136 mg L⁻¹, 4100 mg L⁻¹ e 128 mg L⁻¹ de manganês, ferro e alumínio, respectivamente. Nieto et al. (2013), avaliaram em seu trabalho amostras de águas contaminadas por DAM na Bacia do Rio Odiel na Península Ibérica, Espanha, e encontraram concentrações de 188 mg L⁻¹ e 28300 mg L⁻¹ para manganês e ferro, respectivamente, evidenciando que a região representa um dos casos mais preocupantes, a nível mundial, de poluição de águas superficiais associada à mineração e descarga de DAM. Estudos apontaram que nesta mesma região da Espanha os Rios Odiel e Tinto chegaram a transportar anualmente mais de 15 toneladas de ions metálicos dissolvidos dos metais Fe, Al e Mn (OLÍAS et al., 2006).

No Brasil, as maiores reservas de carvão mineral estão na região sul, sendo que a maior parte vem sendo extraída da Bacia Carbonífera do Estado de Santa Catarina (CASTILHOS; REGO; FERNANDES, 2011). Entre 2012 e 2020 o estado foi responsável pela produção de 57% do carvão mineral do país (FRANZEN, 2022). A área total afetada pela mineração do carvão na região compreende ~2750 km² (FRANZEN et al., 2021). Estas áreas incluem, além

das minas em atividade, cavas expostas pela exploração mineral a céu aberto, antigas minas de carvão abandonadas, lagoas ácidas e locais com disposição irregular de rejeitos da extração do carvão (FRANZEN, 2022; FRANZEN et al., 2021; SCHNEIDER, 2006). Relatos de 2008 indicavam que anualmente a cada 6 milhões de toneladas de carvão produzida na região eram gerados em torno de 3,5 milhões de toneladas de rejeitos (DIAS et al., 2014; MARCELLO et al., 2008). Cabe ressaltar que a exploração de carvão mineral na região ocorre há mais de 100 anos (SCHNACK et al., 2018).

Como consequência, os recursos hídricos que compõem as bacias hidrográficas dos Rios Araranguá, Tubarão e Urussanga (que estão compreendidas na região carbonífera) sofrem com os impactos da mineração. O Rio Sangão, que corta o município de Forquilha – SC (e faz parte da Associação dos Municípios da Região Carbonífera – AMREC), tem chamado a atenção de muitos pesquisadores pelo seu alto índice de poluição, devido à grande descarga de DAM que recebe. Esse rio é apontado como um dos que mais contribui para a poluição da bacia hidrográfica do Rio Araranguá, devido a sua elevada carga ácida e grande quantidade de íons metálicos dissolvidos, especialmente dos metais Fe, Mn e Al (FRANZEN, 2022; WALTER; BACK, 2009).

Estudo recente do Serviço Geoquímico do Brasil (SGB) evidenciou que vários parâmetros das águas do Rio Sangão excederam os limites ambientais (BRASIL, 2005), como elevada concentração de sulfatos (430 mg L^{-1}), acidez extrema ($\text{pH} = 3,05$), concentrações elevadas dos íons de Al ($18,3 \text{ mg L}^{-1}$), Fe ($14,4 \text{ mg L}^{-1}$) e Mn ($2,33 \text{ mg L}^{-1}$) (FRANZEN, 2022). O mesmo estudo indica que o rio chega a transportar 2859,9 kg de sulfato e 95,7 kg de ferro por hora, o que seria equivalente aproximadamente a 68,6 toneladas de sulfato e 2,3 toneladas de ferro por dia. Pesquisas recentes realizadas no Rio Sangão corroboram com esses dados: Núñez-Gómez et al. (2017), relataram $\text{pH} 3,04$, concentração de sulfatos em $617,26 \text{ mg L}^{-1}$, e concentrações de $56,3 \text{ mg L}^{-1}$, $35,92 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,72 \text{ mg L}^{-1}$ para íons de ferro, alumínio e manganês, respectivamente; Rodrigues et al. (2019) encontraram pH na faixa de 2,61-3,14, sulfatos na ordem de 400-420 mg L^{-1} e concentrações de 32,4 – 35,8 mg/L para íons ferro, 19,52 – 25,24 mg/L para íons alumínio e 2,6 – 2,8 mg/L para íons manganês; Wesler et al. (2021), relataram pH de 3,1 e concentração de 31,06 mg L^{-1} de íons ferro; Jeremias et al., (2020), encontraram pH na faixa de 3,02 – 3,40 e concentrações de 15,3 – 23,5 mg/L para íons ferro, 10,5 – 14,0 mg/L para íons alumínio e 1,0 – 1,4 mg/L para íons manganês. Nenhum dos parâmetros determinados nestes estudos estão de acordo com as normas brasileiras e internacionais (AYERS; WESTCOT, 1985; BRASIL, 2005; USEPA, 2012), o que indica a

baixa qualidade da água do Rio Sangão, que não seria adequada para uso secundário não potável e muito menos para o abastecimento público, o que gera um déficit hídrico muito grande na região.

2.1.2 Riscos toxicológicos associados aos metais

Os estudos supracitados evidenciam que o aporte desordenado de metais no meio ambiente vem contribuindo para elevar a concentração destas espécies, inclusive aquelas consideradas essenciais, a níveis tóxicos, (HUANG et al., 2018). Além disso, devido à sua longa persistência na natureza, os mesmos podem sofrer bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, podendo inclusive acometer a saúde humana (BRIFFA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020).

O manganês é um elemento essencial que ocorre naturalmente, e sua concentração natural no ambiente deve ser levada em consideração na análise da avaliação de riscos. Os organismos podem regular as concentrações internas de manganês, porém, se as concentrações externas se tornarem muito altas ou muito baixas, essa regulação interna não é suficiente, levando a toxicidade em altas concentrações ou deficiência em baixas concentrações (MARKS; PETERS; MCGOUGH, 2017). O manganês na sua essencialidade está envolvido em funções importantes dos sistemas biológicos, como formação esquelética, digestão e sistemas imunológico, nervoso e reprodutor (ASCHNER et al., 2009). Contudo, concentrações elevadas de manganês podem levar a acumulação intracelular do íon metálico, causando estresse oxidativo e induzindo apoptose e por consequência a parada do ciclo celular. Estudos têm relatados que o excesso de manganês dissolvido suprime o sistema imunológico de vários organismos aquáticos, afetando negativamente a renovação de imunócitos e sua funcionalidade, assim como a fagocitose e por consequência diminuindo a capacidade bacteriostática do animal, indicando maior suscetibilidade a infecções (ASPLUND et al., 2014; HERNROTH; TASSIDIS; BADEN, 2020). Nos humanos, estudos apontam para distúrbios neurológicos, como o chamado “manganismo”, uma resposta pró-inflamatória que causa danos específicos aos gânglios e apresentam sintomas semelhantes ao Parkinson (BOUABID et al., 2016; HERNROTH; TASSIDIS; BADEN, 2020).

O ferro é um elemento essencial para vários compostos celulares, como as metaloenzimas, e é importante para o crescimento da maioria dos organismos vivos (BAEK; KIM; LEE, 2019). Porém, em excesso no organismo humano pode ser muito tóxico e provocar

sérios danos aos órgãos na ausência de terapia por quelação deste metal. A transferrina é a proteína responsável por transportar o ferro no corpo e, em caso de excesso desse metal, ela fica rapidamente saturada e os íons ferro passam a circular livremente no plasma humano causando efeitos tóxicos que levam ao acúmulo de espécies reativas de oxigênio (EROs) provocando danos estruturais bioquímicos às células, principalmente da medula óssea, resultando em diseritropoiese relacionada ao ferro (ISIDORI et al., 2018; MACKENZIE; IWASAKI; TSUJI, 2008). A toxicidade do ferro afeta também a expressão de genes que codificam proteínas reguladoras da hematopoiese (responsável pela renovação celular dos elementos sanguíneos) (ISIDORI et al., 2018).

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre e em função da sua ampla aplicação é muito utilizado em diferentes processos industriais, inclusive no processamento de alimentos e medicamentos, o que vem contribuindo para o aumento do contato desse metal com a população e sua consequente ingestão. Não existe um requisito fisiológico conhecido para o alumínio no organismo, mas sabe-se que ele interage com o ferro, em função de sua afinidade pelo agente quelante deferoxamina, que circula no sangue ligado à transferrina, podendo interagir com o cálcio, além de ter grande afinidade pelo fosfato. O alumínio tem baixa absorção intestinal e o pouco que é absorvido é excretado pelos rins, porém se a função renal estiver comprometida, o alumínio se acumulará no corpo do indivíduo, principalmente nos ossos, fígado, baço, glândulas paratireóides e rins, resultando em manifestações toxicológicas, como osteomalácia, hipercalcemia, hipercalciúria, doença renal crônica, incapacidade pulmonar, além de associações a doenças indutoras de demência, como Parkinson e Alzheimer (KLEIN, 2019; TARPANI; LAPOLLI; LOBO-RECIO, 2015).

2.1.3 Legislação referente aos metais

Desde que os efeitos tóxicos dos metais para os seres vivos se tornaram mais conhecidos, tem havido uma restrição na utilização desses materiais, principalmente para aqueles metais de elevada toxicidade. Por exemplo, mercúrio e chumbo possuem grande restrição no seu uso, exceto para aplicações muito específicas, e suas emissões são monitoradas segundo legislações rígidas. Limites na concentração de metais pesados em diferentes meios, principalmente na água, foram impostos por agências governamentais para minimizar a exposição dos ecossistemas a esses elementos tóxicos. Porém, nem todos os governos compartilham do mesmo nível de preocupação com esse problema e, portanto, alguns países são mais rígidos com suas legislações do que outros (VAREDA; VALENTE; DURÃES, 2019).

No Brasil, o enquadramento dos recursos hídricos é realizado segundo a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (BRASIL, 2005). O lançamento de efluentes é controlado segundo Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL., 2011), que faz referência às condições e padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, e que complementa e altera a Resolução no 357 de 17 de março de 2005. A Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004, dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Na Tabela 1 são mostrados valores máximos estabelecidos para alguns metais (além de Fe, Mn e Al) na classificação de águas de classe III (águas aptas para uso secundário não potável), e os valores máximos permitidos para lançamento de efluentes segundo as duas resoluções CONAMA do Brasil. Além de valores de referência para água potável definidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS), versão do ano de 2017.

Tabela 1 - Valores máximos permitidos pela legislação brasileira e de referência da OMS

Metal	Resolução CONAMA 357/2005 (mg L⁻¹)^a	Resolução CONAMA 430/2011 (mg L⁻¹)^b	OMS 2017 (mg L⁻¹)^c
Ferro	5,0	15	NC
Níquel	0,025	2,0	0,07
Manganês	0,50	1,0	NC
Cobre	0,013	1,0	2,0
Zinco	5,0	5,0	NC
Cobalto	0,2	NC	NC
Alumínio	0,2	NC	NC
Cádmio	0,01	0,20	0,003
Chumbo	0,033	0,50	0,01
Cromo	0,050	*	0,05

^aDispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (Classe 3). NC = Não Considerado. ^bDispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. ^cDispõe sobre a qualidade da água potável. *Resolução CONAMA nº 430/2011/ Padrões de lançamentos de efluentes: cromo (III) 1 mg L⁻¹, cromo (VI): 0,1 mg L⁻¹.

2.2 REMOÇÃO DE METAIS DE ÁGUAS IMPACTADAS PELA DAM

Os contaminantes metálicos são poluentes persistentes nos compartimentos ambientais e inclusive podem se bioacumular nos organismos vivos e por consequência se biomagnificar ao longo da cadeia trófica, causando sérios danos ambientais e, por fim, atingir aos seres humanos.

Portanto, diante da preocupação que existe em torno da DAM e dos impactos causados sobre as águas que recebem essa carga tóxica, inúmeras técnicas e estratégias de remoção de íons metálicos (especialmente de Fe, Al e Mn) são utilizadas na remediação ambiental de águas impactadas pela extração do carvão mineral. Entre as técnicas utilizadas, estão a precipitação química, filtração por membranas, bio-fitoremediação, tecnologias de tratamento eletroquímico, troca iônica e técnicas de sorção (Adsorção e Absorção) que está no escopo deste trabalho.

2.2.1 Adsorção

A sorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa, onde as substâncias presentes (sorvatos), como contaminantes, em uma solução são retidas na superfície externa (adsorção) ou na estrutura interna (absorção) de um sorvente geralmente sólido (AL-SAYDEH; EL-NAAS; ZAIDI, 2017; YANG, 2003).

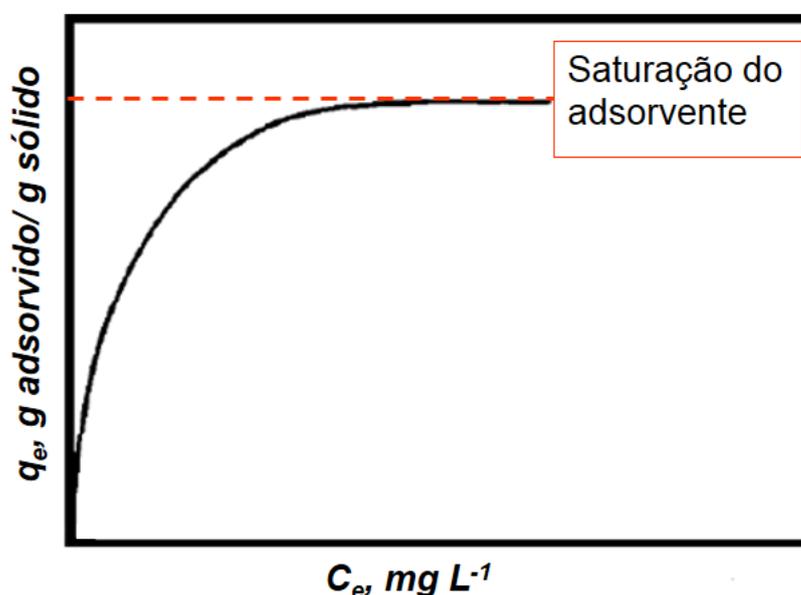
No tratamento de efluentes é comum a utilização do termo adsorção, uma vez que na maioria dos casos as espécies contaminantes ficam sorvidas em monocamadas ou multicamadas na superfície ou interface do material sorvente (adsorvente). As adsorventes apresentam em geral grande área superficial e porosidade, que são características importantes para sua eficiência nos processos adsorção. O carvão ativado, por exemplo, que é um adsorvente bastante utilizado no tratamento de efluentes, apresenta área superficial que pode chegar até $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, segundo relatos da literatura (RUTHVEN, 1984; YANG, 2003).

A principal base científica para a seleção de adsorventes são as isotermas de equilíbrio. Essas isotermas de adsorção descrevem a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvida no equilíbrio a uma temperatura constante. Este equilíbrio é atingido quando a concentração do soluto na fase líquida (C_e) é constante. Nesta condição, é possível estimar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Além de fornecerem uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá, as isotermas de adsorção podem indicar a forma como o

adsorvente efetivamente adsorveu o adsorvato, por exemplo em multicamadas com uma interação mais fraca, atribuída às forças de Van der Waalls, denominada fisissorção, ou em monocamadas onde a interação é mais forte com caráter de ligação química, neste caso chamada de quimissorção (CRITTENDEN et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2020; YANG, 2003).

Na Figura 2 é apresentado um exemplo típico de uma isoterma de adsorção em monocamada, portanto limitada (finita), ou seja, a partir de uma determinada concentração, o adsorvente não tem capacidade de continuar adsorvendo, momento em que ocorre a saturação.

Figura 2 - Exemplo típico de isoterma em monocamada.



Fonte: Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998.

2.2.1.1 Modelos de isotermas de adsorção

Muitas equações foram desenvolvidas com dois ou mais parâmetros para descrever as isotermas de adsorção e ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e . Entre as quais, citam-se, as equações de Langmuir, Freundlich, Jovanovic-monocamada, Tóth e Javanovic-Multicamadas.

O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é obtido pela avaliação do coeficiente de determinação (R^2) e pelas demais funções de erros obtidas via regressão linear ou não linear (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; FOO; HAMEED, 2010; MARQUARDT, 1963; TAN; HAMEED, 2017; WILKS, 2006). Nos últimos anos, têm sido

relatados resultados mais precisos dos parâmetros isotérmicos com a aplicação dos dados experimentais nas equações na sua forma não linear (LOBO-RECIO et al., 2021).

O modelo de Langmuir descreve relativamente bem adsorção em monocamadas e superfícies adsorventes homogêneas (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; LANGMUIR, 1916). Este modelo de dois parâmetros é amplamente utilizado, devido principalmente ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) quando o material adsorvente alcança a saturação da monocamada (KWAKYE-AWUAH et al., 2019). A isoterma do modelo pode ser obtida pela equação não linear:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (5)$$

Onde: q_{max} – quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}); C_e – concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_L – constante de Langmuir (L mg^{-1}).

O modelo de Freundlich (dois parâmetros) também é muito utilizado, porém para descrever dados experimentais de adsorção em multicamadas e superfícies adsorventes heterogêneas. O modelo de isoterma é descrito pela equação (não linear):

$$q_e = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Onde: K_f – constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/nf}$]; C_e – concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); n – um parâmetro empírico de Freundlich. A isoterma de adsorção torna-se favorável para $1/n < 1$ (ou $n > 1$), desfavorável para $1/n > 1$ (ou $n < 1$) e linear para $n = 1$ (KWAKYE-AWUAH et al., 2019).

Os modelos de Jovanovic em monocamada e multicamadas foram propostos em 1969 para estudos de adsorção física de gases em superfícies heterogêneas (JOVANOVIĆ, 1969; MOZAFFARI MAJD et al., 2022). Nos últimos anos os modelos vêm ganhando notoriedade para descrever dados experimentais em interfaces aquosas sólido-líquido em monocamadas e multicamadas (DIAZ DE TUESTA et al., 2020, 2022; HADI; SAMARGHANDI; MCKAY, 2010; RANGABHASHIYAM et al., 2014; SHAYESTEH; RAJI; KELISHAMI, 2021; VARGAS et al., 2011). Os modelos propostos por Jovanovic em monocamadas (dois parâmetros) e multicamadas (três parâmetros) são descritos pelas equações não lineares 7 e 8, respectivamente:

$$q_e = q_j [1 - \exp(-k_j C_e)] \quad (7)$$

$$q_e = q_j [1 - \exp(-k_j C_e)] \exp(-k_{jj} C_e) \quad (8)$$

Onde: q_j - capacidade máxima de sorção de Jovanović (mg g^{-1}); C_e - concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_j - constante de Jovanović (L mg^{-1}); K_{jj} - segunda constante de Jovanović (L mg^{-1}).

O modelo de Toth é resultado de uma modificação do modelo de Langmuir na busca por melhoria na predição dos dados experimentais (MOZAFFARI MAJD et al., 2022; TOTH, 1971). Este modelo é descrito pela equação 9 e é consistente com um mecanismo de quimissorção com interações adsorvente/adsorbato mais fracas do que as do modelo de Langmuir (LOBO-RECIO et al., 2021).

$$q_e = \frac{K_T C_e}{[a_T + (C_e)^n]^{1/n}} \quad (9)$$

Onde: K_T - é a constante isotérmica de Toth (mg g^{-1}); a_T - constante de Toth (L mg^{-1}); n - parâmetro de heterogeneidade de Toth.

O modelo se aproxima do modelo de Langmuir quando n tende a 1, (MOZAFFARI MAJD et al., 2022).

2.2.1.2 Cinética de adsorção

Além das isotermas de adsorção, o conhecimento da cinética do processo de sorção é importante, pois permite elucidar os parâmetros cinéticos e inferir sobre os mecanismos de sorção que regem o processo, como a velocidade de sorção, tempo de residência do sorvato na interface entre a solução em tratamento e o sorvente (adsorvente) utilizado. Esses parâmetros são aspectos chave para o entendimento do processo de sorção e estabelecimento dos critérios adequados para a remoção de diversos contaminantes dos efluentes, águas residuais e demais ambientes aquáticos (CRITTENDEN et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2020).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar os mecanismos que controlam o processo de adsorção. Porém, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-

primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Muitas vezes, os mecanismos do processo de adsorção não são elucidados por esses modelos e, os modelos da difusão intrapartícula devem ser empregados, como os de Weber e Morris ou o modelo cinético de Boyd (NASCIMENTO et al., 2020; SENTHIL KUMAR et al., 2012; WEBER; MORRIS, 1963).

No modelo cinético de pseudo-primeira ordem assume-se que a taxa de sorção é proporcional ao número de sítios não ocupados pelo soluto e que a sorção ocorre de forma rápida (WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011).

A equação de Lagergren (Equação 10), fundamentada na capacidade de sorção dos sorventes sólidos, foi a primeira a ser utilizada para expressar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898). Este modelo considera que a taxa de sorção é proporcional ao número de sítios desocupados pelos solutos (NEKOU EI et al., 2019; WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011). Os parâmetros do modelo podem ser determinados através da regressão não linear com a Equação 11:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (11)$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é fundamentado na capacidade de adsorção no equilíbrio e admite-se que a taxa de sorção é dependente da taxa adsorvida elevada ao quadrado (HO; MCKAY, 1999). Neste caso, assume-se que o processo é de sorção química, logo ocorrem interações de valência em nível de ligação química entre o sorvente e o sorvato (BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017; YOU et al., 2021). O modelo é representado pelas Equações 12 e 13:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (13)$$

Onde: k_2 é constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}). Os valores de k_2 e q_e podem ser obtidos pela regressão não linear com a equação 13.

O modelo que melhor descreve os dados experimentais, assim como o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção, pode ser definido através da regressão não linear fundamentado no maior coeficiente de determinação (R^2) e nos menores valores das demais funções de erro.

2.3 ADSORVENTES

Os adsorventes em geral apresentam características específicas que frequentemente são exploradas na literatura, como a área superficial, porosidade e propriedades químicas da superfície do adsorvente, como a presença de grupos ligantes orgânicos e inorgânicos e a carga superficial. Essas especificidades implicam em grandes interferências no processo de adsorção e na capacidade adsorviva do adsorvente escolhido. Além disso, a seleção do adsorvente para remoção de contaminantes de meios aquosos depende da concentração e do tipo de poluente presente na água, da eficiência e da capacidade de adsorção do poluente. Os adsorventes devem ser atóxicos, econômicos, facilmente disponíveis e, sempre que possível, apresentarem facilidade de regeneração e recuperação dos contaminantes (SINGH et al., 2018). Na Tabela 2, são mostrados os tipos de poros, dimensões comumente relatadas e as possíveis contribuições para os processos de adsorção, além de estimativas de áreas superficiais para alguns adsorventes.

No caso dos contaminantes metálicos, além dos adsorventes convencionais, como o carvão ativado, alumina ativada e zeólitas comerciais, muitos adsorventes alternativos e de custo relativamente baixo são utilizados na remediação de meios aquosos, incluindo aqueles impactados pela DAM (JIAO et al., 2023; SINGH et al., 2018; TOPARE; WADGAONKAR, 2022). Muitos adsorventes alternativos relatados são oriundos de resíduos do agronegócio, subprodutos da indústria, materiais de biomassa e aluminossilicatos, com destaque para as zeólitas naturais ou sintéticas (FARRAG et al., 2017; JEREMIAS et al., 2020; LOBO-RECIO et al., 2021; MENG et al., 2017; WESLER et al., 2021).

Tabela 2 - Porosidade dos adsorventes e áreas superficiais típicas.

Dimensões dos poros nos adsorventes			Exemplos típicos de área superficial (m ² g ⁻¹)
Microporos	Mesoporos	Macroporos	
$\phi < 2 \text{ nm (20 \text{ \AA})}$	$\phi: 2 - 50 \text{ nm}$	$\phi > 50 \text{ nm (500 \text{ \AA})}$	
Contribuem para a maior parte da área superficial e para adsorção de íons metálicos e moléculas pequenas.	Contribuem na adsorção de compostos orgânicos, complexos inorgânicos.	Normalmente são utilizados como meios de transporte para a adsorção em poros menores.	Carvão ativado: 500 - 1500 Sílica gel: 340 - 800 Alumina ativada: 100 -300 Zeólitas: 200 – 800

Fonte: (ALMEIDA FILHO, 1998; BRAGA; MORGON, 2007; PERGHER et al., 2005; VELOSO; RANGEL, 2009).

A notoriedade das zeólitas nos estudos de sorção se deve principalmente ao fato de atenderem de forma satisfatória as especificações necessárias que os adsorventes necessitam, como grande área superficial, alta porosidade e elevado potencial para trocas iônicas com contaminantes metálicos do meio aquoso a ser tratado. Essas características, somadas à grande abundância natural e às possibilidades de modificações e síntese a partir de resíduos sólidos (industriais e cinzas volantes do carvão) têm contribuído para a grande utilização destes materiais zeolíticos como adsorventes na remoção de íons metálicos dos meios aquosos naturais e efluentes industriais (HONG et al., 2019a; LI et al., 2020b; LIN et al., 2020; MUBARAK et al., 2022).

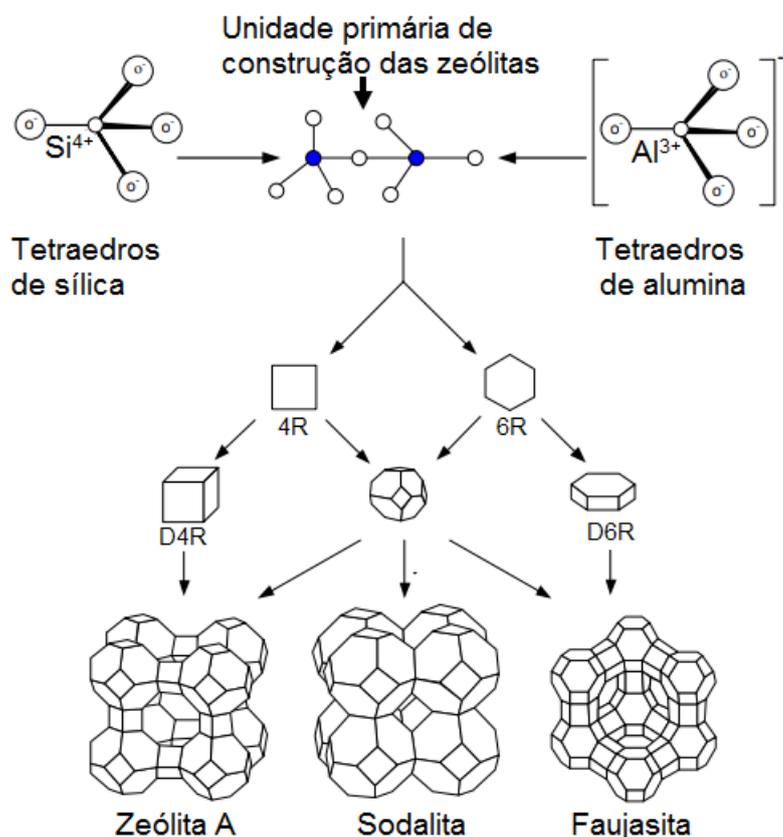
2.4 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados que formam uma estrutura cristalina tridimensional com cavidades e canais, composta de tetraedros tipo TO_4 , $(\text{AlO}_4)^{5-}$ e $(\text{SiO}_4)^{4-}$, unidos nos vértices por átomos de oxigênios (unidades primárias, Figura 3). São encontradas na natureza associadas a outros minerais ou podem ser sintetizadas, o que garante uma maior pureza e uniformidade da rede cristalina. Sabe-se que as zeólitas possuem propriedades físico-químicas valiosas, que contribuem para sua utilização como trocadoras de íons, adsorventes, materiais de separação e catalisadoras de reações (BRAGA; MORGON, 2007; MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015; PERGHER et al., 2005).

Segundo a Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (IZA -SC, do Inglês - *Structure Commission of the International Zeolite Association*), as zeólitas podem ser classificadas considerando a topologia da estrutura (IZA - SC, 2023). As que apresentam a mesma topologia constituem um tipo de estrutura e são designadas por um código de três letras maiúsculas de acordo com as regras estabelecidas pela IZA -SC. Por exemplo, a sigla FAU refere-se à zeólita faujasita, uma homenagem ao seu descobridor, o geólogo francês Barthélemy Faujas de Saint-Fond. De acordo com os dados da IZA-SC, existem mais de 230 tipos de estruturas de zeólitas conhecidas e registradas (IZA - SC, 2023).

A Figura 3 exemplifica a formação das zeólitas: do tipo A, sodalita e faujasita (Na-X e Na-Y), que são denominadas respectivamente pela IZA-SC como, LTA, SOD e FAU. Os tetraedros de silício e alumínio formam inicialmente as unidades primárias de construção, depois formam-se as unidades de construção secundárias (4R, 6R, D4R, D6R) e uma complexa unidade estrutural do tipo cubo octaedro. As combinações dessas unidades formam as estruturas do tipo A, faujasita (Na-X e Na-Y) e sodalita.

Figura 3 - Formação e representação estrutural das zeólitas A, sodalita e faujasita



Fonte: Adaptado de MASOUDIAN; SADIGHI; ABBASI, 2013.

As zeólitas A, Na-X e Na-Y, estão entre as mais comuns e importantes para a indústria. A diferença entre elas consiste no fato de que estão interconectadas por meio de um número diferente de anéis, ou seja, a zeólita A com anéis de 8 membros e as zeólitas Na-X e Na-Y com anéis de 12 membros.

A diferença química das zeólitas é definida pela razão molar Si/Al. Para a zeólita A, esse valor está na faixa de 0,95 - 1,05. No caso da faujasita, para a Na-X, essa razão fica entre 1-1,5, enquanto que na Na-Y é maior que 1,5 (MASOUDIAN; SADIGHI; ABBASI, 2013; PERGHER et al., 2005). Essa razão molar (Si/Al) contribui para a classificação das zeólitas em 3 tipos: zeólitas de baixa sílica ($Si/Al < 2$), caso da faujasita Na-X e da sodalita; zeólitas de sílica intermediários ($2 < Si/Al < 5$) como da faujasita Na-Y; zeólitas com alto teor de sílica: $Si/Al > 5$ como a zeólita-Beta (BEA) e as zeólitas do tipo ZSM (“Zeolite Socony Mobil”, e Socony a “Standard Oil Company of New York”), sintetizada pela Mobil em 1972 (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014; YOLDI et al., 2019).

Quanto à cela unitária, as zeólitas podem ser representadas pela Equação 14:



Onde: M = cátion permutável; n = carga do cátion passível de troca; $x + y$ = número de tetraedros por célula unitária; z = número de mols de água de hidratação (BRAGA; MORGON, 2007; PERGHER et al., 2005).

As zeólitas apresentam uma estrutura microporosa uniforme com abertura de poro variando de 0,3 a 2 nm. Essa estrutura faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna muito maior em comparação à externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de massa entre os espaços intracristalinos, que é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita (BRAGA; MORGON, 2007; MELO; RIELLA, 2010).

As zeólitas podem ser classificadas em função do tamanho de poros como: zeólitas de poro extragrande (poros $\geq 0,9$ nm); zeólitas de poro grande ($0,6 < \text{poros} < 0,9$ nm); zeólitas de poro médio ($0,5 \text{ nm} < \text{poros} \leq 0,6$ nm) e zeólitas de poro pequeno ($0,3 \text{ nm} < \text{poros} \leq 0,5$ nm) (MELO; RIELLA, 2010). Para a zeólita A, são relatadas aberturas de poros de 0,3 - 0,5 nm, para a Na-Y de 0,6 - 0,9 nm (BRAGA; MORGON, 2007; MELO; RIELLA, 2010; PERGHER et al., 2005).

Dependendo da posição que os cátions ocupam na estrutura da zeólita, o diâmetro efetivo do poro pode variar em função do tipo de cátion permutável. No caso da zeólita sintética A, se o cátion for potássio, o diâmetro efetivo do poro da zeólita será de aproximadamente 3 Å (0,3 nm) e ela recebe o nome comercial de zeólita 3A. Nos casos do sódio e cálcio, onde os diâmetros são de 4Å (0,4 nm) e 5Å (0,5 nm), as zeólitas são chamadas de 4A e 5A, respectivamente (BRAGA; MORGON, 2007).

O tamanho dos poros e a abertura dos canais inferirão na atuação da zeólita como trocador iônico ou até mesmo como adsorvente. Masoudian et al. (2013), relataram em seu trabalho sobre a dificuldade da utilização da zeólita A em detergentes para a diminuição da dureza, ou seja, a remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Essa ineficiência da zeólita A foi atribuída ao seu pequeno tamanho de poro. Sendo indicado a utilização da zeólita Na-X, que apresenta uma abertura de poro maior.

Em função da ampla aplicação das zeólitas em diferentes áreas do conhecimento, tem-se buscado alternativas sustentáveis aos materiais zeolíticos comerciais. Neste contexto, uma quantidade expressiva de zeólitas vem sendo sintetizadas em laboratório a partir de resíduos das atividades industriais.

As zeólitas sintéticas são elaboradas sob condições rígidas de variáveis físico-químicas, como temperatura, pressão e especificidades químicas das espécies envolvidas. Para as zeólitas que são estruturalmente conhecidas, as condições de síntese são tabuladas e relatadas pela IZA-SC. Essas condições geralmente são aplicadas em sistemas fechados de reação (reatores), onde as fontes de alumínio e silício são misturadas para gerar uma solução supersaturada e aquecidas a temperaturas de 30 a 180 °C por um período determinado, para desenvolver os processos de nucleação e cristalização da zeólita (YOLDI et al., 2019).

A síntese de zeólitas a partir de resíduos industriais ricos em alumínio e silício, valoriza esses subprodutos e produz zeólitos mais baratos que os convencionais que são produzidos de reagentes químicos puros. A zeolitização de um resíduo é realizada em quatro estágios: dissolução de alumínio e silício, formação de geopolímeros, nucleação da estrutura cristalina e crescimento dos cristais da zeólita. Os principais parâmetros de síntese são: o conteúdo disponível de Si e Al, temperatura, pressão, alcalinidade e razão líquido/sólido (JHA; SINGH, 2012).

Variando essas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes, inclusive seletivas para um fim específico, seja a catálise, troca iônica ou a adsorção.

Os métodos de síntese incluem: processos hidrotérmicos convencionais ou assistidos por fusão, tratamento em várias etapas, aquecimento por micro-ondas ou processamento ultrassônico (JHA; SINGH, 2012; LÓPEZ-DELGADO et al., 2020; YOLDI et al., 2019). A escolha do método adequado dependerá, entre outras variáveis, do tipo de resíduo e da utilização que se pretende fazer com a zeólita sintetizada.

Uma grande parte das zeólitas sintéticas são produzidas a partir de cinzas volantes da queima de materiais como biomassa e principalmente do carvão usado como combustível nas usinas termoeletricas. Aproximadamente 80% do total de cinzas produzidas pela queima do carvão em uma usina termoeletrica são cinzas volantes. Uma usina instalada com potencial de 20 MW, chega a produzir até 20.412 toneladas de cinzas volantes por ano, que por vezes são descartadas em aterros de cinzas, ocupando áreas enormes e por consequência impactando o ecossistema, pela salinidade do solo, perda de vegetação e contaminação das águas subterrâneas (MOSTAFA HOSSEINI ASL et al., 2018; ROHDE; MACHADO, 2016; YOLDI et al., 2019).

Apesar das cinzas volantes do carvão serem uma fonte de Si e Al para a síntese de zeólitas, o teor de Si é baixo o que geralmente permite sintetizar apenas zeólitas de baixo a médio teor de sílica.

Uma parcela significativa dessas zeólitas de cinzas volantes de carvão, como Na-X (FAU), Na-Y (FAU), Na-A (LTA), entre outras, são sintetizadas em meio alcalino por processos hidrotérmicos (MOSTAFA HOSSEINI ASL et al., 2018; YOLDI et al., 2019).

Bhandari et al. (2015), sintetizaram a zeólita Na-X, a partir de tratamento hidrotérmico de cinzas volantes de carvão. A zeólita foi utilizada como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja na produção de biodiesel com rendimento de 81,2 %. A sua utilização como catalisadores, principalmente na indústria petroquímica, se deve principalmente a possibilidade de controle de sua acidez e basicidade pela permutação dos cátions alcalinos e alcalino terrosos por prótons, gerando centros de acidez protônicos altamente ativos na catálise das reações químicas envolvidas (GRECCO; RANGEL, 2013).

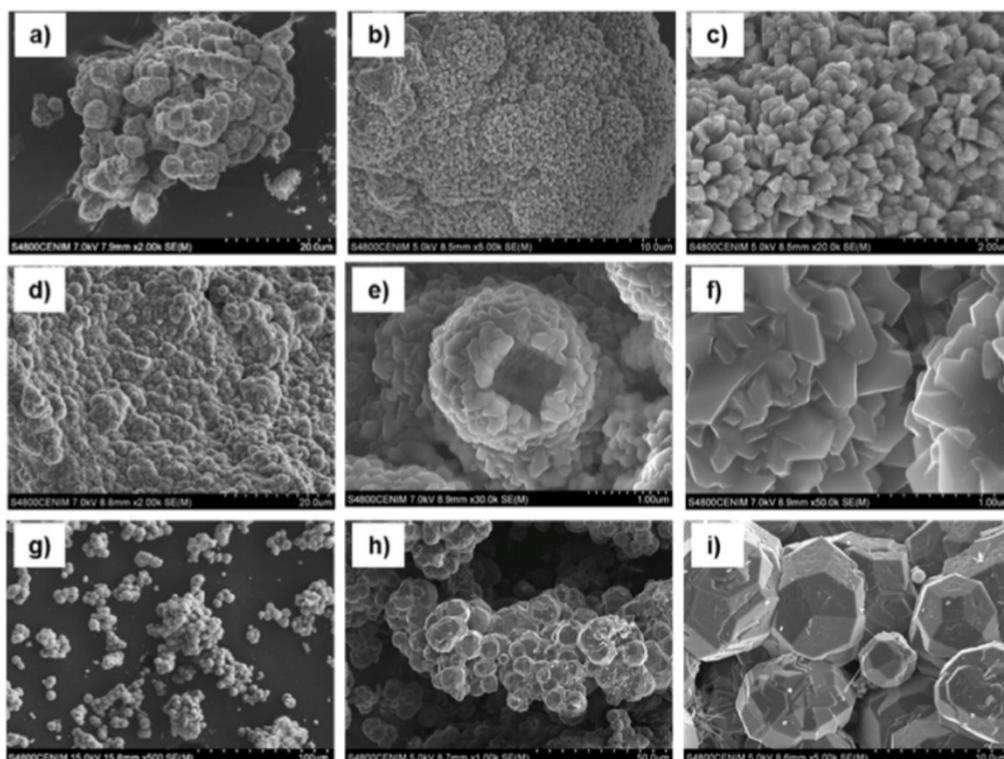
Luo et al. (2016), realizaram a síntese hidrotérmica da sodalita em meio alcalino a partir de cinzas volantes de carvão com um tempo de cristalização de 12 horas e temperatura de 90 °C. Os autores utilizaram a zeólita sintética em estudos de remoção de íons chumbo de meios aquosos via adsorção.

Uma alternativa relevante na obtenção de materiais zeolíticos são as escórias salinas de alumínio produzidas pela indústria secundária de alumínio nos processos de fusão de sucata. Nesta atividade industrial a quantidade de escórias salinas geradas varia de 30 a 60% do

alumínio produzido (YOLDI et al., 2019). São resíduos perigosos e devem ser depositados em aterros controlados. A quantidade depositada anualmente chega a 95 % do total de escórias salinas de alumínio (YOLDI et al., 2019). Esse é um indicativo perigoso para os ecossistemas, visto que essas escórias possuem inúmeros componentes tóxicos que podem ser lixiviados para os meios aquosos e comprometer os recursos hídricos.

Estudos têm buscado valorizar essas escórias de alumínio. Sánchez-hernández et al. (2016), sintetizaram as zeólitas NaP1 (zeólitas de estrutura GIS=Gismondina), SOD (sodalita) e ANA (analcima) via processo hidrotérmico de etapa única em meio alcalino. Para a síntese foi utilizado um resíduo perigoso de alumínio como principal fonte de alumínio. Foram obtidos 2,5 kg de zeólito por kg de resíduo sem que houvesse a geração de novos resíduos. As zeólitas foram caracterizadas por DRX, MEV-EDS, FTIR, TG-DTA e área superficial específica, potencial zeta, granulometria e capacidade de troca catiônica (CTC). As imagens ampliadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostradas na Figura 4. As zeólitas sintetizadas apresentaram propriedades semelhantes às zeólitas comerciais. NaP1 apresentou estrutura GIS e a mais alta capacidade de troca catiônica (CTC), indicando a potencial aplicação na purificação de meios aquosos. A zeólita ANA apresentou uma morfologia trapezohédica podendo ser utilizada em catálise heterogênea e adsorção seletiva. A SOD apresentou estrutura cúbica com poros pequenos, alta estabilidade em solução básica e elevado potencial zeta, sendo adequada para a utilização como membrana de separação de moléculas pequenas, como gás hidrogênio e gás hélio.

