

Resíduos de Mineração como Adsorvente “Eco-Friendly” para Remoção de Íons Manganês: Cinética e Estudos de Equilíbrio

Mining Waste as an Adsorbent "Eco-Friendly" for Ion Removal Manganese: Kinetics and Equilibrium Studies

Marcos V. A. Mendes & Vanessa N. Alves

Este trabalho tem como objetivo avaliar a cinética e o equilíbrio de adsorção de materiais provenientes de resíduos de mineração frente a íons manganês. Os experimentos de cinética foram conduzidos variando-se o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, enquanto os experimentos termodinâmicos variaram a concentração do adsorvato em solução. O modelo cinético teórico de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do rejeito de flotação e da lama, e o de pseudo-segunda ordem para o rejeito magnético. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou excelente ajuste para todos os materiais.

Palavras-chave: *cinética; isotermas; resíduos de mineração.*

This work aims to evaluate the kinetics and equilibrium of adsorption of materials from mining waste against manganese ions. The kinetics experiments were conducted by varying the contact time between the adsorbent and the adsorbate, while the thermodynamic experiments varied the concentration of the adsorbate in solution. The pseudo-first order theoretical kinetic model was the one that best fitted the experimental data for the flotation tailings and the slurry, and the pseudo-second order for the magnetic tailings. The Langmuir isotherm model showed an excellent fit for all the materials.

Keywords: *kinetics; isotherms; mining residues.*

Introdução

A adsorção é um fenômeno fundamental em diversos processos nas mais variadas áreas da ciência e da engenharia, contemplando desde a purificação de água até a catálise química. Consiste basicamente na adesão de moléculas ou partículas de uma substância (adsorvato), dispersas em fluidos líquidos ou gasosos (adsortivo) a uma superfície sólida (adsorvente).^{1,2}

A cinética de adsorção permite descrever como a taxa de adsorção varia com o tempo e como as moléculas ou partículas interagem com a superfície do material adsorvente.³ Logo, compreender a cinética do processo de adsorção é fundamental, permitindo otimizar e desenvolver estratégias mais eficazes para o controle de processos que envolvem fenômenos de adsorção, sejam eles em escala laboratorial ou industrial.

Os dados experimentais observados nos ensaios para avaliação da cinética do processo de adsorção geralmente são modelados por modelos matemáticos que melhor se ajustam aos pontos experimentais, sendo os modelos de Pseudo-primeira Ordem, Pseudo-segunda Ordem, Weber e Morris, e Elovich os mais comuns. Estes irão fornecer parâmetros fundamentais para o entendimento dos mecanismos de adsorção.^{1,2,4}

As isoterms de adsorção também são cruciais para análise de processos de adsorção, principalmente devido ao fato de descreverem a relação entre a quantidade de adsorvato retido na superfície do adsorvente e a concentração de adsorvato na solução aquosa (fase líquida ou gasosa) quando o sistema se encontra em equilíbrio.¹

São ferramentas poderosas na caracterização e compreensão dos processos de adsorção, permitindo obter insights valiosos sobre a afinidade entre o adsorvato e a superfície do material adsorvente, bem como os mecanismos subjacentes a esse processo. Ao dominar as nuances das isoterms de adsorção, pode-se projetar sistemas mais eficazes, com redução de custos operacionais.

Do mesmo modo que nos ensaios de cinética de adsorção, os dados experimentais obtidos nos experimentos para definição das isoterms de adsorção também são

modelados por modelos matemáticos, sendo os mais comuns os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.⁵⁻⁷

Portanto, diante do exposto, avaliar o potencial de adsorção de materiais passa pela análise cinética e obtenção de isoterms de adsorção do fenômeno, permitindo descrever os mecanismos que regem a adsorção, sejam eles físicos ou químicos.

