

Artigo Técnico

Estudo do potencial de adsorção de íons de ferro de água contaminada com drenagem ácida de mina utilizando geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico

Removal of iron ions from water contaminated with acid mine drainage by geopolymer derived from rice husk ash and ceramic residue

Sabrina Wesler¹ , Isabel Conceição de Brida¹ , Reginaldo Geremias¹ , Carlyle Torres Bezerra de Menezes² , Tatiana Pineda-Vasquez^{1*} 

RESUMO

A drenagem ácida de mina da mineração de carvão é um dos mais graves problemas ambientais que existem atualmente e é caracterizada, principalmente, por apresentar elevada acidez, baixo pH e expressiva concentração de metais tóxicos, como ferro, Mn e muitos outros, afetando diretamente mananciais e rios. Em busca de uma alternativa que pudesse melhorar, de forma eficiente e econômica, os níveis de acidez e ferro da água impactada pela drenagem ácida de mina, foi desenvolvido um adsorvente geopolimérico à base de materiais residuais da indústria cerâmica e do beneficiamento de arroz (cinzas da casca de arroz). O objetivo desta pesquisa foi avaliar a eficiência do geopolímero na remoção de íons ferro em água contaminada com drenagem ácida de mina. Foram avaliados aspectos de dosagem do adsorvente, efeito da temperatura, concentrações iniciais de ferro, cinética e parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção. O percentual de ferro removido foi de 92,76%, à temperatura de 25 °C, em um período de 20 min, com uma concentração de adsorvente de 4 g L⁻¹. A capacidade máxima de adsorção de ferro pelo geopolímero foi de 7,18 mg.g⁻¹. O principal mecanismo de adsorção ocorreu em razão da quimissorção, que segue o modelo cinético de pseudosegunda ordem. O geopolímero se mostrou como uma alternativa eficiente ao tratamento de água contaminada com drenagem ácida de mina.

Palavras-chave: drenagem ácida de mina; adsorção; resíduos; geopolímero.

ABSTRACT

Acid mine drainage is a worldwide problem and is characterized by high acidity, low pH and expressive concentration of heavy metals, such as iron, Mn and many others, directly affecting water sources and rivers. In search of an alternative that could efficiently and economically improve the levels of acidity and water iron impacted by acid mine drainage, a geopolymeric adsorbent based on residual materials was developed: from the ceramic industry and rice processing (rice husk ash). In this work, it was evaluated the efficiency of the geopolymer in removing iron ions in water contaminated with acid mine drainage. Aspects of adsorbent dosage, temperature effect, initial iron concentrations, kinetics and thermodynamic parameters of the adsorption process were evaluated. The percentage of iron removed was 92.76%, at a temperature of 25 °C, for 20 min, with an adsorbent concentration of 4 g L⁻¹, with the maximum capacity for adsorption of iron by the geopolymer being 7.18 mg.g⁻¹. The main mechanism of adsorption occurred due to chemisorption, which follows the kinetic model of pseudo-second order. Geopolymer appears potentially useful an efficient alternative in the treatment of water contaminated with acid mine drainage.

Keywords: acid mine drainage; adsorption of iron; waste; geopolymer.

INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um dos principais combustíveis usados para a geração de eletricidade em todo o mundo. Atualmente, os maiores produtores de carvão mineral são a China, os Estados Unidos, a Austrália, a Rússia e a Indonésia

(LOSEKANN & TAVARES, 2019). No Brasil, as principais reservas se encontram no Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, Minas Gerais, São Paulo e Bahia. Na atividade carbonífera são gerados efluentes ácidos e rejeitos piritosos, os quais são capazes de provocar diversos impactos ambientais negativos.

¹Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis (SC), Brasil.

²Universidade do Extremo Sul Catarinense - Florianópolis (SC), Brasil.

*Autor correspondente: latatiss@gmail.com

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 06/04/2020 - Aceito: 19/12/2020 - Reg. ABES: 20200123

A drenagem ácida de minas (DAM) é o problema ambiental que mais preocupa a região carbonífera catarinense, especialmente em razão da intensidade com que contamina solos e águas. Segundo Simate e Ndlovu (2014), a piritita (FeS_2) está entre os principais elementos capazes de gerar drenagem ácida. A DAM é formada a partir de uma sequência de mecanismos de oxidação de sulfetos, na presença do oxigênio, catalisada pela atividade das bactérias acidófilas como *Thiobacillus thiooxidans* e *ferrooxidans*, resultando na liberação de íons hidrogênio, íons sulfato e cátions metálicos solúveis. Esse processo de oxidação ocorre inicialmente em uma taxa lenta, e o ambiente é capaz de tamponar o ácido gerado (SIMATE & NDLOVU, 2014).

A água impactada pela drenagem ácida de mina (AIDAM) apresenta pH ácido e, dependendo das condições geológicas específicas, contém concentrações elevadas de íons metálicos dissolvidos (ex: ferro – Fe, manganês – Mn, zinco – Zn, As, cádmio – Cd, cobre – Cu, níquel – Ni, chumbo – Pb, alumínio – Al, cromo – Cr, e magnésio – Mg), que podem apresentar riscos à saúde e ao meio ambiente (FUNGARO & IZIDORO, 2006). Os métodos mais comuns para o tratamento da DAM e de águas por ela impactadas envolvem a neutralização da acidez com agentes alcalinos (PARK *et al.*, 2019), precipitação dos íons metálicos na solução aquosa e retenção das espécies dissolvidas (JOHNSON & HALLBERG, 2005; UBALDO & SOUZA, 2008). Esses métodos podem ser ativos ou passivos e envolver processos químicos e/ou biológicos (GENTY *et al.*, 2016), como flotação (SILVEIRA, SILVA & RUBIO, 2009), osmose reversa (VITAL *et al.*, 2018), biorremediação (YOUNGER *et al.*, 2003) e adsorção (RASAKI *et al.*, 2019). Segundo Javadian *et al.* (2015), o método de adsorção, entre todos os processos acima mencionados, é o mais favorável, visto que é economicamente vantajoso, altamente eficiente e aplicável. Adsorventes comuns, como o carvão ativado, são considerados bons adsorventes, apresentando grande capacidade de adsorção (KHARRAZI *et al.*, 2020). No entanto, seu alto custo de produção dificulta uma aplicação mais ampla. Assim, é necessário o desenvolvimento de adsorventes alternativos e de baixo custo, como é o caso dos geopolímeros (NOVAIS *et al.*, 2016).