Figura 4 - Imagens (MEV) das zeólitas obtidas dos resíduos de alumínio: a, b, c= NaP1; d, e, f= SOD; g, h, i = ANA

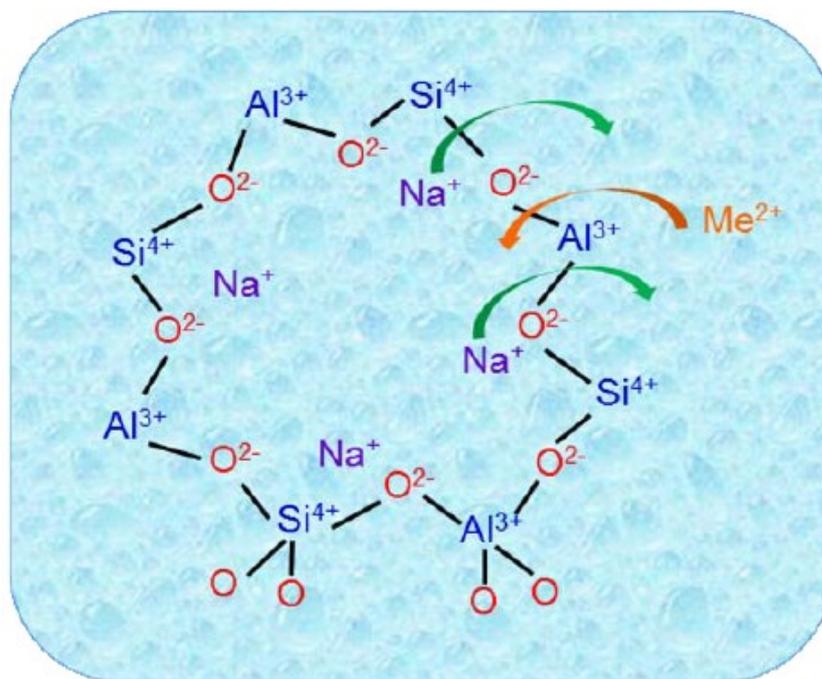


Fonte: adaptado de SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al. (2016).

SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al. (2017), seguindo na mesma linha do trabalho relatado de 2016, realizaram uma síntese zeolítica ecológica da gismondina (NaP1) com descarga zero de resíduo, ou seja, reaproveitando o licor mãe e a água de enxágue na síntese hidrotérmica da zeólita. Essa reciclagem resultou na economia de 80% de NaOH e 67% no consumo de água, representando uma redução de custos em torno de 70%.

A zeólita NaP1 (Figura 5), sintetizada nas condições relatadas nos trabalhos publicados nos anos de 2016 e 2017, foi utilizada na remoção dos metais chumbo, cádmio e mercúrio de meios aquosos via técnica de sorção (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2018). As eficiências de remoção próximas de 100 % para todos os metais comprovaram a capacidade de troca catiônica da zeólita NaP1, assim como a potencialidade de aplicação do material no tratamento de águas contaminadas com metais tóxicos.

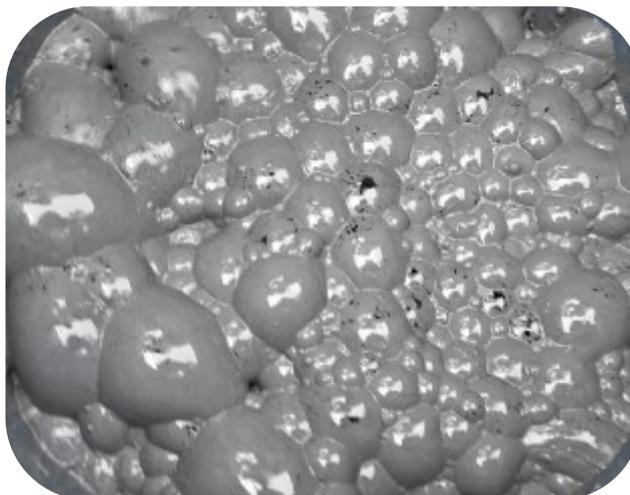
Figura 5 - Mecanismo de adsorção baseado na troca de cátions entre os cátions permutáveis de Na^+ do zeólito NaP1 e os cátions de metálicos ($\text{Me}^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ e Hg^{2+})



Fonte: Adaptado de SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al. (2018).

Na mesma linha de pesquisa, López-Delgado et al. (2020), sintetizaram a zeólita LTA (Linde tipo A) em escala piloto de bancada, via processo hidrotérmico de etapa única em meio alcalino, como relatado pelos mesmos autores em estudos anteriores (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016, 2017). Para tanto, utilizaram um resíduo perigoso da indústria terciária do alumínio de composição química e mineralógica heterogênea contendo cerca de 77% em peso de alumínio (expresso em Al_2O_3) e 4% em peso de SiO_2 , além de metais pesados residuais. O alumínio total é distribuído entre os diferentes compostos, óxido de alumínio (Al_2O_3), alumínio metálico, nitreto de alumínio (AlN), e espinélio (MgAl_2O_4). Além da presença de substâncias nocivas no resíduo, o alumínio metálico e o nitreto de alumínio podem reagir com água para formarem respectivamente o gás hidrogênio (inflamável) e amônia (tóxica). A Figura 6 evidencia a formação da amônia durante a etapa de hidrólise do nitreto de alumínio na produção da zeólita A sintética. Os autores realizaram a caracterização estrutural e morfológica da zeólita obtida por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A quantidade total de zeólita obtida no processo foi de 32 kg por kg de resíduo de alumínio, que foi 100% convertido em zeólita sintética.

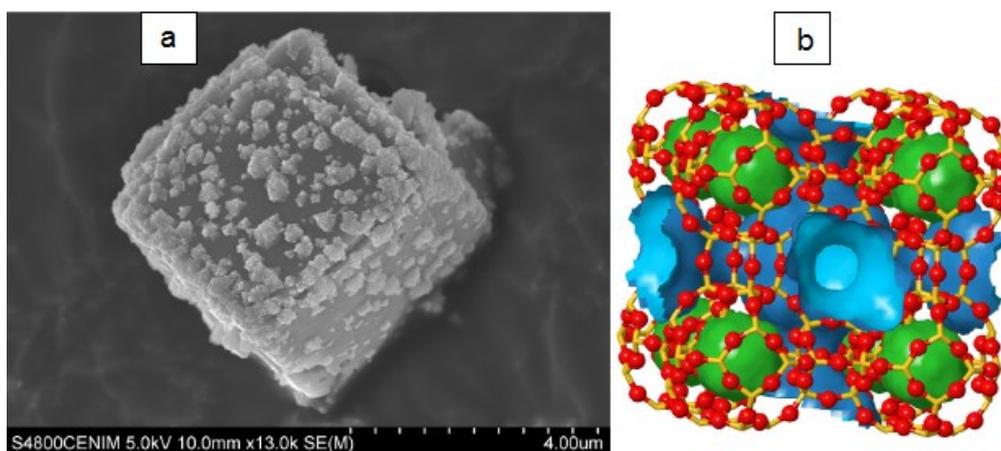
Figura 6 - Formação da amônia durante a etapa de hidrólise do nitrato de alumínio



Fonte: Adaptado de LÓPEZ-DELGADO et al. (2020).

O perfil de difração (DRX) permitiu aos autores classificar o material zeolítico como uma zeólita sintética do tipo A (LTA), com estequiometria equivalente a $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{27}$, e um sistema cristalino cúbico com uma célula unitária de parâmetro $a=24,583 \text{ \AA}$, muito próximo do valor referenciado pela IZA ($a= 24,6100 \text{ \AA}$). Também foram determinados parâmetros como a área superficial específica (S_{BET}) e o volume dos microporos, com valores de $19,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Figura 7a mostra um grão de cristal cúbico da zeólita obtida em escala piloto e na Figura 7b é apresentado a estrutura da zeólita A composta por 4 anéis duplos.

Figura 7 - Imagem (MEV) de um grão de cristal cúbico da zeólita obtida (a). Representação estrutural do sistema tridimensional de canais e as gaiolas em azul e verde, respectivamente



Fonte: Adaptado de (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020).

Segundo os autores, o íon Na^+ presente na estrutura da zeólita sintética do tipo A é o principal cátion de troca para estabilizar a estrutura da zeólita LTA, neste caso, a troca ocorre naturalmente com o íon K^+ mantendo o equilíbrio de carga na zeólita.

O referencial teórico apresentado evidencia que a conversão de resíduos de alumínio em zeólitas sintéticas pode ser considerada um processo sustentável, que pode reduzir o alto impacto ambiental dos resíduos e contribuir para o desenvolvimento da economia circular. Além de estimular estudos e investimentos no reaproveitamento de forma sustentável destes subprodutos, os quais na maioria das vezes são descartados em aterros industriais, onde ao mesmo tempo em que se concentram os agentes tóxicos em um único local, existe a possibilidade da lixiviação desses poluentes na água, passando para a biota local com impactos significativos para o meio ambiente.

Soma-se ainda, que as zeólitas produzidas têm apresentado excelente capacidade de trocas catiônicas, razão pela qual são empregadas para a adsorção de contaminantes metálicos (COLLINS et al., 2020; LI et al., 2020b). Estudos recentes têm apontado que os materiais zeolíticos sintetizados a partir de resíduos sólidos apresentam muitas vantagens sobre as zeólitas naturais, como maior afinidade por determinados íons e elevada capacidade de adsorção (HONG et al., 2019a; LI et al., 2022a; LIN et al., 2020; MENG et al., 2017; MUBARAK et al., 2022; SAMANTA et al., 2021).

Esta capacidade de adsorção é muito relatada na literatura e resulta da estrutura cristalina e microporosa das zeólitas, da alta área superficial (principalmente dos canais internos) e de sua carga líquida negativa nos canais da estrutura, que atrai cátions de compensação permutáveis de metais alcalinos que podem ser substituídos por cátions de contaminantes metálicos pelo processo de troca iônica (COLLINS et al., 2020; LI et al., 2020b; MASOUDIAN; SADIGHI; ABBASI, 2013; MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015).

2.5 BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são macromoléculas de origem natural, compostos por unidades de repetição de baixa massa molecular (monômeros), ligados entre si, predominantemente, por ligações covalentes. Atualmente, são uma alternativa sustentável aos polímeros sintéticos em vários segmentos industriais. Entre as vantagens de sua utilização, estão, a sua baixa toxicidade, biodegradabilidade, características filmogênicas, facilidade de derivatização e modificação, disponibilidade e baixo custo (SILVEIRA DE FARIAS et al., 2016).

Os biopolímeros podem ser facilmente modelados e moldados em diferentes formas, incluindo filmes finos ou espessos, microesferas porosas e nanomateriais. Além disso, os biopolímeros, em função de sua biodegradabilidade, são biocompatíveis com a maioria dos compartimentos ambientais o que permite projetar materiais híbridos funcionais e quimicamente sustentáveis de grande utilidade, inclusive na remoção de diversos poluentes ambientais. Vários tipos de biopolímeros de recursos naturais têm sido utilizados, como os polissacarídeos, entre os quais a ciclodextrina, celulose, quitina, quitosana, alginato, agarose, entre outros (EL HANKARI; BOUSMINA; EL KADIB, 2019).

A quitosana é um polissacarídeo linear, sintetizada pela desacetilação da quitina, que é um biopolímero extraído do exoesqueleto dos crustáceos. A quitosana possui propriedades antibacterianas, é biodegradável, pode ser considerada um material renovável e possui alta capacidade de sorção de metais, devido à presença de grupos amina e hidroxila em sua estrutura química (AKA et al., 2019; DE SOUZA NEVES ELLENDERSEN et al., 2018).

A quitosana na sua forma pura ou modificada tem sido usada com frequência como adsorvente na remediação de ambientes aquáticos impactados por metais em nível tóxico. DE SOUZA NEVES ELLENDERSEN et al. (2018), por exemplo, utilizaram uma espuma de biopolímero de quitosana biodegradável de duas camadas na remediação de meios aquáticos contaminados com material particulado e metais pesados. Os autores removeram 99 % dos metais ferro e prata e reduziram em 97 % a turbidez da água com o adsorvente híbrido.

Geralmente são obtidos excelentes resultados na adsorção de metais com adsorventes a base de quitosana. Porém, são relatadas algumas desvantagens, como a sua solubilidade parcial em água e em soluções orgânicas ácidas, normalmente é disponível comercialmente com a pureza de apenas 80%, produto relativamente caro para o uso em grande escala, especialmente para os países em desenvolvimento. A sua produção em escala industrial pode ser motivo de preocupação no que diz respeito ao impacto sobre a biodiversidade de crustáceos e merece considerações cautelosas quanto as fontes de obtenção (AKA et al., 2019).

A celulose, é um polissacarídeo linear, dos biopolímeros naturais é o mais abundante, com uma bioprodução anual estimada em $1,5 \times 10^{12}$ toneladas. Praticamente insolúvel em água, é comercializada com alto grau de pureza, porém a sua utilização na forma pura na remoção de contaminantes metálicos é restrita, pois diferentemente da quitosana, não possui grupos funcionais com afinidades suficientes para coordenar com os metais, em consequência disso a sua utilização requer modificação química o que pode encarecer o processo e o projeto de execução. Uma utilização difundida da celulose é como suporte para outros adsorventes, isso

se deve a presença de grupos hidroxila na sua superfície, que permitem a modificação química e a ancoragem de diferentes tipos de materiais adsorventes, como por exemplo, zeólitas, leveduras, alcalóides (AKA et al., 2019; EL HANKARI; BOUSMINA; EL KADIB, 2019).

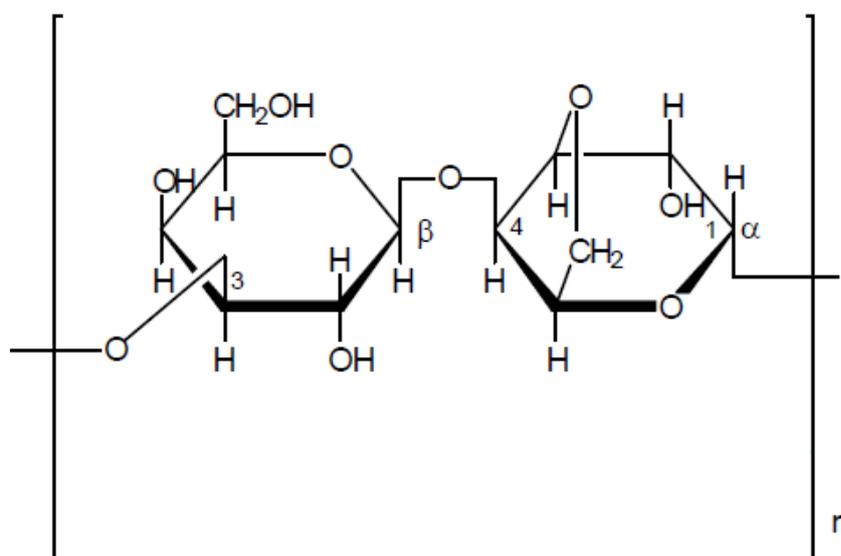
Aka et al. (2019), usaram a quinina (um alcaloide extraído da casca de árvores de cinchona e utilizado como medicamento no tratamento da malária) imobilizada em celulose como adsorvente alternativo na remoção de cádmio, chumbo, cobre, zinco e níquel de meios aquosos e obtiveram percentuais de 93, 86, 85, 83 e 77 % para os respectivos metais. Sathvika et al. (2015), imobilizaram a levedura *Saccharomyces cerevisiae* em celulose reticulada de glutaraldeído e a utilizaram como adsorvente verde na remoção de cromo (VI). Também foi relatada a possibilidade de regeneração do adsorvente em meio básico.

A agarose é um polissacarídeo neutro extraído da parede celular da *Rhodophyceae*, uma alga marinha encontrada predominantemente nos oceanos Pacífico e Índico. A agarose é composta por cadeias repetidas de unidades alternadas (Figura 8) de β -1,3 D-galactose e α -1,4 3,6-anidro-L-galactose, e sofre reticulação térmica formando hidrogéis através de extensas ligações intermoleculares de hidrogênio, o que resulta em estruturas helicoidais duplas (ROBERTS; MARTENS, 2016; WEINBERGER, 2000).

A agarose é insolúvel em água fria e lentamente solúvel em água quente. Uma solução a 1% é suficiente para formar um gel relativamente rígido após o resfriamento a temperaturas na faixa de 36 a 39 °C. Durante a sua geleificação sofre alto grau de intumescimento (hidratação) o que lhe confere propriedades difusivas consideráveis. São relatados poros com diâmetros de 500-800 nm, o que justifica a sua grande utilização como suporte em separação de grandes segmentos de DNA por eletroforese (ROBERTS; MARTENS, 2016; WEINBERGER, 2000).

Essa porosidade permite a permeação de espécies metálicas através do gel, sem qualquer interação, e assim como a celulose, a agarose não possui grupos funcionais suficientes para coordenar com os íons metálicos. Propriedade essa, muito explorada em diferentes áreas do conhecimento, inclusive na remediação ambiental de meios aquosos impactados por metais, pois possibilita a imobilização de vários adsorventes alternativos, ampliando a aplicabilidade da técnica de sorção. Como não se observa a interação dos íons metálicos com a agarose, considerar-se-á que adsorção é apenas no adsorvente proposto (COLAÇO et al., 2012; DOČEKALOVÁ; DIVIŠ, 2005).

Figura 8 - Estrutura da agarose.



Fonte: Sigma-Aldrich

Na literatura é relatado o emprego de materiais de baixo custo imobilizados em agarose na sorção de metais de meios aquosos naturais. Hashemi et al. (1999), em seu estudo de pré-acumulação de cátions metálicos no adsorvente iminodiacetato usando a agarose como suporte, obtiveram recuperações próximas de 100 % para íons, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , em uma faixa de pH de 4-8. Menegário et al. (2010), utilizaram a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em agarose e recuperaram 99 % dos íons cádmio presentes em amostras de água natural. Tafurt-Cardona et al. (2015), usaram a mesma levedura imobilizada em agarose como sorvente, e tiveram eficiência de remoção em torno de 90 % para o metilmercúrio.

Contudo, os estudos relatados fazem uma abordagem em grau analítico da utilização de adsorventes imobilizados em agarose, ou seja, são estudos onde o contaminante metálico é pré-concentrado para posterior determinação por uma técnica analítica adequada. Esses relatos evidenciam uma lacuna na utilização de adsorventes imobilizados em agarose na remoção de metais em concentrações elevadas em efluentes e águas residuais. Essa lacuna somada às propriedades difusivas da agarose, oportuniza estudos de adsorção com esse tipo de material e propiciam um aumento significativo na aplicabilidade da técnica de sorção na remoção de contaminantes metálicos.

3 CAPÍTULO 3 - AGAROSE-IMMOBILIZED LTA ZEOLITE: A NOVEL MATERIAL TO USE IN AN IMPROVED TREATMENT PROCESS OF MINE IMPACTED WATER

Referência: CHOSTAK, C. L.; LÓPEZ-DELGADO, A.; PADILLA, I.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Agarose-Immobilized LTA Zeolite: a Novel Material to Use in an Improved Treatment Process of Mine-Impacted Water. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 234, n. 6, p. 365, 30 jun. 2023. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06348-y>.

RESUMO

Com o objetivo de solucionar as dificuldades inerentes à separação de adsorventes em forma de pó carregados com íons contaminantes de soluções tratadas, este estudo apresenta a zeólita Linde Tipo A (LTA) imobilizada em agarose (AG) como uma alternativa excelente de material adsorvente (LTA-AG) para a remoção de cátions de água impactada por minas. A solução sintética similar a água impactada por mina contendo íons Al^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} foi testada em processos de adsorção com diferentes percentagens de LTA (2,34, 4,00, 8,00, 12,00 e 13,66%) imobilizada em agarose. O delineamento composto central rotacional (DCCR) realizado indicou os valores ótimos de dosagem de LTA ($8,57 \text{ g L}^{-1}$) e taxa de agitação (107 rpm), com remoções de 99,49, 95,55 e 95,29% para Al^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} , respectivamente, em condições ácidas. A microscopia eletrônica de varredura e as técnicas espectroscópicas e termogravimétricas permitiram caracterizar o material LTA-AG, o adsorvente saturado de íons e identificar a troca iônica dos adsorvatos Al^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} com os íons alcalinos da zeólita LTA. A precipitação dos íons metálicos como hidróxidos não esteve envolvida no processo de remoção. As capacidades de sorção máximas experimentais da LTA-AG foram de 15,78, 3,02 e 19,23 mg g^{-1} para Al^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} , respectivamente. A alta eficiência de remoção do novo adsorvente LTA-AG em condições ácidas pode permitir seu uso na remediação de meios aquosos reais impactados por minas, atendendo ao rigor das legislações ambientais. Observa-se que o LTA-AG é extremamente fácil de separar do meio aquoso após a sua utilização.

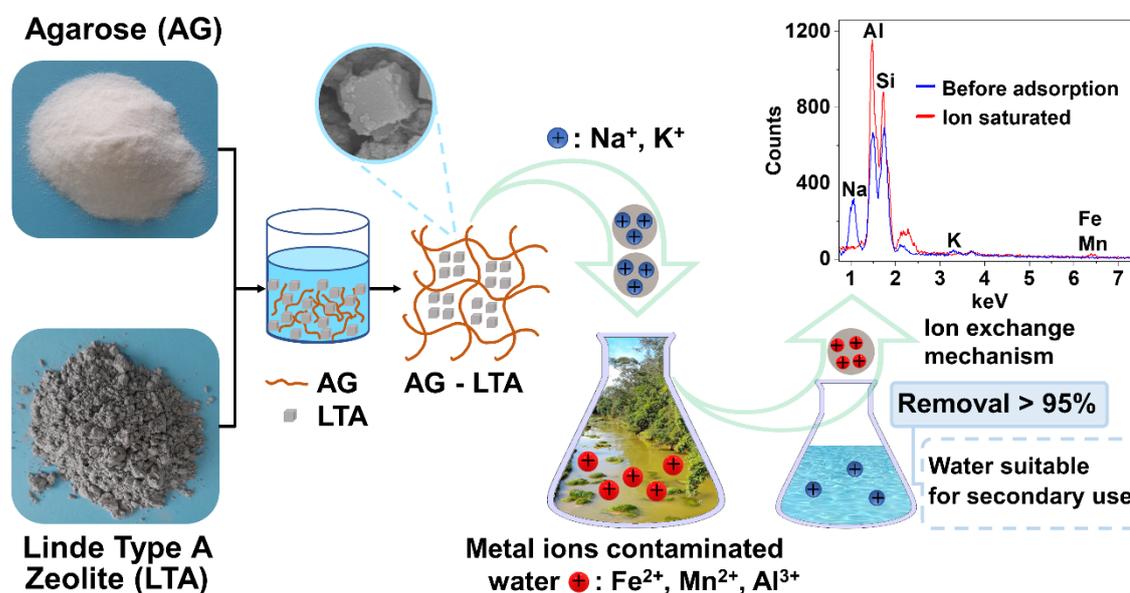
Palavras-chave: novo adsorvente, zeólita LTA imobilizada em agarose, sorção, troca iônica, íons metálicos, drenagem ácida de mina (DAM).

ABSTRACT

Aiming to solve the difficulties inherent in the separation of adsorbents in powder form loaded with contaminant ions from treated solutions, this study presents the Linde Type-A zeolite (LTA) immobilized in agarose (AG) as a new alternative outstanding adsorbent material (AG-LTA) for cations removal from mine impacted water (MIW). Synthetic MIW containing Al^{3+} , Fe^{2+} , and Mn^{2+} ions was tested in adsorption processes with different LTA percentages (2.34, 4.00, 8.00, 12.00 and 13.66%) immobilized in agarose. The central composite rotational design (CCRD) carried out indicated the optimal values of LTA dosage (8.57 g L^{-1}) and agitation rate (107 rpm), with removals of 99.49, 95.55 and 95.29% for Al^{3+} , Mn^{2+} and Fe^{2+} , respectively, in acidic conditions. Scanning electron microscopy, and spectroscopic and thermogravimetric techniques allowed the characterization of the AG-LTA material, of the ion-saturated adsorbent, and identify the ion exchange of the adsorbates Al^{3+} , Fe^{2+} , and Mn^{2+} with the alkaline ions of LTA zeolite. Precipitation of the metal ions as hydroxides was not involved in the removal process. Experimental maximum sorption capacities of AG-LTA were 15.78, 3.02, and 19.23 mg g^{-1} for Al^{3+} , Mn^{2+} , and Fe^{2+} , respectively. The high removal efficiency of the new AG-LTA adsorbent under acidic conditions may allow its use in the remediation of real MIW, complying with the stringency of environmental regulations. It is to note that AG-LTA is remarkably easy of separating from the aqueous medium after use.

Keywords: new adsorbent, Agarose-immobilized LTA zeolite, sorption, ion exchange, metal ions, acid mine drainage (AMD).

GRAPHICAL ABSTRACT I



3.1 INTRODUCTION

Acid mine drainage (AMD) treatment has long been the main challenge encountered by coal ore extractive industries. AMD results mainly by exposure of pyrite (FeS_2) and other metal sulfides to air oxidation, microbial activity, and water (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019). AMDs have extreme acidity ($\text{pH} \leq 4$), high concentration of sulfates ($1\text{-}130 \text{ g L}^{-1}$), and ferrous metals ($0.2\text{-}1 \text{ g L}^{-1}$) (NAIDU et al., 2019). This acidic condition increases the solubility of various metals such as Zn, Al, Cu, Mn, and Fe (NAIDU et al., 2019). Water bodies receiving AMD discharges (mine impacted water – MIW) have acidic pH values (in the range of 1.5 to 4.0), and a high amount of dissolved metal ions, especially Fe, Al, and Mn. These two facts contribute to raising the concentration of these species to toxic levels, compromising the quality of the springs and aggravating environmental and social impacts arising from water scarcity in certain regions (CRAVOTTA; BRADY, 2015; MHLONGO; MATIVENGA; MARNEWICK, 2018; NIETO et al., 2013; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019; SILVA et al., 2019).

Unlike organic contaminants, metals are not biodegradable and tend to accumulate in living organisms (GE; LI, 2018). Exposure of living beings to high concentrations of manganese can lead to intracellular accumulation of metal ions, causing oxidative stress, cell apoptosis, and manganism (HERNROTH; TASSIDIS; BADEN, 2020). Excess iron in the human body can cause toxic effects that lead to the accumulation of reactive oxygen species, causing structural cell damage, mainly of bone marrow, resulting in iron-related dyserythropoiesis (ISIDORI et al., 2018). Aluminum accumulation in the body can cause chronic kidney disease and demineralization of bones, as well as diseases such as Parkinson's and Alzheimer's (KLEIN, 2019). Due to these toxic effects, in Brazil, the maximum permissible values for these metal ions in drinking water are established as: (Al) 0.2 mg L^{-1} , (Fe) 0.3 mg L^{-1} , and (Mn) 0.1 mg L^{-1} (BRASIL, 2004).

Owing to this, the removal of metallic species has motivated a range of research related to the treatment of water impacted by AMD. This one is usually referred to as mine-impacted water (MIW). Although different techniques are used for the decontamination of MIW, sorption is recognized as one of the most effective and economical for the treatment of wastewater contaminated with metal ions, as it offers flexibility to the project and operation and, most of the time, the treated effluent presents results that meet the strictness of environmental legislation (FU; WANG, 2011). Besides, adsorbents can also be regenerated by appropriate desorption

processes (ALJERF, 2018; SATHVIKA et al., 2015). Furthermore, there is a significant number of low-cost alternative adsorbents from by-products of agribusiness, fishing, and industrial activities (CHU et al., 2019; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019; SENTHIL KUMAR et al., 2012).

Zeolites have demonstrated to be excellent adsorbents for the removal of metallic ions in aqueous solutions due to their structural and textural characteristics (GOLBAD; KHOSHNOUD; ABU-ZAHRA, 2017; HE et al., 2016; LIN et al., 2020; LOBO-RECIO et al., 2021; MUBARAK et al., 2022; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2018). However, most of the reported studies were conducted with zeolites in powder form, which may result in inefficiency of the treatment system due to adsorbent losses, compaction, and filtration difficulties.

In order to avoid these problems, the immobilization of zeolites in an agarose diffusive gel has been envisaged as a promising technology to be used as an alternative to the use of powdered zeolites in the adsorption process. Thus, the aim of this work was the immobilization of a Linde-type A (LTA) zeolite in agarose diffusive gel (AG) to manufacture a new adsorbent material, and its use for the removal of metal ions of Mn, Al, and Fe from synthetic solutions similar to coal MIW. Agarose has been employed for the immobilization of the LTA due, mainly, to its filmogenic characteristics, high swelling degree, biodegradability, low toxicity, and biocompatibility (EL HANKARI; BOUSMINA; EL KADIB, 2019). These characteristics confer it considerable diffusive properties and can allow the permeation of metal species by the hybrid material obtained in aqueous medium, without interaction with the substrate, which implies that the adsorption of metal contaminants will only take place on the immobilized adsorbent (CHOSTAK et al., 2015; COLAÇO et al., 2012; MENEGÁRIO; TONELLO; DURRANT, 2010; TAFURT-CARDONA et al., 2015).

This work includes: the study of immobilization of the LTA zeolite in agarose in different percentages to manufacture a new hybrid material (AG-LTA) to be used as adsorbent; the characterization of this material by studying its dimensional evaluation, degree of intumescence, morphology and micro-structure determination, and thermal behavior. In addition, a factorial design to detail the optimal sorption conditions (agitation and adsorbent dose) of Al^{3+} , Mn^{2+} , and Fe^{2+} ions. Finally, a saturation study of the proposed adsorbent material with Al^{3+} , Mn^{2+} , and Fe^{2+} ions from synthetic MIW.

3.2 MATERIALS AND METHODS

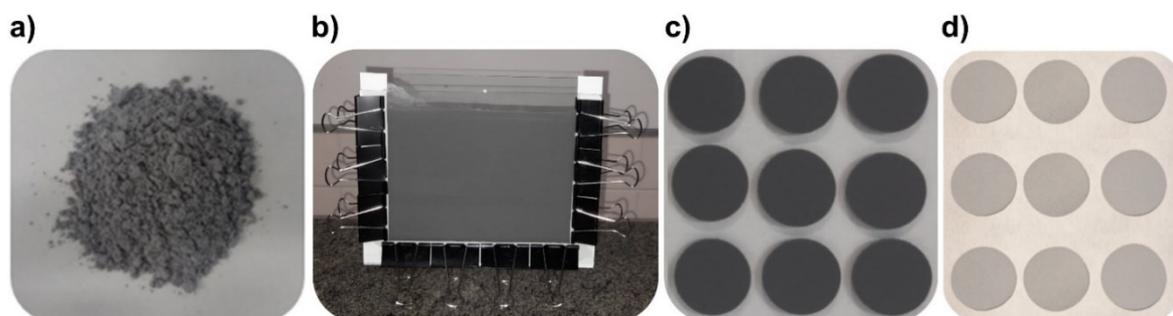
3.2.1 Materials and reagents

The LTA zeolite used in this study was synthesized and characterized by López-Delgado et al. (2020). Agarose was acquired from Sigma-Aldrich (specifications: polymerization temperature 36 ± 1.5 °C (1.5% gel); gel strength (1.5%, m/v) >2500 g cm⁻², melting point 87 ± 1.5 °C). The multicomponent synthetic solution (synthetic MIW) was prepared from $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts in analytical degree from Sigma-Aldrich.

3.2.2 Preparation of agarose-immobilized LTA zeolite

The LTA zeolite underwent firstly to a conditioning step consisting of three washes with ultrapure water, followed by vacuum filtration through a 0.45 μm cellulose acetate filter, drying at 80 °C for 24 hours and kept in a desiccator (Figure 9a). For the immobilization of zeolite in agarose (1.5% m/v, agarose in ultrapure H₂O), different LTA percentages (2.34, 4.00, 8.00, 12.00, and 13.66%, m/v) were added. These samples are hereinafter named as AG-xLTA, where x is the percentage of zeolite, for example: AG-12LTA is the sample with 12% of zeolite immobilized in agarose gel. LTA zeolite immobilization in agarose gel was obtained by heating the different mixtures in water to 90 ± 1 °C until the suspension was homogenized. The produced suspension was cooled to 55 ± 1 °C and the gel molding was made by pouring 30 mL of the suspension between two glass plates, (Figure 9b) preheated (~ 60 °C) and separated with 0.92 mm spacers to delimit the thickness of the formed film (CHOSTAK et al., 2015; COLAÇO et al., 2012; TAFURT-CARDONA et al., 2015). Pure agarose gels (1.5%) were also produced for comparison studies and blank samples. The films produced were cut into 2.5 cm diameter discs (Figure 9c) and dried at room temperature for 48 h (Figure 9d).

Figure 9 - LTA zeolite immobilization in agarose: a) zeolite powder; b) mold filled with the AG-8LTA suspension; c) wet film discs (diameter of 2.5 ± 0.1 cm); d) dry discs of AG-8LTA (diameter of 1.6 ± 0.1 cm).



3.2.3 Dimensional characterization, and swelling degree

After drying, the evaluation of the area variation was performed using Equation (15):

$$\Delta D(\%) = \frac{(A_0 - A_f)}{A_0} \cdot 100 \quad (15)$$

Where, ΔD is the observed area variation (%), A_0 is the initial area of discs (cm^2) before drying, A_f is the final area after drying (cm^2) (DUAN et al., 2018).

The swelling degree of the agarose gel and the hybrid materials was evaluated in order to make inferences regarding the diffusion properties of these materials. For this study, the dried discs (0.00–13.66% LTA) were placed in contact with acidified ultrapure water, pH 3.83 ± 0.03 , for a period of 48 h, which allowed equilibrium to be reached. The pH value was based on preliminary tests that demonstrated the stability of the prepared material in a wide pH range (2–10), in addition to allowing its future use in aquatic environments impacted by AMD.

The degree of swelling (Q) was determined by Equation (16) (CAO; LI, 2021; WITZLER et al., 2019).

$$Q = \frac{W_f - W_i}{W_i} \quad (16)$$

Where W_f and W_i are, respectively, the mass (g) of the intumescent disc and the initial mass (g) of the dry disc.

3.2.4 Assessment of ideal conditions for adsorption process of Fe²⁺, Mn²⁺, and Al³⁺ ions

In order to evaluate the applicability of the new hybrid material, AG-LTA, for the remediation of MIW, a sorption study was conducted in replicate (two times) with 25 mL of synthetic aqueous solution under conditions similar to those found in real water containing Fe²⁺ ($C_0=44.10\pm 0.01$ mg L⁻¹), Mn²⁺ ($C_0=6.35\pm 0.05$ mg L⁻¹), and Al³⁺ ($C_0=24.40\pm 0.02$ mg L⁻¹), at 25 °C and pH=3.84±0.04 (RODRIGUES et al., 2019, 2020).

The optimal treatment conditions were determined with the use of a Central Composite Rotatable Design (CCRD) with two factors (independent variables): the percentage of LTA immobilized in agarose and the degree of agitation (rpm); two factorial levels (+1, -1) and the axial points (+1.414, -1.414), that enable the determination of positive critical values. The response (dependent variable) selected in the data treatment was the removal percentage of the metal ions Al³⁺, Fe²⁺, and Mn²⁺. A total of 10 tests were carried out, all of them at 25 °C and 60 min of contact time, according to the matrix presented in Table 4.

After performing the tests, the discs were removed, and the supernatant phases were reserved for the quantification of the cations via UV-VIS spectroscopy.

The percentage of removal of adsorbed cations was obtained by Equation (17).

$$Removal (\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (17)$$

Where, C_0 is the initial concentration (mg L⁻¹) and C_f is the final concentration of metal ions (mg L⁻¹) in treated synthetic solutions.

The 2²-CCRD experiment and data processing were carried out using STATISTICA® 13.3 software. The experimental results were statistically evaluated as a function of the p-value (≤ 0.05) at a confidence level of 95%. The adjustment of the mathematical model was analyzed through the residual distribution graphs, which correlate the removal percentages predicted by the model with the observed experimental values. The quality of the adjustment of the model to the experimental data was observed by the determination coefficient, R². The contour line and response surface graphs were constructed to assist in locating the optimal values of the studied factors.

3.2.5 Agarose-immobilized zeolite saturation with Fe²⁺, Mn²⁺ and Al³⁺ ions

In order to characterize the proposed material ion-saturated, the adsorbent AG-8LTA (71.6 mg) was placed in contact with synthetic MIW (25 mL) containing Fe²⁺ (42.0±0.02 mg L⁻¹), Mn²⁺ (5.85±0.05 mg L⁻¹), and Al³⁺ (25.66±0.02 mg L⁻¹) at pH 3.78±0.05 at 25 °C. The test was carried out in triplicate and the synthetic solution was replaced every hour of contact to quantify the concentration of metals. This procedure was repeated six times until the constant concentration of the multicomponent solution was observed (indicating the saturation of the adsorbent). Experimental maximum sorption capacity (q_{max} , mg g⁻¹) of metal cations was obtained by Equation (18).

$$q_{max} = \sum_{i=1}^6 \frac{(C_0 - C_f)_i}{m} \cdot V \quad (18)$$

Where, m is the sorbent mass (g), C_0 and C_f are the initial and final concentration (mg L⁻¹) of metal ion in the solution, respectively, and V is the volume of the solution (L).

3.2.6 Characterization and analytical techniques

Morphology characterization of the initial AG-LTA and ion saturated adsorbent material were performed by Scanning electron microscope (SEM) in a JEOL JSM-6701f, equipped with an energy dispersive X-ray detector (EDS). The samples were gold coated in a Bal-tec SCD 050 Sputter Coater equipment. Mineralogical composition of samples was determined by X-Ray Diffraction (XRD) (Shimadzu X-ray diffractometer XRD-6000) with CuK α radiation at scanning speed of 2° min⁻¹, in the 2 θ scan range of 5 to 90°. The identification of the samples was performed with X'pert HighScore Plus software. The characterization of the films was realized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) technique on a Bruker equipment (Alpha model). Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out with a TGA/DTG-60 Shimadzu equipment, at a heating rate of 10 °C min⁻¹, temperature range 25-1000 °C, under synthetic air flow of 100 mL min⁻¹. The quantification of metal cations was performed via UV-VIS spectroscopy in an Agilent Cary 60 Spectrophotometer, using the methods Eriochrome Cyanine R, Phenanthroline, and Periodate for Al, Fe, and Mn, respectively (APHA et al., 2017; USEPA, 1979).

3.3 RESULTS AND DISCUSSION

3.3.1 LTA zeolite immobilization in agarose, dimensional characterization, and degree of swelling

The immobilization of different percentages of LTA zeolite in agarose was evaluated in relation to the area variation (ΔD) and the swelling degree (Q). The ΔD and Q values, presented in Table 3, were obtained with Equations (15) and (16), respectively.

Table 3 - Final area (A_f) and the percentages of reduction in size (ΔD) of the discs after drying and, degree of swelling (Q).

Sample	(A_f) ^a (cm ²)	ΔD (%)	Q
AG-0LTA	2.69	74.63	13.61±0.14
AG-2.34LTA	3.60	66.00	4.35±0.04
AG-4LTA	4.05	61.85	3.32±0.04
AG-8LTA	4.41	58.45	2.08±0.04
AG-12LTA	5.20	50.96	1.52±0.04
AG-13.66LTA	5.36	49.49	1.29±0.01

^aThe estimated initial area for all discs was 10.60 cm²

The discs dimensional reduction is associated with a mass loss in the form of water during material drying. Both zeolite and agarose absorb water during the immobilization process. LTA, like most zeolitic materials, has a microporous crystalline structure with internal channels that facilitate water retention (hydrophilicity) and its release at the time of drying (CHAIBI; BOUCHEFFA; BENDJABALLAH-LALAOUI, 2021; GUO; NAVROTSKY, 2018). During the immobilization process, agarose presents a high degree of hydration (ROBERTS; MARTENS, 2016) and this water is partially lost during the drying phase contributing to the reduction of disc size, as observed in Table 3. The reduction in the area of the discs is more significant in the cases with a lower percentage of zeolite (2.34%). In concordance, the highest degree of hydration was observed in the discs containing only agarose. In the discs with LTA immobilized in agarose, the lower percentage of LTA in the hybrid

material, the higher swelling degree. These results imply that the loss of water during drying is mainly associated with the dehydration of the agarose used in the preparation of the material.