Neste contexto, surge o objetivo deste trabalho, que consiste na avaliação do comportamento cinético e isoterms dos processos de adsorção de adsorventes provenientes de resíduos de mineração frente a íons manganês. Busca-se entender os mecanismos que regem a adsorção de íons manganês na superfície dos materiais, permitindo avaliar o potencial adsorvente de resíduos de mineração que, até então, são descartados como rejeitos em barragens.

Metodologia

Neste estudo foram avaliados três materiais provenientes de resíduos de mineração: rejeito magnético, rejeito de flotação e lama. Todos foram previamente secos em estufa a 100 ± 5 °C durante 24 horas. O metal avaliado como adsorvato foi o íon manganês (Mn^{2+}) e as soluções preparadas para realização dos ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção utilizaram uma solução padrão da marca Dinâmica com concentração de manganês de 1.000 g L⁻¹.

Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados em pH 9, este parâmetro foi escolhido com base em resultados anteriores. Os ensaios foram realizados em triplicata e a temperatura ambiente. O primeiro passo consistiu na preparação de soluções contendo íons manganês na concentração de 2 mg L⁻¹. Posteriormente, 10 mL desta solução foram adicionados a um frasco contendo 30 mg do adsorvente e o conjunto agitado em uma mesa agitadora com rotação de 200 rpm. Foram avaliados tempos de agitação de $1, 5, 10, 15, 20, 30, 40$ e 60 minutos, sendo no final a solução filtrada e o sobrenadante destinado a análise química por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.

Os ensaios visando avaliar o equilíbrio do sistema e obter as isoterms de adsorção foram realizados em pH 8,

em triplicata e a temperatura ambiente. Foram preparadas soluções contendo o íon manganês nas concentrações 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 e 50 mg L⁻¹. Na sequência, uma fração do adsorvente foi adicionado a 10 mL da solução preparada. A massa de rejeito magnético utilizada correspondeu a 30 mg, e de rejeito de flotação e lama a 15 mg em cada ensaio. A solução foi colocada em agitação em uma mesa agitadora com rotação de 200 rpm durante 20 minutos para o rejeito magnético e rejeito de flotação, e 5 minutos para a lama, todos os tempos definidos previamente através dos ensaios de cinética de adsorção. Posteriormente, a solução foi filtrada e o sobrenadante destinado a análise por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.

A análise de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama foi realizada em um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400, com chama proveniente da mistura de gás acetileno (combustível - vazão de 2,5 L min⁻¹) e ar comprimido (comburente - vazão de 10 L min⁻¹). A detecção do manganês (Mn) foi realizada com auxílio de uma lâmpada multielementos (Co – Cu – Fe – Mn – Mo) no comprimento de onda 279,48 nm.

Resultados e Discussão

Os resultados dos experimentos de cinética de adsorção podem ser visualizados nas Figuras 1, 2 e 3.

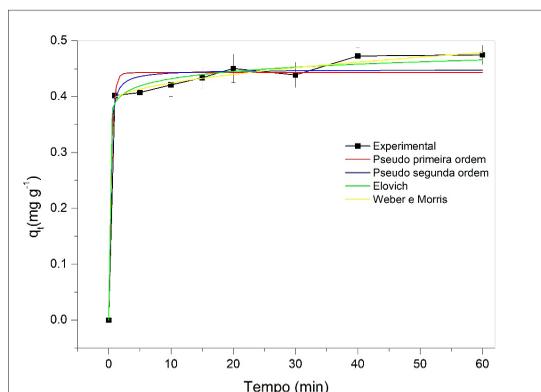


Figura 1. Resultados experimentais da cinética de adsorção do rejeito magnético ajustados por modelos teóricos não lineares. Onde q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t .