Os geopolímeros podem ser sintetizados por meio de minerais naturais/sintéticos de aluminossilicato ou de subprodutos/resíduos de aluminossilicato industrial (como metacaulim, cinzas volantes, escórias, lama vermelha, areia, casca de arroz, argila ou uma combinação destes) misturados com uma solução ativadora (potássio/hidróxido de sódio, ácido fosfórico, silicato de potássio/sódio etc.) (ASIM *et al.*, 2019; BAI & COLOMBO, 2018). Esses materiais são considerados econômicos e inovadores no contexto de remoção de poluentes da água e do ar. O desempenho catalítico do geopolímero está intimamente ligado à sua composição, microestrutura e método de preparação (RASAKI *et al.*, 2019).

Entre os materiais sorventes alternativos, a cinza da casca de arroz (CCA) assume uma elevada importância, uma vez que permite o desenvolvimento de materiais de baixo custo a partir de resíduos agrícolas ou industriais. Dessa forma, a CCA pode ser utilizada numa variedade de aplicações, como: cobertura de telhas, inseticidas e biofertilizantes, pinturas especializadas, retardadores de incêndio, impermeabilização de produtos químicos, entre outras (SANDHU & SIDDIQUE, 2017). Além disso, no processo cerâmico, aproximadamente 30% dos materiais se tornam resíduos, que são depositados diretamente em aterros. Esses resíduos são compostos, basicamente, de alumina e sílica (SiO_2), substâncias necessárias na constituição de materiais geopoliméricos (SUN *et al.*, 2013; ROSSI *et al.*, 2017).

O estudo realizado por Jeremias, Pineda e Lobo-Recio (2018) avaliou a eficiência de remoção dos íons Fe, Al e Mn e da acidez para a remediação de águas fluviais contaminadas pela DAM a partir da cinza da casca do arroz obtida por diferentes temperaturas de calcinação, pretendendo obter, após o tratamento, uma água apta para o reuso secundário não potável. Foi observada a remoção expressiva de íons Fe (> 98%), mas houve um aumento da concentração de íons Mn na solução e uma baixa eficiência de remoção de íons Al (~ 35%), demonstrando que a CCA tem potencial para ser usada como adsorvente nos processos envolvendo a DAM.

Na Tabela 1 são apresentados diversos estudos envolvendo os processos de adsorção de metais pesados de diferentes sistemas e de DAM, utilizando diferentes adsorventes, incluindo-se geopolímeros. São poucos os estudos que utilizam geopolímeros baseados em materiais residuais para o tratamento de água contaminada com a DAM embora eles tenham demonstrado apresentar uma eficiência elevada para remoção de diferentes metais em soluções sintéticas.

Diante do exposto, a presente pesquisa teve por objetivo avaliar a adsorção de íons Fe em água contaminada com DAM, utilizando geopolímero à base de CCA e resíduo cerâmico (RC), assim como estudar o equilíbrio, a cinética, as isotermas de adsorção e os parâmetros termodinâmicos que envolvem o processo de adsorção.

METODOLOGIA

Cinza da casca de arroz

A CCA foi fornecida pela Indústria e Comércio de Arroz Fumacense Ltda., localizada no município de Morro da Fumaça, Santa Catarina, Brasil. A cinza é um subproduto gerado pela própria usina no processo de queima da casca de arroz para aproveitar sua energia na etapa de beneficiamento do arroz.

Resíduo cerâmico

O RC foi disponibilizado pela empresa Angelgres, instalada em Criciúma, Santa Catarina, Brasil. Esse resíduo é gerado após o processo de conformação das peças e antes de passar pelos fornos de secagem, a partir de objetos defeituosos, cujo material não pode ser mais reincorporado ao processo produtivo. O material foi seco em estufa por 24 h à 104 °C para retirar a umidade e ser empregado na formulação do geopolímero.

Água impactada com a drenagem ácida de mina

As amostras de água impactadas com a DAM foram coletadas em um ponto do rio Sangão, no município de Criciúma, Santa Catarina. O local apresenta coordenadas geográficas de latitude 28°44'13.6"S e longitude 49°24'25.5"W.

A coleta foi realizada em um ponto próximo a uma área de rejeitos piritosos, confinados em uma célula de contenção de rejeitos, conforme a metodologia relatada por Núñez-Gómez *et al.* (2019). As amostras foram armazenadas em recipientes de polietileno, com capacidade de 5 L e, posteriormente, mantidas sob refrigeração, seguindo a norma NBR 9898. Uma parcela da amostragem foi enviada para análise no laboratório de águas e efluentes industriais do Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas (IPAT). Sua avaliação foi realizada por meio de metodologia padronizada por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW).

Produção do adsorvente geopolimérico

Para a produção do adsorvente geopolimérico, foram utilizados CCA e RC. Esses resíduos foram cominuídos a seco, por meio de um moinho de bolas de alumina, e peneirados antes de serem misturados, a fim de ter uma superfície mais homogênea e área superficial maior. A análise de distribuição do tamanho da partícula indicou o tamanho médio D_{50} igual a $0,227 \mu\text{m}$ para CCA e o tamanho médio D_{50} correspondente a $0,591 \mu\text{m}$ para RC.