The degree of swelling gives the hybrid material diffusive properties, mainly attributed to agarose, which will allow the access of metallic contaminants to the active sites of the zeolite without interaction with the agarose (CHOSTAK et al., 2015; COLAÇO et al., 2012; EL HANKARI; BOUSMINA; EL KADIB, 2019; MENEGÁRIO; TONELLO; DURRANT, 2010).

These properties are of great relevance, for instance, when a pilot project is planned viewing the treatment of real samples since the dimensional variation of the area (ΔD) and swelling degree (Q) should be considered when designing prototypes for environmental remediation studies.

3.3.2 Assessment of the ideal conditions for adsorption of Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Al^{3+} ions

The potential of AG-LTA in the removal of Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Al^{3+} ions from aqueous media and the sorption conditions were evaluated using a synthetic solution similar to MIW, that is, with high sulfate content, low pH (≤ 4), and high concentrations of metallic ions (NAIDU et al., 2019; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019). These parameters disagree with the legislation in force in Brazil for class 3 natural water, adequate to non-potable use that provides for 0.2 mg L⁻¹ (Al), 5.0 mg L⁻¹ (Fe), 0.5 mg L⁻¹ (Mn), and pH 6-9 (BRASIL, 2005). In the United States and The Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) the values established for water used in irrigation are 5.0 mg L⁻¹ (Al), 5.0 mg L⁻¹ (Fe), 0.2 mg L⁻¹ (Mn), and pH 6-8 (AYERS; WESTCOT, 1985; USEPA, 2012).

In Table 4, CCRD data matrix (%LTA in agarose, degree of agitation) and the corresponding responses (final concentration and the percentage of removal) are showed. The two factors, two factorial levels evaluated, and the axial points are also presented. The results reveal that the zeolite immobilized in agarose presents an excellent potential in the removal of metallic ions in short contact time (60 min), and under acidic conditions (pH<4). In the test 4, for example, removal percentages are observed in the following order: 99.49% (Al^{3+}) > 95.55% (Mn^{2+}) > 95.29% (Fe^{2+}) which suggests higher affinity of AG-LTA zeolite for Al^{3+} ions, which is accordance with the account of Lobo-Recio et al. (LOBO-RECIO et al., 2021) with zeolite used in powder form. It is important to highlight that the removal percentages of metallic ions (Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Al^{3+}) obtained in tests 4 and 6 would be sufficient to comply with the Brazilian

legislation, since the final concentrations are below the maximum values established (BRASIL, 2005). These results also comply with FAO and US standards for Al and Fe metal ions.

In general, it is worth noting the low pH change in the tests, which implies that the adsorbent works very well in the acidic condition and, that the removal of metallic contaminants occurs, mainly, via adsorption mechanisms and/or cation exchange, since the pH values for the hydroxides precipitation were not reached (pH 5.0, 8.0, and 10.0 for Al^{3+} , Fe^{2+} , and Mn^{2+} , respectively, in concentrations $\sim 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (FUERSTENAU; PALMER, 1976; GEORGE TCHOBANOGLOUS; FRANKLIN LOUIS BURTON;; H. DAVID STENSEL, 2003; IRDEMEZ; DEMIRCIOĞLU; YILDIZ, 2006).

These results represent a technological advance in the use of zeolite because, in addition to facilitating the removal of the adsorbates from the effluent, the AG-LTA showed greater stability in the aqueous media evaluated concerning zeolite LTA in its powder form. Lobo-Recio et al. (2021) used LTA zeolite in powder form and observed that with the increase in the adsorbent dosage, the pH increased to values between 7-8 for aqueous solutions of Mn^{2+} , Fe^{2+} , and Al^{3+} ions, suggesting, in this case, that in addition to the mechanisms of adsorption and cation exchange, precipitation of Fe^{2+} and Al^{3+} ions in the form of hydroxides could be considered.

In addition to the significant advances pointed out for the use of this new hybrid material, the analysis of the blank tests with the AG-0LTA sample discs showed no adsorption of metallic contaminants, that is, the adsorption of metallic ions occurs exclusively in LTA zeolite immobilized in agarose.

A more detailed evaluation of the results based on the CCRD statistical treatment may elucidate how the studied factors and their interactions influence the test response and, finally, deduce the best sorption conditions for AG-LTA.

Table 4 - Data matrix and responses for the CCRD design. C_0 (mg L^{-1}): Fe^{2+} (44.10 ± 0.01), Mn^{2+} (6.35 ± 0.05), and Al^{3+} (24.40 ± 0.02). Contact time 60 min at 25°C , pH 3.84 ± 0.04 .

Assays	Factors				Response			
	LTA content		Agitation rate		[removal (%)] C_{final} (mg L^{-1})			
	Level	AG-%LTA	Level	Agitation (rpm)	Al	Fe	Mn	pH
1	-1	4	-1	100	[97.64] 0.58 ± 0.06	[90.50] 4.19 ± 0.01	[89.20] 0.69 ± 0.01	4.28
2	-1	4	1	150	[97.60] 0.59 ± 0.01	[90.48] 4.20 ± 0.00	[90.11] 0.63 ± 0.01	4.18
3	1	12	-1	100	[98.77] 0.30 ± 0.03	[93.23] 2.98 ± 0.02	[92.56] 0.47 ± 0.01	4.10
4	1	12	1	150	[99.49] 0.13 ± 0.01	[95.29] 2.08 ± 0.00	[95.55] 0.28 ± 0.01	4.20
5	-1.414	2.34	0	125	[95.68] 1.06 ± 0.01	[74.47] 11.26 ± 0.04	[75.94] 1.53 ± 0.03	4.01
6	1.414	13.66	0	125	[99.43] 0.14 ± 0.00	[94.90] 2.25 ± 0.00	[94.96] 0.32 ± 0.00	4.33
7	0	8	-1.414	90	[98.24] 0.43 ± 0.01	[91.25] 3.86 ± 0.06	[92.48] 0.48 ± 0.01	4.10
8	0	8	1.414	160	[98.75] 0.31 ± 0.01	[92.32] 3.39 ± 0.01	[92.91] 0.45 ± 0.01	4.21
9	0	8	0	125	[98.36] 0.40 ± 0.00	[90.93] 4.00 ± 0.01	[91.50] 0.54 ± 0.01	4.13
10	0	8	0	125	[98.40] 0.39 ± 0.01	[90.97] 3.98 ± 0.01	[91.81] 0.52 ± 0.03	4.14

In Figure 10, Pareto charts and residue distribution graphs obtained in the study of metal ions removal under the CCRD established conditions are shown. Based on p-value, Pareto charts indicate that the LTA percentage in the agarose factor was significant ($p < 0.05$) for Al^{3+} and Mn^{2+} ions (Figure 10a and c) with a positive linear effect for both, that is, the removal of metal ions increases with the increase percentage of LTA zeolite immobilized agarose. However, for the iron ion, the estimated effects in Figure 10 indicate that the factors evaluated (AG-%LTA and agitation) were not significant ($p > 0.05$) in the study of Fe^{2+} removal at the

levels evaluated. Lobo-Recio et al. (2021), also observed a similar behavior for iron ion with LTA zeolite in powder.

In Figure 10b, d, and f, the residual distribution graphs for the values predicted by the model versus the observed values are shown. The values of the coefficients of determination (R^2) obtained from this linear correlation are useful parameters for inferring the validity of the model, as they quantify the proportion of variance associated with the response (HÖSSJER, 2008; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2020). According to R^2 values, the quality of the adjustment of the model to the experimental data for predictive purposes was in the following order: $Al^{3+} > Mn^{2+} > Fe^{2+}$, indicating that the model could explain variations in the final ion concentrations up to 91.75, 79.01, and 70.06%, respectively.

Contour line graphs and response surfaces (Figure 11) were built to seek a better understanding of the dependence of responses as a function of factor levels and determine the optimal conditions of %LTA immobilized in agarose and agitation degree for the removal of metallic contaminants from the synthetic solution. Figure 11a and b shows that with an agitation of ~130 rpm and zeolite content of ~ 12% it is possible to remove more than 99.0% of the aluminum ions and thus comply with Brazilian legislation that is more restrictive than that of the US and FAO (AYERS; WESTCOT, 1985; BRASIL, 2005; USEPA, 2012).

Figure 10 - Graphs obtained with CCRD for the study of ion removal as function of %LTA immobilized in agarose and agitation rate (rpm): Pareto Charts of a) Al^{3+} , c) Mn^{2+} , e) Fe^{2+} (Q and L represent the evaluation of factors on quadratic and linear terms) and residues distribution of b) Al^{3+} , d) Mn^{2+} , f) Fe^{2+} .

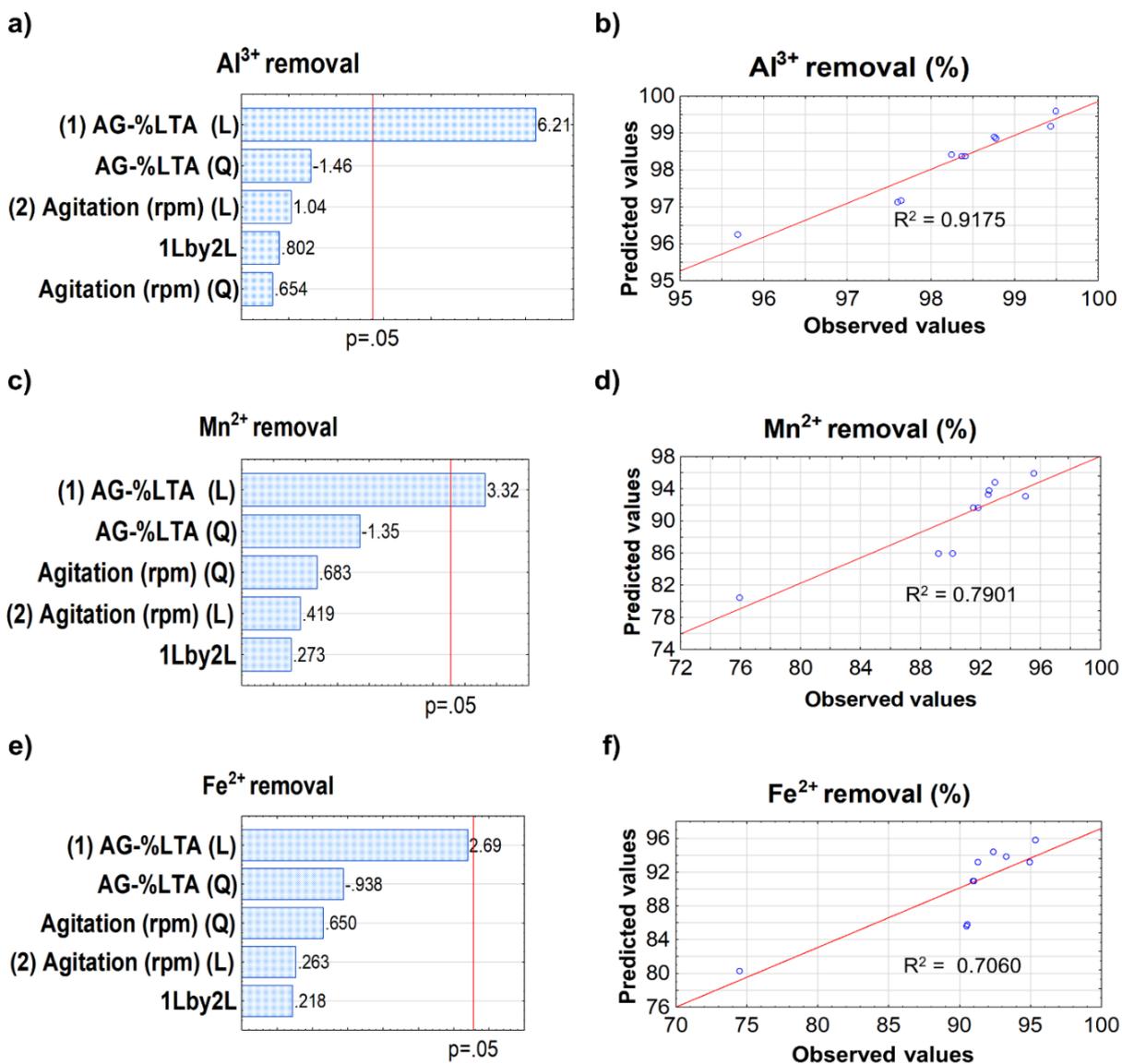
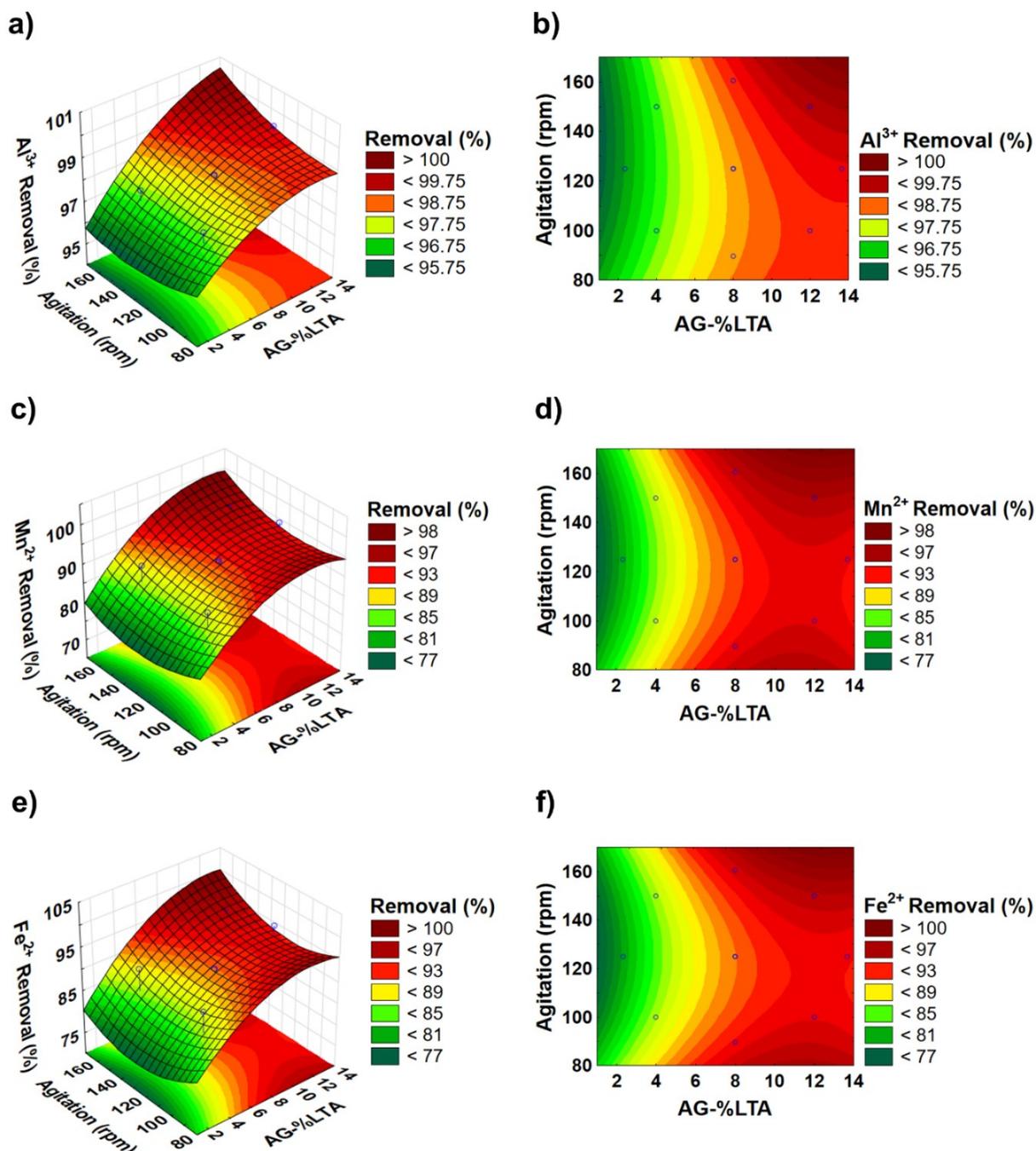


Figure 11 - CCRD graphs for ion removal with agarose-immobilized LTA zeolite at 2.34–13.66% and agitation rate between 90-160 rpm. Contour line graphs for a) Al^{3+} c) Mn^{2+} and e) Fe^{2+} , and response surfaces for b) Al^{3+} , d) Mn^{2+} and f) Fe^{2+} .



As the CCRD is a computational model, it allows extrapolations in the values of the factors evaluated (AG-%LTA, and agitation degree) and the responses obtained (% removal) (JEREMIAS et al., 2020), are sometimes above 100%, as suggested by the model in the case of

aluminum ion. Therefore, considering the axial points, the model predicts that a removal of ~100% of the Al^{3+} from the synthetic solution will occur with an agitation degree between 155 to 170 rpm and zeolite immobilized in agarose dosage of ~11.0–14.0%. According to the model, the lowest percentages of Al^{3+} -removal (>95%) is observed with low percentages of zeolite ($\leq 5.0\%$) and agitation degree ranging from 80 to 170 rpm simultaneously. This is in accordance with the Pareto graph, which showed no significant effect for the variation of the degree of agitation. However, it shows the dependence of the removal percentage in relation to the zeolite content. Even so, compared to the other metals, the removal of the aluminum ion was excellent, with percentages above 95% in all tests.

In Figure 11c and d, it is possible to observe two regions where the Mn^{2+} removal percentage was more significant-above 95%- which would be sufficient to-comply with the previously mentioned Brazilian standard (BRASIL, 2005). The first region is in the zeolite dosage of 8.5 to 13.0% and agitation degree of ~80–88 rpm, and the second one in the zone where the agitation degree corresponds to 142-170 rpm and %LTA in the range of 7.0–14.0%.

The removal percentages of Mn^{2+} decrease at lower percentages of zeolite (<4.0%), even when the degree of agitation is increased, demonstrating the dependence of manganese removal on the zeolite content, in accordance with the effects estimated in the corresponding Pareto chart.

For iron (Figure 11e and f), the model was less significant and predictive ($R^2=0.706$) in comparison with the other metals. Even so, the contour line and response surface graphs have a similar behavior to the curves obtained for Mn^{2+} . Iron removal was higher than 95% in two regions; one with zeolite immobilized in agarose with dosage of ~8.5 to 14.0% and agitation degree of ~80–90 rpm and the other with agitation degree above 144 rpm and LTA dosage in the range of ~7.0 to 14.0%. Due to the extrapolation imposed by the computational model, the suggested removal percentages are greater than 100% at percentages of LTA>14.0% and an agitation rate greater than 170 rpm. Fe^{2+} removal percentages were inferior to 81% in zeolite dosages smaller than 2.0% even with an increase of the agitation rate. However, national and international laws are less restrictive for iron, so the removal percentages from 89% in the present study are sufficient to meet these regulations (BRASIL, 2005; USEPA, 2012).

The optimal conditions to be used in future studies for the removal of the three metal ions were obtained by the harmonic average of the critical values indicated by STATISTICA® 13.3 computational program (Table 5).

Table 5 - Critical values obtained for metal removal and harmonic average.

Factor	Critical values for metal removal			Harmonic average
	Iron	Aluminum	Manganese	
AG-%LTA	12.17	12.78	11.53	12.16
Agitation (rpm)	117	90	114	107

Thus, the agitation degree was set at 107 rpm and the percentage of zeolite immobilized in agarose for the removal of the study metals was 12.16% of LTA, equivalent to an optimal zeolite dosage of 8.57 g L^{-1} in the treated synthetic solutions. Lobo-Recio et al. (2021) used LTA zeolite in powder form to remove these ions under analogous conditions and obtained an optimal dosage (8.25 g L^{-1}) similar to this study.

In general, all immobilization percentages were robust enough to perform the CCRD assays. However, considering that disks with LTA contents above 8% were more brittle during the production process, the intermediate consistency discs (AG-8LTA) were selected in a view to a future application for the treatment of real samples in a pilot project, adjusting the zeolite dosage in the solutions to 8.57 g L^{-1} . Thus, the characterization studies were carried out on this AG-8LTA selected.

3.3.3 Characterization of LTA zeolite immobilized in agarose

SEM images of AG-8LTA sample are shown in Figure 12. In the region marked in Figure 12a, the action of agarose in the immobilization of LTA zeolite is clearly observed. Figure 12b shows an image of the base of the discs, where it is possible to identify the presence of fibers of agarose. In Figure 12c, aggregates of cubic crystallites of LTA zeolite with homogeneous size distribution are observed (AYELE et al., 2016; JACAS-RODRÍGUEZ et al., 2020). In Figure 12d the typical morphology of a LTA crystallite of $\sim 1 \mu\text{m}^3$ size can be seen. This cubic crystallite exhibits well-delimited edges and faces and shows very small grain aggregates on its surfaces. This morphology is commonly observed for LTA zeolite obtained under hydrothermal conditions from solutions of sodium silicate and sodium aluminate (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020; RADULOVIĆ et al., 2013).

Figure 12 - SEM images of AG-8LTA. a) $\times 1 \cdot 10^3$; b) $\times 1.3 \cdot 10^3$; c) $\times 5 \cdot 10^3$; d) $\times 1 \cdot 10^4$.

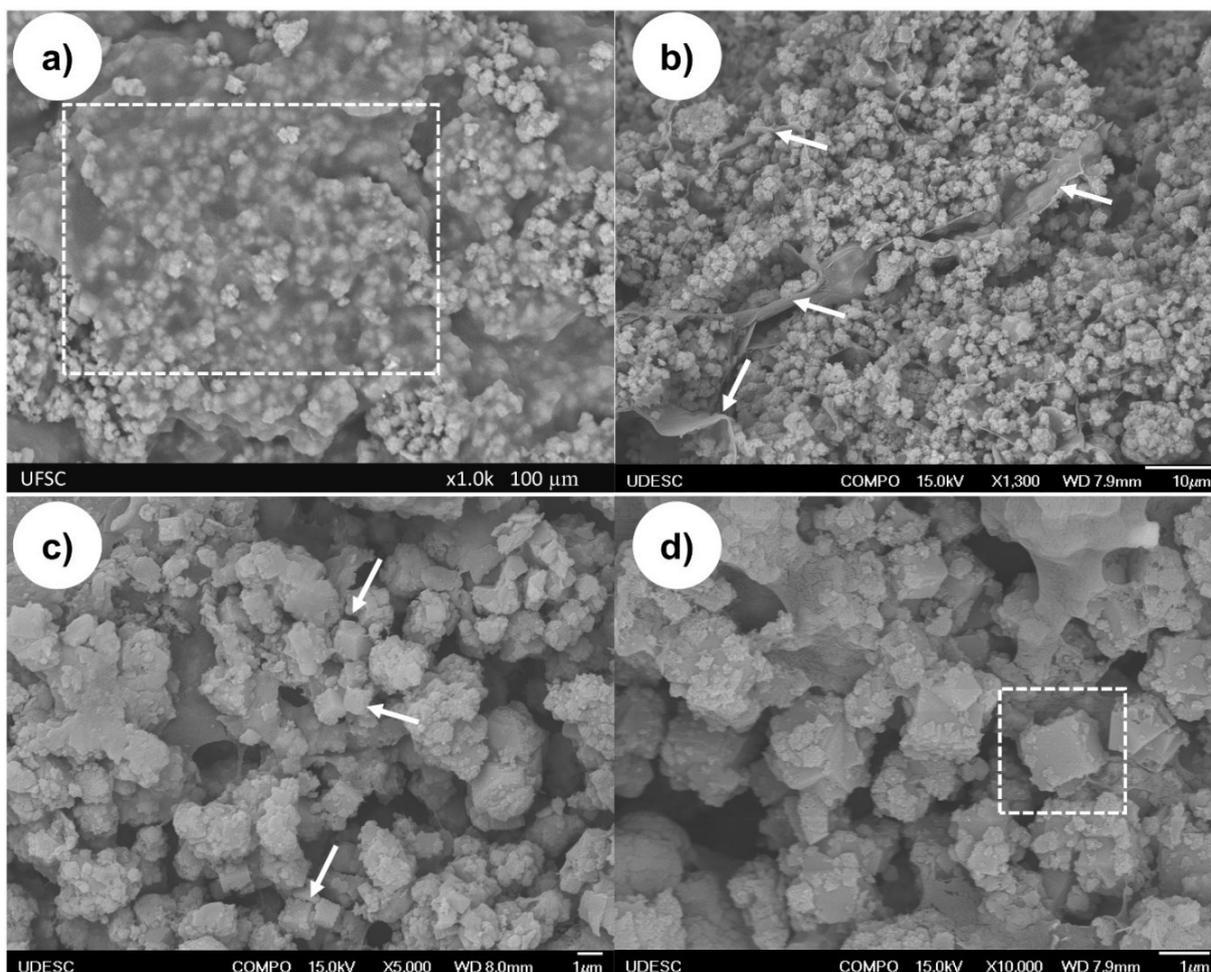
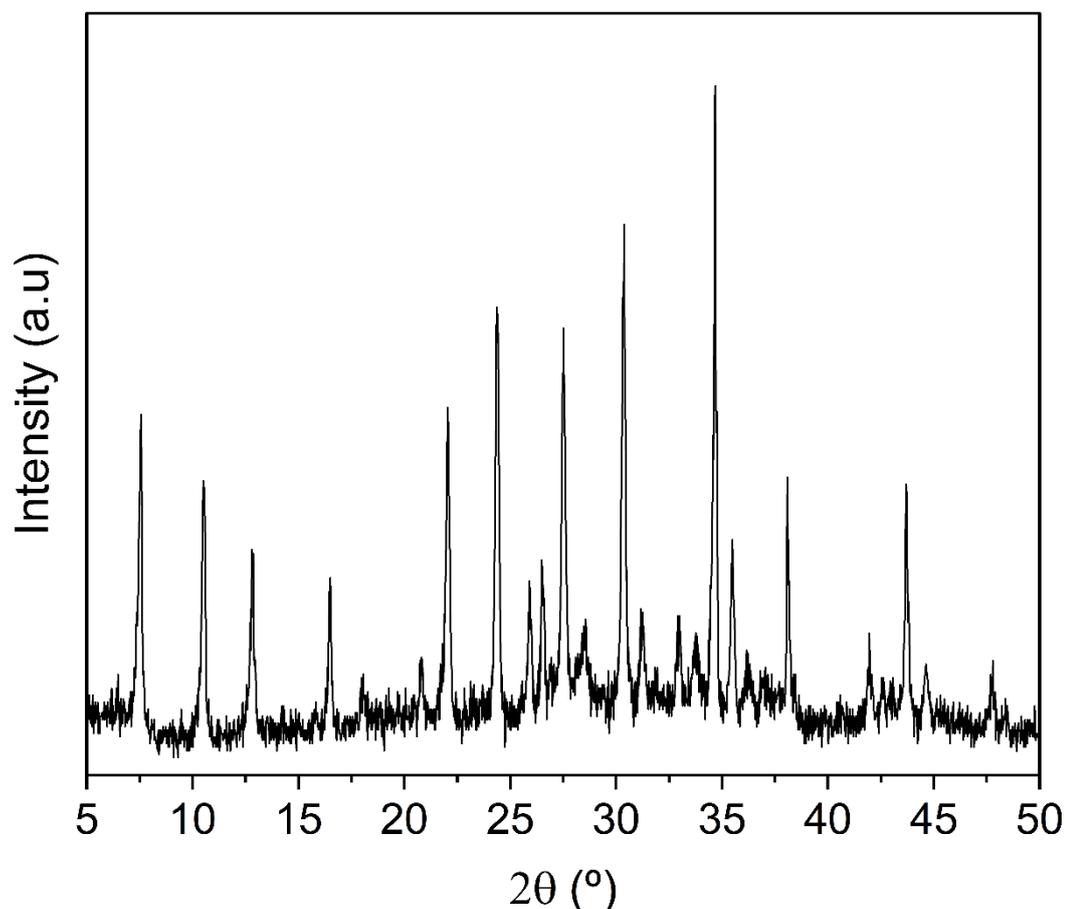


Figure 13 shows the XDR of the AG-8LTA sample. The main reflection peaks are in accordance with the XDR pattern of the initial LTA zeolite (ICDD 01-073-2340) as reported by López-Delgado et al. (2020). It is observed—that zeolite retains its crystallographic characteristics after immobilization in agarose. In the diffractogram, the peaks corresponding to the LTA prevailed, since agarose presents an amorphous structure with low intensity diffraction peaks (CAO; LI, 2021; WITZLER et al., 2019).

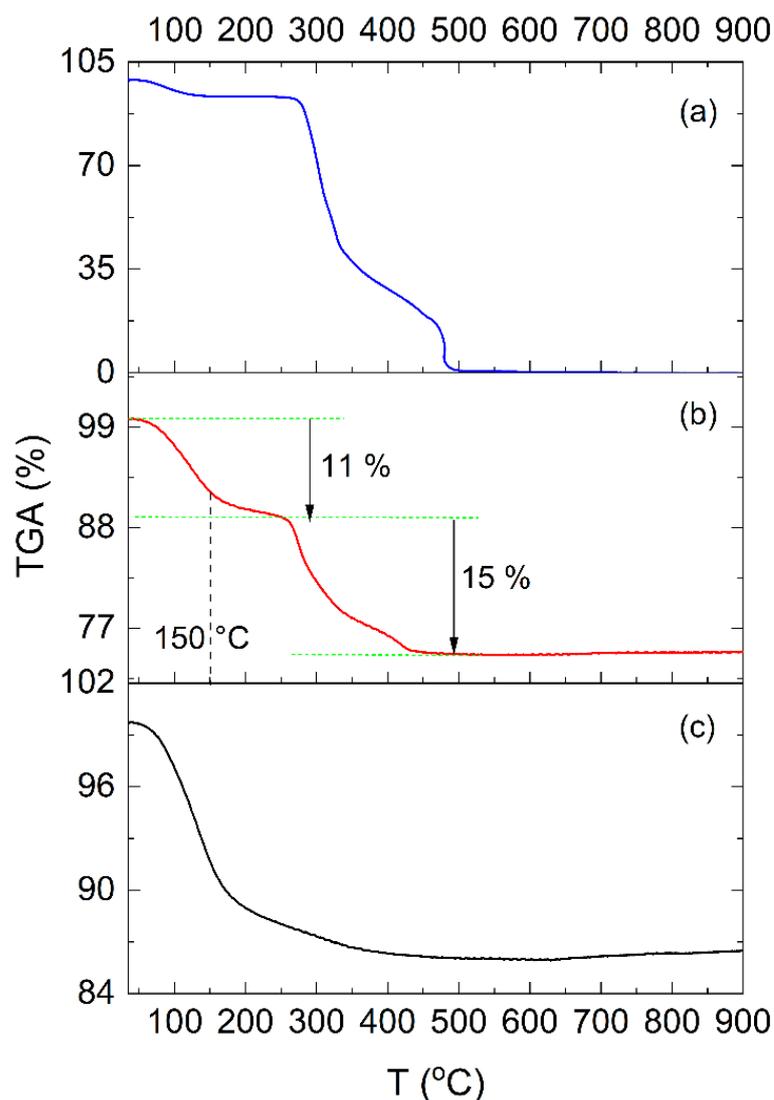
Figure 13 - XRD of the AG-8LTA sample.



In Figure 14, the TGA curves of AG, AG-8LTA, and LTA (powder) are shown. The thermal behaviour of LTA (powder) and AG is well described in the literature (JACAS-RODRÍGUEZ et al., 2020; LÓPEZ-DELGADO et al., 2020; POURMAND et al., 2015), which allows the characterisation of the new adsorbent material. In the AG-8LTA sample, at least two main stages of mass loss are identified. In the first stage, up to ~ 250 °C, it is possible to observe a mass loss of $\sim 11\%$, which corresponds to the release of surface water from the structure of zeolite and/or agarose, which ending at 150 °C. From this temperature, the mass loss observed up to ~ 250 °C is due to a release of water molecules weakly bound to the zeolite structure (AYELE et al., 2016; JACAS-RODRÍGUEZ et al., 2020; LÓPEZ-DELGADO et al., 2020). In the second stage, a mass loss of 15.0% is observed in the temperature range from 250 °C to ~ 420 °C, which can be attributed to the release of water molecules tightly bound to the zeolite cages, to metal dihydroxylation (AYELE et al., 2016; JACAS-RODRÍGUEZ et al., 2020; RADULOVIĆ et al., 2013; WANG; XU; SONG, 2021) and, especially, to the decomposition of agarose, which occurs predominantly above 250 °C (POURMAND et al., 2015;

SHAMSURI; DAIK, 2013). From ~ 420 °C, almost no mass loss observed, which is consistent with literature reports that indicate considerable stability for LTA zeolites dehydrated up to approximately 850 °C. Above this temperature, the LTA zeolites undergo conversion and become nepheline type polymorphs (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020; RADULOVIĆ et al., 2013).

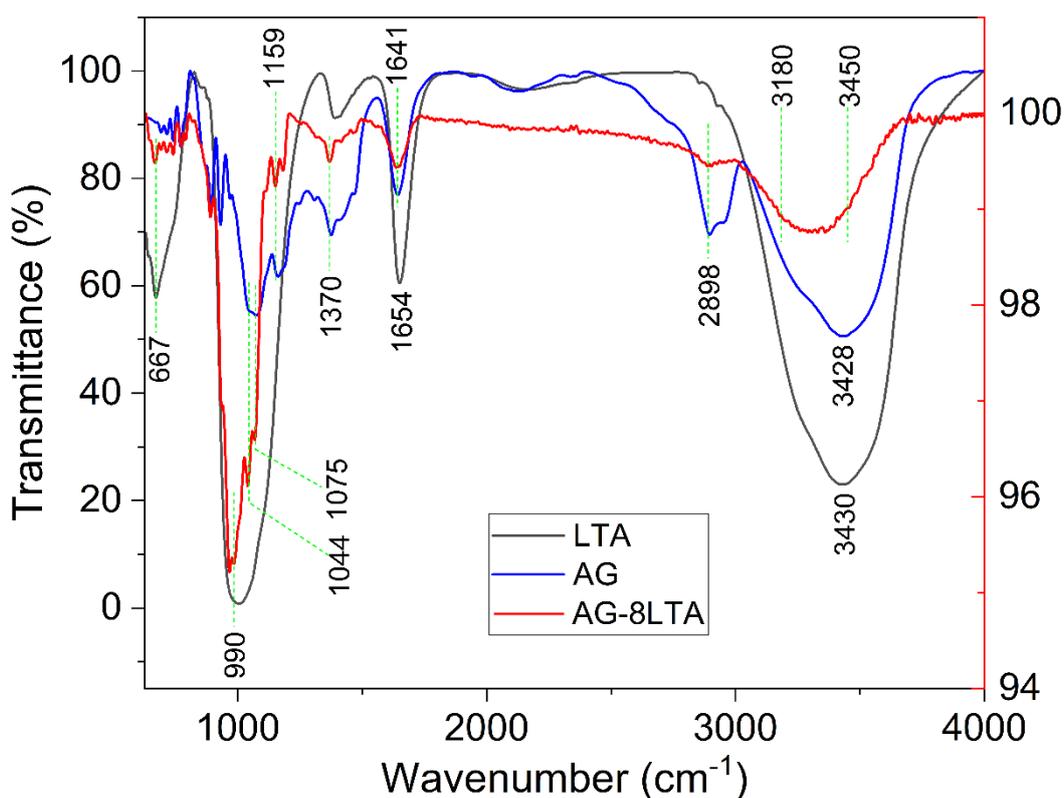
Figure 14 - TG curves of a) AG, b) AG-8LTA and c) LTA



In Figure 15, FT-IR spectra with the main bands that allow the identification of LTA zeolite and agarose (AG) in the hybrid material (AG-8LTA) are shown. The presence of LTA was mainly characterized by asymmetric stretching vibrations [Si-O (Si) and Si-O (Al)] in the TO_4 tetrahedra belonging to aluminosilicates at 990 cm^{-1} , symmetrical stretching vibrations (Si-O-Al) at 667 cm^{-1} , and the stretching vibrations of water H bonds with the superficial oxygens

of the zeolite that are comprised in the broadest band of 3180 to 3450 cm^{-1} (BELAABED et al., 2016; JACAS-RODRÍGUEZ et al., 2020; LÓPEZ-DELGADO et al., 2020). The presence of agarose was confirmed by the identification of the stretching vibration bands of the C-O-C bond of the ether group of the agarose matrix at 1044, 1075, and 1159 cm^{-1} ; vibration attributed to the bending of the $-\text{CH}_3$ bond of the alkyl group in agarose at 1370 cm^{-1} ; OH strain vibration that can be superimposed by agarose-adsorbed water at 1641 cm^{-1} ; C-H bond stretching vibration at 2898 cm^{-1} ; and O-H bond stretching vibrations, which are comprised in the broader band from 3180 to 3450 cm^{-1} (POURMAND et al., 2015; SHAMSURI; DAIK, 2013; WITZLER et al., 2019).

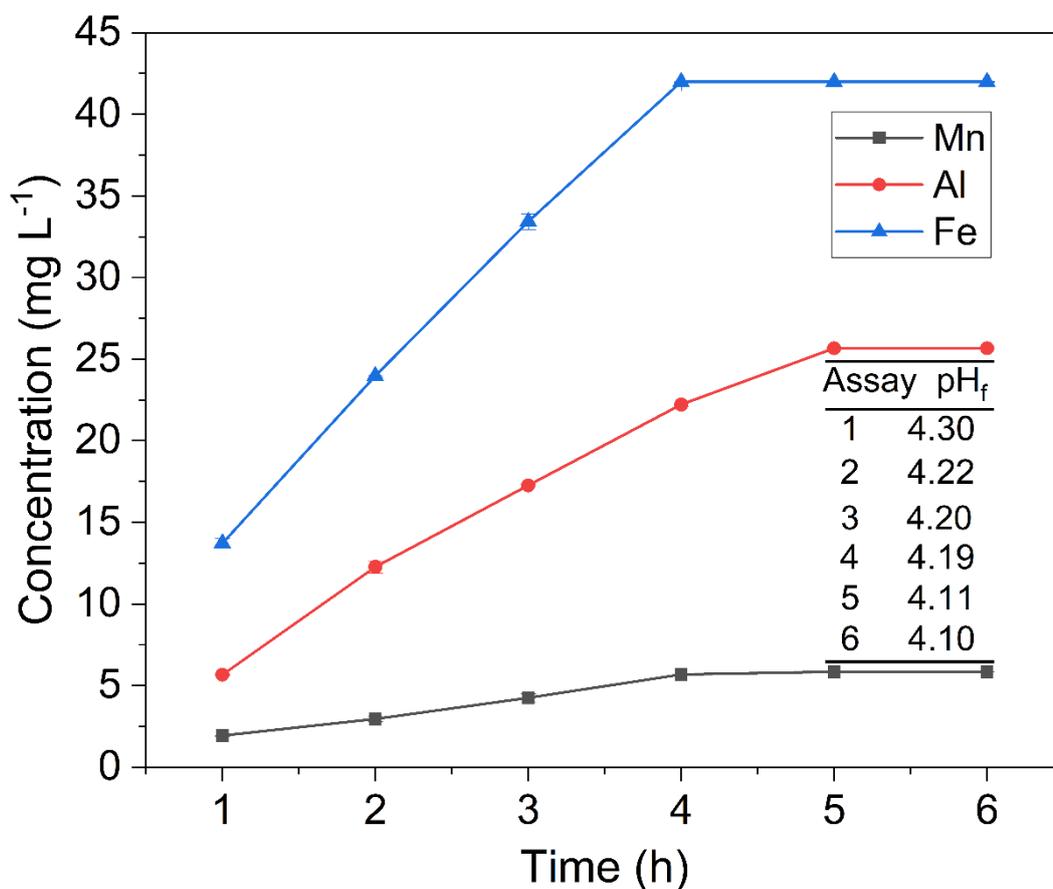
Figure 15 - FT-IR spectra: Initial LTA zeolite; Agarose (AG); AG-8LTA



3.3.4 Characterization of AG-LTA saturated with Fe^{2+} , Mn^{2+} and Al^{3+} ions

In Figure 16, the results of the adsorbent saturation study with the multicomponent solution of Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Al^{3+} ions are shown.

Figure 16 - Saturation test of the adsorbent material AG-8LTA in the presence of synthetic MIW.