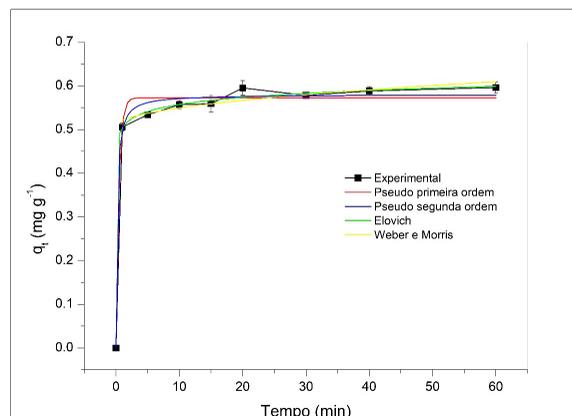


Figura 2 Resultados experimentais da cinética de adsorção do rejeito de flotação ajustados por modelos teóricos não lineares. Onde q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t .

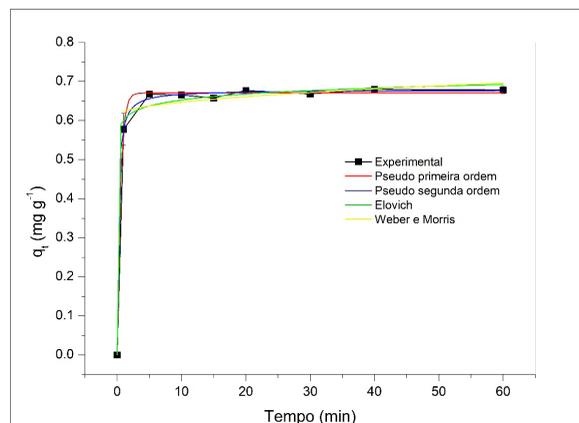


Figura 3. Resultados experimentais da cinética de adsorção da lama ajustados por modelos teóricos não lineares. Onde q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t .

Eles foram ajustados por modelos teóricos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris e Elovich.^{1,4,8}

Para todos os materiais analisados como adsorventes nos ensaios de cinética de adsorção, os modelos teóricos conseguiram bons ajustes aos dados experimentais. Tal fato fica evidenciado na Tabela 1 por meio dos parâmetros cinéticos fornecidos pelos modelos ajustados.

O ajuste dos modelos teóricos em relação aos resultados experimentais foi avaliado em função do coeficiente de determinação (R^2)⁹ e do valor de qui-quadrado (X^2).

Tabela 1. Parâmetros obtidos com os ajustes por modelos teóricos para os experimentos de cinética de adsorção.

| Modelos teóricos | Parâmetro | Rejeito magnético | Rejeito de flotação | Lama |
|-----------------------|--|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Pseudo primeira ordem | q_e (mg g ⁻¹) | 0.44294 ± 0.00881 | 0.57258 ± 0.00817 | 0.67081 ± 0.00283 |
| | K_1 (min ⁻¹) | 2.38876 ± 0.60982 | 2.1479 ± 0.34272 | 1.97545 ± 0.08495 |
| | R^2 | 0.97528 | 0.98713 | 0.99887 |
| | X^2 | 5.428E-4 | 4.66946E-4 | 5.59034E-5 |
| Pseudo segunda ordem | q_e (mg g ⁻¹) | 0.44861 ± 0.00869 | 0.58036 ± 0.00726 | 0.67852 ± 0.00315 |
| | K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 15.79698 ± 7.66334 | 10.3717 ± 2.87088 | 8.63553 ± 0.86963 |
| | R^2 | 0.9807 | 0.99192 | 0.99888 |
| | X^2 | 4.23799E-4 | 2.93061E-4 | 5.50811E-5 |
| Elovich | α (mg g ⁻¹ min ⁻¹) | 1.82227E7 ± 7.40229E7 | 5.6527E7 ± 1.5361E8 | 1.3511E10 ± 8.6369E10 |
| | β (mg g ⁻¹) | 53.19524 ± 9.70174 | 42.9069 ± 5.02874 | 45.11052 ± 10.05039 |
| | R^2 | 0.99361 | 0.99754 | 0.99409 |
| | X^2 | 1.40337E-4 | 8.90789E-5 | 2.91219E-4 |
| Weber e Morris | K_d (mg g ⁻¹ min ^{-0.5}) | 0.01185 ± 0.00152 | 0.01313 ± 0.00253 | 0.01078 ± 0.00443 |
| | C (mg g ⁻¹) | 0.38708 ± 0.00722 | 0.50795 ± 0.01205 | 0.61296 ± 0.02108 |
| | R^2 | 0.89539 | 0.78683 | 0.4127 |
| | X^2 | 7.83646E-5 | 2.18452E-4 | 6.68199E-4 |