Para a reação de geopolimerização, foi utilizado o ativador alcalino hidróxido de sódio (NaOH) com 99% de pureza da marca Neon. A solução de NaOH 9 M foi preparada utilizando lentilhas dissolvidas em água destilada, à temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

As formulações das pastas geopoliméricas foram preparadas pela mistura de RC + CCA com uma razão mássica de 1:1. Para a geopolimerização, utilizou-se a relação sólido-solução alcalina em massa de $1,2 \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$. As pastas foram moldadas em cilindros de PVC, com 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, curadas por 15 dias em estufa, à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma vez conformado e curado, o geopolímero foi lavado para retirar o excesso de NaOH, seco em estufa por 24 h, à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, e submetido à moagem. O procedimento foi realizado pelo Laboratório de Análises e Ensaio de Carvão (LAEC), da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), para obtenção de um pó homogêneo com elevada área específica e granulometria D_{50} igual a $0,50 \text{ mm}$.

Tabela 1 - Estudos de adsorção de metais pesados usando diferentes adsorventes.

Referência	Adsorvente	Amostra	Espécie removida	pH	Capacidade de adsorção (q_e)	Eficiência de remoção (%)
Al-Harashsheh, M. S <i>et al.</i> (2015)	Geopolímero à base de cinzas volantes	Solução aquosa	Cu^{2+}	6,0	$152,3 \text{ mg.g}^{-1}$	
Liu, Y. <i>et al.</i> (2016)	Geopolímero à base de cinzas volantes, cinzas volantes e bloco de faujasita	Solução aquosa	Pb^{2+}	3,0	Geopolímero à base de cinzas volantes = $118,6 \text{ mg.g}^{-1}$ Cinzas volantes = $49,8 \text{ mg.g}^{-1}$ Bloco de faujasita = $143,3 \text{ mg.g}^{-1}$	
Luukkonen <i>et al.</i> (2016)	Geopolímero de escória de alto forno	DAM	Ni^{2+} As^{3+} Sb^{3+}	7,0-8,0	$\text{Ni} = 4,42 \text{ mg.g}^{-1}$ $\text{As} = 0,52 \text{ mg.g}^{-1}$ $\text{Sb} = 0,34 \text{ mg.g}^{-1}$	90-100%
Kara, Yilmazer e Akar (2017)	Geopolímero à base de metacaulim	Solução aquosa	Zn^{2+} Ni^{2+}	$\text{Zn} = 6,39$ $\text{Ni} = 7,25$	$\text{Zn} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ $\text{Ni} = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$	
Jeremias, T.; Pineda-Vásques, T.; Lobo-Recio, M. (2018)	Cinza da casca de arroz	Água fluvial com DAM	Íons Fe, Al e Mn	2,88-3,56	Aumento - 45% da concentração de Mn na solução	Fe (> 98%) Al (- 35%)
Fontana, I.; Michael Peterson, M.; e Cechinel, M. (2018)	Resíduo da cerveja	Solução aquosa com DAM	Íons Fe e Mn	5,3	$\text{Fe} = 4 \pm 1 \text{ mg.g}^{-1}$ $\text{Mn} = 0,96 \pm 0,06 \text{ mg.g}^{-1}$	Fe = 87% Mn = 71%
Núñez-Gómez <i>et al.</i> (2019)	Casca de camarão <i>in natura</i>	DAM	Íons Fe e Mn	3,49-6,77	$\text{Fe} = 17,43 \text{ mg.g}^{-1}$ $\text{Mn} = 3,87 \text{ mg.g}^{-1}$	Fe (até 90%) Mn (até 88%)
Maleki <i>et al.</i> (2019)	Argila bentonita	Águas residuais industriais	Metais pesados como Cu, Pb, Ni, Cd e Hg	7,0		Cu (99%) Pb (99%) Ni (92%) Cd (96%) Hg (92%)
Yan <i>et al.</i> (2019)	Microesferas ocas de ganga	Solução aquosa	Cu^{2+} Cd^{2+} Zn^{2+} Pb^{2+}	2,0-3,0	$\text{Cu}^{2+} = 13,38 \text{ mg.g}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+} = 10,83 \text{ mg.g}^{-1}$ $\text{Zn}^{2+} = 6,48 \text{ mg.g}^{-1}$ $\text{Pb}^{2+} = 61,4 \text{ mg.g}^{-1}$	
Ryu <i>et al.</i> (2020)	Sílica mesoporosa modificada com Mn e enxerto de amina	DAM sintética	Cu^{2+}	2,0-2,2 - 5,0-5,2	$24,53 \text{ mg.g}^{-1}$ para DAM tratada com KOH e $18,11 \text{ mg.g}^{-1}$ para DAM tratada com NaOH	
Larazatou C. <i>et al.</i> (2020)	Fibras de palygorskita e nanotubos de haloisita	Solução aquosa	Fe^{2+}	Ca-Pal (4,0-6,0) Ca-Hall (pH > 8)		Ca-Pal = 99,8% Ca-Hall = 91,2%
Ngueagni <i>et al.</i> (2020)	Núcleo do chifre do boi	Água fluvial com metais	Cu^{2+}	4,12-4,64	$99,98 \text{ mg.g}^{-1}$	
He <i>et al.</i> (2020)	Zéolita tipo A derivada de cinzas volantes de carvão	Águas residuais industriais	Ni^{2+}	7,0	$47,0 \text{ mg.g}^{-1}$	94%
Sahoo <i>et al.</i> (2020)	Bactérias e algas	DAM	Íons Fe, Al, Mn, Cu, Ti, Si e S	4,3-7,0		95-99%
Liu <i>et al.</i> (2021)	MnFe_2O_4 -Biocarvão	Águas residuais industriais	Tl (I)	6,0	$170,55 \text{ mg.g}^{-1}$	49,61%

DAM: drenagem ácida de mina.

Fonte: elaborada pelos autores.