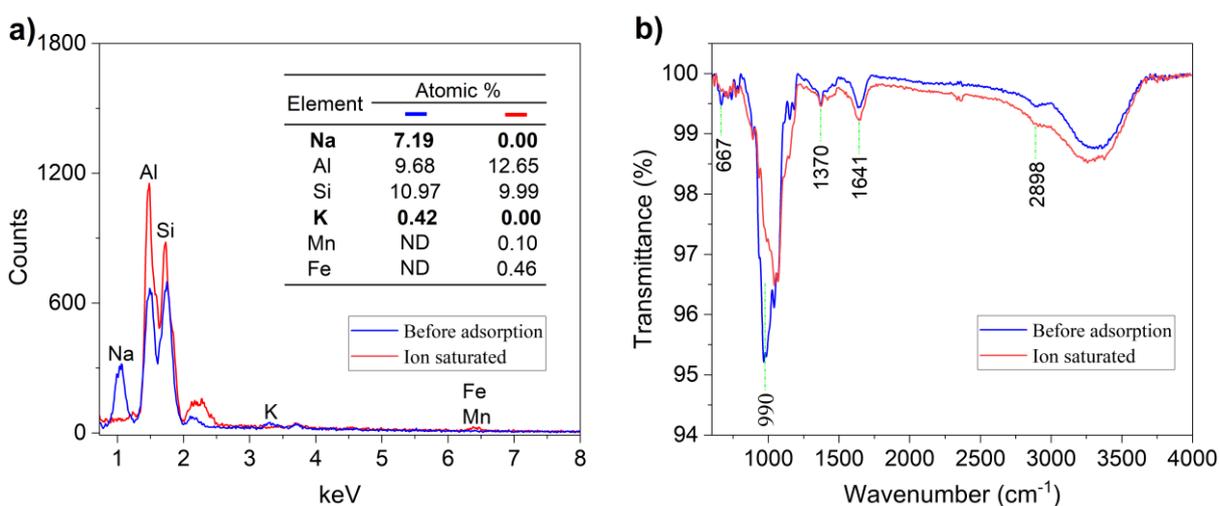
This figure allows to visualize that the saturation of the proposed adsorbent with aqueous solutions of metal ions obeyed the following order of priority: $\text{Fe}^{2+} \geq \text{Mn}^{2+} > \text{Al}^{3+}$. These results show that, even when saturated with Fe^{2+} and Mn^{2+} ions, the material continues to adsorb Al^{3+} , which confirms the great potential of LTA for Al removal, mainly due to the high Al^{3+} positive charge density, which favors its attraction towards the oxygenated and negative surface of LTA and its penetration into the pores and channels of the zeolite (LOBO-RECIO et al., 2021).

Maximum sorption capacities for AG-8LTA, calculated from Equation (18), are 3.0, 15.8, and 19.2 mg g^{-1} for Mn, Al, and Fe, respectively. These values are in agreement with those found in the literature; for example, Lobo-Recio et al. (2021) obtained $q_{\text{max}}(\text{Al}^{3+})$ of 13.93 mg g^{-1} with powder LTA; Abollino et al. (2003) reported $q_{\text{max}}(\text{Mn}^{2+})$ of 3.22 mg g^{-1} with Na-montmorillonite; Núñez-Gómez et al. (2019) obtained $q_{\text{max}}(\text{Fe}^{3+})$ and $q_{\text{max}}(\text{Mn}^{2+})$ of 17.43 and 3.87 mg g^{-1} , respectively, using shrimp shells as adsorbent. Considering the advantages that

LTA zeolite immobilized in agarose provides, such as the high efficiency in the removal of metal ions under acidic conditions ($\text{pH}<4$) with short contact time and the ease of removal of the ion-saturated adsorbent from the treated medium, this material (AG-8LTA) it seems promising for remediation of real aqueous media impacted by AMD.

In Figure 17a and b, the EDS results and FT-IR spectra, before and after the adsorption process with AG-8LTA, are shown.

Figure 17 - a) EDS spectra and b) FT-IR spectra of AG-8LTA before adsorption and ion saturated.



In Figure 17a, the atomic percentages of initial sample (before saturation) allow to verify that the Si/Al ratio (1.13) in the zeolite immobilized in agarose is in accordance with the literature reports (BELAABED et al., 2016; CORNELIUS et al., 2019; DA SILVA FILHO et al., 2015; LIU et al., 2020) and close to the value (1.19) reported by López-Delgado et al. (2020) in the characterization of this LTA zeolite powder. The results presented in Figure 17a, show that, after the saturation test, the concentration of the alkaline cations exchangers Na^+ (7.19%) and K^+ (0.42%) were reduced to zero on the adsorbent. However, the concentration of adsorbed ions (Mn^{2+} and Fe^{2+}) clearly increases. The adsorbed Al can be observed by the increase of the percentage of this element in the adsorbent material, with inversion in the atomic percentages when compared to silicon (Si/Al molar ratio of the ion-saturated material 0.79). These data correspond with the possibility that cation exchange is one of the mechanisms for the removal of metallic contaminants. The FT-IR spectra of the AG-8LTA sample from the saturation tests (Figure 17b) contribute to confirm this. While the main agarose bands were maintained, the

bands corresponding to LTA zeolite (660 and 990 cm^{-1}) showed a small shift in position or were suppressed after the sorption tests, indicating a chemical interaction between the adsorbates and the active sites of the LTA zeolite. This chemical shift reinforces the possibility of a cation exchange between the exchanger ions (Na^+ , K^+) of the zeolite with the metallic contaminants present in the synthetic MIW. Main agarose bands (e.g. 1370, 1641 and 2898 cm^{-1}) do not shift, and accordingly, the occurrence of the metallic contaminants adsorption exclusively on zeolite would be supported.

The small increase observed in pH (Figure 16) is not sufficient for the precipitation of the evaluated ions in the form of hydroxides, as well as observed in the CCRD experiments. This fact reinforces the arguments of higher stability of AG-8LTA in relation to LTA zeolite in powder and that the removal of metallic contaminants occurs, predominantly, via adsorption and cation-exchange mechanisms. These results corroborate the reported by Lobo-Recio et al. (2021) which indicated cation exchange and relatively high adsorption capabilities for powdered zeolite. However, future investigations on kinetic and isothermal studies with AG-LTA will contribute to elucidate the mechanisms of metallic contaminants removal evaluated in the present study.

3.4 CONCLUSIONS

A new hybrid material was obtained by immobilization of LTA zeolite in agarose, which showed to be promising and is in line with the objective of increasing the applicability of the adsorbent and sorption technique in the removal of metallic ions from aqueous media, especially those impacted by AMD. The factorial design, in addition to defining the optimal sorption conditions (LTA dosage, 8.57 g L^{-1} and agitation rate, 107 rpm), confirmed that the LTA zeolite immobilized in agarose maintains, at short contact times, an excellent potential for the removal of Al^{3+} (99.49%), Mn^{2+} (95.55%), and Fe^{2+} (95.29%) ions. Furthermore, the high stability of the new adsorbent in aqueous solutions under acidic conditions was evidenced. The characterization of the hybrid material (AG-LTA), in addition to confirm the presence of LTA zeolite and agarose, allowed to identify in the ion-saturated adsorbent the presence of the metal cations Al^{3+} , Mn^{2+} and Fe^{2+} , as well as to evidence the cation exchange mechanism with the Na^+ and K^+ ions of the LTA zeolite. The agarose main bands maintenance in the FT-IR spectrum of the ion-saturated adsorbent confirms that the adsorption of metallic contaminants

occurs exclusively on LTA zeolite and corroborates the diffusive properties reported for agarose. The small pH variations during adsorption and saturation test demonstrated that precipitation as hydroxides is not involved in the metal ions removal, that is, the mechanisms of cation exchange and adsorption prevail. Finally, it is expected that this new adsorbent, stable in acidic medium, with high metal ions removal capacity and remarkably easy of separating from the aqueous phase after metal ion-saturation, will allow technological advances in its application in environmental remediation studies, contributing to solve the problem of water scarcity in regions impacted by coal extraction activities and the negative effects of AMD.

4 CAPÍTULO 4 - REMOÇÃO DE ÍONS DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS IMPACTADAS PELA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA COM ZEÓLITA LINDE TYPE-A IMOBILIZADA EM GEL DE AGAROSE: ESTUDO CINÉTICO E ISOTÉRMICO

Referência: CHOSTAK, C. L.; LÓPEZ-DELGADO, A.; PADILLA, I.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Remoção de íons de alumínio, ferro e manganês de águas impactadas pela drenagem ácida de mina com zeólita Linde Type-A imobilizada em gel de agarose: Estudo cinético e isotérmico. *Quim. Nova*, v. submetido, 2023.

RESUMO

Para otimizar os processos de tratamento de águas impactadas por drenagem ácida de minas (DAM), este trabalho apresenta a zeólita Linde Tipo A (LTA) imobilizada em gel de agarose (AG) como uma alternativa promissora para remoção de íons Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . A imobilização do LTA (8%) em AG (1,5%) (LTA-AG) insolubiliza o LTA em meio ácido. O potencial da LTA-AG para descontaminar a água impactada por DAM foi testado com estudos cinéticos e isotérmicos em regime de batelada em amostras reais. Com ~70 minutos de contato, ~95% Mn, ~94% Fe e mais de 99% de íons Al foram removidos, tornando a água tratada adequada para uso não potável (em relação a esses parâmetros). O melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a sorção dos três íons metálicos é controlada pela quimissorção. Para Al^{3+} e Fe^{2+} , o melhor ajuste isotérmico foi com o modelo Jovanovic-Multicamada, sugerindo um mecanismo combinado de sorção, a camada inicial via quimissorção (com predominância de troca catiônica) e as demais camadas via fisissorção. Para Mn^{2+} , os dados ajustaram-se bem ao modelo de Tóth, confirmando o mecanismo de quimissorção (via troca catiônica). O material LTA-AG aumenta a aplicabilidade da zeólita LTA e pode contribuir para amenizar a escassez de água em regiões carboníferas afetadas pelos efeitos da DAM.

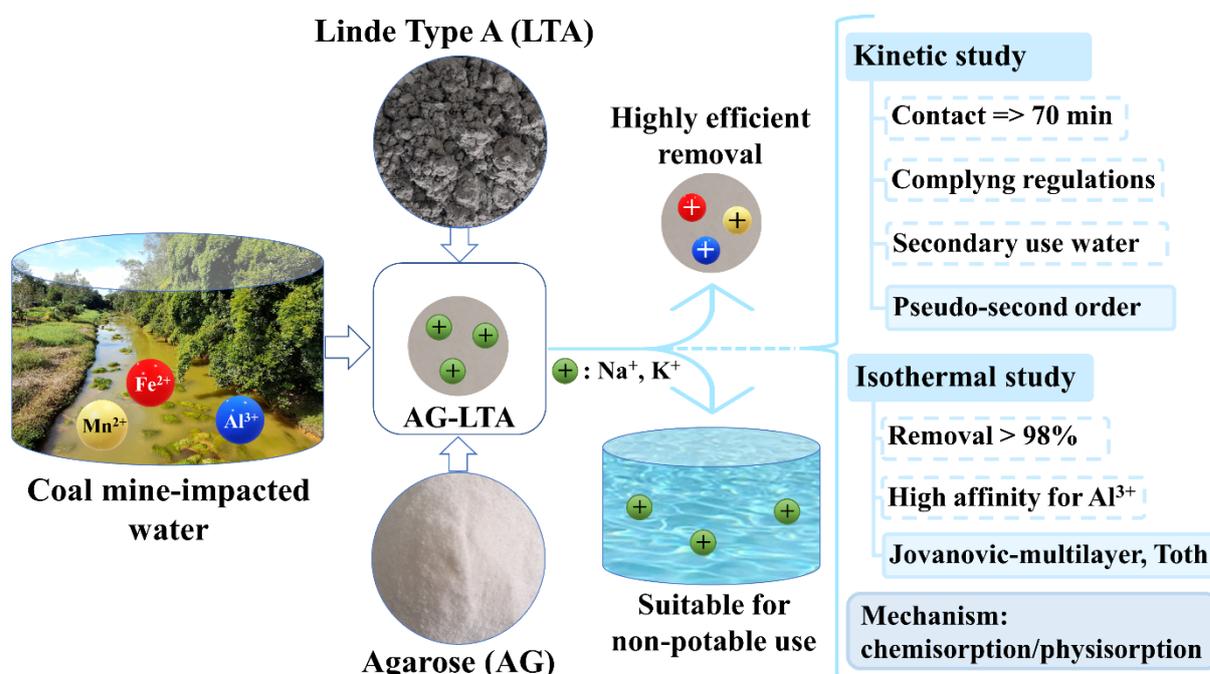
Palavras-chave: Material sorvente zeolítico; Imobilização em agarose; remoção de íons metálicos; água impactada por mina; água para uso secundário.

ABSTRACT

To optimize the treatment processes for water impacted by acid mine drainage (AMD), this paper introduces the Linde Type A (LTA) zeolite immobilized in agarose gel (AG) as a promising alternative for removing Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ions. The immobilization of LTA (8%) in AG (1.5%) (AG-LTA) insolubilizes LTA in acidic medium. The potential of AG-LTA to decontaminate AMD-impacted water (mine-impacted water – MIW) was tested with batch kinetic and isothermal studies in real samples. With ~70 minutes contact, ~95% Mn, ~94% Fe, and more than 99% Al ions were removed, making the treated water suitable for non-potable use (for these parameters). The best experimental data adjustment was with the pseudo-second-order kinetic model, suggesting that the sorption of the three metal ions is controlled by chemisorption. For Al^{3+} and Fe^{2+} , the best isothermal adjustment was with the Jovanovic-Multilayer model, suggesting a combined mechanism of sorption, the initial layer via chemisorption (with predominance of cation exchange), and the other layers via physisorption. For Mn^{2+} , the data fitted well to Toth's model, confirming the chemisorption mechanism (via cation exchange). The AG-LTA material increases and improves the applicability of LTA zeolite and can contribute to alleviating water scarcity in coal regions affected by the effects of AMD.

Keywords: Zeolitic sorbent material; Immobilization in agarose; metal ions removal; mine-impacted water (MIW); water for secondary use.

GRAPHICAL ABSTRACT II



4.1 INTRODUÇÃO

A exploração de fontes não renováveis de energia tem provocado impactos ambientais devastadores para diferentes regiões do mundo, especialmente naquelas afetadas pela extração do carvão mineral.

O principal problema decorrente da extração do carvão mineral é a drenagem ácida de mina (DAM), fenômeno bem descrito na literatura (DARAZ et al., 2023; JEREMIAS et al., 2020; MZINYANE, 2022), onde rochas contendo minerais de sulfetos metálicos, entre os quais a pirita, sofrem oxidação por exposição ao oxigênio do ar atmosférico, atividades microbianas e água, formando meios aquosos com índices elevados de sulfatos e alto grau de acidez, o que aumenta a solubilidade de vários metais (Fe, Mn, Al, Cu) e provoca a lixiviação dos íons metálicos correspondentes para os diferentes ambientes aquáticos (JEREMIAS et al., 2020; RODRIGUES et al., 2019, 2020).

Em consequência disso, as águas que recebem esse efluente resultante da DAM apresentam baixo pH (1,5 - 4,0) e alta concentração de íons metálicos, principalmente de Fe, Mn e Al (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2020; RODRIGUES et al., 2019, 2020).

Na literatura são reportadas concentrações altíssimas para esses metais em meios aquosos. Na Pennsylvania (EUA) foram encontrados valores (mg L^{-1}) de 136, 4100 e 128 para Mn, Fe e Al, respectivamente (CRAVOTTA; BRADY, 2015), na Península Ibérica (Espanha) 188 para o Mn e 28300 para o Fe (NIETO et al., 2013).

No Brasil, na região sul do estado de Santa Catarina, um dos principais polos de extração do carvão mineral do país, são relatadas concentrações no rio Sangão (Forquilha-SC) de 32,4, 2,8 e 25,24 mg L^{-1} para os íons Fe, Mn e Al, respectivamente (RODRIGUES et al., 2019). Essas concentrações estão muito acima dos valores máximos permitidos pela legislação brasileira para água potável 0,2 mg L^{-1} (Al), 0,3 mg L^{-1} (Fe), 0,1 mg L^{-1} (Mn) e para águas de classe III (uso não potável), 0,2 mg L^{-1} (Al), 5,0 mg L^{-1} (Fe), 0,5 mg L^{-1} (Mn) com pH 6–9 (BRASIL, 2004, 2005). O que implica dizer que a vida aquática está completamente comprometida nessas águas, assim como a utilização desse recurso hídrico para o abastecimento público e para irrigação, o que tem provocado escassez de água na região.

Esses metais em nível tóxico podem acumular no organismo humano e causar danos irreversíveis, como apoptose celular (Mn), danos estruturais às células da medula óssea (Fe) e

doenças degenerativas como Parkinson e Alzheimer (Al) (HERNROTH; TASSIDIS; BADEN, 2020; ISIDORI et al., 2018; KLEIN, 2019).

Diante da necessidade de remover esses contaminantes metálicos dos recursos hídricos impactados pela DAM, é crescente a busca por alternativas de tratamento (DARAZ et al., 2023; JIAO et al., 2023; RODRIGUES et al., 2020). Entre as muitas técnicas utilizadas, a sorção vem sendo amplamente aplicada devido principalmente ao custo-benefício e eficiência na operação, gerando efluentes tratados de qualidade suficiente para atender a legislação vigente (JEREMIAS et al., 2020; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019; RODRIGUES et al., 2019; SALEH; MUSTAQEEM; KHALED, 2022). Soma-se a essas vantagens o grande número de adsorventes alternativos (JEREMIAS et al., 2020; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019, 2020; TOPARE; WADGAONKAR, 2022).

Uma classe de adsorventes utilizada com frequência em estudos de sorção de metais pesados em efluentes e águas residuárias, são as zeólitas, pois além da abundância natural, são muitos os relatos de síntese desses adsorventes zeolíticos a partir de cinzas volantes do carvão e resíduos industriais, como as escórias salinas do processamento do alumínio na indústria secundária e terciária (FARRAG et al., 2017; GOLBAD; KHOSHNOUD; ABU-ZAHRA, 2017; HE et al., 2016; LOBO-RECIO et al., 2021; MENG et al., 2017; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2018). Porém, estes estudos foram conduzidos com os materiais zeolíticos na forma de pó, em batelada ou em coluna (fluxo contínuo), o que acarreta perdas de adsorvente, dado que as zeólitas são parcialmente solúveis em meios fortemente ácidos como as águas impactadas por DAM, ou na compactação da coluna, além da necessidade de filtração na maioria dos casos.

Com o objetivo de otimizar os processos de tratamento de meios aquosos impactados por DAM e transformá-los em água de uso secundário (não potável), assim como diminuir a escassez de água em regiões afetadas pela extração do carvão mineral, este estudo apresenta a zeólita *Linde Type A* (LTA) imobilizada em agarose (AG) como uma alternativa promissora na remoção dos íons metálicos de Al, Fe e Mn de águas impactadas por DAM.

A utilização da zeólita LTA se deve principalmente à sua estrutura cristalina microporosa e a sua carga líquida negativa nos canais da estrutura, que atrai cátions de compensação permutáveis de metais alcalinos que podem ser substituídos por cátions de contaminantes metálicos via troca catiônica ou adsorvidos eletrostaticamente na estrutura (BRAGA; MORGON, 2007; LI et al., 2022a; LOBO-RECIO et al., 2021; MASOUDIAN;

SADIGHI; ABBASI, 2013). As propriedades difusivas da agarose garantem a sorção dos contaminantes metálicos apenas no adsorvente imobilizado na matriz polimérica (CHOSTAK et al., 2023b; COLAÇO et al., 2012; WANG et al., 2016). Além disso, a imobilização da LTA em agarose (AG-LTA) deve impedir os fenômenos anteriormente mencionados de compactação e solubilização parcial do adsorvente.

Este trabalho é composto por uma etapa de imobilização da zeólita LTA em agarose e estudo de remediação ambiental de água impactada por DAM, que inclui a determinação do tempo ótimo de contato, efeito da dosagem do adsorvente e elucidação dos mecanismos de remoção dos íons metálicos de Al, Fe e Mn, mediante a aplicação dos dados experimentais a modelos cinéticos e isotérmicos de sorção.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Materiais, reagentes e métodos analíticos

A Zeólita LTA (*Linde Type A*) utilizada foi sintetizada e caracterizada por LÓPEZ-DELGADO et al. (2020) a partir de resíduos perigosos da indústria do alumínio via um processo hidrotermal em condições suaves e sem geração de resíduos (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020). A agarose (AG) utilizada foi adquirida da Sigma-Aldrich com as seguintes especificações: tipo I, temperatura de polimerização $36 \pm 1,5$ °C (1,5% gel); força do gel (1,5%, m/v) > 2500 g cm⁻²; temperatura de fusão $87 \pm 1,5$ °C. A água impactada por DAM utilizada nos estudos cinéticos e de isotermas foi coletada no Rio Sangão, nas coordenadas geográficas 28°45'38.2"S 49°25'56.5"W, em sua passagem na cidade de Forquilha/SC, região carbonífera do Estado de Santa Catarina, sul do Brasil. As amostras coletadas foram armazenadas em frascos de polipropileno e mantidas a 4 °C, filtradas e caracterizadas no mesmo dia da coleta para determinação do pH e da concentração dos íons metálicos dissolvidos de ferro, manganês e alumínio.

Em todos os experimentos, a concentração dos íons metálicos foi determinada via espectroscopia UV-VIS em um Espectrofotômetro Agilent Cary 60, utilizando os métodos Eriocromo Cianina R, Fenantrolina e Periodato para Al, Fe e Mn, respectivamente (APHA et al., 2017; USEPA, 1979, 2012). O pH foi medido em um pHmetro de bancada *Thermo Fisher*

Scientific e a condutividade elétrica em condutivímetro de bancada microprocessado Bel W12D.

4.2.2 Preparação da zeólita LTA imobilizada em agarose

Para a utilização como adsorvente, a zeólita LTA foi lavada três vezes em água ultrapura, filtrada a vácuo em membrana de acetato de celulose de 0,45 μm , secada em estufa a 80 $^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e mantida em um dessecador (CHOSTAK et al., 2023b). A etapa de imobilização da zeólita LTA em agarose (1,5%, m/v) foi otimizada em estudo anterior onde foi definida a proporção ideal de 8% de zeólita (m/v) (CHOSTAK et al., 2023b). A imobilização da zeólita LTA em gel de agarose foi obtida pelo aquecimento da mistura em água a 90 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ até a homogeneização da suspensão. A suspensão produzida foi resfriada a 55 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ e a moldagem do gel foi feita despejando 30 mL da suspensão entre duas placas de vidro, (Figura 18) pré-aquecidas (~ 60 $^{\circ}\text{C}$) e separadas com espaçadores de 0,92 mm para delimitar a espessura do filme formado (CHOSTAK et al., 2015, 2023b; COLAÇO et al., 2012; TAFURT-CARDONA et al., 2015). Os filmes produzidos foram cortados em discos de 2,5 cm de diâmetro e secos à temperatura ambiente por 48 h.

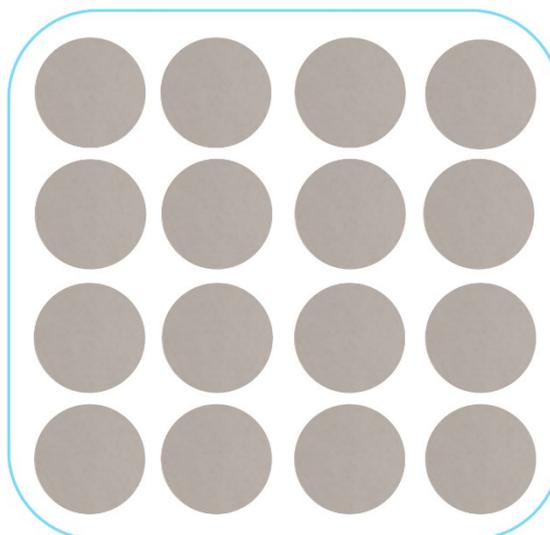
Figura 18 - Molde formado por duas placas de vidro separadas com espaçadores de 0,92 mm



4.2.3 Cinética de adsorção

Este estudo, em batelada, foi conduzido em triplicatas, a 25 °C, com amostras de 25 mL de água contaminada com os íons metálicos Fe²⁺ (C₀ = 48,0 ± 0,1 mg L⁻¹), Mn²⁺ (C₀ = 2,06 ± 0,01 mg L⁻¹), Al³⁺ (C₀ = 26,8 ± 0,2 mg L⁻¹), pH = 3,11 ± 0,02 e condutividade elétrica de 950 ± 5 μS cm⁻¹ (amostras do Rio Sangão impactado pela DAM). O estudo foi feito com os discos secos (Figura 19) da zeólita LTA imobilizada a 8 % (m/v) em agarose a 1,5% (m/v em água). A dose final de zeólita em cada amostra de água fluvial foi de 8,6 g L⁻¹ e o grau de agitação de 107 rpm (valores obtidos via tratamento estatístico multivariado em estudo anterior) (CHOSTAK et al., 2023b); os tempos de reação foram 10, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 min.

Figura 19 - Discos secos de LTA(8%) – AG(1,5%), diâmetro de 1,6±0,1 cm.



Nos períodos pré-determinados os discos foram retirados das amostras de água e as fases sobrenadantes reservadas para a determinação da concentração dos íons Fe²⁺, Mn²⁺ e Al³⁺ no tempo t (C_t) via espectroscopia UV-VIS como explicado anteriormente.

A quantidade adsorvida de íons metálicos (q_t , mg g⁻¹) nas amostras para cada tempo foi calculada pela Equação (19):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (19)$$

Onde C_0 é a concentração inicial dos metais (mg L⁻¹), C_t é a concentração dos íons metálicos nas soluções no tempo t de adsorção (mg L⁻¹), V é volume da solução dos metais (0,025 L), m é a massa inicial do adsorvente (0,215 g).

O mecanismo cinético que rege o processo de adsorção foi definido através da aplicação dos resultados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Tabela 6). O melhor ajuste dos dados experimentais foi verificado pela regressão não linear, coeficiente de correlação (R^2) e demais funções de erro (Tabela 8) (DUAN et al., 2018; FOO; HAMEED, 2010).

Tabela 6 - Modelos cinéticos

Modelo cinético	Equação	Características	Referência
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	Descreve a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção do adsorvente.	(LAGERGREN, 1898)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	Sugere que o processo de adsorção é controlado por quimissorção.	(HO; MCKAY, 1999)

k_1 - Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 - Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); q_t - Quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); t - tempo.

4.2.4 Isotermas de adsorção

Este estudo foi realizado em batelada com 8 ensaios em triplicatas com volume de amostras de 25 mL de água impactada por DAM (Rio Sangão) com as características descritas no experimento de cinética. Foram utilizados discos secos (Figura 19) com a LTA a 8 % (m/v) em agarose a 1,5% (m/v em água). A dosagem da zeólita utilizada nas amostras de água fluvial variou de 0,0 a 20,16 g L^{-1} (Tabela 11), o grau de agitação foi de 107 rpm e o tempo de contato de 35 min. Atingido o tempo de contato, os discos foram retirados e as fases sobrenadantes reservadas para a determinação da concentração dos íons metálicos no equilíbrio (C_e) via espectroscopia UV-VIS (APHA et al., 2017; USEPA, 1979, 2012). A quantidade adsorvida de íons metálicos no equilíbrio por grama de adsorvente q_e (mg g^{-1}) foi determinada a partir da Equação (20):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (20)$$

Onde C_0 é a concentração inicial dos metais (mg L^{-1}), C_e é a concentração dos íons metálicos na amostra no equilíbrio (mg L^{-1}), V é volume da amostra (L), m é a massa inicial do adsorvente (g).

O mecanismo físico-químico que rege o processo de sorção foi verificado com a aplicação dos dados experimentais nos modelos de isotermas de dois parâmetros de Freundlich, Langmuir e Jovanovic-Monocamada e nos modelos de três parâmetros de Tóth e Jovanovic-Multicamada. A regressão não linear foi utilizada para a obtenção dos parâmetros das equações dos respectivos modelos (Tabela 7). O modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi definido com base nos valores do coeficiente de determinação (R^2) e das funções de erro (Tabela 8).

Tabela 7 - Modelos isotérmicos

Modelo isotérmico	Equação	Características	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	Descreve adsorção química em monocamadas e superfícies adsorventes homogêneas.	(LANGMUIR, 1916)
Freundlich	$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n_f}}$	Descreve adsorção em multicamadas em superfícies adsorventes heterogêneas	(FREUNDLICH, 1907)
Jovanović (Monocamada)	$q_e = q_j [1 - \exp(-k_j C_e)]$	Descreve adsorção física em monocamadas	(JOVANOVIĆ, 1969)
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{[a_T + (C_e)^n]^{1/n}}$	O modelo é consistente com um mecanismo de quimissorção com interações adsorvente/adsorbato mais fracas do que as do modelo de Langmuir.	(TOTH, 1971)
Jovanović (Multicamadas)	$q_e = q_j [1 - \exp(-k_j C_e)] \exp(-K_{jj} C_e)$	O modelo assume um mecanismo de adsorção em multicamadas.	(JOVANOVIĆ, 1969)

q_e – quantidade adsorvida de adsorbato no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} – quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}); C_e – concentração de adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_L – constante de Langmuir (L mg^{-1}); K_f – constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_f}$]; n_f – parâmetro empírico de Freundlich; K_T – é a constante isotérmica de Toth (mg g^{-1}); a_T – constante de Toth (L mg^{-1}); n – parâmetro de heterogeneidade de Toth; q_j – capacidade máxima de sorção de Jovanović (mg g^{-1}); K_j – constante de Jovanović (L mg^{-1}); K_{jj} – segunda constante de Jovanović (L mg^{-1}).

Tabela 8 - Funções de erro usadas no tratamento estatístico

Função de erro	Características	Referência
Coeficiente de determinação (R^2) $\frac{\sum_{i=1}^n (q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2 + \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2}$	É utilizado para analisar o grau de ajuste de modelos isotérmicos e cinéticos com os dados experimentais.	(FOO; HAMEED, 2010; TAN; HAMEED, 2017)
Soma dos quadrados dos erros (SQE) $\sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2$	Muito utilizada, porém, fornece parâmetros isotérmicos melhor ajustados para o extremo superior do que para o extremo inferior da faixa de concentração avaliada.	(FOO; HAMEED, 2010; TAN; HAMEED, 2017)
Média da soma dos quadrados dos erros (MSE) $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2$	Sensível a grandes erros, por elevar as diferenças individuais entre valores previstos e observados ao quadrado.	(TAN; HAMEED, 2017; WILKS, 2006)
Raiz quadrada do Erro Médio (RMSE) $\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2}$	Usada para expressar a acurácia dos resultados observados vs os preditos. Quanto menor o seu valor maior o ajuste ao modelo.	(TAN; HAMEED, 2017; WILKS, 2006)
Desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD) $100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right)^2}$	É comparável a uma distribuição de erro médio geométrico modificado de acordo com o número de graus de liberdade do sistema.	(MARQUARDT, 1963; TAN; HAMEED, 2017)
Função de erro fracionário híbrido (HIBRYD) $\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{exp}} \right)$	Foi desenvolvida para melhorar o ajuste do SQE em baixas concentrações. Cada valor SQE é dividido pelo valor medido e inclui o número de graus de liberdade do sistema.	(FOO; HAMEED, 2010)

q_{exp} = q_e experimental; q_{cal} = q_e calculado pelo modelo; p = número de parâmetros do modelo; n = número de pontos experimentais.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Estudos cinéticos de adsorção

Este estudo foi realizado para estimar o tempo ótimo de contato e inferir sobre os mecanismos que regem o processo de sorção. As amostras de água do rio Sangão-SC apresentaram características físico-químicas comuns a meios aquosos impactados pelos efeitos da DAM: alta concentração de íons metálicos, baixo pH e elevada condutividade elétrica, como descrito na metodologia (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019, 2020). Estes parâmetros estão em desacordo com a legislação brasileira, para águas de classe III (BRASIL, 2005).

Os resultados apresentados na Tabela 9 somados à representação gráfica dos percentuais de remoção mostrada na Figura 20a revelam que as sorções máximas foram atingidas praticamente ao mesmo tempo (90 min) para os metais Mn e Al com expressivas taxas de

remoção, 98,99 e 99,69 %, respectivamente; enquanto para o ferro as maiores sorções foram atingidas em torno de 120 min com a taxa de remoção acima de 98 %.

Tabela 9 - Cinética de adsorção dos íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} de amostra de água do rio Sangão-SC ($\text{pH} = 3,11 \pm 0,02$, 25°C , 107 rpm), em zeólita LTA (8%) imobilizada em gel de agarose (1,5%). Dosagem de LTA de $8,6 \text{ g L}^{-1}$.

t (min)	Al			Fe			Mn			pH
	C_t (mg L^{-1})	R (%)	q_t (mg g^{-1})	C_t (mg L^{-1})	R (%)	q_t (mg g^{-1})	C_t (mg L^{-1})	R (%)	q_t (mg g^{-1})	
0	$26,8 \pm 0,2$	0	0	$48,0 \pm 0,1$	0	0	$2,06 \pm 0,01$	0	0	3,11
10	$8,13 \pm 0,09$	69,66	2,20	$20,32 \pm 0,30$	57,66	3,22	$1,02 \pm 0,02$	50,44	0,12	4,11
15	$6,37 \pm 0,30$	76,22	2,38	$15,61 \pm 0,27$	67,48	3,77	$0,78 \pm 0,02$	62,25	0,15	4,12
30	$2,36 \pm 0,15$	91,18	2,84	$8,56 \pm 0,41$	82,16	4,59	$0,40 \pm 0,00$	80,63	0,19	4,35
60	$0,27 \pm 0,01$	99,01	3,09	$2,75 \pm 0,06$	94,27	5,26	$0,10 \pm 0,00$	95,09	0,23	4,84
90	$0,08 \pm 0,01$	99,69	3,11	$1,08 \pm 0,05$	97,75	5,46	$0,02 \pm 0,00$	98,99	0,24	4,80
120	$0,07 \pm 0,00$	99,74	3,11	$0,69 \pm 0,01$	98,57	5,50	$0,01 \pm 0,00$	99,44	0,24	4,81
150	$0,06 \pm 0,00$	99,79	3,11	$0,60 \pm 0,00$	98,75	5,51	$0,01 \pm 0,00$	99,46	0,24	4,86

C_t – Concentração no tempo t (mg L^{-1}); R (%) – Percentual de remoção; q_t – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); t – tempo.

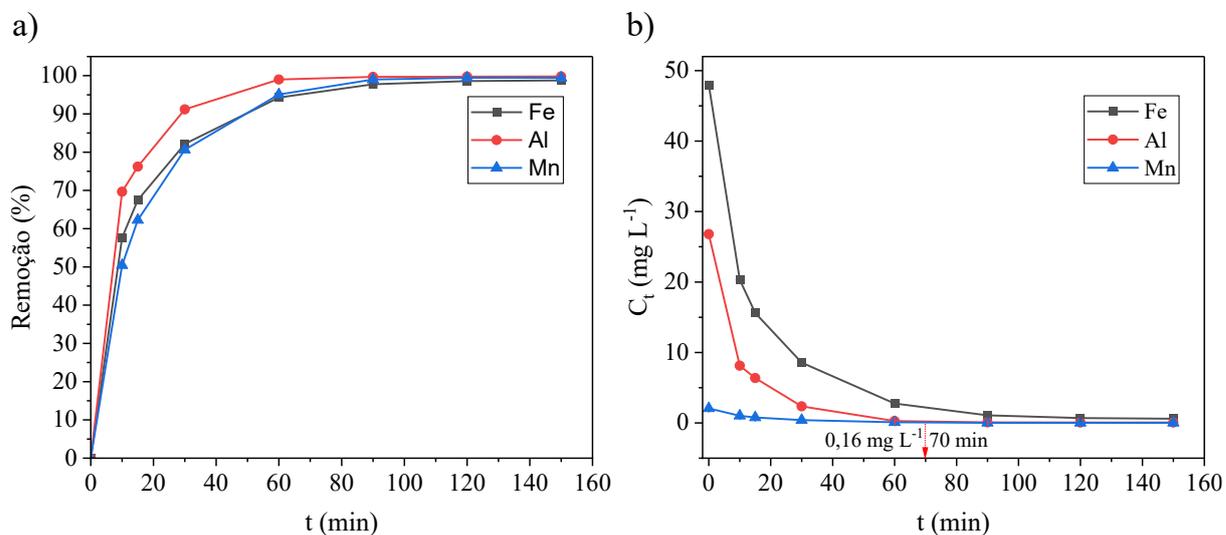
Em geral, a taxa de remoção do Al foi maior em todos os ensaios, confirmando a grande afinidade da zeólita LTA imobilizada em agarose por esse metal. Esse comportamento pode ser devido principalmente à elevada densidade de carga positiva do Al^{3+} associada ao seu pequeno raio iônico efetivo ($0,535\text{\AA}$) (NEKOU EI et al., 2019), que favorece a sua atração pela superfície oxigenada e negativa da LTA e a penetração nos poros e canais da zeólita (LOBO-RECIO et al., 2021). Nos 30 min iniciais (Tabela 9) a taxa de remoção (%) do ferro foi maior em comparação ao manganês, porém, a partir do momento em que a competição pelos sítios ativos (disponíveis) da zeólita aumentou, houve uma inversão na taxa de remoção entre esses metais, o que sugere uma maior afinidade da zeólita pelo íon manganês (quando comparado ao ferro) e confirma a ordem de afinidade proposta em estudo anterior ($\text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$) (CHOSTAK et al., 2023b). Essa diferença de afinidade pela zeólita entre manganês e ferro pode ser justificada em função dos raios de hidratação, ligeiramente maior para o íon Fe^{2+} (MARCUS, 1991).

Em atendimento ao disposto na legislação brasileira (BRASIL, 2005), a água utilizada no ensaio se torna apta para uso não potável (para os parâmetros avaliados) após 30 min de contato para a remoção do Mn e 60 min para Fe (Tabela 9). Para o Al com 90 min de contato a C_t foi bem abaixo do valor máximo fixado pela normativa brasileira (BRASIL, 2005), entretanto, com a representação gráfica mostrada na Figura 20(b) é possível estimar que 70 min de contato do material adsorvente com o meio aquoso em tratamento seriam suficientes para remover os íons alumínio ($C_t = 0,16 \text{ mg L}^{-1}$) a níveis que atendam o valor máximo estabelecido ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$). Desta forma, 70 minutos de contato seria um tempo ótimo para remover os três metais de interesse nas condições estabelecidas e atender o que está disposto na normativa do país.

O pH final das amostras tratadas com a LTA imobilizada em agarose teve um pequeno aumento, atribuído à hidrólise da LTA e às trocas catiônicas dos íons permutadores da zeólita (Na^+ e K^+) com os prótons (H^+) do meio fortemente ácido (COLLINS et al., 2020). Esse comportamento está coerente com os resultados apresentados em estudo anterior de saturação deste material em condições similares, que inclusive apontou a possibilidade de troca catiônica entre os adsorvatos (Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) e os íons sódio remanescentes na estrutura da zeólita e os prótons (H^+) permutados na troca inicial (CHOSTAK et al., 2023b). Mesmo com esse aumento no pH, não foi observada a precipitação dos íons na forma de hidróxidos, dado que, o pH de precipitação não foi alcançado (pH 5,0, 8,0 e 10,0 para Al^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} , respectivamente, em concentração $\sim 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (FUERSTENAU; PALMER, 1976; GEORGE TCHOBANOGLOUS; FRANKLIN LOUIS BURTON; H. DAVID STENSEL, 2003; IRDEMEZ; DEMIRCIOĞLU; YILDIZ, 2006). Isso sugere dizer que a remoção dos íons metálicos ocorreu predominantemente via mecanismo de adsorção e troca catiônica, assim como relatado na literatura para zeólitas do tipo A (HONG et al., 2019b; LI et al., 2020b; LOBO-RECIO et al., 2021).

Durante o experimento, não foi observada solubilização da zeólita LTA no meio nem desestruturação do material adsorvente LTA-AG, fato indicativo, junto com as elevadas percentagens de remoção dos íons metálicos, da excelente capacidade do material para o tratamento eficiente de águas fortemente ácidas.

Figura 20 - Efeito do tempo de contato sobre: a) taxa de remoção (%) b) C_t (mg L^{-1}) dos íons metálicos no tempo t .



Na Tabela 10, são mostrados os resultados do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e segunda ordem obtidos via regressão não linear. Na Figura 21a-c são apresentadas as curvas resultantes da aplicação dos dados experimentais aos modelos cinéticos.