Neste contexto, o modelo de Elovich apresentou excelente ajuste para o rejeito magnético, rejeito de flotação e lama. Entretanto, os valores obtidos para os parâmetros α e β foram extremamente altos e não condizem com a realidade. Apesar do modelo ser aplicado com excelência na adsorção em solução aquosa para diferentes espécies químicas, ele foi originalmente idealizado para avaliação dos processos cinéticos envolvidos na adsorção de gases a superfície de materiais sólidos,¹ o que provavelmente impactou o ajuste e, conseqüentemente, culminou em

valores superestimados para os parâmetros da equação. Portanto, o ajuste utilizando o modelo de Elovich será desconsiderado neste estudo.

Deste modo, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste para todos os materiais analisados. Portanto, sugere-se que os processos de adsorção podem ser pautados pelo fato de que os átomos da superfície do adsorvato e adsorvente trocam e/ou partilham elétrons,⁸ sendo dependente de interações físico-químicas, e caracterizando-se como um processo de quimissorção.^{10,11}

É válido ressaltar que também foi possível obter um ajuste interessante com o modelo de pseudo-primeira ordem, o qual pode ser utilizado para descrever os mecanismos de adsorção do material baseado em processos de fisissorção.

Os resultados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção também permitiram avaliar o tempo ideal de adsorção, período no qual o sistema entra em equilíbrio (Figura 4), possibilitando definir o tempo adequado que otimiza os ensaios para obtenção das isotermas de adsorção.

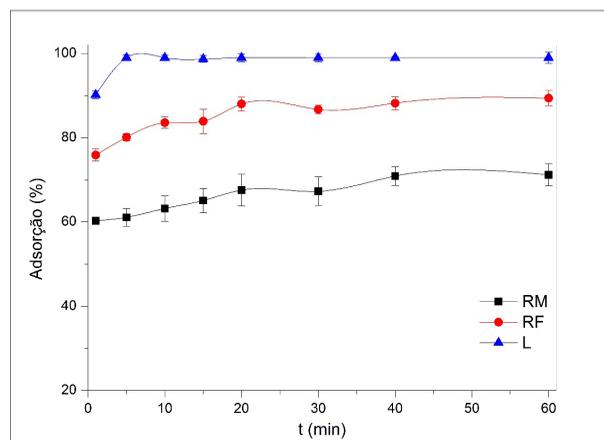


Figura 4. Percentual de adsorção de Mn pelos materiais adsorventes conforme variação no tempo de contato com o adsorvato. Onde RM = Rejeito magnético, RF = Rejeito de flotação e L = Lama.

É possível definir com base nos resultados experimentais apresentados no gráfico da Figura 4 que a lama atinge o equilíbrio de adsorção em aproximadamente 5 minutos de contato entre adsorvato e adsorvente em

solução. Durante o processo de rejeição magnética e de flotação, o equilíbrio é geralmente alcançado em cerca de 20 minutos. Fica nítido também o melhor desempenho da lama em relação aos demais materiais analisados, fato comprovado pela alta capacidade de adsorção no equilíbrio apresentada na Tabela 1.