Caracterização do adsorvente geopolimérico

O adsorvente geopolimérico foi caracterizado física e quimicamente. A microestrutura do geopolímero foi verificada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em um microscópio de bancada — Hitachi, TM3030. A porosidade foi avaliada pela análise de imagem, utilizando-se *software* Image J. A área superficial foi obtida pelo Método de BET (Braunauer, Emmet e Teller), realizado no equipamento Quantachrome Instruments Autosorb-1. Por fim, a composição química foi analisada por meio da fluorescência de raios X, em um espectrômetro Panalytical Axios.

Avaliação da adsorção de ferro da água impactada pela drenagem ácida de mina

Os ensaios de adsorção de Fe presente nas amostras de água impactada pela DAM foram realizados no Laboratório de Bioquímica e Microbiologia Aplicados a Processos Biotecnológicos (PROBIOTEC), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os testes foram conduzidos em batelada, usando um agitador com controle de temperatura da marca Nova Ética, sob agitação constante de 100 rpm e em temperatura controlada. As análises foram realizadas em duplicata. Após o período de adsorção, as amostras foram filtradas a vácuo, com membranas de acetato de celulose (tamanho do poro de 0,45 µm, da marca Analítica) e com o auxílio do suporte para filtros em policarbonato (diâmetro de 47 mm, da marca Sartorius Stedim Biotech). As concentrações dos íons Fe foram determinadas antes e após os ensaios, através de espectroscopia UV-VIS, por meio da análise fotocolorimétrica, utilizando o espectrofotômetro da marca HACH® DR/2010. O reagente utilizado na quantificação de Fe faz parte do kit para espectroscopia no visível, também da marca HACH®. Os critérios de análise foram baseados na metodologia adaptada de *Standard methods for the examination of water and wastewater*, Método 8008 FerroVer Method, com faixa de detecção de Fe total de 0-3 mg.L⁻¹. O pH das amostras foi avaliado antes e após os ensaios de adsorção, utilizando-se pHmetro de bancada do modelo RS 232, marca MS Tecponon.

Avaliação do efeito da dosagem do adsorvente

Foram realizados três ensaios, com doses distintas de geopolímero de 4, 12 e 20 g.L⁻¹, em duplicata, à 25 °C. Após pesadas, cada uma das dosagens do adsorvente foi colocada em contato com 50 mL de amostra da água impactada pela DAM, em erlenmeyers de 100 mL, sob agitação de 100 rpm, à 25°C, durante um período de 120 min para atingir o equilíbrio, o qual foi determinado em testes preliminares. Após o adsorvente entrar em contato com a AIDAM, foi realizada a medição do pH de cada amostra. Finalizado o período de adsorção do metal, realizou-se a filtração e fez-se a análise da concentração de Fe da solução em equilíbrio. Para obter valores da capacidade de adsorção (q), realizou-se um balanço de massa com base na Equação (1).

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

Em que:

q = capacidade de adsorção (mg.g⁻¹);

C₀ = concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹);

V = volume da solução (L);

m = massa do adsorvente (g).

Cinética de adsorção

Com o objetivo de avaliar o comportamento cinético da adsorção, realizaram-se quatro ensaios em batelada para diferentes tempos de contato (10, 20, 30 e 60 min), e com duplicata, à temperatura ambiente de 25 °C. Em seguida, erlenmeyers de 100 mL foram preparados com 50 mL de AIDAM, com concentração inicial (C₀) de Fe estimada em 31,06 mg.L⁻¹ e 4 g.L⁻¹ de adsorvente, sob agitação de 100 rpm. Ao fim de cada período de adsorção, as amostras foram filtradas, e determinou-se a concentração residual de Fe da solução sobrenadante.

Foram usados os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para representar o processo cinético de adsorção de Fe pelo geopolímero em água impactada pela DAM, os quais são amplamente usados em sistemas de adsorção de monocomponente e multicomponentes (KARA, YILMAZER & AKAR, 2017).

Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi representado pela expressão linear na Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

Em que: q_e e q_t são a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (mg.g⁻¹), respectivamente; k₁ (min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

Modelo de pseudossegunda ordem

A forma linear do modelo de pseudossegunda ordem, o qual indica que a adsorção acontece principalmente por quimissorção (HO & MCKAY, 1999), é expressa pela Equação 3.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Em que: q_e e q_t são a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (mg.g⁻¹); K₂ é a constante de velocidade (g.mg⁻¹ min⁻¹). Os valores de K₂ e q_e podem ser determinados através da plotagem do gráfico t/q_t versus t.

Avaliação do efeito da temperatura e isoterms de adsorção

Para determinar o efeito da temperatura no processo de adsorção, foram elaboradas três isotermas (298K, 303K e 308K) em duplicata, variando as concentrações iniciais da água impactada pela DAM e a concentração inicial de Fe nas amostras. Para obter diferentes concentrações, a amostra de AIDAM original foi diluída com água destilada. Prepararam-se quatro soluções com as proporções de 25, 50, 75 e 100%. Cada ensaio foi conduzido por 60 min, sob agitação de 100 rpm. Após esse período, as amostras foram filtradas, e determinou-se a concentração de Fe no equilíbrio.

Foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para representar as isotermas, expressos pelas Equações 4, 5 e 6 seguintes:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

Em que: q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg.g⁻¹); K_L é a constante da isoterma de Langmuir (L.mg⁻¹); C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser analisadas por meio de um parâmetro de equilíbrio, R_L , dado pela Equação 5. O valor de R_L indica a natureza da adsorção, a qual é desfavorável se $R_L > 1$, linear se $R_L = 1$, favorável se $0 < R_L < 1$, ou irreversível se $R_L = 0$ (KARA, YILMAZER & AKAR, 2017).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

Em que: R_L é um parâmetro de equilíbrio; K_L é a constante da isoterma de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$); C_0 é a concentração inicial ($mg \cdot L^{-1}$).

O modelo multicamadas de Freundlich é normalmente utilizado para descrever as características de adsorção de uma superfície heterogênea. É representado pela Equação 6 (JAVADIAN *et al.*, 2015).