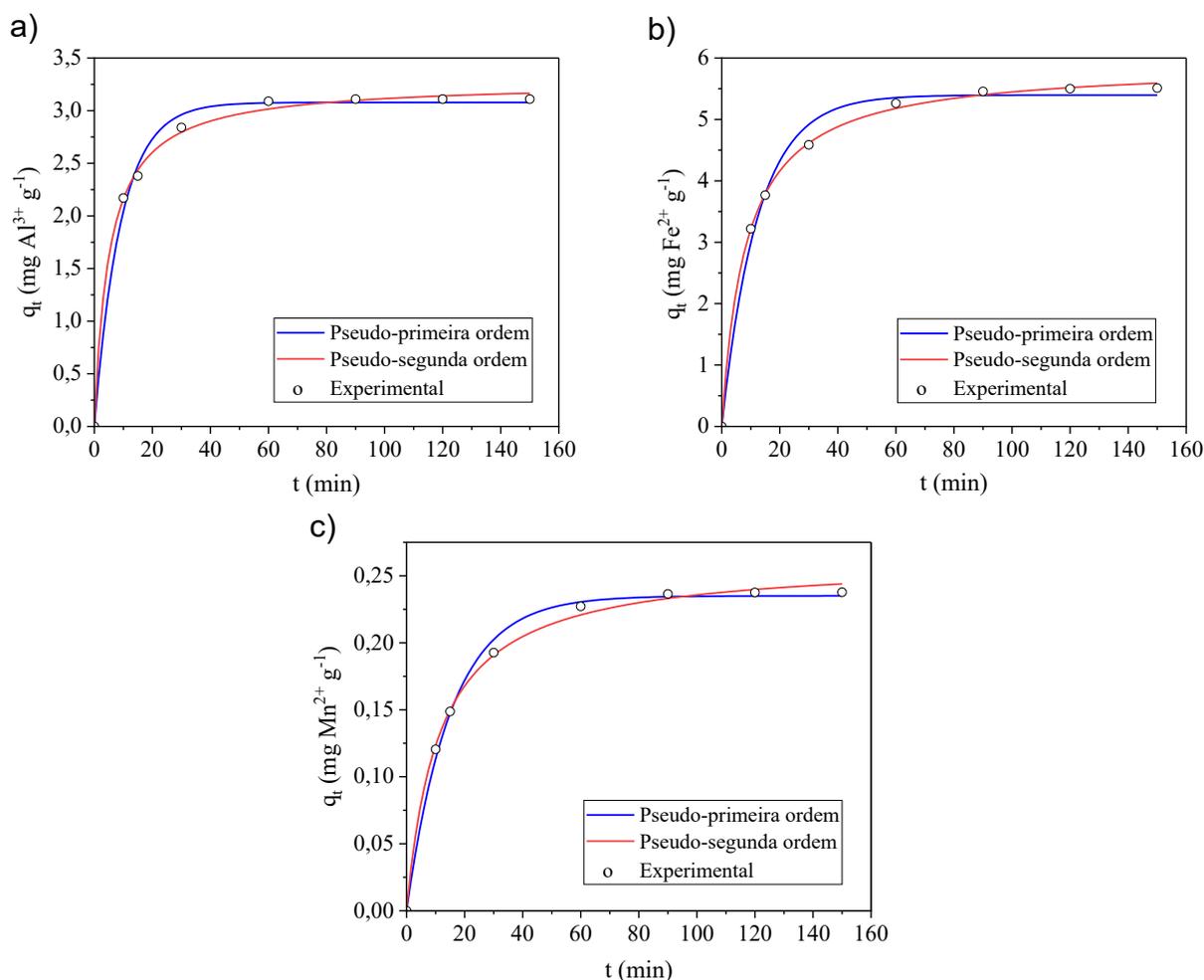
Os valores de R^2 0,9981 (Al^{3+}), 0,9993 (Fe^{2+}), 0,9978 (Mn^{2+}) e as demais funções de erro (Tabela 10) contribuíram para definir que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu com maior precisão os dados experimentais (maior R^2 e menores valores das funções de erro). Esses resultados sugerem um mecanismo de adsorção controlado pela etapa de quimissorção para os três íons metálicos. A quimissorção inclui a força de valência gerada pelo compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e os adsorvatos, o que também indica que a troca iônica é um dos mecanismos pelos quais os íons metálicos Al^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} são adsorvidos na zeólita LTA immobilizada em agarose (YOU et al., 2021).

Tabela 10 - Modelos cinéticos, parâmetros e funções de erros para o ajuste não linear dos dados experimentais

Metal	Funções de erro	Modelos cinéticos	
		Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
		K_1 (L min ⁻¹) = 0,109 q_e (mg g ⁻¹) = 3,080	K_2 [g (mg min) ⁻¹] = 0,059 q_e (mg g ⁻¹) = 3,270
Al	R ²	0,9945	0,9981
	SQE	0,0437	0,0151
	RMSE	0,0739	0,0435
	MSE	0,0055	0,0019
		K_1 (L min ⁻¹) = 0,081 q_e (mg g ⁻¹) = 5,397	K_2 [g (mg min) ⁻¹] = 0,020 q_e (mg g ⁻¹) = 5,903
Fe	R ²	0,9920	0,9993
	SQE	0,1997	0,0176
	RMSE	0,1580	0,0470
	MSE	0,0250	0,0022
		K_1 (L min ⁻¹) = 0,066 q_e (mg g ⁻¹) = 0,235	K_2 [g (mg min) ⁻¹] = 0,339 q_e (mg g ⁻¹) = 0,262
Mn	R ²	0,9964	0,9978
	SQE	0,0002	0,0001
	RMSE	0,0047	0,0037
	MSE	0,00002	0,00001

Na literatura são relatados resultados de ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem comparáveis a este estudo para materiais zeolíticos e resinas de troca catiônica: remoção de Fe²⁺ de águas residuais de mina de carvão (R²= 0,978) (BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017), remoção de Mn²⁺ de solução sintética (R²= 0,999) (QIU et al., 2018), remoção de Al³⁺ de solução aquosa lixiviada de placas de circuito impresso (R²= 0,999) (NEKOU EI et al., 2019).

Figura 21 - Representação gráfica dos dados experimentais para a) Al^{3+} , b) Fe^{2+} , c) Mn^{2+} aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



4.3.2 Isotermas de adsorção

Os resultados apresentados na Tabela 11 mostram que o percentual de remoção dos íons metálicos (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+}) aumenta com o acréscimo na dosagem ($0,0 - 20,16 \text{ g L}^{-1}$) da zeólita LTA imobilizada em agarose nas amostras de água impactada por DAM. Assim como observado nos estudos cinéticos, os percentuais de remoção do íon Al^{3+} , em comparação com os demais metais, foram maiores em todos os ensaios, todavia a concentração (C_e) foi suficientemente baixa para atender os valores máximos permitidos (VMP) com dosagens de zeólita acima de $11,52 \text{ g L}^{-1}$. Em dosagens de $2,88 \text{ g L}^{-1} - 8,64 \text{ g L}^{-1}$ da zeólita, os percentuais de remoção do ferro são maiores que os observados para o íon Mn^{2+} , porém a concentração (C_e) dos íons ferro que torna a água apta para uso secundário no Brasil (para este parâmetro) é

alcançada com dosagens $> 8,64 \text{ g L}^{-1}$. Por outro lado, com a dosagem de $8,64 \text{ g L}^{-1}$ da zeólita é possível remover o íon manganês o suficiente para atender os VMP.

Para os três íons metálicos, as maiores percentagens de remoção (99,76, 98,67% e 99,49% para Al^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} , respectivamente) foram obtidas com a maior dosagem de zeólita ($20,16 \text{ g L}^{-1}$). Na literatura são reportados estudos com zeólitas naturais e sintéticas comparáveis a este estudo, como a remoção de 91,46 % de Fe^{2+} de águas residuais de mina de carvão com uma zeólita sintética de cinzas de arroz (BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017), utilização de uma zeólita Y na remoção de 98% de Fe^{2+} e 97% dos íons Mn^{2+} de águas subterrâneas (KWAKYE-AWUAH et al., 2019), remoção de 60,2% de Fe^{2+} e 95,4% de Al^{3+} com zeólita natural modificada (SULTANBAYEVA et al., 2013).

Tabela 11 - Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de amostra água natural impactada por DAM, $\text{pH} = 3,11 \pm 0,02$, 107 rpm, 35 min de contato, LTA (8 %) – AG (1,5%)

LTA (g L^{-1})	Al			Fe			Mn			pH
	C_e (mg L^{-1})	R (%)	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg L^{-1})	R (%)	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg L^{-1})	R (%)	q_e (mg g^{-1})	
0,00	$26,8 \pm 0,2$	0	-	$48,0 \pm 0,1$	0	-	$2,06 \pm 0,01$	0	-	3,11
2,88	$12,89 \pm 0,15$	51,91	4,83	$24,66 \pm 0,04$	48,62	8,10	$1,29 \pm 0,01$	37,15	0,27	3,97
4,32	$9,89 \pm 0,00$	63,11	3,91	$17,93 \pm 0,52$	62,64	6,96	$0,95 \pm 0,04$	53,55	0,25	3,92
5,76	$5,79 \pm 0,73$	78,41	3,65	$13,49 \pm 0,72$	71,90	5,99	$0,64 \pm 0,05$	68,66	0,24	3,93
8,64	$1,37 \pm 0,00$	94,88	2,94	$7,07 \pm 0,11$	85,27	4,74	$0,33 \pm 0,01$	84,09	0,20	4,18
11,52	$0,23 \pm 0,01$	99,13	2,31	$2,98 \pm 0,30$	93,79	3,91	$0,11 \pm 0,00$	94,66	0,17	4,20
14,40	$0,12 \pm 0,00$	99,55	1,85	$1,16 \pm 0,01$	97,59	3,25	$0,03 \pm 0,00$	98,60	0,14	4,56
20,16	$0,06 \pm 0,00$	99,76	1,33	$0,64 \pm 0,01$	98,67	2,35	$0,01 \pm 0,00$	99,49	0,10	4,62

Como reportado na cinética de adsorção, foi observado um aumento no pH, porém não o suficiente para a precipitação dos íons avaliados na forma de hidróxidos (FUERSTENAU; PALMER, 1976; GEORGE TCHOBANOGLOUS; FRANKLIN LOUIS BURTON;; H. DAVID STENSEL, 2003; IRDEMEZ; DEMIRCIOĞLU; YILDIZ, 2006). Esse aumento pode ser atribuído ao mecanismo de troca catiônica na remoção dos contaminantes metálicos e liberação de íons sódio e potássio para o meio aquoso.

Na Tabela 12, são apresentados os resultados do ajuste dos dados experimentais aos modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir, Jovanovic-Monocamada, Tóth e Jovanovic-Multicamada obtidos via regressão não linear. Na Figura 22a-c são apresentadas as curvas resultantes da aplicação dos dados experimentais aos modelos de isothermas.

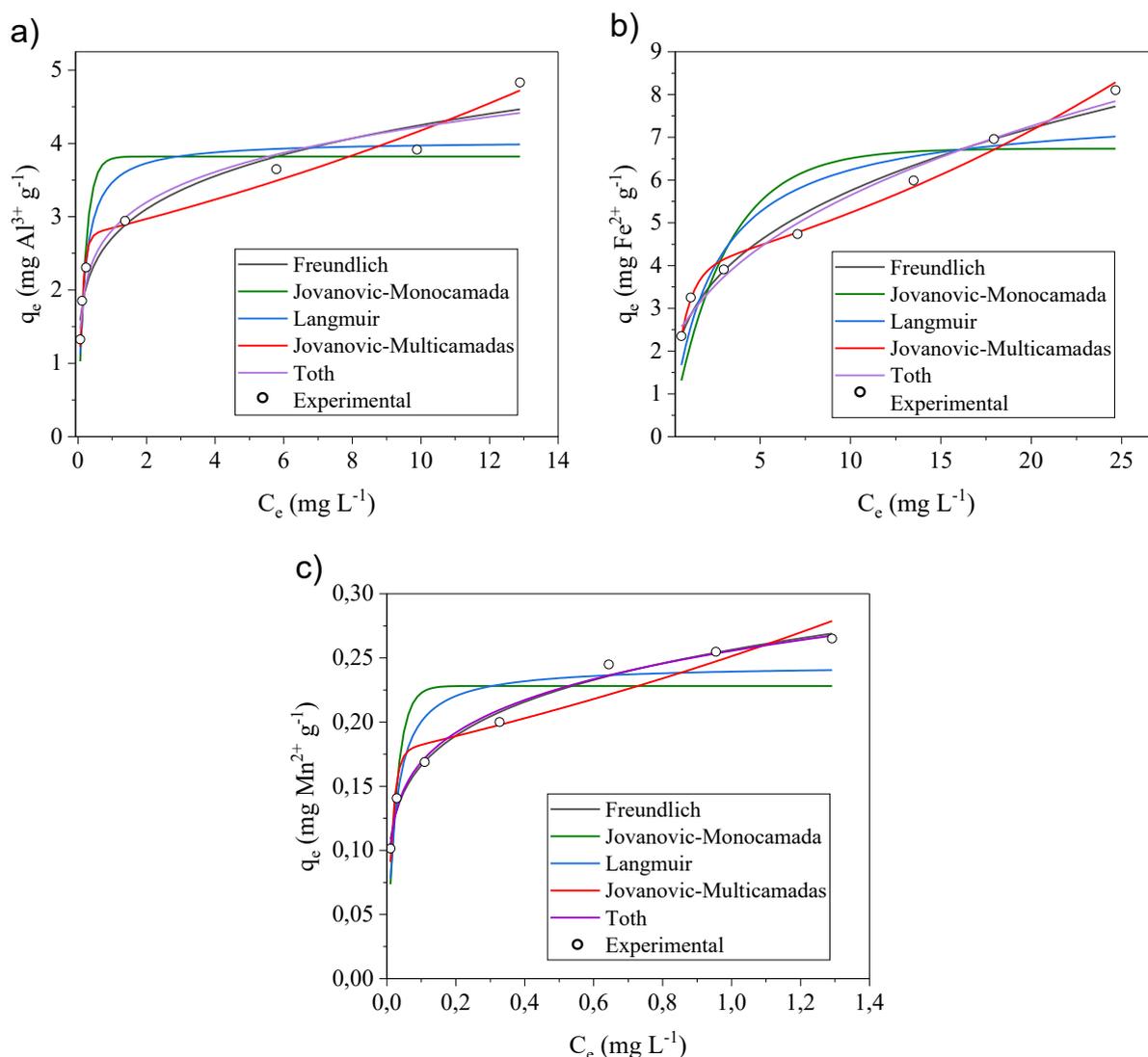
O ajuste dos dados experimentais aos modelos isotérmicos para os íons Al^{3+} e Fe^{2+} obedeceu a seguinte ordem Jovanovic-Multicamada > Tóth > Freundlich > Langmuir > Jovanovic-Monocamada, com clara indicação de adsorção em multicamadas para esses metais, dado que os valores de R^2 para o modelo de Jovanovic-Multicamadas, 0,9862 (Al^{3+}) e 0,9931 (Fe^{2+}), somados às demais funções de erro apontaram o maior ajuste dos dados a este modelo.

As isothermas apresentadas para Al^{3+} e Fe^{2+} na Figura 22a-b corroboram com esses resultados mostrando um perfil compatível com a isoterma em multicamadas de Jovanovic (JOVANOVIĆ, 1969). Considerando que a cinética de adsorção indicou um mecanismo controlado via quimissorção, é de se esperar que a formação da camada inicial ocorra via sorção química e as demais camadas via sorção física. Importante destacar que a zeólita LTA apresenta estrutura cristalina tridimensional com cavidades e supercanais ($\sim 1,1$ nm) (BRAGA; MORGON, 2007), o que somado a sua carga líquida negativa e grande capacidade de troca catiônica contribui para um mecanismo combinado de adsorção química e física para esses metais (BRAGA; MORGON, 2007; SAMANTA et al., 2021; TANG et al., 2018).

Tabela 12 - Modelos isotérmicos, parâmetros e funções de erros para o ajuste não linear dos dados experimentais

Funções de erro	Modelos isotérmicos					
	Freundlich	Langmuir	Jovanovic (Monocamada)	Toth	Jovanovic (Multicamada)	
	$K_f((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n_f}) = 2,71$ $n_f = 5,12$	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1}) = 4,04$ $K_L(\text{L mg}^{-1}) = 6,09$	$q_j(\text{mg g}^{-1}) = 3,82$ $K_j(\text{L mg}^{-1}) = 4,92$	$K_T(\text{mg g}^{-1}) = 2,39$ $a_T(\text{L mg}^{-1}) = 0,02$ $n_t = 0,832$	$q_j(\text{mg g}^{-1}) = 2,73$ $K_j(\text{L mg}^{-1}) = 9,36$ $K_{jj}(\text{L mg}^{-1}) = 0,043$	
Al	R ²	0,9552	0,8589	0,7800	0,9586	0,9862
	SQE	0,4122	1,2988	2,0258	0,3800	0,1269
	RMSE	0,2427	0,4307	0,5380	0,2320	0,1346
	MSE	0,0589	0,1855	0,2894	0,0538	0,0181
	MPSD	11,5881	15,2999	20,4631	9,7620	6,2801
	Hybrid	2,9249	7,2492	12,0072	2,7071	1,0231
	$K_f((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n_f}) = 2,71$ $n_f = 3,06$	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1}) = 7,67$ $K_L(\text{L mg}^{-1}) = 0,43$	$q_j(\text{mg g}^{-1}) = 6,74$ $K_j(\text{L mg}^{-1}) = 0,34$	$K_T(\text{mg g}^{-1}) = 1,23$ $a_T(\text{L mg}^{-1}) = -0,25$ $n_t = 0,60$	$q_j(\text{mg g}^{-1}) = 3,83$ $K_j(\text{L mg}^{-1}) = 1,43$ $K_{jj}(\text{L mg}^{-1}) = 0,031$	
Fe	R ²	0,9770	0,8552	0,7419	0,9834	0,9931
	SQE	0,5933	3,7334	6,6549	0,4275	0,1769
	RMSE	0,2911	0,7303	0,9750	0,2551	0,1590
	MSE	0,0848	0,5333	0,9507	0,0651	0,0253
	MPSD	7,5538	20,7760	29,678	8,9776	3,9673
	Hybrid	2,4661	16,4143	31,302	2,8444	0,7974
	$K_f((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n_f}) = 0,256$ $n_f = 5,32$	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1}) = 0,24$ $K_L(\text{L mg}^{-1}) = 45,40$	$q_j(\text{mg g}^{-1}) = 0,23$ $K_j(\text{L mg}^{-1}) = 37,47$	$K_T(\text{mg g}^{-1}) = 0,211$ $a_T(\text{L mg}^{-1}) = 0,002$ $n_t = 0,826$	$q_j(\text{mg g}^{-1}) = 0,18$ $K_{jj}(\text{L mg}^{-1}) = 69,68$ $K_{jj}(\text{L mg}^{-1}) = 0,36$	
Mn	R ²	0,9875	0,8493	0,6960	0,9888	0,9451
	SQE	0,0003	0,0035	0,0071	0,0003	0,0013
	RMSE	0,0064	0,0224	0,0319	0,0061	0,0135
	MSE	0,00004	0,0005	0,0010	0,00004	0,0002
	MPSD	4,9649	16,0774	22,0621	4,6155	9,8946
	Hybrid	0,0358	0,4049	0,7931	0,0359	0,1673

Figura 22 - Curvas dos dados experimentais para a) Fe^{2+} , b) Al^{3+} , c) Mn^{2+} aplicados aos modelos de isotermas avaliados (Freundlich, Jovanovic-Monocamada, Langmuir, Jovanovic-Multicamadas e Toth)



Para o íon Mn^{2+} os valores de R^2 e as demais funções de erro indicaram que o ajuste dos dados experimentais aos modelos isotérmicos obedeceu a seguinte ordem Tóth > Freundlich > Jovanovic-Multicamadas > Langmuir > Jovanovic-Monocamada, evidenciando o melhor ajuste ao modelo de Tóth com R^2 igual a 0,9889. O que indica a predominância do mecanismo de quimissorção, porém com interações mais fracas entre a zeólita e os íons Mn^{2+} (LOBO-RECIO et al., 2021). Este mecanismo está de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem que sugere que a sorção é controlada pela etapa de quimissorção.

Na literatura são encontrados estudos com materiais zeolíticos ou similares para a remoção desse metal, como a aplicação de uma zeólita natural na remoção de 52,44% de Mn^{2+}

de um efluente industrial (SHAVANDI et al., 2012), síntese de zeólitas A e X e a respectiva aplicação na remoção de 81,6 % e 66,1 % de íons Mn^{2+} de solução sintética (LI et al., 2022a). Neste último trabalho os autores identificaram a troca catiônica entre os íons Mn^{2+} e os íons Na^+ das zeólitas como o principal mecanismo de adsorção do manganês, assim como indicado neste trabalho e em estudo anterior de caracterização deste adsorvente (LTA imobilizada em agarose) saturado com os íons Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} (CHOSTAK et al., 2023b).

4.4 CONCLUSÃO

A zeólita LTA (8%) imobilizada em gel de agarose (1,5%) foi altamente eficiente na remoção dos íons Al^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} de águas impactadas pela drenagem ácida de mina (DAM), ou seja, em baixo pH, o que evidencia a grande estabilidade do material nestas condições.

Os estudos cinéticos indicaram que com um tempo relativamente baixo (~70 min) foi possível alcançar índices de remoção (99% Al^{3+} , ~95% Mn^{2+} , ~94 % Fe^{2+}) dos íons metálicos o suficientemente altos para tornar a água tratada apta para o uso secundário, não potável, para os parâmetros avaliados. O melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido com a cinética de pseudo-segunda ordem indicando que a taxa de remoção dos três íons metálicos é controlada via mecanismo de quimissorção.

Os estudos com as isotermas de adsorção indicaram que o aumento na dosagem do adsorvente (LTA 8%-AG 1,5%) aumenta a taxa de remoção (%) dos íons metálicos alcançando valores suficientemente altos para atender a legislação brasileira, além de confirmarem a alta afinidade da zeólita LTA pelo íon Al^{3+} . Os dados experimentais para os íons Al^{3+} e Fe^{2+} se ajustaram bem a isoterma de Jovanovic-multicamadas, o que indica uma combinação de mecanismos de adsorção, ou seja, a formação da monocamada inicial via quimissorção (com predominância de troca iônica) e as demais camadas via sorção física. Para o Mn^{2+} os dados se ajustaram bem ao modelo de isoterma de Toth confirmando o mecanismo de quimissorção com predominância de troca catiônica.

O estudo apresentado demonstra a ampliação das possibilidades de uso da zeólita LTA como sorvente, já que o material AG-LTA permite a utilização da zeólita LTA para tratamento de águas ou efluentes altamente ácidos. Assim, o uso da AG-LTA pode contribuir para diminuir a escassez de água em regiões carboníferas afetadas pelos efeitos da DAM.

Cabe destacar a contribuição deste material e desta tecnologia de tratamento à economia circular e à sustentabilidade do processo: a partir de resíduos perigosos de alumínio é possível sintetizar uma zeólita, a qual, após imobilização em gel de agarose para diminuir sua solubilidade em meio ácido, é capaz de remover eficientemente íons metálicos em concentrações tóxicas de águas naturais poluídas por DAM.

5 CAPÍTULO 5 - USE OF A WASTE-DERIVED LINDE TYPE-A ZEOLITE IMMOBILIZED IN AGAROSE FOR THE REMEDIATION OF WATER IMPACTED BY COAL ACID MINE DRAINAGE AT PILOT SCALE

Referência: CHOSTAK, C. L.; LÓPEZ-DELGADO, A.; PADILLA, I.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Use of a Waste-Derived Linde Type-A Immobilized in Agarose for the Remediation of Water Impacted by Coal Acid Mine Drainage at Pilot Scale. *Materials*, v. 16, n. 11, p. 4038, 29 maio 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16114038>.

RESUMO

Um novo adsorvente baseado em uma zeólita LTA derivada de resíduo imobilizada em agarose (AG) provou ser uma alternativa inovadora e eficiente para a remoção de contaminantes metálicos de águas impactadas por drenagem ácida de mina (DAM), pois a imobilização impede a solubilização da zeólita em meio ácido e facilita sua separação da solução adsorvida. Um dispositivo piloto foi desenvolvido contendo tiras do material sorvente [LTA (8%) - AG (1,5%)] para ser usado em um sistema de tratamento sob fluxo contínuo ascendente. Altas remoções de Fe^{2+} (93,45%), Mn^{2+} (91,62%) e Al^{3+} (96,56%) foram alcançadas, transformando assim a água do rio fortemente contaminada por íons metálicos em água adequada para uso não potável para esses parâmetros, de acordo com as normas brasileiras e/ou padrões da FAO. Curvas de ruptura foram construídas e as correspondentes capacidades máximas de adsorção (mg g^{-1}) (Fe^{2+} , 17,42; Mn^{2+} , 1,38; Al^{3+} , 15,20) calculadas a partir delas. O modelo matemático de Thomas se ajustou bem aos dados experimentais, indicando a participação do mecanismo de troca iônica na remoção dos íons metálicos. O sistema em escala piloto estudado, além de ser altamente eficiente na remoção de íons metálicos em níveis tóxicos em águas impactadas por DAM, está atrelado aos conceitos de sustentabilidade e economia circular, devido ao uso como adsorvente de uma zeólita sintética derivada de resíduos perigosos de alumínio.

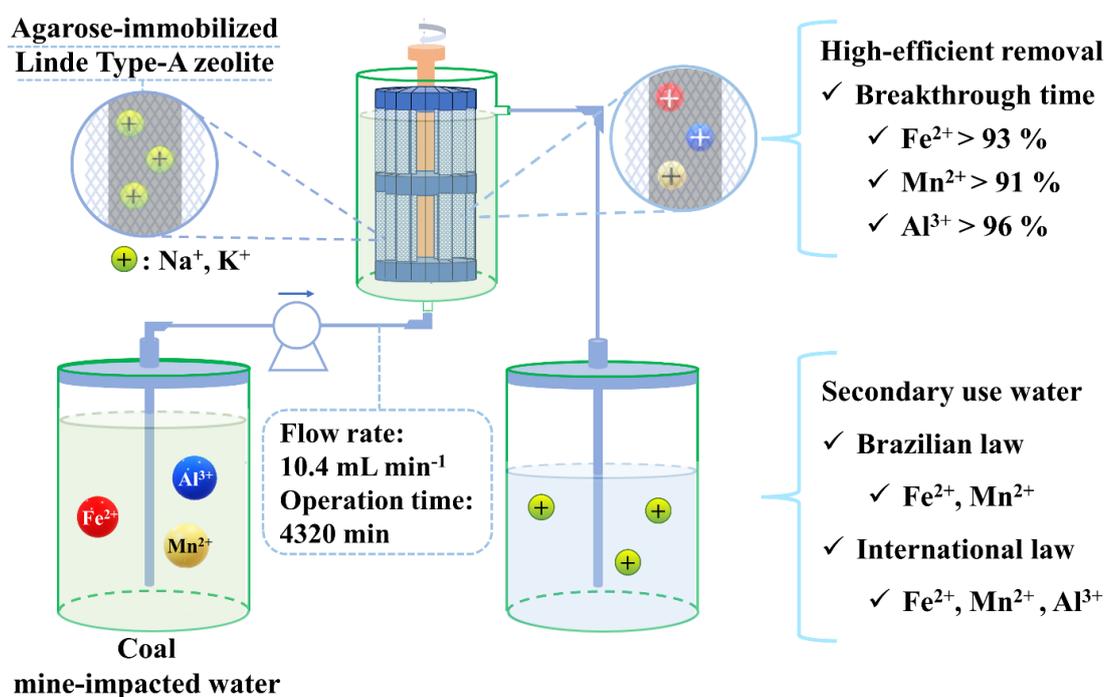
Palavras-chave: resíduos industriais; material zeolítico; imobilização; gel de agarose; remediação; água impactada por mina

ABSTRACT

A new adsorbent based on an immobilized waste-derived LTA zeolite in agarose (AG) has proven to be an innovative and efficient alternative for removing metallic contaminants from water impacted by acid mine drainage (AMD) because the immobilization prevents the solubilization of the zeolite in acidic media and eases its separation from the adsorbed solution. A pilot device was developed containing slices of the sorbent material [AG (1.5%)–LTA (8%)] to be used in a treatment system under an upward continuous flow. High removals of Fe^{2+} (93.45%), Mn^{2+} (91.62%), and Al^{3+} (96.56%) were achieved, thus transforming river water heavily contaminated by metallic ions into water suitable for non-potable use for these parameters, according to Brazilian and/or FAO standards. Breakthrough curves were constructed and the corresponding maximum adsorption capacities (mg g^{-1}) (Fe^{2+} , 17.42; Mn^{2+} , 1.38; Al^{3+} , 15.20) calculated from them. Thomas mathematical model was well fitted to the experimental data, indicating the participation of an ion-exchange mechanism in the removal of the metallic ions. The pilot-scale process studied, in addition to being highly efficient in removing metal ions at toxic levels in AMD-impacted water, is linked to the sustainability and circular economy concepts, due to the use as an adsorbent of a synthetic zeolite derived from a hazardous aluminum waste.

Keywords: industrial waste; zeolitic material; immobilization; agarose gel; remediation; mine-impacted water.

GRAPHICAL ABSTRACT III



5.1 INTRODUCTION

The extraction of natural mineral resources, such as coal mining, has been a long-standing cause of environmental imbalance in ecosystems. It is responsible for damaging soil and water besides impairing the survival of different species living in impacted environments. One of the main reasons is the release of acid mine drainage (AMD) to freshwater from exposing slag from mining (pyrite-rich rocks) to weathering, oxidizing agents and water - which in turn produces acidic aqueous leachate that are toxic and rich in dissolved metals (Fe, Al, Mn, etc.) and sulfates (IGHALO et al., 2022; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019). Water bodies impacted by AMD can have their physicochemical properties alternated drastically, such as high sulfate content, low pH (<4), and high concentration of metallic species (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+}) (JEREMIAS et al., 2020; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019).

From the above, it is expected that mining operations play a significant role in the generation of AMD (REZAIIE; ANDERSON, 2020). In China, for instance, producing 1 ton of coal generates around 2.1 tons of AMD (JIAO et al., 2023). As a result of that, thousands of kilometers of AMD-polluted rivers and streams alike are reported in several parts of the world. (DARAZ et al., 2023; JIAO et al., 2023). Some of these highly polluted freshwater bodies end up transporting tons of dissolved metals and discharging them into oceans (NIETO et al., 2007). For example, Olías et al. (OLÍAS et al., 2006) estimated the Odiel and Tinto rivers (Southwestern Spain) transport and release to the Gulf of Cádiz approximately 7.9 tons of iron, 5.8 tons of aluminum and 1.6 tons of manganese per year.

In Brazil, more specifically its southern part - the coal basin of Santa Catarina (SC) State, is known to be heavily affected by AMD. There are several official reports on low pH, and high electric conductivity and levels of metallic ions (Fe, Al, Mn) and sulfates in the Sangão river (Forquilha-SC) (JEREMIAS et al., 2020; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017; RODRIGUES et al., 2019, 2020; WESLER et al., 2021). The measured levels were well above the maximum allowed by national and international standards (AYERS; WESTCOT, 1985; BRASIL, 2004, 2005; USEPA, 2012). As an aggravating factor, metal ions are non-biodegradable contaminants capable of bioaccumulating and causing irreversible damage to the local biota and human populations living nearby AMD-impacted rivers (HERNROTH; TASSIDIS; BADEN, 2020; ISIDORI et al., 2018; KLEIN, 2019; MASINDI et al., 2022). Consequently, the water resources in the region are often found unfit for both human consumption and secondary purposes, such

agricultural irrigation. Due to these reasons, numerous studies have sought to improve and/or develop technologies for treating contaminated waters in the region, striving to remove metallic contaminants to achieve at least non-drinking use purposes (CHEN et al., 2021; FALAGÁN et al., 2017; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016; RODRIGUES et al., 2019, 2020).

Sorption is a technique that has been widely explored in the environmental remediation of AMD-impacted water. The main reason are its simplicity, relative low-cost, high-quality effluent, low waste generation (e.g. toxic sludge), and great number of low-cost alternative adsorbents available for this technique (JEREMIAS et al., 2020; LOBO-RECIO et al., 2021; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017; WESLER et al., 2021). Zeolites, both natural and synthetic, stand out among the adsorbents frequently used to remove metallic contaminants. The sorption capacity of these materials is well known and attributed to its structural and morphological characteristics (HONG et al., 2019a; LI et al., 2020a). Moreover, the ability to synthesize zeolite materials has expanded the possibilities of using these adsorbents (BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017; LI et al., 2020b; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2018). This is the case for the Linde type-A zeolite (LTA) used in this study, synthesized from hazardous waste from aluminum industry (COLLINS et al., 2020; LÓPEZ-DELGADO et al., 2020). LTA is formed by a microporous crystalline structure with internal channels of negative net charge. This allows cation exchange with metallic contaminants, in addition to electrostatic sorption (COLLINS et al., 2020; LI et al., 2020b, 2022a).

The above-mentioned LTA properties have been demonstrated in a study by experiments aiming the removal of metallic contaminants from a synthetic solution alike AMD-impacted water (LOBO-RECIO et al., 2021). In our previous research, we discuss the LTA immobilization in agarose gel (AG), which was successfully applied in batch regime for removal of Fe^{2+} , Mn^{2+} and Al^{3+} ions from a synthetic solution and real samples of AMD-impacted water (CHOSTAK et al., 2023a, 2023b). The goal was achieving zeolite stability under acidic conditions (characteristic of AMD-impacted water) as well as facilitate the removal of the ion-saturated adsorbent from the treated medium. In the present work, the behavior of the LTA zeolite immobilized in agarose gel is studied for the removal of Fe^{2+} , Mn^{2+} and Al^{3+} ions from AMD-impacted water in continuous upward flow. The remediation experiment includes the LTA immobilization in agarose gel and the pilot-scale equipment used to apply the treatment with the immobilized LTA to the AMD-impacted water from Sangão

river (southern Santa Catarina). Its efficiency of the treatment was verified through data treatment via breakthrough curves and data fitting to mathematical models.

5.2 MATERIALS AND METHODS

5.2.1 Materials, reagents, and analytical methods

The LTA zeolite was synthesized and characterized by López-Delgado et al. (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020). The agarose was acquired from Sigma-Aldrich, and it shows the following specifications: type I, polymerization temperature of 36 ± 1.5 °C (1.5% gel); strength (1.5%, m/v) > 2500 g cm⁻²; and fusion temperature of 87 ± 1.5 °C. The prototype equipment used for pilot-scale experiments in continuous flow (dimensions available in section item 2.3) was built using recycled materials based on polymers (PVC - polyvinyl chloride; and PE - polyethylene) in addition to 3D digital printing (Crealty Ender3-V2 model) of ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) filaments.

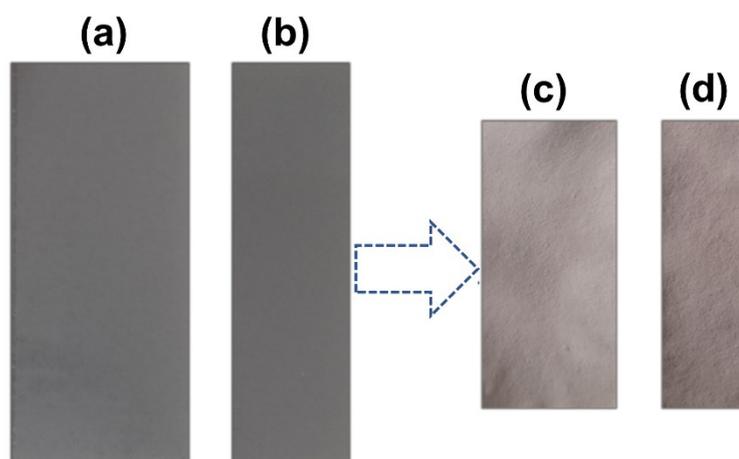
The AMD-impacted water used in the continuous upward flow studies was collected from the Sangão river (Forquilha/SC, in the coal region of Santa Catarina in southern Brazil, coordinates 28°45'38.2"S 49°25'56.5"W). The collected samples were stored in polypropylene bottles and kept at 4 °C, filtered and characterized on the same day the collection took place in order to determine the pH, conductivity, turbidity and concentration of Fe²⁺, Mn²⁺ and Al³⁺ metal ions. In all experiments the metal ion concentration was determined by UV-VIS spectroscopy on an Agilent Cary 60 Spectrophotometer, using the adapted methods of Eriochrome Cyanine R for the complexation of Al ($\lambda=535$ nm), Phenanthroline for the complexation of Fe ($\lambda=510$ nm) and Periodate for the oxidation of Mn in permanganate ($\lambda=525$) (APHA et al., 2017; USEPA, 1979, 2012). The pH was measured with a bench pHmeter (Thermo Fisher Scientific, Scientific Orion 3Stars), electric conductivity with a micro-processed bench conductivity meter Bel W12D, and turbidity monitored with a digital turbidimeter (ASKO TU 430). The sulfate concentration was determined with the sulfaver method (Spectrophotometer HACH DR 5000) (APHA et al., 2017).

5.2.2 Preparing the agarose-immobilized LTA zeolite

In order to be used as an adsorbent, the LTA zeolite was washed three times with ultrapure water, vacuum filtered through a 0.45- μm cellulose acetate membrane, dried afterwards in an oven at 80 °C for 24 hours, and then kept within a desiccator (CHOSTAK et al., 2023b).

The preparation of the adsorbent material was previously studied and optimized (CHOSTAK et al., 2023b). Basically, the LTA zeolite immobilized in agarose gel was prepared from a suspension of LTA (8%, m/v) and agarose (1.5%, m/v) in ultrapure water heated at 90 ± 1 °C and stirred until suspension homogenization. This homogeneous suspension was then cooled to 55 ± 1 °C, and the gel was molded by pouring 30 mL between two glass plates, which were previously heated (~ 60 °C) and separated with 0.92-mm spacers to delimit thickness of the formed film (CHOSTAK et al., 2015, 2023b; TAFURT-CARDONA et al., 2015). The produced films were then cut into slices (Figure 23a, b) and dried at room temperature for 72 h (Figure 23c, d).

Figure 23 - Film cut into slices (a) 4.1 cm x 9.5 cm and (b) 2.7 cm x 9.5 cm; dry film (c) 3.1 cm x 6.5 cm and (d) 2.0 cm x 6.5 cm.



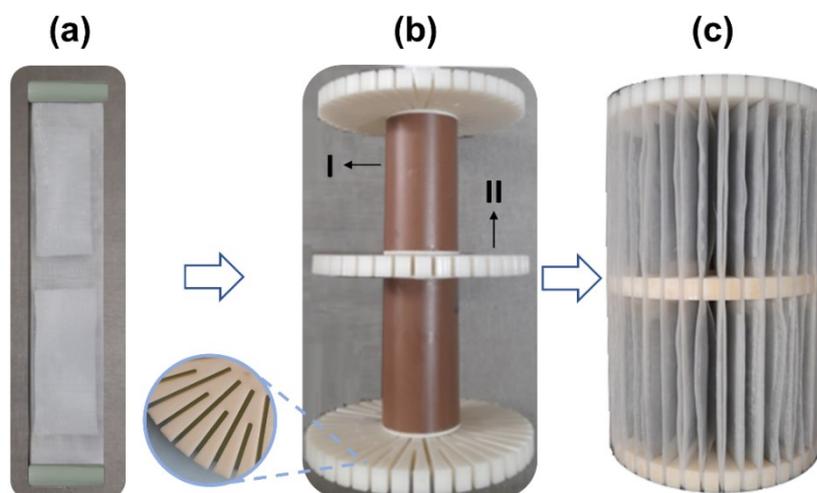
In a previous study (CHOSTAK et al., 2023b), AG-LTA was characterized, before and after sorption of metal ions, via Scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray (EDS), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and

Thermogravimetric analyses (TGA). That study showed no alterations in the structure of LTA zeolite after immobilization.