Os resultados experimentais dos ensaios para obtenção das isotermas de adsorção ajustados pelos modelos teóricos não lineares de *Langmuir*, *Freundlich* e *Sips* são apresentados nas Figura 5, 6 e 7.^{6,7}

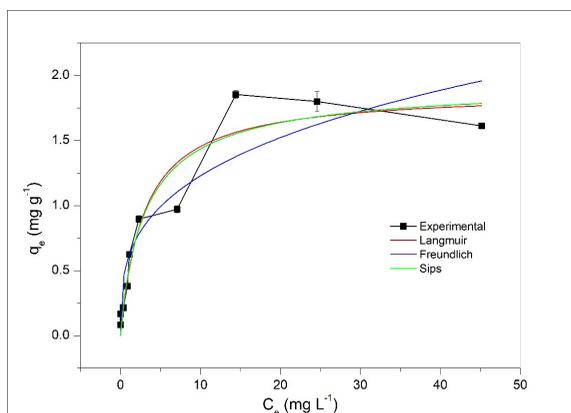


Figura 5. Termodinâmica de adsorção do rejeito magnético com resultados experimentais e ajuste por modelos teóricos de isotermas. Experimentos realizados em temperatura ambiente.

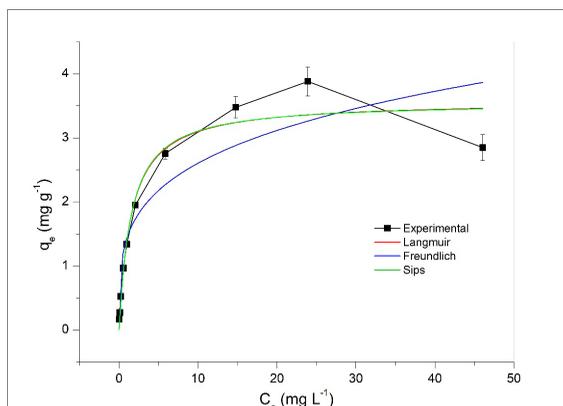


Figura 6. Termodinâmica de adsorção do rejeito de flotação com resultados experimentais e ajuste por modelos teóricos de isotermas. Experimentos realizados em temperatura ambiente.

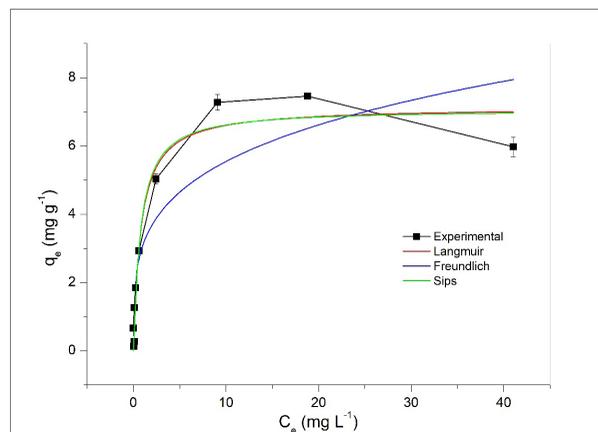


Figura 7. Termodinâmica de adsorção da lama com resultados experimentais e ajuste por modelos teóricos de isotermas. Experimentos realizados em temperatura ambiente.

Os resultados experimentais para todos os materiais avaliados como adsorventes foram adequadamente ajustados pelos modelos teóricos utilizados, principalmente quando se considera os valores do coeficiente de determinação (R^2)⁹ e do valor de qui-quadrado (X^2) presentes na Tabela 2.

Entre os três modelos teóricos, o melhor ajuste para os materiais foi obtido com o modelo de *Langmuir*, permitindo sugerir que a superfície das partículas sólidas possuem um número definido de sítios de adsorção, onde cada um destes poderá adsorver somente uma molécula; ocorre a formação de uma monocamada na superfície, o que permite estabelecer a capacidade máxima de adsorção; não há interação entre as moléculas vizinhas; e todos os sítios das partículas sólidas são homogêneos e uniformes, com energia distribuída igualmente entre todos os sítios de adsorção.¹