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que: K_f é a constante da isoterma de Freundlich ($L \cdot mg^{-1}$); n é a intensidade de adsorção (fator adimensional).

Parâmetros termodinâmicos

Os principais parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo foram determinados, como variação de entalpia (ΔH°), variação de entropia (ΔS°) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG°). A variação da energia livre de Gibbs em $J \cdot mol^{-1}$ é calculada por meio da Equação 7 (LIU *et al.*, 2016).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (7)$$

Em que: ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs; R é a constante universal dos gases perfeitos, igual a $8,314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$; T é a temperatura (K); K_d é o coeficiente de distribuição.

Os valores das variações de entalpia e entropia de adsorção em $J \cdot mol^{-1}$ e $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$, respectivamente, podem ser encontrados pela equação de Van't Hoff (Equação 8). No gráfico $\ln K_d$ versus $1/T$, $\Delta S^\circ/R$ é o intercepto da reta no eixo y e $-\Delta H^\circ/RT$ será a sua inclinação. Dessa forma, pode-se determinar a variação da entalpia e entropia (ΔH° e ΔS°) (ABO-FARHA *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2016).

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do geopolímero

A composição química do adsorvente é apresentada na Tabela 2. Foi possível verificar a predominância da presença de SiO_2 na composição do adsorvente,

proveniente da CCA e do RC. A concentração de sódio (Na) obteve um valor intermediário, o que sugere que o Na livre observado no geopolímero antes da adsorção pode ser lixiviado à solução. Já o Na remanescente pode agir como um cátion de balanceamento de carga, à rede de aluminossilicatos carregados negativamente, permitindo a adsorção de espécies metálicas (NOVAIS *et al.*, 2019).

Outros adsorventes também têm a SiO_2 como componente majoritário, assim como potássio (K) e Mg como elementos traço. No estudo apresentado por Barros *et al.* (2001), o adsorvente de argila ativada contém Al como um dos componentes majoritários em razão da presença de cerâmica em sua constituição, coincidindo com o adsorvente em estudo.

A Figura 1 mostra as características morfológicas do geopolímero. As micrografias revelaram que o geopolímero apresenta uma estrutura heterogênea, típica de geopolímeros à base de cinzas (IZQUIERDO *et al.*, 2009; SIYAL *et al.*, 2016). Constatou-se a presença de porosidade de, aproximadamente, 12%. A área superficial reportada pelo BET foi de $42,99 m^2/g$. Singhal *et al.* (2017) comentam que a porosidade favorece o processo de adsorção e está diretamente associada com a área superficial e com a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes.

Kara, Yilmazer e Akar (2017) utilizaram geopolímero à base de metacaulim como adsorvente e encontraram uma área superficial semelhante, com um valor de $39,42 m^2 \cdot g^{-1}$, a qual demonstrou ser eficiente na remoção de Zn e Ni de soluções aquosas. Jeremias (2019) encontrou uma área inferior de $5,69 m^2 \cdot g^{-1}$ na pesquisa realizada para adsorção de Fe de água contaminada pela DAM utilizando casca de ovo como adsorvente. Ahmaruzzaman (2011) explica que a capacidade de adsorção dos resíduos depende muito da área de superfície específica disponível para a interação superfície/soluto. O estudo de difusão intrapartícula mostra que o tamanho das partículas dos materiais dos resíduos usados influencia na taxa de adsorção. Diminuindo o tamanho da partícula, aumentam-se a área de superfície e a adsorção. Devido a vários fatores, como resistência à transferência de massa, tempo de contato e bloqueio de algum caminho de difusão, a maior parte da superfície interna da partícula não pode ser utilizada para adsorção, o que diminui a eficiência do processo.

Caracterização da água impactada com a drenagem ácida de mina

A caracterização da água contaminada com a DAM resultou em uma concentração total de Fe igual a $31,06 mg \cdot L^{-1}$. Esse valor é superior ao estipulado pelas Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 17 de março de 2005 (águas doces de Classe 3) e nº 430 de 13 de maio de 2011 (efluentes), em que os valores máximos permitidos são de $5,0 g \cdot L^{-1}$ e $15 g \cdot L^{-1}$, respectivamente. O valor do pH obtido foi de 3,1, característico de águas afetadas pela DAM (HEDIN *et al.*, 2010). Quando comparado à legislação, que requer valores entre 5,0 e 9,0, o pH encontrado no presente estudo é considerado muito baixo. Isso favorece a dissolução de metais presentes nas rochas do leito do rio e a precipitação de elementos químicos tóxicos.

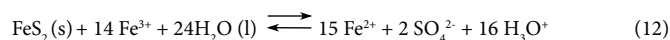
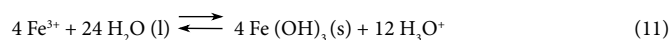
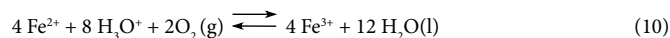
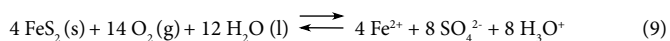
Tabela 2 - Composição química dos geopolímeros.

Composição (m%)										
Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	PI*
14,23	3,71	0,37	1,10	1,59	0,05	24,22	0,38	49,48	0,18	4,68

*PI: perda por ignição em $960^\circ C$.

Fonte: elaborada pelos autores.

A acidez e a elevada concentração de Fe nas amostras de água podem estar associadas à contaminação com as drenagens. As drenagens de mina podem ser formadas pela percolação de aquíferos em minerais sulfetados, entre os quais destaca-se a FeS_2 . Quando exposta ao ar e à água, a FeS_2 é oxidada e dissociada, liberando Fe^{2+} em solução, que pode ser rapidamente oxidado a Fe^{3+} e precipitado na forma de hidróxidos. Depois de iniciada a reação é desencadeado um ciclo, em que o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e, subsequentemente, reduzido pela FeS_2 , liberando Fe^{2+} e acidez adicional, conforme demonstrado nas Equações 9 a 12 (FUNGARO & IZIDORO, 2006; PARK *et al.*, 2019).