5.2.3 Construction and experimental design of the pilot-scale system

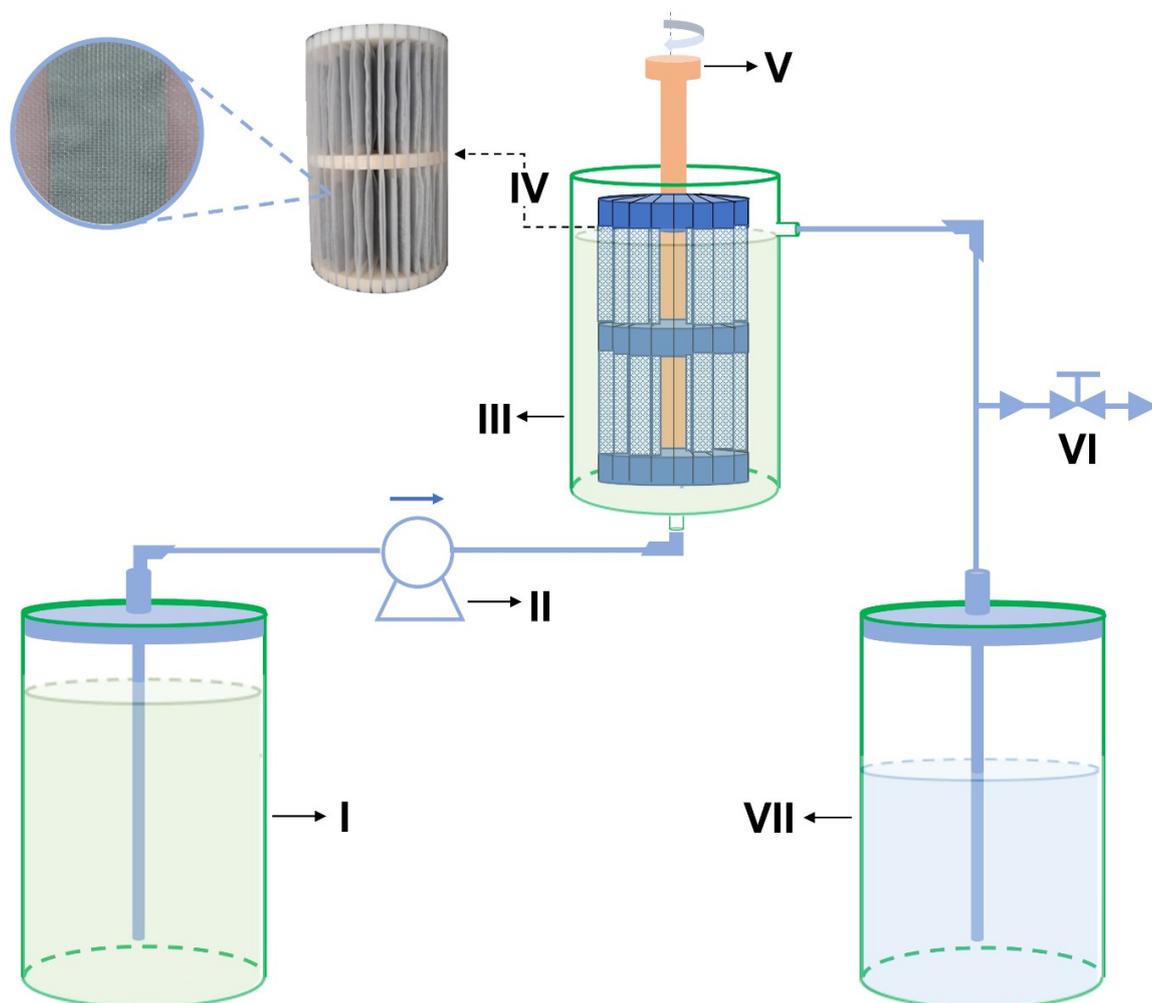
Viewing a scale-pilot treatment system for AMD-impacted water, a device was built for accommodate the AG-LTA adsorbent consisting in: an apparatus formed by the junction of two 50-mesh polyethylene screens (Figure 24a) for allocating the adsorbent; a 18-cm tall main support (Figure 24b) formed by a PVC central axis (I); and three 3D-printed ABS circular pieces (II) with diameter of 11.5 cm, and cuts in sections of 3.8 cm and 2.5 cm for fixing the screens with the adsorbent. Figure 24c illustrates the main support completed with the adsorbent (AG-LTA).

Figure 24 - Support built for using AG-LTA for the pilot-scale experiment: a) Adsorbent between two polyethylene screens; b) Main support in PVC and ABS (diameter 11.5 cm; height 18 cm); c) Completed support with the adsorbent.



The treatment works by allowing ascending continuous flow (Figure 25) in a system consisting of two reservoirs with capacity of 5 L (I and VII) for influent and effluent amounts, respectively; a peristaltic pump (II); a PVC reactor (III) with useful volume during operation of ~2.5 L; a main device (IV) containing the adsorbent (AG-LTA) between polyethylene screens; a stirring device (V) and a sample collection valve (VI).

Figure 25 - Scheme for pilot-scale treatment of AMD-impacted water: I and VII) Reservoirs; II) Peristaltic pump; III) Reactor; IV) Support with AG-LTA adsorbent; V) Stirring device; VI) Sample collection valve.



5.2.4 Operating conditions for adsorbent application

The experiment was conducted in triplicate at a temperature 24.0 ± 1.0 °C, with samples of AMD-impacted water containing metallic ions (Fe^{2+} , Mn^{2+} and Al^{3+}). The mass of LTA immobilized in agarose gel used in the support was 31.19 g. The reactor (2.5 L) was fed with a 10.4 mL min^{-1} flow rate and the system operated for a period of 4320 min under stirring rate 60 rpm. The operating parameters of the pilot were defined in a preliminary study with a synthetic solution similar to the water impacted by DAM. Equation 21 described the hydraulic retention time (HRT):

$$HRT = \frac{V_r}{Q} \quad (21)$$

Where V_r is the useful volume of the reactor in operation (L), and Q is the flow rate (L min⁻¹).

During the experiment samples were collected at predetermined periods to monitor the pH, turbidity and concentration of metallic ions (C_t) at the time t and the adsorbent saturation (AG-LTA).

5.2.5 Breakthrough curves for the pilot-scale system

To evaluate the behavior of ion metal removal, as well as to estimate the maximum sorption capacity (q_{\max}) of AG-LTA during a continuous flow, breakthrough curves were constructed. The breakthrough curve can be expressed in terms of adsorbed metallic ion concentration ($C_{\text{ads}} = C_0 - C_t$) or the normalized concentration, as C_t/C_0 in function of the effluent volume (V_{ef}) or of the time (t) (KUMARI et al., 2021). The effluent volume (V_{ef}), or the adsorbate solution treated volume, can be calculated by using Equation (22):

$$V_{\text{ef}} = Qt \quad (22)$$

Where Q is the flow rate (mL min⁻¹) and t time (min), respectively.

The area (A) under the breakthrough curve is estimated using Equation 23, being the saturation time considered in this study corresponding to $C_t/C_0 \approx 0.99$. From Equation 24, the total mass (m_{total}) adsorbed by the AG-LTA for each metal ion in the influent is thus determined. The maximum sorption capacity (q_{\max}) is determined from applying Equation 25 (de FRANCO et al., 2017; KUMARI et al., 2021).

$$A = \int_{t=0}^{ts} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (23)$$

$$m_{\text{total}} = \frac{QC_0}{1000} A \quad (24)$$

$$q_{max} = \frac{m_{total}}{W} \quad (25)$$

Where m_{total} is the total mass (mg) of each ion adsorbed in the device until saturation time; Q is the flow rate (mL min⁻¹); t_s is the saturation time (min); C_0 and C_t are the ion concentrations (mg L⁻¹) in the influent and effluent, respectively; W is the adsorbent mass (g), and q_{max} is the maximum sorption capacity (mg g⁻¹).

Equation 26 was used to calculate total mass (M_{total}) of each ion passing through the column at time t (for instance, $t_{breakthrough}$ and/or $t_{saturation}$), in order to determine the removal percentage with Equation 27:

$$M_{total} = \frac{QC_0t}{1000} \quad (26)$$

$$Removal (\%) = \frac{M_{total}}{m_{total}} 100 \quad (27)$$

Where M_{total} is the total mass (mg) of the ion that passed through the column; Q is the flow rate (mL min⁻¹); t is the time (min); C_0 is the ion concentration (mg L⁻¹) in the influent; and m_{total} is the total ion mass (mg) adsorbed in AG-LTA (obtained by Equation 24).

5.2.6 Mathematical models for breakthrough curves

Aiming at assessing the model that best describes the breakthrough curves and verify the accuracy of the experimental q_{max} values, the obtained data were confronted with the models of Thomas and Yan. As they require little input (e.g., operational variables), these models have been widely used to describe results from similar experiments as they do not require, for instance, the knowledge of bed void fraction, adsorbent density or bed length (AMADOR et al., 2022; CHITTOO; SUTHERLAND, 2020; MAHESHWARI; GUPTA, 2016). Originally developed to describe ion exchange at liquid-solid interfaces, the Thomas model is now widely used to evaluate the sorption performance in columns (APIRATIKUL; CHU, 2021; THOMAS, 1944). In addition to predicting breakthrough curves, it allows to determinate the maximum theoretical sorption capacity (q_{max}) (DE FRANCO et al., 2017). Mathematically, this model can be expressed through Equation 28 (APIRATIKUL; CHU, 2021):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(a - bt)} \quad (28)$$

$$a = \frac{k_{TH}q_{TH}W}{Q}; b = k_T C_0$$

Where the terms k_{TH} (L mg⁻¹ min⁻¹), q_{TH} (mg g⁻¹), Q (L min⁻¹), t (min) and W (g) are the Thomas model constant, maximum sorption capacity, flow rate, flow time and the adsorbent mass, respectively. C_0 and C_t are ion concentrations (mg L⁻¹) in the influent and effluent, respectively.

Alternatively, the Yan model is an empirical relationship. It was proposed to minimize possible errors resulting from using the Thomas model, mainly in when operating times are extremely long or short (DE FRANCO et al., 2017; YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001). The model, in addition to accurately describing the breakthrough curves, also provides the maximum sorption capacity (MAHESHWARI; GUPTA, 2016). The mathematical expression of Yan model is the following (KUMARI et al., 2021):

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qt}{b}\right)^a} \quad (29)$$

$$a = \frac{k_y C_0}{Q}; b = \frac{q_y W}{C_0}$$

Where the terms k_y (L mg⁻¹ min⁻¹), q_y (mg g⁻¹), Q (L min⁻¹), t (min) and W (g) are the Yan model constant, maximum sorption capacity, flow rate, flow time and the adsorbent mass, respectively. C_0 and C_t are ion concentrations (mg L⁻¹) in the influent and effluent, respectively.

The equation parameters of the respective abovementioned models were obtained via non-linear regression. The model that best described the experimental data was defined based on the following error functions: determination coefficient (R^2); sum of squares of the error (SSE); and chi-square coefficient (χ^2). The R^2 , χ^2 , and SSE mathematical expressions are shown below (CHITTOO; SUTHERLAND, 2020; LEE et al., 2015; TAN; HAMEED, 2017):

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{cal} - \overline{y_{exp}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{cal} - \overline{y_{exp}})^2 + \sum_{i=1}^n (y_{cal} - y_{exp})^2} \quad (30)$$

$$SQE = \sum_{i=1}^n (y_{cal} - y_{exp})^2 \quad (31)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{(y_{cal} - y_{exp})^2}{y_{cal}} \right) \quad (32)$$

Where y_{exp} is the experimental dependent variable, y_{cal} the dependent variable calculated by the theoretical model, and n the number of trial points.

5.3 RESULTS AND DISCUSSION

5.3.1 Characterization of the AMD-impacted water

As shown in Table 13, water samples from the Sangão river have physicochemical characteristics common to aqueous media impacted by AMD such as a high concentration of metallic ions and sulfate; low pH; and high electric conductivity (JEREMIAS et al., 2020; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017; RODRIGUES et al., 2019, 2020). These parameters indicate the water quality do not meet the Brazilian standard regarding class III water (suitable for non-potable secondary use) which establishes 0.2 mg L⁻¹ (Al); 5.0 mg L⁻¹ (Fe); 0.5 mg L⁻¹ (Mn); and pH 6-9 (BRASIL, 2005). The same can be said about the guidelines established by the Food and Agriculture Organization (FAO of the United Nations for water destiny to irrigation, which are the following: 5.0 mg L⁻¹ (Al); 5.0 mg L⁻¹ (Fe); 0.2 mg L⁻¹ (Mn); and pH 6-8 (AYERS; WESTCOT, 1985; USEPA, 2012).

Table 13 - Characteristics of the filtered AMD-impacted water

Metal	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH	Conductivity (μS cm ⁻¹)	Sulfate (mg L ⁻¹)
Fe	36.51±0.54			
Al	19.55±0.32	3.5 ± 0.1	858 ± 5	416±4
Mn	2.88±0.17			

BOD₅ (Biochemical oxygen demand), COD (Chemical oxygen demand), and non-purgeable organic carbon were negligible.

Previous studies conducted with water abstracted from the same region indicated similar or higher concentration values to this study. Rodrigues et al. (RODRIGUES et al., 2020) reported concentrations of 18.4 – 54.8 mg L⁻¹ for iron ions, 14.32 – 24.6 mg L⁻¹ for aluminum ions and 2.0 – 3.2 mg L⁻¹ for manganese ions. Núñez-Gómez et al. (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017) found concentrations (in mg L⁻¹) of 56.30 for iron ions, 35.92 for aluminum ions and 2.72 for manganese ions. These results reinforce the need to control the environmental impacts derived from mining operation and of the search for alternatives for remediation of AMD-impacted water in the region.

5.3.2 Operationalization and breakthrough curves

As mentioned above, the pilot system was operated with a constant up flow rate (10.4 mL min⁻¹) and hydraulic retention time (HRT) of 240 min (Equation 21). Figure 26a illustrates the completed adsorbent support and Figure 26b shows the same support after 4320 min of use in the remediation of the AMD-impacted water. Notably, the system proposed was robust enough to treat AMD-impacted water, including the AG-LTA adsorbent material exposed to acidic conditions (pH<4) for an extended period, confirming its expected stability in this medium. Furthermore, the support's physical aspect, the absence of precipitates or suspended material in the reservoir, and the low turbidity values (<0.01 NTU) observed in the collected samples (Figure 26c) corroborate to the robustness of the system. It is worth emphasizing that powdered LTA zeolite is soluble when the pH is below 4. However, this problem is solved by incorporating it into the agarose gel, enabling its utilization as a sorbent even at low pH levels and eliminating the challenges associated with separating the adsorbent from the sorbate solution through filtration or centrifugation (CHOSTAK et al., 2023b).

Figure 26 - Support with AG-LTA: a) Before experiments; b) After experiments for remediation of AMD-impacted water; c) Sample collected during the operation that typifies the treated effluent.

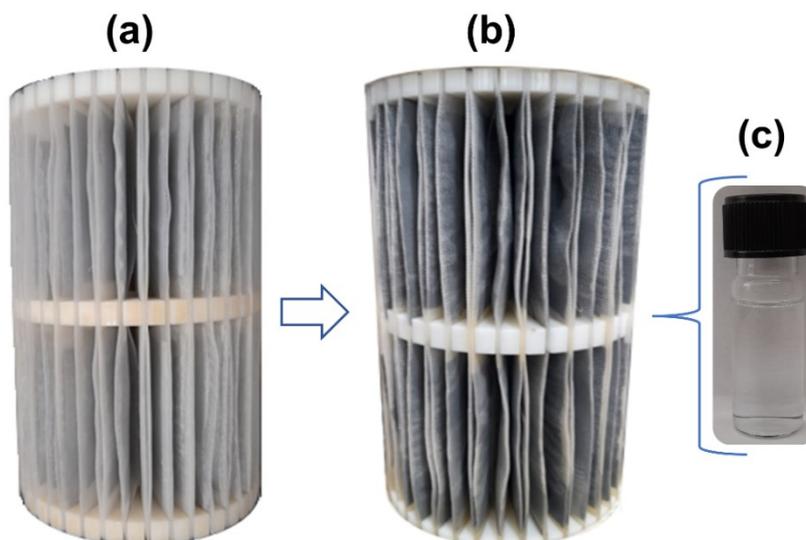


Figure 27 illustrates the breakthrough curves estimated from the normalization of metal ion concentrations (C_t/C_0) over the total operating time of the experiments. The results are summarized in Table 14 and commented in the next paragraphs.

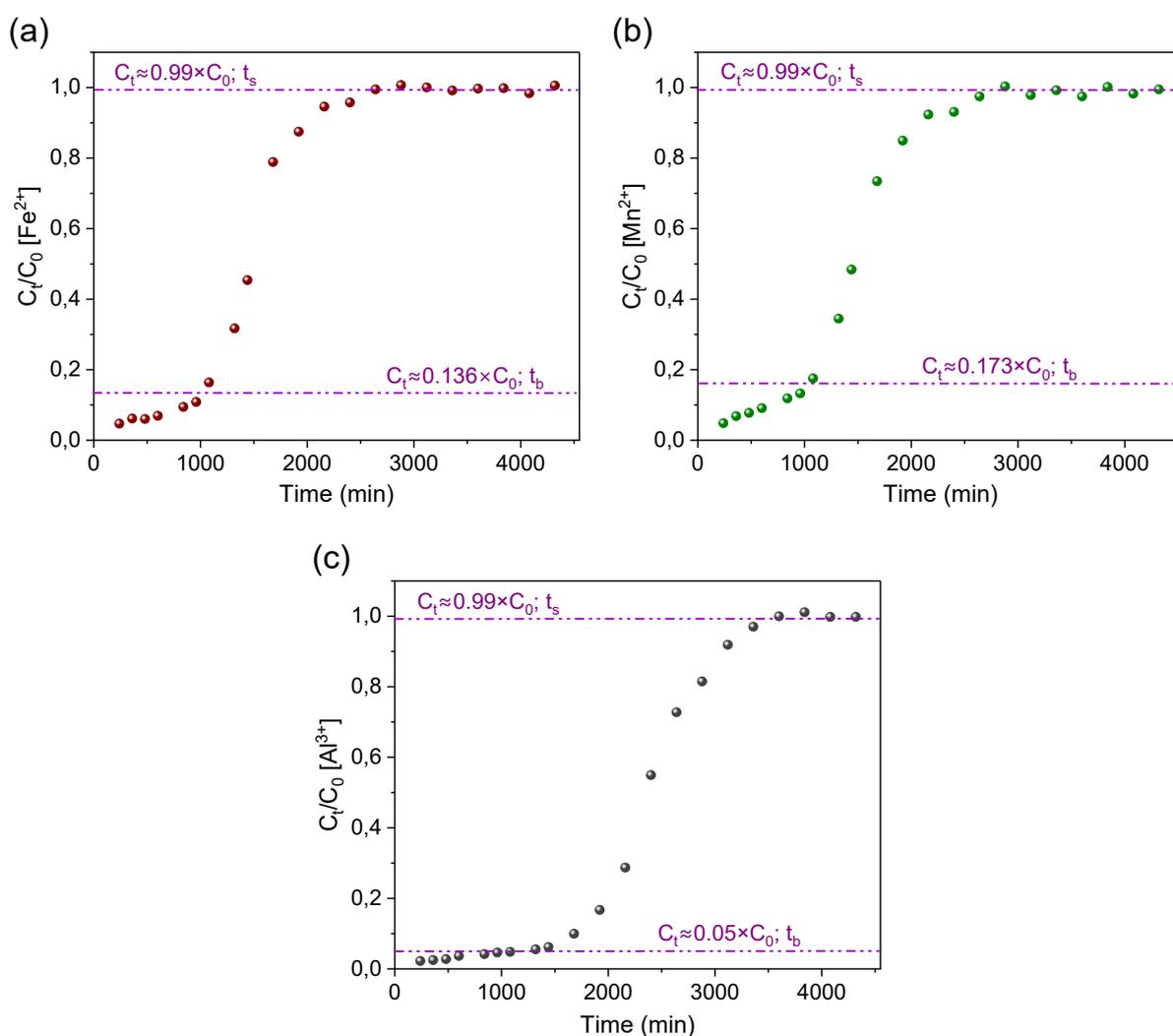
Table 14 - Data obtained from breakthrough curves in the breakthrough and saturation times of AG-LTA (31.19 g) under constant flow rate (10.4 mL min^{-1}) and hydraulic detention time (240 min).

Metal	Breakthrough point				Saturation point				
	t_b (min)	m_{total} (mg)	M_{total} (mg)	R (%)	t_s (min)	m_{total} (mg)	M_{total} (mg)	R (%)	q_{max} (mg/g)
Fe	1027	364.41	389.96	93.45	2880	543.19	1093.55	49.67	17.42
Mn	1080	29.64	32.35	91.62	2880	43.13	86.26	50.00	1.38
Al	1320	259.15	268.38	96.56	3600	474.10	731.95	64.77	15.20

t_b = breakthrough time; t_s = saturation time; M_{total} = total mass of the ion passing through the column; m_{total} = total mass of the adsorbed ion; R (%) = total removal percentage in t_b or t_s ; q_{max} = maximum capacity of experimental sorption ($\text{mg g}^{-1}_{\text{LTA}}$).

Figure 27a and Figure 27b show the breakthrough curves for Fe^{2+} and Mn^{2+} ions, respectively. For both metals, it was adopted as breakthrough time (t_b) the moment when the Mn^{2+} and Fe^{2+} ions concentration (C_t) were, respectively, in accordance with maximum values permitted by Brazilian standards for class III water (BRASIL, 2005). Thus, the breakthrough time (t_b) for the Fe^{2+} ion (Figure 27a) was established as ~ 1027 minutes ($C_t \approx 0.136 \times C_0 \approx 5.0 \text{ mg L}^{-1}$), meaning that during this period the treatment maintains sufficient removal efficiency to reduce (to about 86-95%) the iron ion concentration to values that meets Brazilian and FAO standards (AYERS; WESTCOT, 1985). It is important to note the high removal percentage (93.45%) for the iron ion determined until the breakthrough time (Table 14).

Figure 27 - Breakthrough curves for studying the removal of (a) iron, (b) manganese and (c) aluminum ions with AG-LTA from AMD-impacted water in a pilot system (t_b and t_s are the adsorbent breakthrough and saturation times, respectively).



The saturation of the adsorbent AG-LTA with iron ion was observed after a period of 2880 min (t_s). The removal percentage at saturation point was determined to be 49.67% and the maximum experimental sorption capacity (q_{max}) estimated at 17.42 mg g⁻¹_{LTA} (Table 14). The literature reports results for iron ion removal with alternative adsorbents comparable to this study (Table 15). For instance, Núñez-Gómez et al. (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019) reported an adsorption capacity in continuous flow of 17.43 mg of iron ions per g of shrimp shell; and the study by Li et al. (LI et al., 2022b) found a maximum removal of 18.519 mg of Fe²⁺ per gram of ashes from domestic waste.

Table 15 - Maximum adsorption capacity of some sorbents for the metal ions Fe²⁺, Mn²⁺, and Al³⁺.

Adsorbent	Adsorbate	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Ref.
Shrimp shell	Fe ²⁺	17.43	(NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019)
Domestic waste Ash	Fe ²⁺	18.519	(LI et al., 2022b)
	Mn ²⁺	0.498	(LI et al., 2022b)
Natural zeolite	Mn ²⁺	0.076	(MOTSI; ROWSON; SIMMONS, 2009; SHAVANDI et al., 2012)
Natural zeolite	Mn ²⁺	0.52	(MOTSI; ROWSON; SIMMONS, 2009; SHAVANDI et al., 2012)
Modified activated carbon	Al ³⁺	4.37	(MAHDAVI et al., 2018)
Activated carbon date palm waste	Al ³⁺	5.831	(AL-MUHTASEB; EL-NAAS; ABDALLAH, 2008)
Powdered LTA zeolite	Al ³⁺	13.93	(LOBO-RECIO et al., 2021)
	Fe ²⁺	17.42	
AG-LTA	Mn ²⁺	1.38	This study
	Al ³⁺	15.20	

The Mn²⁺ ion breakthrough curve (Figure 27b) behaved similarly to the observed for Fe²⁺ ion. However, the Mn²⁺ ion breakthrough time (t_b) was observed in ~1080 min ($C_t = 0.173 \times C_0 \approx 0.5 \text{ mg L}^{-1}$), period in which the treatment maintained sufficient removal efficiency

to decrease the Mn^{2+} ion concentration (in about 86 - 95%) and meet levels that would still comply with Brazilian standards (BRASIL, 2005). It is important to note that during the first 360 minutes the treatment could reduce manganese ion concentration ($C_t = 0.069 \times C_0 \approx 0.2 \text{ mg L}^{-1}$) to meet FAO guidelines (AYERS; WESTCOT, 1985; USEPA, 2012). The results available in Table 14 corroborate with these findings since the removal percentage determined in the period until reaching the breakthrough time was relatively high (91.62%).

The removal efficiency was lower for Mn^{2+} when compared to Fe^{2+} until near the saturation point of the adsorbent, in which an inversion in this trend occurred showed by the removal percentages (Table 14). This is due to the large availability of active sites in the zeolite at the beginning of the experiments. This happens because iron has an advantage over manganese ion, which has the same charge (2+) at a lower initial concentration (2.88 mg L^{-1}); with the availability decrease in the zeolite active sites, Mn^{2+} adsorption tends to increase in relation to iron, since the hydrated radius of Mn^{2+} is relatively smaller, which facilitates sorption through the microporous structure of the agarose-immobilized LTA zeolite (LOBO-RECIO et al., 2021; MARCUS, 1991). The estimated maximum sorption capacity achieved at saturation time ($t_s \approx 2880 \text{ min}$) was $1.38 \text{ mg Mn}^{2+} \text{ g}^{-1}_{\text{LTA}}$. Similar values to this work are found in the literature (Table 15), for example $0.498 \text{ mg of Mn}^{2+}$ per gram of ashes from domestic waste (LI et al., 2022b), and 0.076 mg and $0.52 \text{ mg of Mn}^{2+}$ per gram of two different natural zeolites (MOTSI; ROWSON; SIMMONS, 2009; SHAVANDI et al., 2012).

A significant reduction in concentration (75-98 %) for the Al^{3+} ion was observed during the experiments (Figure 27c) and this lasted for a considerable period ($\sim 2125 \text{ min}$) of operation ($C_t = 0.255 \times C_0$), and it was sufficient to meet FAO's guideline. However, the removals were still not high enough to comply with Brazilian standards for class III water. Therefore, the curve point where the adsorbate effluent concentration (C_t) was 5% of the influent concentration ($C_t = 0.05 \times C_0$) was adopted as the breakthrough time ($t_b \approx 1320 \text{ min}$); Thus, the Al^{3+} ion removal percentage (96.56%) was relatively higher when compared to the other metal ions (Table 14). This was observed throughout the experiments and confirmed by the aluminum ion removal percentage (64.77%) in the saturation period, which was slightly higher in relation to Fe^{2+} and Mn^{2+} ions. These observations indicate a high affinity of the agarose-immobilized LTA zeolite for aluminum ions. This behavior is attributed to the high positive charge density of Al^{3+} and its small effective ionic radius (0.535 \AA) (NEKOU EI et al., 2019) which favor its attraction to

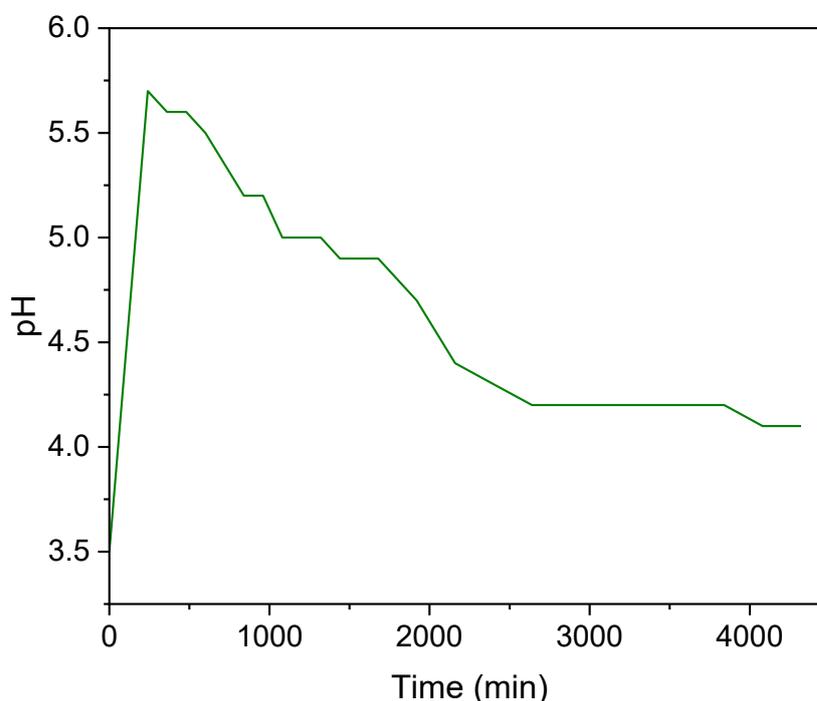
the oxygenated and negative LTA surface and its penetration into zeolite pores and channels (LOBO-RECIO et al., 2021).

The maximum sorption capacity attributed to aluminum was $15.20 \text{ mg g}^{-1}_{\text{LTA}}$ (Table 14), estimated based on the time required (3600 min) to saturate the adsorbent. This value, besides being consistent with a recent report of Al^{3+} ions removal with powdered LTA zeolite (13.93 mg g^{-1}) (LOBO-RECIO et al., 2021), is comparable to other literature findings (Table 15). For example, a maximum sorption of 4.37 mg of Al^{3+} per gram of a modified granular activated carbon (MAHDAVI et al., 2018), and the maximum removal of 5.831 mg of Al^{3+} per gram of activated carbon from date palm waste (AL-MUHTASEB; EL-NAAS; ABDALLAH, 2008). Considering that the sorption experiment was conducted with river water containing the three ion types competing among themselves, the maximum total capacity of adsorption by the zeolite was $34.00 \text{ mg g}^{-1}_{\text{LTA}}$, a value regarded as promising for the treatment of AMD-impacted water on larger scales.

5.3.3 pH variation during operation

Figure 28 illustrates the results for pH monitoring during the experiments. During the initial stage of the treatment (~240 minutes), there is a fast rise in pH to 5.7. Subsequently, there is a gradual decrease throughout the remaining duration of the treatment, eventually stabilizing at around 4.1 (when the adsorbent becomes saturated). This initial behavior can be explained by the cationic exchange between protons of the strong acid medium and the zeolite exchanger ions (Na^+ , K^+) (MOTSI; ROWSON; SIMMONS, 2009; SAMANTA et al., 2021), followed by the displacement of these protons on the zeolite by the metallic ions (with greater charge) from the AMD-impacted water, thus contributing to pH reduction. This pH behavior was also observed in a previous study achieving AG-LTA saturation in batches during the treatment of AMD-impacted water (CHOSTAK et al., 2023b). However, in the present study, the initial pH increase was greater (5.7) in comparison with previous studies with AG-LTA, which is justifiable enough due to the higher adsorbent load used.

Figure 28 - pH variation during pilot-scale experiments for the treatment of AMD-impacted water with AG-LTA.

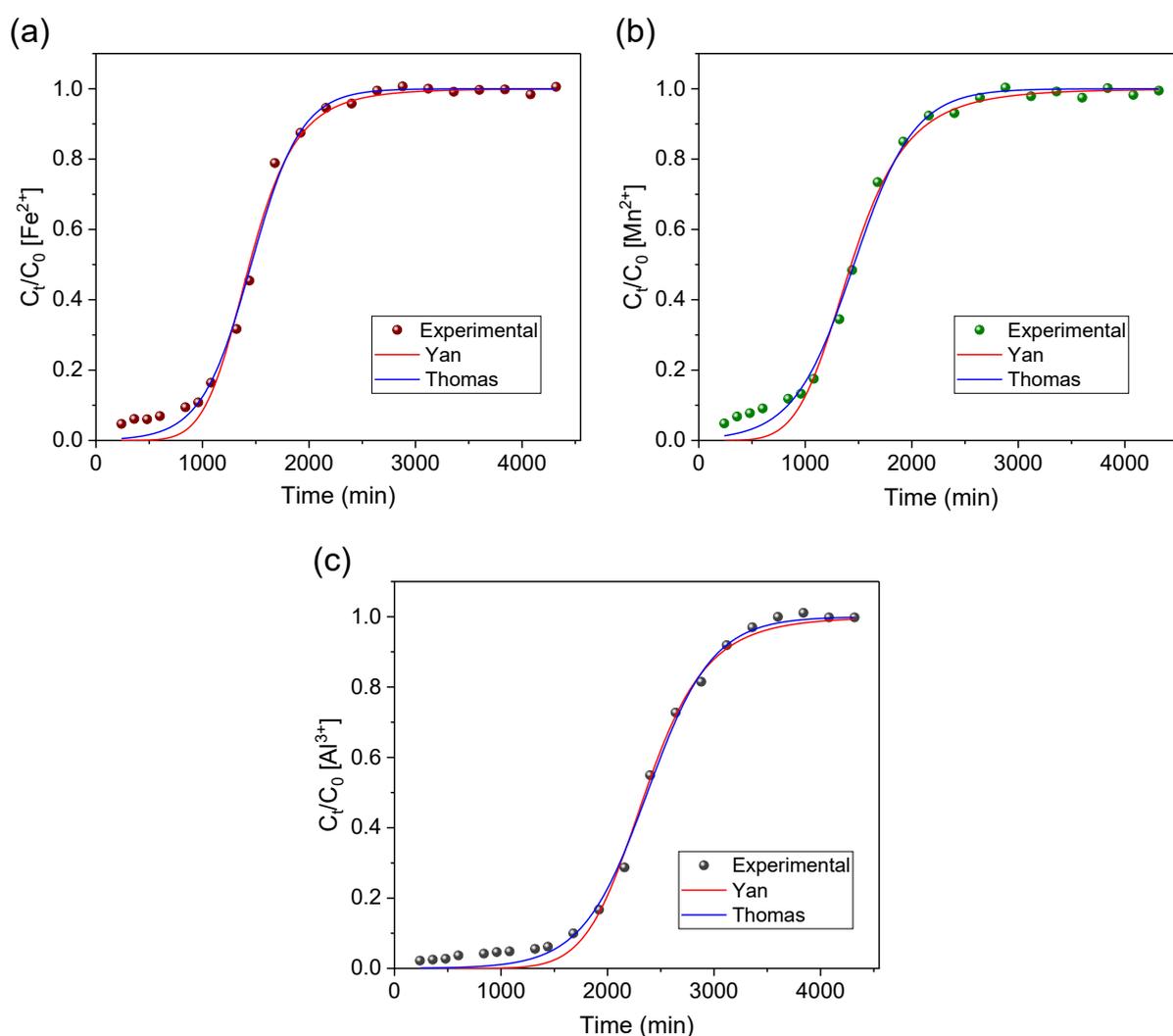


During the experiments, cation exchange availability at the zeolite's active sites decreases together with the pH, and therefore adsorption processes due to multilayer electrostatic effects prevail - as reported in our previous study (CHOSTAK et al., 2023a). It is important to mention the increased pH in the experiments of this study was not sufficient to reach the precipitation pH of Mn and Fe ions as hydroxides in the solution (8.0 and 10.0 for Fe^{2+} and Mn^{2+} , respectively, in concentrations of $\sim 10^{-3}$ mol/L) (FUERSTENAU; PALMER, 1976; IRDEMEZ; DEMIRCIÖGLU; YILDIZ, 2006). Nonetheless, Al ion precipitation on the surface of the adsorbent cannot be ruled out at initial stages since the initial pH was above 5.0 (pH of hydroxide precipitation) (GEORGE TCHOBANOGLOUS; FRANKLIN LOUIS BURTON;; H. DAVID STENSEL, 2003). A similar behavior was observed in recent literature with powdered LTA zeolite for the Al^{3+} ion removal (LOBO-RECIO et al., 2021). However, in the present study, the removal via sorption/cation exchange prevails since significant decreases in the aluminum ion concentration occur at pH below 5. For example, for $t=1440$ min, $\text{pH} = 4.9$ (Figure 28) and $C_t = 0.06 \times C_0 = 1.17 \text{ mg L}^{-1}$ (Figure 27c), indicating an Al^{3+} reduction of $\sim 93\%$.

5.3.4 Applied mathematical models

The experimental data obtained from the breakthrough curves were evaluated by applying the mathematical models of Thomas and Yan (Equations 28 and 29) in order to further interpret the findings. Figure 29 and Table 16 display the results for the non-linear regression.

Figure 29 - Experimental data fitting to the Yan and Thomas models for studying the removal of (a) iron, (b) manganese and (c) aluminum ions from AMD-impacted water with AG-LTA in a pilot system.



Both models were suited ($R^2 > 0.99$) to describe the experimental data obtained in the study on the removal of metal ions from AMD-impacted water (Table 16). Nevertheless, by considering the R^2 value (Fe^{2+} , 0.9952; Mn^{2+} , 0.9953; Al^{3+} , 0.9966) and the lowest values for

the other error functions, the best fit for all metals was in the Thomas model. This is in line with the model's principle of describing processes involving ionic exchanges in sorption columns (THOMAS, 1944). These results agree with our previous isothermal and kinetic study, which indicated a chemisorption/ion exchange sorption mechanism (CHOSTAK et al., 2023a). LTA zeolite has a high cation exchange capacity (COLLINS et al., 2020) which was already widely explored in previous sorption studies, especially in the removal of metallic contaminants (CHOSTAK et al., 2023a; LOBO-RECIO et al., 2021). The maximum sorption capacities (q_{TH}) estimated by the Thomas model (Table 16) for agarose-immobilized LTA were 17.75 mg g^{-1} , 1.40 mg g^{-1} and 15.48 mg g^{-1} for Fe^{2+} , Mn^{2+} and Al^{3+} respectively. These values (q_{TH}) are close to q_{max} values obtained via area integral (Table 14) for the metallic ions Fe^{2+} (17.42 mg g^{-1}), Mn^{2+} (1.38 mg g^{-1}) and Al^{3+} (15.20 mg g^{-1}), thus showing the accuracy of the mathematical model of Thomas to predict maximum sorption capacities.

Although the Yan model may not be the most accurate in describing the experimental data based on the error functions, it yielded maximum sorption capacities of 17.54 mg g^{-1} , 1.37 mg g^{-1} , and 15.35 mg g^{-1} for Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Al^{3+} respectively. These values closely align with those predicted by the Thomas model and obtained through area integrals.

Table 16 - Main parameters and error functions for fitting experimental data to the Thomas and Yan models. Experimental conditions: flow rate (Q) 10.4 mL min^{-1} ; (m_{LTA}) 31.19 g (1.5% AG-8.0% LTA); temp. 24.0 \pm 1.0 $^{\circ}\text{C}$; HRT 240 min.

Metal	Thomas' Model					Yan's Model				
	K_{TH} (*)	q_{TH} (mg g^{-1})	R^2	χ^2	SSE	K_y (*)	q_y (mg g^{-1})	R^2	χ^2	SSE
Fe	0.1169	17.75	0.9952	0.0009	0.0173	1.8596	17.54	0.9918	0.0015	0.0293
Mn	1.2292	1.40	0.9953	0.0008	0.0158	19.4993	1.37	0.9908	0.0016	0.0305
Al	0.1673	15.48	0.9966	0.0006	0.0125	4.3623	15.35	0.9945	0.0011	0.0201

* $\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$

When considering the agarose-immobilized LTA zeolite obtained through the recovery of toxic aluminum residues at a relatively low cost (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020) it is noteworthy that the maximum sorption capacities determined through integration of the area and confirmed by mathematical models are comparable to literature findings for other adsorbents, such as activated carbon (AL-MUHTASEB; EL-NAAS; ABDALLAH, 2008; LI et

al., 2022b; MAHDAVI et al., 2018; MOHAN; CHANDER, 2001; SHAVANDI et al., 2012). Moreover, the pilot-scale study results suggested the possibility of a future application of the treatment on a larger scale with several devices in series. This would allow to increase removal rates while complying with Brazilian and International standards. Further studies will be conducted by the authors in this regard, striving to reuse the adsorbent and recover the metallic ions adsorbed in the material.

5.4 CONCLUSIONS

The AG-LTA material maintained the excellent adsorbent properties of LTA zeolite. Furthermore, it demonstrated two important advantages when compared to powdered zeolite: stability in strongly acidic media, and easy separation from the medium once saturated with Fe^{2+} , Al^{3+} , and Mn^{2+} ions, thus avoiding complex filtration or centrifugation steps.

The pilot-scale device containing the AG-LTA together with the experiments conducted in continuous flow showed that an efficient removal of these ions from AMD-affected water can be achieved.

The results showed that the obtained removal rates are high enough to comply with the FAO's guideline for Al^{3+} ion and the most restrictive Brazilian laws for Fe^{2+} and Mn^{2+} ions. The removal of ions was mainly via sorption/cation exchange, although some precipitation such as hydroxide for aluminum cannot be ruled out. The treatment of the data obtained from breakthrough curves suggested that the experimental data fit well to the Thomas model, confirming the existence of ion exchange between the Na^+/K^+ zeolitic cations and the metallic ions from AMD-impacted water. Maximum sorption capacities obtained through area integral were very close to those from the Thomas model, thus evidencing the accuracy of this mathematical model.