O modelo de *Langmuir* considera que as moléculas de Mn(II) podem “grudar” nos sítios ativos (ou livres) da superfície do adsorvente (rejeito magnético, rejeito de flotação e lama) por meio de processos de quimissorção, que caracteriza ligações químicas fortes provenientes de partilha de elétrons,¹² mas também pode ocorrer por processos de fisissorção, principalmente devido ao impacto das moléculas de Mn(II) com os sítios ativos da superfície do adsorvente e

adsorção por atração eletrostática, condicionada por ligações mais fracas do tipo *Van der Waalls*.^{1,13}

Como os modelos cinéticos teóricos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que representam respectivamente processos fisissorção e quimissorção, permitem bons ajustes para ambos os materiais, com pequena diferença entre os valores de coeficiente de determinação (R^2) e qui-quadrado (X^2), e o modelo de *Langmuir* permite que as moléculas “grudem” nos sítios ativos do adsorvente por meio de processos físicos ou químicos, sugere-se que os mecanismos que condicionam as moléculas de Mn(II) a adsorção na superfície das partículas de rejeito magnético, rejeito de flotação e lama podem ser oriundos de fisissorção ou quimissorção.

Tabela 2. Parâmetros obtidos com os ajustes por modelos teóricos de isotermas de adsorção.

| Modelos teóricos | Parâmetro | Rejeito magnético | Rejeito de flotação | Lama |
|-----------------------|--|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Pseudo primeira ordem | q_c (mg g ⁻¹) | 0.44294 ± 0.00881 | 0.57258 ± 0.00817 | 0.67081 ± 0.00283 |
| | K_1 (min ⁻¹) | 2.38876 ± 0.60982 | 2.1479 ± 0.34272 | 1.97545 ± 0.08495 |
| | R^2 | 0.97528 | 0.98713 | 0.99887 |
| | X^2 | 5.428E-4 | 4.66946E-4 | 5.59034E-5 |
| Pseudo segunda ordem | q_c (mg g ⁻¹) | 0.44861 ± 0.00869 | 0.58036 ± 0.00726 | 0.67852 ± 0.00315 |
| | K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 15.79698 ± 7.66334 | 10.3717 ± 2.87088 | 8.63553 ± 0.86963 |
| | R^2 | 0.9807 | 0.99192 | 0.99888 |
| | X^2 | 4.23799E-4 | 2.93061E-4 | 5.50811E-5 |
| Elovich | α (mg g ⁻¹ min ⁻¹) | 1.82227E7 ± 7.40229E7 | 5.6527E7 ± 1.5361E8 | 1.3511E10 ± 8.6369E10 |
| | β (mg g ⁻¹) | 53.19524 ± 9.70174 | 42.9069 ± 5.02874 | 45.11052 ± 10.05039 |
| | R^2 | 0.99361 | 0.99754 | 0.99409 |
| | X^2 | 1.40337E-4 | 8.90789E-5 | 2.91219E-4 |
| Weber e Morris | K_d (mg g ⁻¹ min ^{-0.5}) | 0.01185 ± 0.00152 | 0.01313 ± 0.00253 | 0.01078 ± 0.00443 |
| | C (mg g ⁻¹) | 0.38708 ± 0.00722 | 0.50795 ± 0.01205 | 0.61296 ± 0.02108 |
| | R^2 | 0.89539 | 0.78683 | 0.4127 |
| | X^2 | 7.83646E-5 | 2.18452E-4 | 6.68199E-4 |

De fato, mecanismos diferentes podem estar relacionados ao fenômeno de adsorção, o que pode ser explicado possivelmente pela origem dos materiais avaliados como adsorventes. Os resíduos de mineração, mais especificamente os rejeitos do processamento mineral, são materiais sólidos extremamente heterogêneos, visto que envolvem processos de separação e concentração de rochas com uma ampla gama de minerais disponíveis, que dependem intimamente do local de obtenção.