Efeito da dosagem de adsorvente

O efeito da quantidade de geopolímero na adsorção de íons Fe foi avaliado em relação à eficiência de remoção e capacidade de adsorção, para determinar a dose ideal de adsorvente. Os resultados são mostrados na Figura 2.

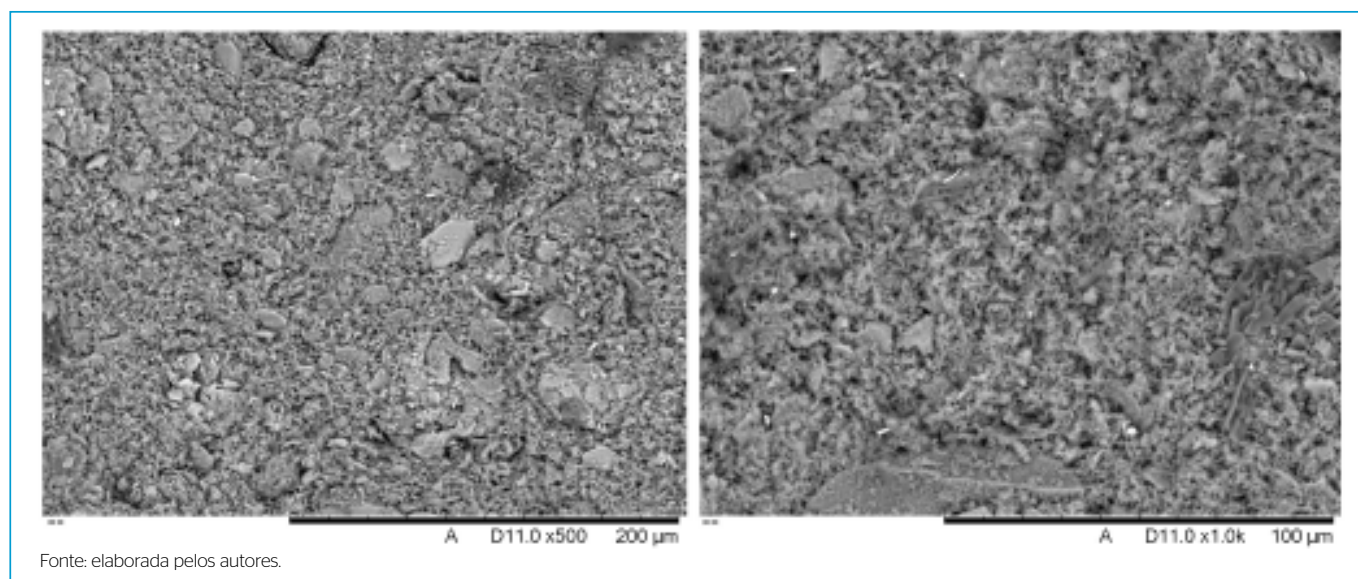


Figura 1 - Micrografia do adsorvente geopolimérico baseado em cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico.

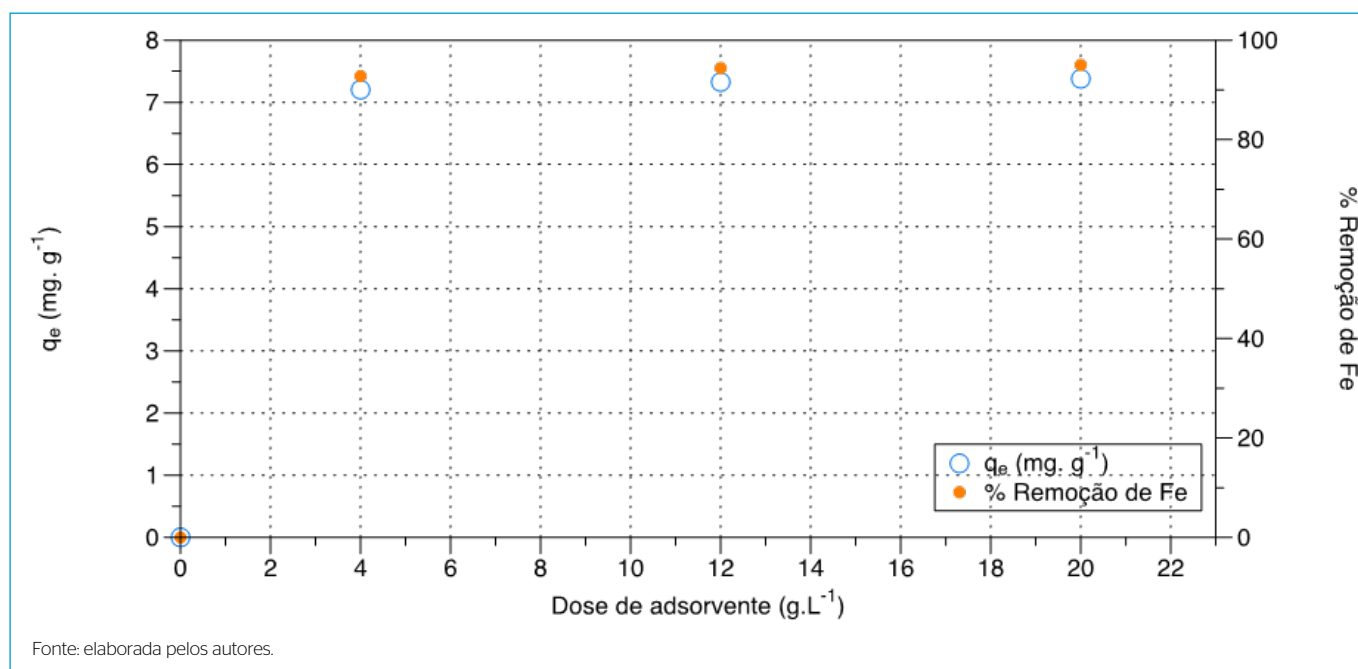


Figura 2 - Efeito da quantidade de adsorvente na capacidade de adsorção e na eficiência de remoção de ferro.