It is to note that the pilot-scale treatment system of AMD-impacted water with the AG-LTA sorbent, in addition to the high efficiency in removing metallic ions at toxic level, presents aspects of sustainability and circular economy principles. This is evident in, for example, the use of a synthetic zeolite derived from a hazardous aluminum waste.

The findings of this study support the feasibility of implementing the developed system in a serial configuration. This approach would enhance the removal rates and increase the potential for meeting stringent environmental standards. As a result, it would be possible to

transform polluted river water into water suitable for non-potable use, hence preserving the scarce sources of quality water for drinking use in coal mining regions.

6 CAPÍTULO 6 - REUSO E INCORPORAÇÃO DE ADSORVENTE ALTERNATIVO SATURADO DE ÍONS METÁLICOS CALCINADO EM ARGAMASSA COMERCIAL COLANTE

RESUMO

Neste estudo foi avaliada a possibilidade de reciclagem/reuso do adsorvente zeólita LTA imobilizada em agarose (AG) saturado com os íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} removidos em estudo de remediação de água impactada pela drenagem ácida de mina (DAM). A reutilização do adsorvente foi avaliada em duas condições, (i) com ensaios de dessorção das espécies metálicas em ácido sulfúrico (0,1 M) e (ii) com a calcinação (725 °C e 1000 °C) do adsorvente saturado de íons visando sua inertização para ser usado como insumo em argamassa para a construção civil. Foi possível dessorver ~100% dos íons metálicos produzindo um lixiviado ácido com potencial para atuar como coagulante na remoção de turbidez, cor aparente e fosfato. O produto da calcinação do adsorvente a 1000 °C foi caracterizado, pelas técnicas microscópicas e espectroscópicas, como composto majoritariamente por óxidos dos metais adsorvidos e quartzo. A argamassa comercial incorporada com 5 e 10% (m/m) do resíduo sólido calcinado a 1000 °C foi estável quimicamente frente aos testes de solubilização em água e lixiviação ácida. As concentrações dos metais nas soluções testes ficaram abaixo dos limites estabelecidos nas legislações nacionais. A inertização do material adsorvente saturado de íons calcinado na argamassa comercial, além de ser uma alternativa promissora de utilização deste resíduo como insumo nos materiais de construção, contribui diretamente para a economia circular, diminuindo a dependência da matéria-prima virgem.

Palavras-chave: adsorvente saturado de íons; resíduos sólidos; reuso; calcinação; incorporação; argamassa.

ABSTRACT

In this study, the possibility of recycling/reusing the LTA zeolite adsorbent immobilized in agarose (AG) saturated with Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Al^{3+} metal ions removed in a remediation study of water impacted by acid mine drainage (AMD) was evaluated. The reuse of the adsorbent was evaluated under two conditions, (i) with desorption tests of the metal species in sulfuric acid (0.1 M) and (ii) with calcination (725 °C and 1000 °C) of the ion-saturated adsorbent aiming its inertization to be used as an input in mortar for civil construction. It was possible to desorb ~100% of the metal ions producing acid leachate with the potential to act as a coagulant in the removal of turbidity, apparent color, and phosphate. The product of the calcination of the adsorbent at 1000 °C was characterized, via microscopic and spectroscopic techniques, as composed mainly of oxides of the adsorbed metals and quartz. The commercial mortar incorporated with 5 and 10% (m/m) of the solid residue calcined at 1000 °C was chemically stable against the water solubilization and acid leaching tests. The concentrations of metals in the test solutions were below the limits established in Brazilian legislation. The inertization of the calcined ion-saturated adsorbent material in commercial mortar, besides being a promising alternative for the use of this waste as an input in construction materials, contributes directly to the circular economy, decreasing the dependence on virgin raw materials.

Keywords: ion-saturated adsorbent; solid waste; reuse; calcination; incorporation; mortar.

6.1 INTRODUÇÃO

No último século a população mundial quadruplicou e as estimativas indicam que até o ano de 2050 a população mundial aumente em até 2,4 bilhões de pessoas o que implica no aumento do consumo de recursos naturais, entre os quais, a água (BAILLIE; ZHANG, 2018; RUVIARO et al., 2021). O acesso à água é cada vez mais difícil, devido principalmente à poluição dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Portanto as técnicas de tratamento da água, como a troca iônica, coagulação, precipitação, sorção, entre outras são essenciais para purificação da água para uso nas mais variadas atividades humanas (RUVIARO et al., 2021).

Porém, durante o processo de tratamento da água é comum que seja gerado resíduos contendo contaminantes inorgânicos (como metais) e orgânicos removidos da água. Caso esses resíduos não tenham uma destinação mais nobre, irão se somar aos resíduos sólidos urbanos que possuem previsão de atingir a marca de 3,4 bilhões de toneladas no mundo até 2025 (MARY JOSEPH et al., 2020).

As estratégias de gestão de resíduos adotadas por cada país dependem muito do seu grau de desenvolvimento. Mundialmente, cerca de 19% dos resíduos gerados são reciclados e 11% são incinerados para a geração de energia térmica e elétrica (LIZÁRRAGA-MENDIOLA; LÓPEZ-LEÓN; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, 2022; MARY JOSEPH et al., 2020).

Porém, a incineração de resíduos sólidos naturalmente produz cinzas residuais ou volantes que precisam ser valorizadas para mitigar possíveis impactos ambientais e sociais. A exemplo, o esgotamento do espaço em aterros sanitários e a contaminação do solo e água por metais pesados presentes nestas cinzas (MAFALDA MATOS; SOUSA-COUTINHO, 2022; OH et al., 2022). Essa prática reduz a necessidade de mineração e transporte de agregados e prolonga a vida útil dos aterros sanitários, entre outros benefícios ambientais (CLAVIER et al., 2020), enquanto o fabricante do material de construção pode economizar no custo das matérias-primas. Vale ressaltar que a construção civil consome cerca de 3 bilhões de toneladas de recursos naturais anualmente e é responsável por 34% das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera (LIZÁRRAGA-MENDIOLA; LÓPEZ-LEÓN; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, 2022).

São muitos os relatos da utilização de cinzas oriundas da incineração de resíduos sólidos em materiais de construção civil, produção de tijolos, inúmeros materiais cerâmicos e geopolímeros que são utilizados na fabricação de cimentos e argamassas (AL-GHOUTI et al.,

2021; MAFALDA MATOS; SOUSA-COUTINHO, 2022; MARY JOSEPH et al., 2020; RUVIARO et al., 2021; SUN et al., 2021; TAN et al., 2022). Na maioria destes estudos a incorporação das cinzas de incineração não prejudicou o desempenho do material de construção no que se refere a trabalhabilidade, endurecimento, desempenho mecânico ou durabilidade (MAFALDA MATOS; SOUSA-COUTINHO, 2022).

Mesmo assim, a utilização desses resíduos em materiais de construção deve ser acompanhada de testes que incluem a resistência mecânica do material produzido e a avaliação da possibilidade de lixiviação de metais pesados para a natureza devido as intempéries e/ou exposição a condições adversas, como chuvas ácidas (FAN et al., 2021; LIZÁRRAGA-MENDIOLA; LÓPEZ-LEÓN; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, 2022; SUN et al., 2021; TAN et al., 2022).

Outro aspecto importante a ser avaliado é o percentual de cinzas de incineração ou calcinação a ser utilizado, CLAVIER et al., (2020) sugerem em seu estudo que o percentual de cinzas de incineração in natura não ultrapasse 10%, porém indicam que se controlada a liberação de eventuais substâncias tóxicas, como metais pesados, os percentuais de utilização podem chegar 50%.

Cabe destacar que uma parcela significativa dos materiais de construção civil é produzida em temperaturas elevadas, geralmente acima de 1400 °C, o que possibilitaria a adição do resíduo sólido em etapas que antecedem a fase de aquecimento no processo de fabricação do material (CLAVIER et al., 2020). Este procedimento contribuirá para a economia circular do projeto de reciclagem do resíduo, uma vez que essa otimização do processo elimina a necessidade de calcinar o resíduo a parte e reflete em economia de energia.

Neste contexto, em busca de contribuir para a economia circular e vislumbrar uma destinação nobre para o adsorvente zeólita LTA imobilizada em agarose (LTA-AG) saturado de íons metálicos (Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+}) provenientes da remediação de água impactada pela drenagem ácida de mina de carvão, neste estudo é avaliada a possibilidade de reuso do material adsorvente utilizado. O estudo inclui: i) um estudo de dessorção dos íons metálicos do adsorvente LTA-AG em meio ácido; ii) calcinação do adsorvente saturado de íons seguida da caracterização via técnicas microscópicas e espectroscópicas; iii) inertização do material calcinado em argamassa (comercial) colante tipo III (AC-III); iv) estudo preliminar de estabilidade química da argamassa com o material calcinado incorporado frente à legislação vigente.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Ensaios de dessorção

Os ensaios de dessorção foram conduzidos com o objetivo de avaliar a possibilidade de recuperação do adsorvente LTA-AG e dos íons metálicos (Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+}). Fundamentado em estudos preliminares que indicaram que a dessorção ocorria apenas em meio ácido ($\text{pH} \leq 1,0$), foram colocadas 84,50 mg de adsorvente (LTA-AG) saturado de íons em contato com 50 mL do dessorvente H_2SO_4 (0,1 M) sob agitação de 107 rpm por um período de 60 min (tempo pré-definido em ensaios preliminares). Os cátions metálicos dessorvidos foram quantificados via espectroscopia UV-VIS em um Espectrofotômetro Agilent Cary 60, utilizando os métodos Eriocromo Cianina R, Fenantrolina e Periodato para os íons de Al, Fe e Mn, respectivamente (APHA et. al., 2017; USEPA, 1979). Os resíduos sólidos (secos a 42 °C) da etapa de dessorção foram submetidos aos procedimentos descritos na NBR 10006, que dispõe sobre os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos visando a sua classificação segundo a NBR 10004 (ANEXO G) como resíduos não perigosos de classe II A (não inertes) e classe II B (inertes) (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b).

6.2.2 Calcinação do material adsorvente saturado de íons

Em busca de uma alternativa para a reutilização do material saturado de íons, ele foi calcinado visando a utilização dos óxidos residuais formados (óxidos de ferro, alumínio, manganês e silício) como insumos na composição de materiais para a construção civil, como argamassas, rejuntas, cimentos etc. A calcinação foi realizada em um forno mufla da marca Fortelab por 2 horas em duas temperaturas: 725 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . A composição mineralógica do material calcinado foi determinada pela Difração de Raios-X (DRX) (Difratômetro de raios X, Bruker D2 PHASER) com radiação $\text{CuK}\alpha$ à velocidade de varredura de 2° min^{-1} , na faixa de varredura 2θ de 5 a 90°. A caracterização elementar do material foi feita via espectroscopia de energia dispersiva de raios-X através de um detector EDX acoplado a um microscópio eletrônico de varredora (MEV) de bancada (HITACHI TM3030).

6.2.3 Inertização do material calcinado como insumo de argamassa

Visando a possibilidade de utilização do material adsorvente (saturado de íons) calcinado em insumos para materiais de construção e inferir sobre a estabilidade da mistura, o material calcinado foi incorporado a uma argamassa comercial colante do tipo III (AC-III) na proporção de 5% e 10 % (m/m). As proporções foram preparadas com a adição de 0,5 g e 1,0 g de material calcinado a 9,5 g e 9 g de AC-III, respectivamente, e a seguir foram adicionados 2,0 mL de água (segundo a recomendação do fabricante) a cada composição. As misturas foram agitadas manualmente por aproximadamente 2 min (até se obter a consistência adequada) e colocadas para secar por 7 dias em moldes de PVC (policloreto de vinila) flexível para produzir corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 9 mm e altura de 9 mm. Nesta etapa também foram preparados da mesma forma corpos de prova para ensaios em branco com 10 g de AC-III.

6.2.4 Estabilidade química da argamassa incorporada com o material calcinado: estudo de lixiviação

Considerando que foi incorporado um resíduo sólido na argamassa, foi avaliado a estabilidade química do material no que se refere à probabilidade de liberação dos íons dos metais Al, Fe e Mn. Para tanto, dois testes foram realizados: i) no primeiro, os corpos de prova foram submetidos aos procedimentos descritos na NBR 10006 e classificados segundo a NBR 10004 (ANEXO G) que dispõe sobre a classificação de resíduos em inertes ou não inertes (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b); ii) no segundo teste, os corpos de prova foram colocados em contato com meio ácido em solução indicada pela NBR 10005 (ácido acético glacial, $\text{pH}=2,88\pm 0,05$) para verificar a possibilidade de lixiviação ácida (ABNT, 2004c).

A concentração dos metais solubilizados e/ou lixiviados foi determinada via Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP- MS) (Perkin Elmer Sciex, modelo Elan 6000), com introdução da amostra por nebulizador pneumático.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Dessorção dos íons metálicos

No tempo pré-estabelecido (1 hora), a dessorção com a solução ácida (H_2SO_4 0,1 M) foi suficiente para remover ~100 % dos íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} do material adsorvente saturado. Porém, diferentemente do esperado, o material adsorvente (LTA-AG) foi desestruturado durante o processo de dessorção, impossibilitando a sua reutilização. Desta forma, visando a destinação correta do material sólido após a dessorção, os resíduos foram avaliados segundo a NBR 10006 e os resultados comparados com a NBR 10004, o que permitiu classificar os resíduos sólidos em Classe II B (inertes), uma vez que as concentrações dos íons metálicos solubilizados em água ultrapura (Alumínio $0,10 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$; Ferro $0,11 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e Manganês $0,08 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$) foram inferiores ao limite máximo estabelecido pela norma, $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para os íons alumínio, ferro e manganês, respectivamente (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b).

A fase aquosa da etapa de dessorção, rica em sulfatos principalmente de alumínio e ferro pode ser utilizada como coagulante em processos de remoção de turbidez, cor aparente e fosfato. Follmann (2021), removeu mais de 96 % de fosfato de águas residuais municipais utilizando Al^{3+} recuperado do lodo de eletrobiorreatores a membrana com uma solução aquosa de ácido sulfúrico (pH= 1,2). Ruziqna et al. (2020) removeram mais de 93 % da turbidez de amostras de água bruta de uma estação de tratamento com Al^{3+} recuperado (com solução de ácido sulfúrico a pH 2,5) do lodo oriundo de estações de tratamento de água para o abastecimento público.

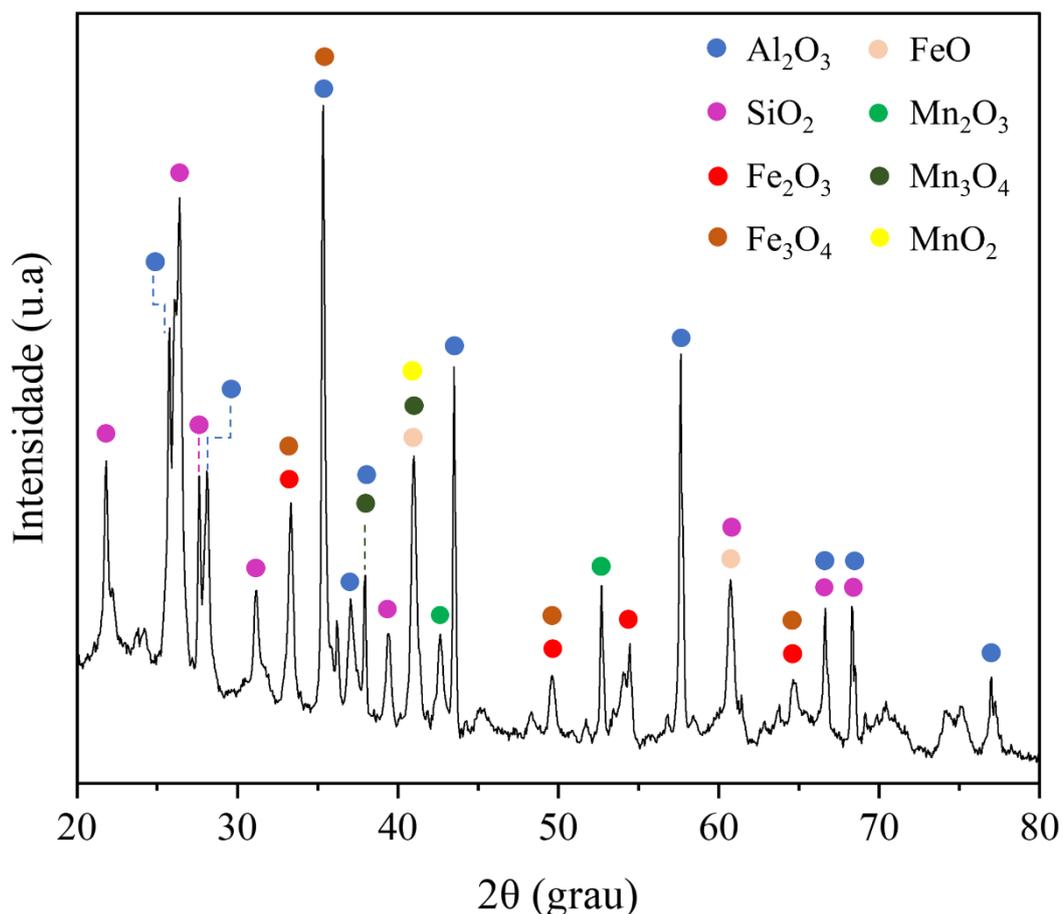
No caso específico do presente trabalho cabe uma avaliação mais detalhada da possibilidade de utilização do lixiviado dos ensaios de dessorção com ácido sulfúrico como coagulante em estudos futuros.

6.3.2 Caracterização do material calcinado

Na Figura 30 é apresentado o difratograma do material calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ o qual, respaldado nos relatos da literatura, confirma que o material saturado de íons foi majoritariamente transformado em óxidos dos metais (Fe, Al e Mn) e quartzo (SiO_2)

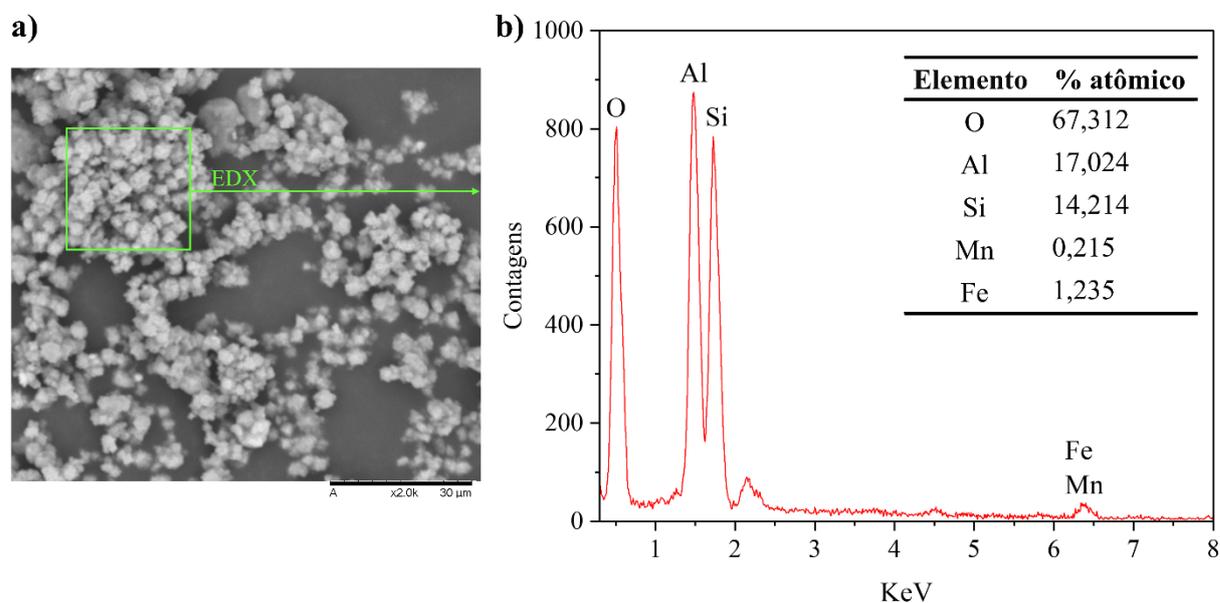
(APOLONIO et al., 2020; DE ANDRADE et al., 2020; LASSO et al., 2013; MEDEIROS et al., 2017; NAJMI et al., 2018; NOVAIS et al., 2019; PRADO et al., 2012; VALVO et al., 2017).

Figura 30 - Difratoograma do material calcinado a 1000 °C



Os óxidos de manganês, que são formados em proporção muito menor quando comparado aos óxidos dos demais metais, são de difícil identificação no difratograma, uma vez que alguns picos característicos destes óxidos são sobrepostos por picos mais intensos dos demais óxidos formados (LIMA; CALEGARO; TICIANELLI, 2006; RASCIO et al., 2010). A imagem MEV (Figura 31a) não é muito reveladora, porém, a análise em EDX (Figura 31b) confirma a presença do manganês, assim como dos demais metais removidos durante o processo de sorção e saturação do adsorvente (LTA-AG).

Figura 31 - a) Imagem MEV ($\times 2 \cdot 10^3$) e b) EDX do material calcinado a 1000 °C



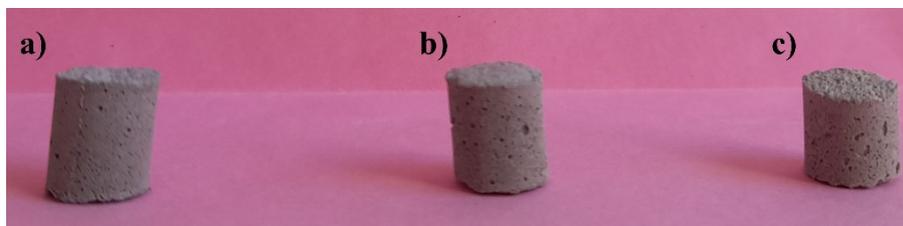
Cabe salientar que a razão inicial (antes da sorção) de Si/Al na zeólita LTA utilizada é de $\sim 1,19$ (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020). Como indicado no capítulo 3 deste trabalho, a razão (Si/Al) para o material adsorvente saturado de íons diminuiu para $\sim 0,80$, similar ao valor observado (0,83) para adsorvente (saturado de íons) calcinado. A redução na razão Si/Al é devida à sorção dos íons alumínio no processo de remediação da água impactada pela DAM e o respectivo aumento do percentual deste elemento observado no EDX.

Esse material rico em óxidos metálicos e quartzo pode ser utilizado como insumo para a produção ou composição de materiais de construção civil, podendo desta forma ser recuperado e contribuir para a valorização de resíduos e a economia circular (LIZÁRRAGA-MENDIOLA; LÓPEZ-LEÓN; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, 2022; MARY JOSEPH et al., 2020).

6.3.3 Inertização do material calcinado em argamassa comercial e estabilidade química do produto

Na Figura 32a-c é mostrado o aspecto visual dos corpos de prova produzidos com a argamassa pura e com o material calcinado (1000 °C) incorporado a 5% e 10% em massa.

Figura 32 - a) argamassa pura; b) argamassa com 5% e c) com 10% do material calcinado a 1000 °C.



Fonte: o autor

Na Tabela 17 são apresentados os resultados do estudo de solubilidade dos metais da argamassa pura (prova em branco) e da argamassa incorporada com o material calcinado frente a NBR 10006. Os resultados mostram que a argamassa incorporada com o material calcinado em ambas as temperaturas passa no teste de solubilidade (em água) proposto pela NBR 10006 tanto para Fe como para o Mn, uma vez que mesmo sem descontar o branco da argamassa pura, as concentrações ficam abaixo dos valores máximos estabelecidos pelo anexo G da norma NBR 10004, 0,3 mg L⁻¹ e 0,1 mg L⁻¹ para Fe e Mn, respectivamente (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b). O que permitiria classificar futuros resíduos desta argamassa incorporada com o material calcinado como não perigosos de classe II B (inertes). Cabe ressaltar que notadamente a solubilização dos metais (Fe e Mn) foi maior no caso da argamassa pura, o que evidencia que o material híbrido apresenta maior estabilidade frente a aplicação da norma.

Tabela 17 - Resultados dos ensaios de estabilidade da argamassa pura e incorporada com o material adsorvente (saturado de íons) calcinado a 725 °C e 1000 °C frente a NBR 10006.

T (°C)	MC (%)	Solubilização em água (NBR 10006)					
		[M ⁿ⁺] (mg L ⁻¹)					
		Fe	Fe*	Mn	Mn*	Al	Al*
725 °C	PB	0,118±0,011	-	0,010±0,001	-	1,335±0,015	-
	5	0,063±0,004	<PB	0,006±0,002	<PB	3,193±0,013	1,858
	10	0,075±0,003	<PB	0,008±0,001	<PB	3,442±0,022	2,107
1000 °C	5	0,084±0,007	<PB	0,006±0,001	<PB	1,253±0,014	<PB
	10	0,074±0,006	<PB	0,005±0,001	<PB	1,230±0,017	<PB

MC= material calcinado; PB= prova em branco; *Concentrações subtraídas da PB.

Por outro lado, a concentração do alumínio no teste de solubilidade (NBR 10006) fica abaixo do limite estabelecido no anexo G ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) da NBR 10004 apenas quando o material incorporado foi calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (descontando a concentração da prova em branco). Esses resultados sugerem que o alumínio solubilizado nesta condição (material incorporado calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) é oriundo exclusivamente da argamassa comercial.

Para o Al a argamassa incorporada com material calcinado a $725 \text{ }^\circ\text{C}$ não mostrou a estabilidade esperada frente a NBR 10006, uma vez que mesmo descontando a concentração das provas em branco, as concentrações obtidas para o Al ficaram acima do valor máximo estabelecido ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) no anexo G da NBR 10004 (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b).

Na Tabela 18, são mostrados os resultados do estudo de solubilidade dos metais da argamassa pura (prova em branco) e da argamassa incorporada com o material calcinado frente ao teste de lixiviação ácida (NBR 10005). Para o ferro a concentração lixiviada (descontando a concentração da prova em branco) da argamassa incorporada com o material calcinado é praticamente negligenciável. Porém, o anexo F presente na NBR 10004 (que dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos), não faz menção ao ferro, assim como não menciona os metais Al e Mn para fins de classificação. Mesmo assim, vale destacar que as concentrações de ferro determinadas são muito inferiores ao estabelecido nos limites legais considerados de lançamento de efluentes ($15,0 \text{ mg L}^{-1}$) e águas de Classe III ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) (BRASIL, 2005; BRASIL., 2011).

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de estabilidade da argamassa pura e incorporada com o material adsorvente calcinado a $725 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ frente a lixiviação ácida ($\text{pH}=2,88\pm 0,05$)

		Lixiviação ácida (NBR 10005)					
T ($^\circ\text{C}$)	MC (%)	[M ⁿ⁺] (mg L^{-1})					
		Fe	Fe*	Mn	Mn*	Al	Al*
725 $^\circ\text{C}$	PB	3,130 \pm 0,020	-	0,902 \pm 0,021	-	2,528 \pm 0,013	-
	5	3,121 \pm 0,027	<PB	1,131 \pm 0,017	0,229	2,824 \pm 0,022	0,296
	10	3,186 \pm 0,015	0,056	1,161 \pm 0,015	0,259	3,022 \pm 0,023	0,494
1000 $^\circ\text{C}$	5	3,140 \pm 0,032	0,010	1,150 \pm 0,010	0,248	2,203 \pm 0,017	<PB
	10	3,124 \pm 0,021	<PB	1,128 \pm 0,015	0,226	2,190 \pm 0,014	<PB

MC= material calcinado; PB= prova em branco; *Concentrações subtraídas da PB.

Para o manganês, as concentrações encontradas no lixiviado ácido (após descontar a concentração das provas em branco), atendem as duas normas mencionadas anteriormente para o ferro (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

Para o alumínio (descontando a concentração das provas em branco) é possível atender a resolução que estabelece o limite legal ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) para águas de Classe III apenas com o material incorporado que foi calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (BRASIL, 2005; BRASIL., 2011), indicando uma estabilidade considerável da argamassa incorporada com o material nesta condição de calcinação.

Cabe destacar que não houve uma diferença significativa nas concentrações dos metais solubilizados em água (NBR 10006) ou lixiviados para a solução ácida (NBR 10005) no que se refere aos percentuais de material calcinado utilizado, 5% ou 10%.

Porém, visando atender as normas e/ou resoluções vigentes, apenas o material calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ poderia ser incorporado a argamassa nas proporções avaliadas (5% e 10%), dado que a concentração solubilizada ou lixiviada do alumínio da argamassa incorporada com o material calcinado a $725 \text{ }^\circ\text{C}$ não atende as legislações vigentes (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b; BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

Na literatura são relatados vários estudos com a utilização de cinzas de incineração de resíduos sólidos como insumos complementares na fabricação ou composição de materiais de construção (CLAVIER et al., 2020; LIZÁRRAGA-MENDIOLA; LÓPEZ-LEÓN; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, 2022). Os percentuais de cinzas utilizadas são comparáveis ou superiores aos utilizados neste trabalho: SUN et al., (2021) utilizaram 10% em peso de cinzas volantes na produção de tijolos, que passaram positivamente por estudos de lixiviação ácida em condições similares às apresentadas no presente estudo; Mafalda Matos e Sousa-Coutinho, (2022) usaram cinzas de incineração de resíduos sólidos urbanos na proporção de 10 e 20 % na composição da mistura para produção de concreto; Sarmiento et al., (2019) utilizaram 6,4 % de cinzas de incineração de resíduos sólidos como fonte mineral na produção de cimento; Fan et al., (2021) usaram até 30 % de cinzas de incineração de resíduos sólidos na composição de material cerâmico para paredes externas. Neste caso, os autores fizeram um teste de lixiviação com ácido acético ($\text{pH}= 2,88$) ao qual o material respondeu bem.

Em síntese, esses resultados evidenciam que a argamassa comercial incorporada com o material adsorvente (saturado de íons) calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ se mostrou promissora frente aos testes de estabilidade química aos quais foi submetida. Cabe ressaltar que a maioria dos materiais de construção são processados em temperaturas relativamente altas, a exemplo, os cimentos são produzidos a temperatura acima de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, o que possibilitaria a adição do

material adsorvente saturado de íons (seco) na fase inicial do processo de produção, refletindo em economia de energia, uma vez que não precisaria calcinar o material separadamente (CLAVIER et al., 2020).

Porém, a efetiva utilização do material (adsorvente saturado de íons) calcinado como insumo ou complemento na composição de materiais de construção deve ser mais bem investigada em estudos futuros com testes que incluem a resistência mecânica (a tração e compressão) do material incorporado com o resíduo calcinado. Cabe também, avaliar a argamassa incorporada com o material calcinado após um tempo maior de cura, a exemplo 28 dias, em cujo caso, possivelmente os resultados para o estudo de estabilidade química serão melhores.

6.4 CONCLUSÃO

A dessorção dos íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} da LTA-AG em meio ácido (pH=1) foi satisfatória (~100%), porém, acompanhada da desestruturação do material adsorvente. Diante da impossibilidade da reutilização do sorvente, o resíduo sólido foi submetido aos procedimentos descritos na NBR 10006 e avaliado segundo a NBR 10004, que permitiram classificá-lo como resíduo não perigoso de Classe II B (inerte), podendo ser destinado em aterro sanitário. O lixiviado ácido deste resíduo surge como um coagulante potencial em processos de remoção de turbidez, cor aparente e fosfato.

A caracterização do material adsorvente saturado de íons calcinado a 1000 °C via as técnicas de DRX e EDX confirmou a transformação do material majoritariamente em óxidos dos metais (Fe, Mn, Al) e quartzo.

A inertização do material adsorvente saturado de íons calcinado (rico em óxidos metálicos e quartzo) em argamassa comercial se mostrou uma alternativa promissora de utilização deste resíduo como insumo para materiais de construção. A argamassa incorporada com 5 e 10% (em massa) do resíduo sólido calcinado a 1000 °C passou bem pelos testes de solubilização em água e lixiviação ácida. As concentrações dos metais nas soluções testes ficaram abaixo dos limites estabelecidos nas legislações nacionais vigentes. A estabilidade química da argamassa com o resíduo calcinado incorporado pode ser melhorada com o aumento no tempo de cura da argamassa produzida.

O estudo carece de investigações sobre parâmetros importantes para a construção civil segundo as resoluções específicas, como avaliação das propriedades mecânicas e físicas do material (ensaios de tração, compressão, massa específica, absorção de água) incorporado com o resíduo calcinado.

Porém, os resultados apresentados evidenciam um potencial promissor para a utilização do material adsorvente saturado de íons calcinado como um insumo ou agregado em materiais de construção, diminuindo o consumo de matéria-prima virgem, preservando os recursos minerais naturais e contribuindo para a valorização de resíduos e a economia circular. Ao considerar que uma gama de materiais de construção é produzida a elevadas temperaturas, a possibilidade de adicionar o material adsorvente saturado de íons nas etapas iniciais do processo de produção poderá ser investigada em estudos futuros.

7 CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES

7.1 CONCLUSÕES GERAIS

Na primeira etapa da Tese, o material híbrido obtido pela imobilização da zeólita LTA em agarose (LTA-AG) mostrou um excelente potencial na remoção dos íons metálicos Al^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} de meios aquosos sintéticos similares àqueles impactados pela DAM. Uma dosagem relativamente baixa de zeólita ($8,57 \text{ g L}^{-1}$) apresentou elevada capacidade de remoção dos íons metálicos da solução sintética ($>95\%$) em condições de elevada acidez, notável facilidade de separação da fase aquosa após a sua saturação e provou ser capaz de contribuir para avanços tecnológicos na remediação de meios aquosos reais impactados pela DAM.

Na segunda etapa da Tese, a LTA(8%) - AG(1,5%) confirmou o seu grande potencial para a remediação de meios aquosos reais impactadas pela drenagem ácida de mina (DAM), ou seja, em baixo pH, o que evidencia a grande estabilidade do material nestas condições. Os estudos cinéticos e isotérmicos em regime de batelada com amostras de água do Rio Sangão (Forquilha/SC) indicaram elevados índices de remoção ($>94\%$) dos íons metálicos, o suficiente para tornar a água tratada apta para o uso secundário, não potável, para os parâmetros considerados. As remoções foram predominantemente via quimissorção para o Mn^{2+} e uma combinação de mecanismos de adsorção em multicamadas para os íons Fe^{2+} e Al^{3+} , o que sugere a formação da camada inicial via quimissorção/troca catiônica e as demais camadas via sorção física.

Na terceira etapa da Tese, a LTA(8%) - AG(1,5%) manteve excelente desempenho em fluxo contínuo ascendente em escala piloto na remediação de águas do Rio Sangão fortemente impactadas pela DAM. Além de evidenciar a alta estabilidade do material em meio ácido, o sistema de tratamento piloto foi capaz de remover os íons metálicos a taxas suficientemente altas para atender a diretriz da FAO para o Al^{3+} e as resoluções brasileiras, que são mais restritivas, para os íons Fe^{2+} e Mn^{2+} . Os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de Thomas, confirmando a existência de troca iônica entre os cátions zeolíticos Na^+/K^+ e os íons metálicos da água impactada pela DAM. As capacidades máximas de sorção obtidas através da integral de área foram compatíveis aos valores obtidos com o modelo matemático de Thomas. Os resultados desta etapa sugerem que a implementação do sistema desenvolvido numa configuração de dispositivos em série contribuirá para melhorias significativas nas taxas de

remoção, o suficiente para transformar a água poluída do rio em água adequada para uso não potável, preservando assim as escassas fontes de água de qualidade para uso potável nas regiões de mineração de carvão e contribuindo para a economia circular na região.

Na quarta etapa, a dessorção dos íons metálicos Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} da LTA-AG em meio ácido foi satisfatória, porém, acompanhada da desestruturação do material adsorvente. Desta forma a LTA-AG saturada de íons foi calcinada para formar majoritariamente óxidos dos metais (Fe, Mn, Al) e de silício e inertizada como insumo de material de construção (argamassa comercial). A argamassa com o material calcinado a 1000 °C incorporado se mostrou quimicamente estável frente aos ensaios de estabilidade química. As concentrações dos metais solubilizados ou lixiviados ficaram abaixo dos limites estabelecidos nas legislações nacionais vigentes. Essa estabilidade evidencia o potencial promissor para a utilização do material (saturado) calcinado como um insumo em material de construção, diminuindo a dependência da matéria-prima virgem e contribuindo para a economia circular.

Cabe destacar a contribuição científica desta tese à economia circular e à sustentabilidade do processo: a partir de resíduos perigosos da indústria do alumínio é possível sintetizar uma zeólita, a qual, após imobilização em gel de agarose, para diminuir sua solubilidade em meio ácido, é capaz de remover eficientemente, em regimes de batelada e fluxo contínuo, íons metálicos em concentrações tóxicas de águas naturais poluídas por DAM e finalmente transformar por calcinação o adsorvente saturado de íons em um material promissor para utilização como insumo alternativo em materiais de construção civil.

7.2 RECOMENDAÇÕES

Em busca de aprimorar o sistema de tratamento de água fluvial apresentado e contribuir para futuros avanços tecnológicos na aplicação das técnicas de sorção, assim como para a economia circular, as seguintes sugestões de pesquisas futuras são elencadas:

- ✓ Fazer a caracterização físico-química de todos os parâmetros legais da água pós-tratamento para avaliar o seu enquadramento como água de reuso secundário em relação aos parâmetros não avaliados neste estudo;
- ✓ Conduzir ensaios toxicológicos da água impactada pela DAM pré e pós-tratamento para verificar a sua real utilização como água para reuso secundário não potável;

- ✓ Implementar o sistema piloto desenvolvido em série visando atender as legislações vigentes;
- ✓ Fazer a implantação de uma planta piloto *in situ* as margens do Rio Sangão e/ou nos rios que compõem as bacias hidrográficas comprometidas pela extração do carvão mineral;
- ✓ Fazer uma avaliação mais detalhada da possibilidade de utilização como coagulante do lixiviado dos ensaios de dessorção com o ácido sulfúrico;
- ✓ Investigar a influência do aumento no tempo de cura, na estabilidade da argamassa comercial com o material adsorvente (saturado) calcinado incorporado;
- ✓ Fazer ensaios mecânicos e físicos segundo as normas reguladoras na argamassa comercial com o material adsorvente (saturado) calcinado incorporado;
- ✓ Avaliar a possibilidade de utilizar o adsorvente LTA-AG saturado de íons nas etapas que antecedem à elevação da temperatura no processo de fabricação dos materiais de construção civil, dispensando a etapa de calcinação a parte.

REFERÊNCIAS

- ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1619–1627, abr. 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135402005249>>.
- AKA, E. C.; NONGBE, M. C.; EKOU, T.; EKOU, L.; COEFFARD, V.; FELPIN, F. X. A fully bio-sourced adsorbent of heavy metals in water fabricated by immobilization of quinine on cellulose paper. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 84, p. 174–183, 1 out. 2019.
- AL-GHOUTI, M. A.; KHAN, M.; NASSER, M. S.; AL-SAAD, K.; HENG, O. E. Recent advances and applications of municipal solid wastes bottom and fly ashes: Insights into sustainable management and conservation of resources. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101267, 1 fev. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352186420315674>>.
- ALJERF, L. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Environmental Management**, v. 225, p. 120–132, 1 nov. 2018.
- ALMEIDA FILHO, C. DE. **Síntese de materiais via sol-gel casos: titanato de alumínio e alumina ativada**. 1998. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis, 1998. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/77956>>. Acesso em: 5 abr. 2023.
- AL-MUHTASEB, S. A.; EL-NAAS, M. H.; ABDALLAH, S. Removal of aluminum from aqueous solutions by adsorption on date-pit and BDH activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2–3, p. 300–307, 30 out. 2008.
- AL-SAYDEH, S. A.; EL-NAAS, M. H.; ZAIDI, S. J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 35–44, 25 dez. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X17303969>>.
- AMADOR, I. C. B.; NUNES, K. G. P.; DE FRANCO, M. A. E.; VIEGAS, B. M.; MACÊDO, E. N.; FÉRIS, L. A.; ESTUMANO, D. C. Application of Approximate Bayesian Computational technique to characterize the breakthrough of paracetamol adsorption in fixed bed column. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 132, 1 mar. 2022.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. New York: American Public Health Association, 2017. 1496 p.

APIRATIKUL, R.; CHU, K. H. Improved fixed bed models for correlating asymmetric adsorption breakthrough curves. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, 1 abr. 2021.

APOLONIO, P. H.; LIMA, J. S.; MARINHO, E. P.; NOBREGA, A. C. V.; FREITAS, J. C. O.; MARTINELLI, A. E. Production of geopolymers using rice husk ash as supplementary source of silica. **Ceramica**, v. 66, n. 378, p. 172–178, 1 jun. 2020.