Por fim, os resultados apresentados na Tabela 2 permitem concluir que a lama possui o melhor desempenho nos ensaios quando se considera a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$), seguido por rejeito de flotação e rejeito magnético, fato semelhante ao comportamento obtido nos experimentos de cinética de adsorção.

Conclusões

Os resultados experimentais dos ensaios de cinética de adsorção permitiram sugerir que os materiais apresentam bons ajustes com o modelo teórico de pseudo-segunda ordem, sugerindo que os mecanismos de adsorção são rígidos por quimissorção, mesmo que o modelo de pseudo-primeira ordem também se ajuste satisfatoriamente aos dados experimentais.

Nos ensaios experimentais de termodinâmica com temperatura constante condicionada a temperatura ambiente, o modelo teórico de isotermas de *Langmuir* obteve excelente ajuste aos dados experimentais para ambos os materiais, conduzindo a possibilidades de adsorção das moléculas de Mn(II) (adsorvato) a superfície dos adsorventes tanto por ligações físicas (fracas) puramente eletrostáticas, como por ligações químicas fortes, com compartilhamento de elétrons, além de formar monocamadas na superfície do material adsorvente, mecanismos que regem a adsorção/dessorção entre adsorvato e adsorvente.

Por fim, nos experimentos cinéticos ou termodinâmicos a lama obteve o melhor desempenho entre os materiais, apresentando a maior capacidade máxima de remoção

($q_{\text{máx}}$) e menor tempo para atingir o equilíbrio do sistema, seguida por rejeito de flotação e rejeito magnético.

É possível concluir que os materiais testados possuem potencial para atuação como adsorventes “*Eco-Friendly*” na medida que apresentaram bom comportamento nos ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção, com altas capacidades de remoção. Portanto, podem viabilizar a redução no descarte de resíduos de mineração e funcionar como removedores de manganês de resíduos sólidos ou líquidos de processos industriais que são descartados de forma irregular no meio ambiente, causando poluição. Desta maneira, reforça-se o caráter “*Eco-Friendly*” dos materiais utilizados neste estudo.

Agradecimentos

Nossos sinceros agradecimentos ao Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (IQ-UFCAT) pelo auxílio na realização dos experimentos deste estudo.

Referências

1. NASCIMENTO, R. F.; Lima, A. C. A.; VIDAL, C. B.; Melo, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, Imprensa Universitária: Fortaleza, **2014**.
2. RUTHVEN, D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley & Sons: Canadá, **1984**.
3. RAMANA, D. K. V.; Yu, J. S.; SESHIAIAH, K.; Chem. Eng. J. **2013**, 223, 806. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.001>
4. TAN, K. L.; Hameed, B. H.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **2017**, 74, 25. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
5. ROQUE-MALHERBE, R. M. A.; Adsorption and diffusion in nanoporous materials, CRC Press: [S. l.], **2018**.
6. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H.; Chem. Eng. J. **2010**, 156, 2. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
7. AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A.; J. Hazard. Mater. **2020**, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
8. YARI, M.; RAJABI, M.; MORADI, O.; YARI, A.; ASIF, M.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K.; J. Mol. Liq **2015**, 209, 50. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.022>
9. REVELLAME, E. D.; FORTELA, D. L.; SHARP, W.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M. E.; Cleaner Engineering and Technology **2020**, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
10. SIMONIN, J.; CHEM. Eng. J. **2016**, 300, 254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
11. MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F.; Quim. Nova **2010**, 33, 1279.
12. BASTOS, A. C.; Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando Silsesquioxano funcionalizado com 5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOL; Tese – Universidade Estadual Paulista: Ilha Solteira, **2015**.
13. VALENCIA, C. A. V.; Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Dissertação - Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, **2007**.

Marcos V. A. Mendes^{1*} & Vanessa N. Alves²

¹Universidade Federal de Catalão, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia de Minas, Catalão, Goiás, Brasil.

²Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão, Goiás, Brasil.

*E-mail: marcos.vinicius@ufcat.edu.br