Observou-se que a eficiência de remoção do metal aumentou com a elevação da dosagem de adsorvente, com valores de 93, 94 e 95% de remoção, para as dosagens de 4 g L⁻¹, 12 g L⁻¹ e 20 g L⁻¹, respectivamente. O aumento da quantidade de adsorvente amplia o número de sítios de adsorção disponíveis e, portanto, a quantidade de Fe adsorvido. A mesma tendência foi observada quando se avaliou a capacidade de adsorção de Fe no geopolímero.

Alguns autores, em seus ensaios para a remoção de Fe de soluções aquosas, utilizaram valores diferentes, como Furlan *et al.* (2017), o qual utilizou uma dosagem de 2 g L⁻¹ e atingiu 96% de remoção de Fe. Jeremias (2019) aplicou uma dosagem de 10 g L⁻¹ e conseguiu remover cerca de 99% de Fe no período de contato de 2.880 min.

No presente estudo, o pH da solução foi monitorado e apresentou um aumento desse parâmetro. Em dosagens de 4 g L⁻¹, o pH obtido foi de 10,2 e, em dosagens de 20 g L⁻¹, o pH foi de 11,2. Esse valor está fortemente relacionado à presença de NaOH na composição do adsorvente, já que é uma base forte. O valor ultrapassa o estabelecido pela legislação. Porém, existe a possibilidade de correção desse perfil ao se alterar a proporção sólido/líquido do geopolímero. Uma alternativa é utilizar o geopolímero diretamente na DAM em que o pH é ainda inferior a 3,1, reportado neste estudo.

Segundo Weiler, Amaral e Schneider (2016), o pH ideal para a precipitação dos hidróxidos metálicos varia de acordo com o tipo de metal. O Fe³⁺ precipita em pH acima de 3,5 e o Fe²⁺ em pH superior a 8,0. Outros íons presentes na DAM, como o Al³⁺, precipitam entre valores de pH 4,5 e 9,0, e o Mn²⁺, em pH acima de 8,5. Assim, na maioria das estações de tratamento considera-se que o valor ideal de ajuste do pH fica entre 8,5 e 8,7. Nessa condição, todos os metais precipitam e o efluente se enquadra na faixa de pH entre 5,0 e 9,0, prevista na Resolução do CONAMA 430/2011.

Em todos os testes, a dosagem de adsorvente usada foi de 4 g L⁻¹, em que os valores de pH não sofreram alteração significativa, permanecendo na faixa de 10,2–10,85.

Cinética de adsorção

O efeito do tempo de contato na adsorção de Fe foi determinado entre 10 e 60 min, e os resultados são apresentados na Figura 3. Os resultados mostram que a adsorção foi rápida nos primeiros 10 min, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 20 min, com valores de capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de 7,18 e 7,15 mg.g⁻¹, respectivamente.

O comportamento da adsorção em relação ao tempo é semelhante ao encontrado por Kara, Yilmazer e Akar (2017), em que a adsorção de metais Zn e Ni foi rápida e aconteceu, praticamente, nos primeiros 20 min. O efeito do tempo de contato na adsorção de Zn e Ni foi determinado entre 5 e 90 min, e o tempo de equilíbrio entre 40 e 50 min, com valores de q_e iguais a 60,06 e 29,40 mg.g⁻¹ para Zn e Ni, respectivamente. Esses valores são superiores aos obtidos na presente pesquisa. O baixo valor de q_e pode estar relacionado à presença de outros elementos, além de Fe na água impactada pela DAM, pois trata-se de uma amostra com multicomponentes. Isso implica disputa pelos sítios ativos do adsorvente. No entanto, o valor de q_e é superior ao obtido por Ferro (2018), na adsorção de indigo-carmim em adsorvente geopolimérico de CCA, em que o valor de q_e foi de 1,866 mg.g⁻¹ para o melhor resultado encontrado.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de adsorção de ferro em adsorvente geopolimérico.

Modelo de pseudoprimeira ordem			Modelo de pseudossegunda ordem		
q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R ²	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
7,19	0,0004	0,9286	7,03	0,82	0,99997

Fonte: elaborada pelos autores.