ASPLUND, M. E.; BADEN, S. P.; RUSS, S.; ELLIS, R. P.; GONG, N.; HERNROTH, B. E. Ocean acidification and host-pathogen interactions: Blue mussels, *Mytilus edulis*, encountering *Vibrio tubiashii*. **Environmental Microbiology**, v. 16, n. 4, p. 1029–1039, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos** Abnt Rio de Janeiro. Abnt, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro. ABNT, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro. ABNT, 2004b.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–11, 2017. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/3039817/>>.

AYELE, L.; PÉREZ-PARIENTE, J.; CHEBUDE, Y.; DÍAZ, I. Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 485–490, 1 nov. 2016.

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **FAO**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 1985. v. 29174 p.

BAEK, G.; KIM, J.; LEE, C. A review of the effects of iron compounds on methanogenesis in anaerobic environments. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, p. 109282, 1 out. 2019.

BAILLIE, J.; ZHANG, Y.-P. Space for nature. **Science**, v. 361, n. 6407, p. 1051–1051, 14 set. 2018.

BANERJEE, S.; BARMAN, S.; HALDER, G. Sorptive elucidation of rice husk ash derived synthetic zeolite towards deionization of coalmine wastewater: A comparative study. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 5, p. 137–151, 1 set. 2017.

BELAABED, R.; ELABED, S.; ADDAOU, A.; LAAJAB, A.; RODRÍGUEZ, M. A.; LAHSINI, A. Synthesis of LTA zeolite for bacterial adhesion. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, n. 4, p. 152–158, 1 jul. 2016.

BHANDARI, R.; VOLLI, V.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of fly ash based mesoporous catalyst for transesterification of soybean oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 906–914, 1 jun. 2015.

BOUABID, S.; TINAKOUA, A.; LAKHDAR-GHAZAL, N.; BENAZZOUZ, A. Manganese neurotoxicity: behavioral disorders associated with dysfunctions in the basal ganglia and neurochemical transmission. **Journal of Neurochemistry**, v. 136, n. 4, p. 677–691, 1 fev. 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jnc.13442>>.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, fev. 2007.

BRASIL. **Portaria Ministério da Saúde 518/2004 de 25 de março de 2004**.2004. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2022.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**.2005. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2022.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430/2011**.2011. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627>. Acesso em: 18 jan. 2022.

CAO, L.; LI, N. Activated-carbon-filled agarose hydrogel as a natural medium for seed germination and seedling growth. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 177, p. 383–391, 30 abr. 2021.

CASTILHOS, Z. C.; REGO, F.; FERNANDES, C. A bacia carbonífera sul catarinense e os impactos e passivos da atividade da indústria extrativa mineral de carvão na territorialidade. *Em: Recursos minerais& sustentabilidade territorial*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2011. p. 361–386.

CHAIBI, A.; BOUCHEFFA, Y.; BENDJABALLAH-LALAOUI, N. TGA investigation of water and ethanol adsorption over LTA zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 324, p. 111285, 1 set. 2021.

CHEN, J.; DENG, S.; JIA, W.; LI, X.; CHANG, J. Removal of multiple heavy metals from mining-impacted water by biochar-filled constructed wetlands: Adsorption and biotic removal routes. **Bioresource Technology**, v. 331, 1 jul. 2021.

CHITTOO, B. S.; SUTHERLAND, C. Column breakthrough studies for the removal and recovery of phosphate by lime-iron sludge: Modeling and optimization using artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 7, p. 1847–1859, 1 jul. 2020.

CHOSTAK, C. L.; DE CAMPOS, M. S.; DA SILVA, S. B.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 356–363, 1 mar. 2015.

CHOSTAK, C. L.; LÓPEZ-DELGADO, A.; PADILLA, I.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Remoção de íons de alumínio, ferro e manganês de águas impactadas pela drenagem ácida de mina com zeólita Linde Type-A imobilizada em gel de agarose: Estudo cinético e isotérmico. **Quim.Nova**, v. submitted, 2023a.

CHOSTAK, C. L.; LÓPEZ-DELGADO, A.; PADILLA, I.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Agarose-Immobilized LTA Zeolite: a Novel Material to Use in an Improved Treatment Process of Mine-Impacted Water. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 6, p. 365, 30 jun. 2023b.

CHU, Y.; KHAN, M. A.; WANG, F.; XIA, M.; LEI, W.; ZHU, S. Kinetics and equilibrium isotherms of adsorption of Pb(II) and Cu(II) onto raw and arginine-modified montmorillonite. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 5, p. 1067–1078, 1 maio 2019.

CLAVIER, K. A.; PARIS, J. M.; FERRARO, C. C.; TOWNSEND, T. G. Opportunities and challenges associated with using municipal waste incineration ash as a raw ingredient in cement production – a review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 160, p. 104888, 1 set. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344920302068>>.

COLAÇO, C. D.; YABUKI, L. N. M.; ALCÂNTARA, A. L.; MENEGÁRIO, A. A. Coeficientes de difusão de metais em materiais não convencionais (agarose e acetato de celulose) usados na técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1360–1364, 2012.

COLLINS, F.; ROZHKOVSKAYA, A.; OUTRAM, J. G.; MILLAR, G. J. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, p. 109667, 1 jan. 2020.

CORNELIUS, M. L. U.; PRICE, L.; WELLS, S. A.; PETRIK, L. F.; SARTBAEVA, A. The steric influence of extra-framework cations on framework flexibility: An LTA case study. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 234, n. 7–8, p. 461–468, 1 jul. 2019.

CRAVOTTA, C. A.; BRADY, K. B. C. Priority pollutants and associated constituents in untreated and treated discharges from coal mining or processing facilities in Pennsylvania, USA. **Applied Geochemistry**, v. 62, p. 108–130, 1 nov. 2015.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **MWH's Water Treatment**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 1117–1262 p.

DA SILVA FILHO, S. H.; BIESEKI, L.; DA SILVA, A. R.; MAIA, A. A. B.; GIL, R. A. S. S.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of Zeolite A employing Amazon kaolin waste. **Cerâmica**, v. 61, n. 360, p. 409–413, 1 out. 2015.

DANTAS, M. E.; RODRIGUES GOULART, D.; DURINGER, P.; IVETE, J.; ALMEIDA, S.; SÍLVIO, A.; KREBS, J. **Geomorfologia aplicada à gestão integrada de bacias de drenagem: Bacia do Rio Araranguá (SC), Zona Carbonífera Sul-Catarinense.**2005. Disponível em: <<https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/637>>. Acesso em: 21 mar. 2023.

DARAZ, U.; LI, Y.; AHMAD, I.; IQBAL, R.; DITTA, A. Remediation technologies for acid mine drainage: Recent trends and future perspectives. **Chemosphere**, v. 311, 1 jan. 2023.

DE ANDRADE, P. M.; DUFRAYER, C. R.; IONASHIRO, E. Y.; DE BRITO, N. N. The use of metallurgical waste for heterogeneous photo Fenton-Like treatment of cosmetic effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 1 out. 2020.

DE FRANCO, M. A. E.; DE CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M.; SOARES, R. de P.; FÉRIS, L. A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 947–956, 10 set. 2017.

DE SOUZA NEVES ELLENDERSEN, L.; MILINSK, M. C.; FEROLDI, M.; VOLKWEIS ZADINELO, I.; DENA DOS SANTOS, L.; BOLZÓN DE MUNIZ, G. I.; GASPARRINI, L. J.; ALVES, H. J. Biopolymer foam for remediation of aquatic environments contaminated with particulates and heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6131–6138, 1 out. 2018.

DIAS, C. L.; OLIVEIRA, M. L. S.; HOWER, J. C.; TAFFAREL, S. R.; KAUTZMANN, R. M.; SILVA, L. F. O. Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 122, p. 50–60, 1 fev. 2014.

DIAZ DE TUESTA, J. L.; ROMAN, F. F.; MARQUES, V. C.; SILVA, A. S.; SILVA, A. P. F.; BOSCO, T. C.; SHINIBEKOVA, A. A.; AKNUR, S.; KALMAKHANOVA, M. S.; MASSALIMOVA, B. K.; ARROBAS, M.; SILVA, A. M. T.; GOMES, H. T. Performance and modeling of Ni(II) adsorption from low concentrated wastewater on carbon microspheres prepared from tangerine peels by FeCl₃-assisted hydrothermal carbonization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, 1 out. 2022.

DIAZ DE TUESTA, J. L.; SILVA, A. M. T.; FARIA, J. L.; GOMES, H. T. Adsorption of Sudan-IV contained in oily wastewater on lipophilic activated carbons: kinetic and isotherm modelling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 17, p. 20770–20785, 1 jun. 2020.

DOČEKALOVÁ, H.; DIVIŠ, P. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. **Talanta**, v. 65, n. 5, p. 1174–1178, 15 mar. 2005.

DUAN, Y.; FREYBURGER, A.; KUNZ, W.; ZOLLFRANK, C. Lignin/Chitin Films and Their Adsorption Characteristics for Heavy Metal Ions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6965–6973, 7 maio 2018.

EL HANKARI, S.; BOUSMINA, M.; EL KADIB, A. Biopolymer@Metal-Organic Framework Hybrid Materials: A Critical Survey. **Progress in Materials Science**, v. 106, p. 100579, 1 dez. 2019.

FALAGÁN, C.; YUSTA, I.; SÁNCHEZ-ESPAÑA, J.; JOHNSON, D. B. Biologically-induced precipitation of aluminium in synthetic acid mine water. **Minerals Engineering**, v. 106, p. 79–85, 15 maio 2017.

FAN, Y.; LI, S.; LI, Y.; LIANG, H.; TANG, M.; HUANG, K.; ZHU, L. Recycling of municipal solid waste incineration fly ash in foam ceramic materials for exterior building walls. **Journal of Building Engineering**, v. 44, 1 dez. 2021.

FARRAG, A. E. H. A.; ABDEL MOGHNY, Th.; MOHAMED, A. M. G.; SALEEM, S. S.; FATHY, M. Abu Zenima synthetic zeolite for removing iron and manganese from Assiut governorate groundwater, Egypt. **Applied Water Science**, v. 7, n. 6, p. 3087–3094, out. 2017.

FOLLMANN, H. V. D. M. **Valorização do lodo resultante de processo de eletrocoagulação para tratamento de esgoto sanitário: recuperação e reutilização do alumínio e estudo da adequabilidade e segurança do lodo para uso na agricultura**. 2021. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006147>>.

FRANZEN, M. **Atlas geoquímico da mesorregião sul de Santa Catarina**. 1. ed. Porto Alegre: CPRM, 2022. 303 p.

FRANZEN, M.; CARDOSO, A. T.; HOELZEL, M. C.; SANTOS, L. Delimitação das áreas afetadas pela mineração de carvão no sul de Santa Catarina. (ABAS) Em: 1º Congresso Latino-Americano de Drenagem Ácida de Mina. Belo Horizonte:, 2021, [...]. 2021. p. 1–8.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1 out. 1907. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1907-5723/html>>.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, mar. 2011.

FUERSTENAU, M. C.; PALMER, B. R. Anionic flotation of oxides and silicates. *Em: Flotation A.M. Gaudin Memorial*. New York: A.I.M.E., 1976. p. 148–196.

GE, Y.; LI, Z. Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 7181–7192, 7 maio 2018.

GEORGE TCHOBANOGLIOUS; FRANKLIN LOUIS BURTON;; H. DAVID STENSEL. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Companies, Inc, 2003. 1819 p.

GIMENEZ, A. R. **Estudo do potencial das conchas de moluscos para o tratamento da drenagem ácida de mineração de carvão**. 2017. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

GOLBAD, S.; KHOSHNOUD, P.; ABU-ZAHRA, N. Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite from fly ash for the removal of lead ions from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 135–142, 1 jan. 2017.

GRECCO, S. de T. F.; RANGEL, M. do C. ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

GUO, X.; NAVROTSKY, A. Hydration dynamics in zeolite A - An X-ray diffraction and infrared spectroscopic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 268, p. 197–201, 15 set. 2018.

HADI, M.; SAMARGHANDI, M. R.; MCKAY, G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 408–416, jun. 2010.

HASHEMI, P.; NORESSON, B.; OLIN, A. Properties of a high capacity iminodiacetate–agarose adsorbent and its application in a flow system with on-line buffering of acidified samples for accumulation of metal ions in natural waters. **Talanta**, v. 49, n. 4, p. 825–835, 12 jul. 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003991409900079X>>.

HE, K.; CHEN, Y.; TANG, Z.; HU, Y. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2778–2788, 1 fev. 2016.

HERNROTH, B.; TASSIDIS, H.; BADEN, S. P. Immunosuppression of aquatic organisms exposed to elevated levels of manganese: From global to molecular perspective. **Developmental & Comparative Immunology**, v. 104, p. 103536, 1 mar. 2020.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

HONG, M.; YU, L.; WANG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, Z.; DONG, L.; ZAN, Q.; LI, R. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 363–372, 1 mar. 2019a.

HONG, M.; YU, L.; WANG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, Z.; DONG, L.; ZAN, Q.; LI, R. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 363–372, 1 mar. 2019b.

HÖSSJER, O. On the coefficient of determination for mixed regression models. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 138, n. 10, p. 3022–3038, 1 out. 2008.

HUANG, G.; ZHANG, M.; LIU, C.; LI, L.; CHEN, Z. Heavy metal(loid)s and organic contaminants in groundwater in the Pearl River Delta that has undergone three decades of urbanization and industrialization: Distributions, sources, and driving forces. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 913–925, 1 set. 2018.

IGHALO, J. O.; KURNIAWAN, S. B.; IWUOZOR, K. O.; ANIAGOR, C. O.; AJALA, O. J.; OBA, S. N.; IWUCHUKWU, F. U.; AHMADI, S.; IGWEGBE, C. A. A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage (AMD). **Process Safety and Environmental Protection**, v. 157, p. 37–58, 1 jan. 2022.

IRDEMEZ, Ş.; DEMIRCIOĞLU, N.; YILDIZ, Y. Ş. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 1231–1235, 21 set. 2006.

ISIDORI, A.; BORIN, L.; ELLI, E.; LATAGLIATA, R.; MARTINO, B.; PALUMBO, G.; PILO, F.; LOSCOCCO, F.; VISANI, G.; CIANCIULLI, P. Iron toxicity – Its effect on the bone marrow. **Blood Reviews**, v. 32, n. 6, p. 473–479, 1 nov. 2018.

IZA - SC. **Database of Zeolite Structures, Zeolite Framework Types**. Disponível em: <https://america.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php>. Acesso em: 5 abr. 2023.

JACAS-RODRÍGUEZ, A.; RODRÍGUEZ-PASCUAL, P.; FRANCO-MANZANO, D.; CONTRERAS, L.; POLOP, C.; RODRIGUEZ, M. A. Mixed matrix membranes prepared from polysulfone and linde type A zeolite. **Science and Engineering of Composite Materials**, v. 27, n. 1, p. 236–244, 1 jan. 2020.

JEREMIAS, T. C.; PINEDA-VÁSQUEZ, T.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Use of Eggshell as a Low-Cost Biomaterial for Coal Mine-Impacted Water (MIW) Remediation: Characterization and Statistical Determination of the Treatment Conditions. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 12, 1 dez. 2020.

JHA, B.; SINGH, D. N. ChemInform Abstract: A Review on Synthesis, Characterization and Industrial Applications of Flyash Zeolites. **ChemInform**, v. 43, n. 25, p. no-no, 19 jun. 2012.

JIAO, Y.; ZHANG, C.; SU, P.; TANG, Y.; HUANG, Z.; MA, T. A review of acid mine drainage: Formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 170, p. 1240–1260, 1 fev. 2023.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: A review. **Science of the Total Environment**, v. 338, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 3–14, 1 fev. 2005.

JOVANOVIĆ, D. S. Physical adsorption of gases. **Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere**, v. 235, n. 1, p. 1203–1213, nov. 1969.

KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W. N. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. **Science of The Total Environment**, v. 366, n. 2–3, p. 395–408, 1 ago. 2006.

KLEIN, G. L. Aluminum toxicity to bone: A multisystem effect? **Osteoporosis and Sarcopenia**, v. 5, n. 1, p. 2–5, mar. 2019.

KUMARI, U.; MISHRA, A.; SIDDIQI, H.; MEIKAP, B. C. Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: Experimental and breakthrough curves analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, 10 jan. 2021.

KUSIN, F. M.; AZANI, N. N. M.; HASAN, S. N. M. S.; SULONG, N. A. Distribution of heavy metals and metalloid in surface sediments of heavily-mined area for bauxite ore in Pengerang, Malaysia and associated risk assessment. **Catena**, v. 165, p. 454–464, 1 jun. 2018.

KWAKYE-AWUAH, B.; SEFA-NTIRI, B.; VON-KITI, E.; NKRUMAH, I.; WILLIAMS, C. Adsorptive removal of iron and manganese from groundwater samples in Ghana by zeolite synthesized from bauxite and kaolin. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 9, 2019.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **K. Vetensk. Acad. Handl.**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1 nov. 1916.

LASSO, P. R. O.; VAZ, C. M. P.; BERNARDI, A. C. de C.; DE OLIVEIRA, C. R.; BACCHI, O. O. S. Avaliação do uso de resíduos de construção e demolição reciclados como corretivo da acidez do solo. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 37, n. 6, p. 1659–1668, 2013.

LEE, C. G.; KIM, J. H.; KANG, J. K.; KIM, S. B.; PARK, S. J.; LEE, S. H.; CHOI, J. W. Comparative analysis of fixed-bed sorption models using phosphate breakthrough curves in slag filter media. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 7, p. 1795–1805, 14 ago. 2015.

LI, H.; ZHENG, F.; WANG, J.; ZHOU, J.; HUANG, X.; CHEN, L.; HU, P.; GAO, J. ming; ZHEN, Q.; BASHIR, S.; LIU, J. L. Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, 15 jun. 2020a.

LI, J.; LI, M.; SONG, Q.; WANG, S.; CUI, X.; LIU, F.; LIU, X. Efficient recovery of Cu(II) by LTA-zeolites with hierarchical pores and their resource utilization in electrochemical denitrification: Environmentally friendly design and reutilization of waste in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, 15 jul. 2020b.

LI, W.; JIN, H.; XIE, H.; WANG, D.; LEI, E. Utilization of electrolytic manganese residue to synthesize zeolite A and zeolite X for Mn ions adsorption. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2022a.

LI, X.; GUO, Y.; CAI, J.; BAO, W. Experimental study on the treatment of acid mine drainage containing heavymetals with domestic waste pyrolysis ash. **Water Science and Technology**, v. 85, n. 11, p. 3225–3239, 1 jun. 2022b.

LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A. Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, n. 2, p. 152–160, 15 maio 2006.

LIN, Z.; YUAN, P.; YUE, Y.; BAI, Z.; ZHU, H.; WANG, T.; BAO, X. Selective adsorption of Co(II)/Mn(II) by zeolites from purified terephthalic acid wastewater containing dissolved aromatic organic compounds and metal ions. **Science of the Total Environment**, v. 698, 1 jan. 2020.

LIU, H.; YUAN, D.; LIU, G.; XING, J.; LIU, Z.; XU, Y. Oxygen-selective adsorption on high-silica LTA zeolite. **Chemical Communications**, v. 56, n. 75, p. 11130–11133, 25 set. 2020.

LIZÁRRAGA-MENDIOLA, L.; LÓPEZ-LEÓN, L. D.; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, G. A. Municipal Solid Waste as a Substitute for Virgin Materials in the Construction Industry: A Review. **Sustainability**, v. 14, n. 24, p. 16343, 7 dez. 2022.

LOBO-RECIO, M. Á.; RODRIGUES, C.; CUSTÓDIO JEREMIAS, T.; LAPOLLI, F. R.; PADILLA, I.; LÓPEZ-DELGADO, A. Highly efficient removal of aluminum, iron, and manganese ions using Linde type-A zeolite obtained from hazardous waste. **Chemosphere**, v. 267, 1 mar. 2021.

LÓPEZ-DELGADO, A.; ROBLA, J. I.; PADILLA, I.; LÓPEZ-ANDRÉS, S.; ROMERO, M. Zero-waste process for the transformation of a hazardous aluminum waste into a raw material to obtain zeolites. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, 10 maio 2020.

LUO, J.; ZHANG, H.; YANG, J. Hydrothermal Synthesis of Sodalite on Alkali-Activated Coal Fly Ash for Removal of Lead Ions. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 605–614, 2016.

MACKENZIE, E. L.; IWASAKI, K.; TSUJI, Y. Intracellular Iron Transport and Storage: From Molecular Mechanisms to Health Implications. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 10, n. 6, p. 997–1030, 1 jun. 2008.

MAFALDA MATOS, A.; SOUSA-COUTINHO, J. Municipal solid waste incineration bottom ash recycling in concrete: Preliminary approach with Oporto wastes. **Construction and Building Materials**, v. 323, 14 mar. 2022.

MAHDAVI, M.; EBRAHIMI, A.; MAHVI, A. H.; FATEHIZADEH, A.; KARAKANI, F.; AZARPIRA, H. Experimental data for aluminum removal from aqueous solution by raw and iron-modified granular activated carbon. **Data in Brief**, v. 17, p. 731–738, 1 abr. 2018.

MAHESHWARI, U.; GUPTA, S. Removal of Cr(VI) from wastewater using activated neem bark in a fixed-bed column: interference of other ions and kinetic modelling studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 18, p. 8514–8525, 14 abr. 2016.

MARCELLO, R. R.; GALATO, S.; PETERSON, M.; RIELLA, H. G.; BERNARDIN, A. M. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1280–1284, set. 2008.

MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions: Part 5. Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 Kt. **J. Chem. SOC., Faraday Trans**, v. 87, n. 18, p. 2985–2999, 1991.

MARKS, B.; PETERS, A.; MCGOUGH, D. Aquatic environmental risk assessment of manganese processing industries. **NeuroToxicology**, v. 58, p. 187–193, 1 jan. 2017.

MARQUARDT, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **J. Soc. Ind. Appl. Math.**, v. 11, n. 2, p. 431–441, 1963.

MARY JOSEPH, A.; SNELLINGS, R.; NIELSEN, P.; MATTHYS, S.; DE BELIE, N. Pre-treatment and utilisation of municipal solid waste incineration bottom ashes towards a circular economy. **Construction and Building Materials**, v. 260, 10 nov. 2020.

MASINDI, V.; FOTEINIS, S.; RENFORTH, P.; NDIRITU, J.; MAREE, J. P.; TEKERE, M.; CHATZISYMEON, E. Challenges and avenues for acid mine drainage treatment, beneficiation, and valorisation in circular economy: A review. **Ecological Engineering**, v. 183, p. 106740, 1 out. 2022.

MASOUDIAN, S. K.; SADIGHI, S.; ABBASI, A. Synthesis and characterization of high aluminum zeolite X from technical grade materials. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 54–60, 2013.

MCCABE, w. l.; SMITH, j. c.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 7. ed. Ciudad de México: McGraw-Hill, 2007. 1–1190 p.

MEDEIROS, R. L. B. A.; OLIVEIRA, A. A. S.; MELO, V. R. M.; MACEDO, H. P.; CARVALHO, A. F. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Estudo da influência da razão combustível/oxidante e da potência do micro-ondas na formação da α -Al₂O₃ via reação de combustão. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 272–280, 1 jul. 2017.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, n. 56, p. 340–346, 2010.

MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; DURRANT, S. F. Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, v. 683, n. 1, p. 107–112, 17 dez. 2010.

MENG, Q.; CHEN, H.; LIN, J.; LIN, Z.; SUN, J. Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 56, p. 254–262, 1 jun. 2017.

MHLONGO, S.; MATIVENGA, P. T.; MARNEWICK, A. Water quality in a mining and water-stressed region. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 446–456, 10 jan. 2018.

MOHAMED, R. M.; MKHALID, I. A.; BARAKAT, M. A. Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 48–53, 1 jan. 2015.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 2–3, p. 183–196, fev. 2001.

MOSTAFA HOSSEINI ASL, S.; GHADI, A.; SHARIFZADEH BAEI, M.; JAVADIAN, H.; MAGHSUDI, M.; KAZEMIAN, H. Porous catalysts fabricated from coal fly ash as cost-effective alternatives for industrial applications: A review. **Fuel**, v. 217, p. 320–342, 1 abr. 2018.

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

MOZAFFARI MAJD, M.; KORDZADEH-KERMANI, V.; GHALANDARI, V.; ASKARI, A.; SILLANPÄÄ, M. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 151334, 15 mar. 2022.

MUBARAK, M. F.; MOHAMED, A. M. G.; KESHAWY, M.; ELMOGHNY, T. A.; SHEHATA, N. Adsorption of heavy metals and hardness ions from groundwater onto modified zeolite: Batch and column studies. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 6, p. 4189–4207, 1 jun. 2022.

MZINYANE, N. N. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage using poly (hydroxamic acid) ligand. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 42, p. 318–336, 1 out. 2022.

NAIDU, G.; RYU, S.; THIRUVENKATACHARI, R.; CHOI, Y.; JEONG, S.; VIGNESWARAN, S. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. **Environmental Pollution**, v. 247, p. 1110–1124, 1 abr. 2019.

NAJMI, N. H.; MOHD YUNOS, N. F. D.; OTHMAN, N. K.; ASRI IDRIS, M. Characterisation of Reduction of Iron Ore with Carbonaceous Materials. **Solid State Phenomena**, v. 280, p. 433–439, ago. 2018.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NEKOU EI, R. K.; PAHLEVANI, F.; ASSEFI, M.; MAROUFI, S.; SAHAJWALLA, V. Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by macroporous ion-exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 389–396, 5 jun. 2019.

NIETO, J. M.; SARMIENTO, A. M.; CANOVAS, C. R.; OLIAS, M.; AYORA, C. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 11, p. 7509–7519, nov. 2013.

NIETO, J. M.; SARMIENTO, A. M.; OLÍAS, M.; CANOVAS, C. R.; RIBA, I.; KALMAN, J.; DELVALLS, T. A. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 445–455, 2007.

NIEVA, N. E.; BORGNINO, L.; GARCÍA, M. G. Long term metal release and acid generation in abandoned mine wastes containing metal-sulphides. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 264–276, 1 nov. 2018.

NOVAIS, A. F.; LIMA, A. P. P.; SANTOS, A. R. da S.; BEZERRA, R. R. R.; FERREIRA, F. C. de L.; SOUZA, D. do N. Caracterização estrutural e morfológica de compostos químicos para produção vítrea. **Scientia Plena**, v. 15, n. 7, 9 ago. 2019.

NUÑEZ GÓMEZ, D. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**. 2014. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

NUÑEZ GÓMEZ, D. **Valorização da casca de camarão para tratamento da drenagem ácida mineral do carvão visando a obtenção de água de reuso**. 2018a. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

NUÑEZ GÓMEZ, D. **Valorização da casca de camarão para tratamento da drenagem ácida mineral do carvão visando a obtenção de água de reuso**. 2018b. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

NUÑEZ-GÓMEZ, D.; ALVES, A. A. de A.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. A. Application of the statistical experimental design to optimize mine-impacted water (MIW) remediation using shrimp-shell. **Chemosphere**, v. 167, p. 322–329, 1 jan. 2017.

NUÑEZ-GÓMEZ, D.; LAPOLLI, F. R.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LOBO-RECIO, M. Á. Optimization of Fe and Mn Removal from Coal Acid Mine Drainage (AMD) with Waste Biomaterials: Statistical Modeling and Kinetic Study. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 3, p. 1143–1157, 1 mar. 2020.

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

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; RODRIGUES, C.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: Isotherm and continuous-flow studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 1 fev. 2019.

OH, K.; MA, H.; YI, H.; KOU, R.; VOLLERO, D.; SCHMIDENBERG, D.; QIAO, Y. Structural parts based on Municipal-Solid-Waste incineration ashes. **Waste Management**, v. 150, p. 185–190, 1 ago. 2022.

OLÍAS, M.; CÁNOVAS, C. R.; NIETO, J. M.; SARMIENTO, A. M. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 10, p. 1733–1749, out. 2006.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 751–755, out. 2005.

POURMAND, N.; SANAGI, M. M.; NAIM, A. A.; WAN IBRAHIM, W. A.; BAIG, U. Dispersive micro-solid phase extraction method using newly prepared poly(methyl methacrylate) grafted agarose combined with ICP-MS for the simultaneous determination of Cd, Ni, Cu and Zn in vegetable and natural water samples. **Analytical Methods**, v. 7, n. 7, p. 3215–3223, 7 abr. 2015.

PRADO, C. M. R.; ALVES, M. I. R.; LELES, M. I. G.; MEDEIROS, R. I.; OTTO, C. R. N.; DAMASCENO, F. C.; BRAIT, C. H. H.; FRANCO, R. I. B. M.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 111–117, jan. 2012.

QIU, Q.; JIANG, X.; LV, G.; CHEN, Z.; LU, S.; NI, M.; YAN, J.; DENG, X. Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. **Powder Technology**, v. 335, p. 156–163, 15 jul. 2018.

RADULOVIĆ, A.; DONDUR, V.; VULIĆ, P.; MILADINOVIĆ, Z.; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G.; DIMITRIJEVIĆ, R. Routes of synthesis of nepheline-type polymorphs: An influence of Na-LTA bulk composition on its thermal transformations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 9, p. 1212–1220, set. 2013.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398–414, mar. 2014.

RASCIO, D. C.; SOUZA, R. F. B. De; TEIXEIRA NETO, É.; SUFFREDINI, H. B.; SANTOS, M. C.; CALEGARO, M. L. Reaproveitamento de óxidos de manganês de pilhas descartadas para eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio básico. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 730–733, 2010.

REZAIIE, B.; ANDERSON, A. Sustainable resolutions for environmental threat of the acid mine drainage. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137211, 15 maio 2020.

ROBERTS, J. J.; MARTENS, P. J. Engineering biosynthetic cell encapsulation systems. *Em: Biosynthetic Polymers for Medical Applications*. Sydney: Elsevier, 2016. p. 205–239.

RODRIGUES, C. **Tratamentos de água fluvial contaminada com drenagem ácida de mineração (DAM) visando a remoção de sulfato: bioestimulação de bactérias redutoras de sulfato e eletrocoagulação**. 2020. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

RODRIGUES, C.; NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; FOLLMANN, H. V. D. M.; SILVEIRA, D. D.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Biostimulation of sulfate-reducing bacteria and metallic ions removal from coal mine-impacted water (MIW) using shrimp shell as treatment agent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, 5 nov. 2020.

RODRIGUES, C.; NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; SILVEIRA, D. D.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. A. Chitin as a substrate for the biostimulation of sulfate-reducing bacteria in the treatment of mine-impacted water (MIW). **Journal of Hazardous Materials**, v. 375, p. 330–338, 5 ago. 2019.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. D. S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: Fundação de Ciência e Tecnologia, 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley, 1984.

RUVIARO, A. S.; SILVESTRO, L.; SCOLARO, T. P.; DE MATOS, P. R.; PELISSER, F. Use of calcined water treatment plant sludge for sustainable cementitious composites production. **Journal of Cleaner Production**, v. 327, 10 dez. 2021.

RUZIQNA, D. P.; SUWARTHA, N.; MOERSIDIK, S. S.; ADITYOSULINDRO, S. Aluminium Recovery from Water Treatment Sludge as Coagulant by Acidification. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 448, n. 1, p. 012045, 1 mar. 2020.

SALEH, T. A.; MUSTAQEEM, M.; KHALED, M. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 17, p. 100617, 1 maio 2022.

SAMANTA, N. S.; BANERJEE, S.; MONDAL, P.; ANWESHAN; BORA, U.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of zeolite from waste Linz-Donawitz (LD) process slag of steel industry for removal of Fe³⁺ from drinking water. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 9, p. 3372–3387, 1 set. 2021.

SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R.; LÓPEZ-DELGADO, A.; PADILLA, I.; GALINDO, R.; LÓPEZ-ANDRÉS, S. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 267–277, 15 maio 2016.

SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R.; PADILLA, I.; LÓPEZ-ANDRÉS, S.; LÓPEZ-DELGADO, A. Eco-friendly bench-scale zeolitization of an Al-containing waste into gismondine-type zeolite under effluent recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 792–802, 10 set. 2017.

SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R.; PADILLA, I.; LÓPEZ-ANDRÉS, S.; LÓPEZ-DELGADO, A. Single and competitive adsorptive removal of lead, cadmium, and mercury using zeolite adsorbent prepared from industrial aluminum waste. **Desalination and Water Treatment**, v. 126, p. 181–195, 1 set. 2018.

SARMIENTO, L. M.; CLAVIER, K. A.; PARIS, J. M.; FERRARO, C. C.; TOWNSEND, T. G. Critical examination of recycled municipal solid waste incineration ash as a mineral source for portland cement manufacture – A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 148, p. 1–10, 1 set. 2019.

SATHVIKA, T.; MANASI; RAJESH, V.; RAJESH, N. Microwave assisted immobilization of yeast in cellulose biopolymer as a green adsorbent for the sequestration of chromium. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 38–46, 1 nov. 2015.

SCHNACK, C. E.; MENEZES, C. T. B. de; CENI, G.; MUNARI, A. B. Qualidade da água no estuário do rio Urussanga (SC, Brasil): um ambiente afetado pela drenagem ácida de mina. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 16, p. 98–106, 2018. Disponível em: <<https://www.seer.ufgrs.br/index.php/rbrasbioci/article/view/114593/61899>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

SCHNEIDER, C. H. **CONTROLE DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS NA MINERAÇÃO DE CARVÃO DE SANTA CATARINA: CASO DA MINA UM II-VERDINHO**. 2006. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2006.

SENTHIL KUMAR, P.; RAMALINGAM, S.; ABHINAYA, R. V.; KIRUPHA, S. D.; MURUGESAN, A.; SIVANESAN, S. Adsorption of metal ions onto the chemically modified agricultural waste. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 40, n. 2, p. 188–197, fev. 2012.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – SGB/CPRM. **Recuperação de Áreas Degradadas por Carvão na Bacia Carbonífera de Santa Catarina**. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Gestao-Territorial/Acoes-Especiais/Saiba-Mais---Recuperacao-de-Areas-Degradadas-por-Carvao-na-Bacia-Carbonifera-de-Santa-Catarina-5402.html>>. Acesso em: 26 mar. 2023.

SHAMSURI, A. A.; DAIK, R. Utilization of an ionic liquid/urea mixture as a physical coupling agent for agarose/talc composite films. **Materials**, v. 6, n. 2, p. 682–698, 2013.

SHAVANDI, M. A.; HADDADIAN, Z.; ISMAIL, M. H. S.; ABDULLAH, N.; ABIDIN, Z. Z. Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 5, p. 750–759, set. 2012.

SHAYESTEHEH, H.; RAJI, F.; KELISHAMI, A. R. Influence of the alkyl chain length of surfactant on adsorption process: A case study. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, 1 fev. 2021.

SILVA, R. de A.; SECCO, M. P.; LERMEN, R. T.; SCHNEIDER, I. A. H.; HIDALGO, G. E. N.; SAMPAIO, C. H. Optimizing the selective precipitation of iron to produce yellow pigment from acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 135, p. 111–117, maio 2019. . Acesso em: 9 dez. 2021.

SILVEIRA DE FARIAS, S.; MARIA COSTA SIQUEIRA, S.; HÍADE SILVA CRISTINO, J.; MARÇAL DA ROCHA, J. Biopolímeros: uma alternativa para promoção do desenvolvimento sustentável. **Revista Geonorte**, v. 7, n. 26, p. 61–77, 2016. . Acesso em: 6 abr. 2023.

SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1785–1803, set. 2014.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, 1 ago. 2018.

SULTANBAYEVA, G. S.; HOLZE, R.; CHERNYAKOVA, R. M.; JUSSIPBEKOV, U. Z. Removal of Fe²⁺-, Cu²⁺-, Al³⁺- and Pb ²⁺-ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 170, p. 173–180, 2013.

SUN, J.; ZHOU, H.; JIANG, H.; ZHANG, W.; MAO, L. Recycling municipal solid waste incineration fly ash in fired bricks: An evaluation of physical-mechanical and environmental properties. **Construction and Building Materials**, v. 294, 2 ago. 2021.

TAFURT-CARDONA, M.; EISMANN, C. E.; SUÁREZ, C. A.; MENEGÁRIO, A. A.; SILVA LUKO, K.; SARGENTINI JUNIOR, É. In situ selective determination of methylmercury in river water by diffusive gradient in thin films technique (DGT) using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized in agarose gel as binding phase. **Analytica Chimica Acta**, v. 887, p. 38–44, 5 ago. 2015.

TAN, J.; DE VLIENER, J.; DESOMER, P.; CAI, J.; LI, J. Co-disposal of construction and demolition waste (CDW) and municipal solid waste incineration fly ash (MSWI FA) through geopolymer technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 362, 15 ago. 2022.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 1 maio 2017.

TANG, Q.; WANG, K.; YASEEN, M.; TONG, Z.; CUI, X. Synthesis of highly efficient porous inorganic polymer microspheres for the adsorptive removal of Pb²⁺ from wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 351–362, 20 ago. 2018.

TARPANI, R. R. Z.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Removal of aluminum from synthetic solutions and well water by chitin: batch and continuous experiments. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 13, p. 3531–3542, 27 mar. 2015.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American chemical society**, v. 66, p. 1664–1666, 1944. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

TOPARE, N. S.; WADGAONKAR, V. S. A review on application of low-cost adsorbents for heavy metals removal from wastewater. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

TOTH, J. State Equation of the Solid-Gas Interface Layers. **Acta Chim. Acad. Sci. Hung**, v. 69, p. 311–328, 1971.

USEPA. **Approved for reporting wastewater analyses**: Washington, DC, USA, 1979.

USEPA. **Guidelines for water reuse**. Washington, D.C.: U.S. Agency for International Development, 2012. v. 1643 p.

VALVO, M.; LIIVAT, A.; ERIKSSON, H.; TAI, C. W.; EDSTRÖM, K. Iron-Based Electrodes Meet Water-Based Preparation, Fluorine-Free Electrolyte and Binder: A Chance for More Sustainable Lithium-Ion Batteries? **ChemSusChem**, v. 10, n. 11, p. 2431–2448, 9 jun. 2017.

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURÃES, L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 101–118, 15 set. 2019.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 722–730, 1 abr. 2011.

VELOSO, C. M.; RANGEL, M. do C. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2133–2141, 2009.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

WALTER, T. P.; BACK, Á. J. QUALIDADE DA ÁGUA EM BACIA HIDROGRÁFICA COM MINERAÇÃO DE CARVÃO: estudo de caso da bacia do Rio Tonim, município de Criciúma, SC. Em: XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2009, Campo Grande - MS. [...]. Campo Grande - MS: 2009.

WANG, X.; XU, J.; SONG, Y. Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies on chloride adsorption from simulated concrete pore solution by core@shell zeolite-LTA@Mg-Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 209, 1 ago. 2021.

WANG, Y.; DING, S.; GONG, M.; XU, S.; XU, W.; ZHANG, C. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. **Analytica Chimica Acta**, v. 945, p. 47–56, 16 nov. 2016.

WANG, Z.; XU, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y. Review: Acid Mine Drainage (AMD) in Abandoned Coal Mines of Shanxi, China. **Water**, v. 13, n. 1, p. 8, 23 dez. 2020.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–59, abr. 1963.

WEINBERGER, R. **Practical Capillary Electrophoresis**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2000. 1–462 p.

WESLER, S.; DE BRIDA, I. C.; GEREMIAS, R.; DE MENEZES, C. T. B.; PINEDA-VASQUEZ, T. Removal of iron ions from water contaminated with acid mine drainage by geopolymer derived from rice husk ash and ceramic residue. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 6, p. 1123–1133, 2021.

WILKS, D. S. **Statistical Methods in the Atmospheric Sciences**. 2. ed. United States of America: Elsevier Academic Press Publications, 2006. 649 p.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 126–134, jan. 2011.

WITZLER, M.; OTTENSMEYER, P. F.; GERICKE, M.; HEINZE, T.; TOBIASCH, E.; SCHULZE, M. Non-Cytotoxic Agarose/Hydroxyapatite composite scaffolds for drug release. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 14, 2 jul. 2019.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 7 fev. 2001.

YANG, R. T. Frontmatter. *Em*: **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003. p. i–xii.

YOLDI, M.; FUENTES-ORDOÑEZ, E. G.; KORILI, S. A.; GIL, A. Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 183–191, 1 out. 2019.

YOU, X.; WANG, R.; ZHU, Y.; SUI, W.; CHENG, D. Comparison of adsorption properties of a cellulose-rich modified rice husk for the removal of methylene blue and aluminum (III) from their aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 170, 15 out. 2021.