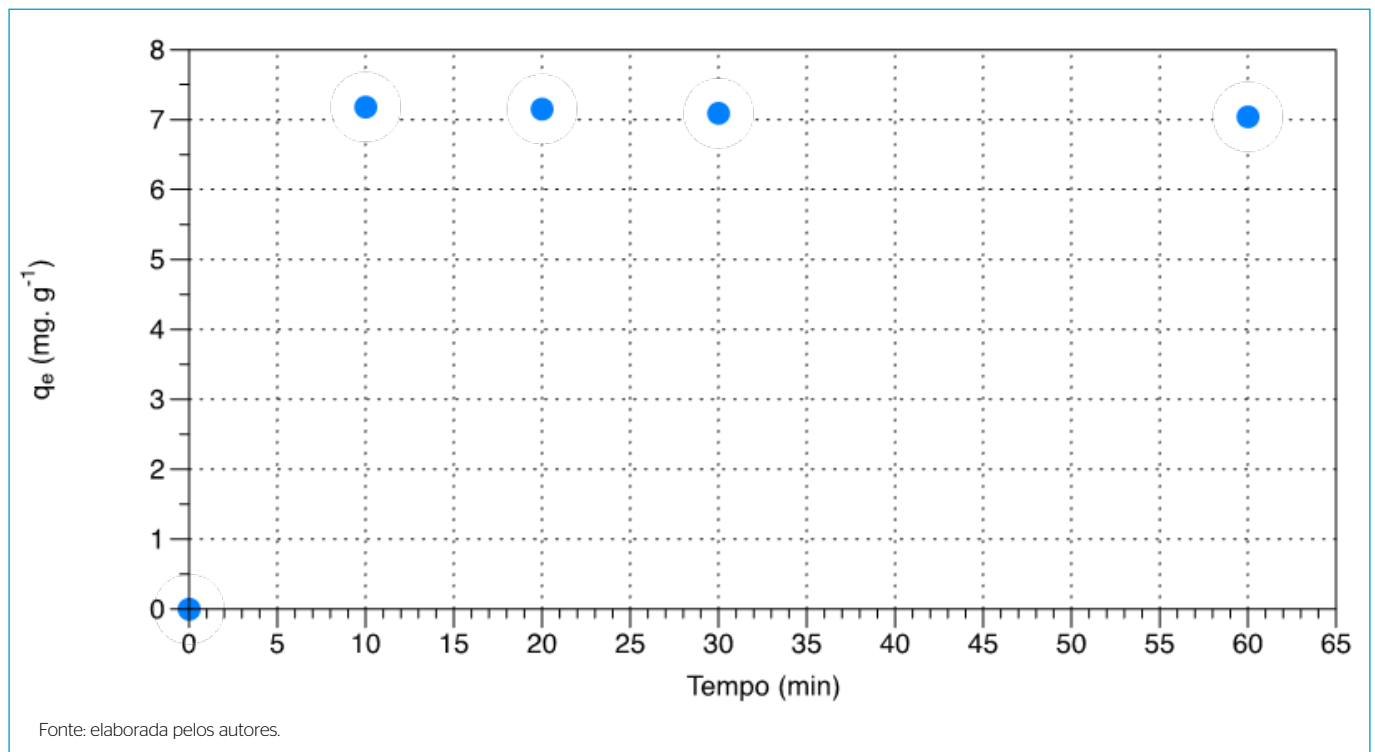


Figura 3 – Efeito do tempo de contato em relação à capacidade de adsorção de ferro dos geopolímeros baseados em cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico.

Os parâmetros dos modelos cinéticos obtidos por regressão linear são apresentados na Tabela 3. Os melhores ajustes (valores de R^2) foram obtidos com o modelo cinético de pseudosegunda ordem, indicando que, possivelmente, o processo de sorção de Fe pelo geopolímero é governado por quimissorção. Segundo Runtti et al. (2014), a primeira fase de sorção relaciona-se à ocupação dos íons Fe nos locais de superfície mais prontamente disponíveis, enquanto as últimas fases envolvem a difusão lenta do adsorvato da superfície até os poros internos.

Efeito da temperatura e isoterma de adsorção

A fim de investigar o efeito da temperatura na adsorção de Fe, experimentos de adsorção foram realizados em diferentes temperaturas (298, 303 e 308 K) e concentrações iniciais da água impactada pela DAM (25, 50, 75 e 100%), uma vez que a temperatura pode interferir na energia cinética das moléculas do sistema e, também, nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente. A relação entre a temperatura, os valores de q_e e a concentração inicial da AIDAM é ilustrada na Figura 4.

De acordo com a Figura 4, com o aumento da temperatura, percebe-se uma elevação da capacidade de adsorção do geopolímero, que é mais evidente nas concentrações iniciais de água impactada pela DAM (25, 50 e 75%). Em sua maior concentração inicial (100%), a capacidade de adsorção permaneceu quase a mesma. Esse fato depende muito da natureza do processo de adsorção (endotérmico ou exotérmico), e, ainda, a partir de certo valor de temperatura, a desorção do adsorvato começa a ser considerada. Segundo Soliman e Moustafa (2020), quando o processo de adsorção apresenta caráter exotérmico, o aumento da temperatura afeta a força de adsorção entre os sítios ativos e as moléculas adsorvidas, o que deve resultar em uma diminuição na capacidade de sorção. No entanto, o processo de difusão é considerado um processo endotérmico e, portanto, se o processo de adsorção ao longo do tempo de reação for controlado em alguma extensão por etapas de difusão intrapartículas, a capacidade de adsorção deve mostrar um aumento com a temperatura (WORCH, 2012). Um aumento na temperatura da solução pode levar a um aumento na mobilidade dos íons metálicos presentes na água impactada pela DAM,

podendo as forças de retardamento que atuam nos íons difusores também diminuir (MANE et al., 2006). Para Ahmaruzzaman (2011), as concentrações iniciais de metais têm um forte efeito sobre a capacidade de adsorção de diversos resíduos industriais e, de um modo geral, a capacidade de adsorção cresce com o aumento das concentrações iniciais dos metais pesados. A concentração inicial proporciona uma força motriz importante para superar toda a resistência de transferência de massa de metais pesados entre as fases aquosas e sólidas.

Os dados da adsorção de Fe no geopolímero em condições isotérmicas foram modelados através das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros, bem como seus coeficientes de correlação (R^2), são apresentados na Tabela 4. A isoterma que mostrou melhor ajuste para descrever a adsorção de Fe no geopolímero foi a de Langmuir. Os valores de R^2 estão mais próximos da unidade que os encontrados na isoterma de Freundlich, indicando, provavelmente, que a adsorção ocorreu na superfície de forma homogênea, com forte interação entre o Fe e o geopolímero. Para Maleki et al. (2020), neste modelo

Tabela 4 - Parâmetros das isotermas de adsorção de ferro da água impactada pela drenagem ácida de mina no geopolímero.

Isoterma de Langmuir			
	298 K	303 K	308 K
q_m (mg.g ⁻¹)	1,175	1,563	1,086
K_L (L.mg ⁻¹)	0,425	0,552	1,855
R_L	0,07	0,06	0,02
R^2	0,9986	0,9745	0,9638
Isoterma de Freundlich			
K_f (L.mg ⁻¹)	93,41	24,12	3,217
$1/n_f$	2,5387	1,5426	0,9449
R^2	0,9919	0,8296	0,9615

Fonte: elaborada pelos autores.

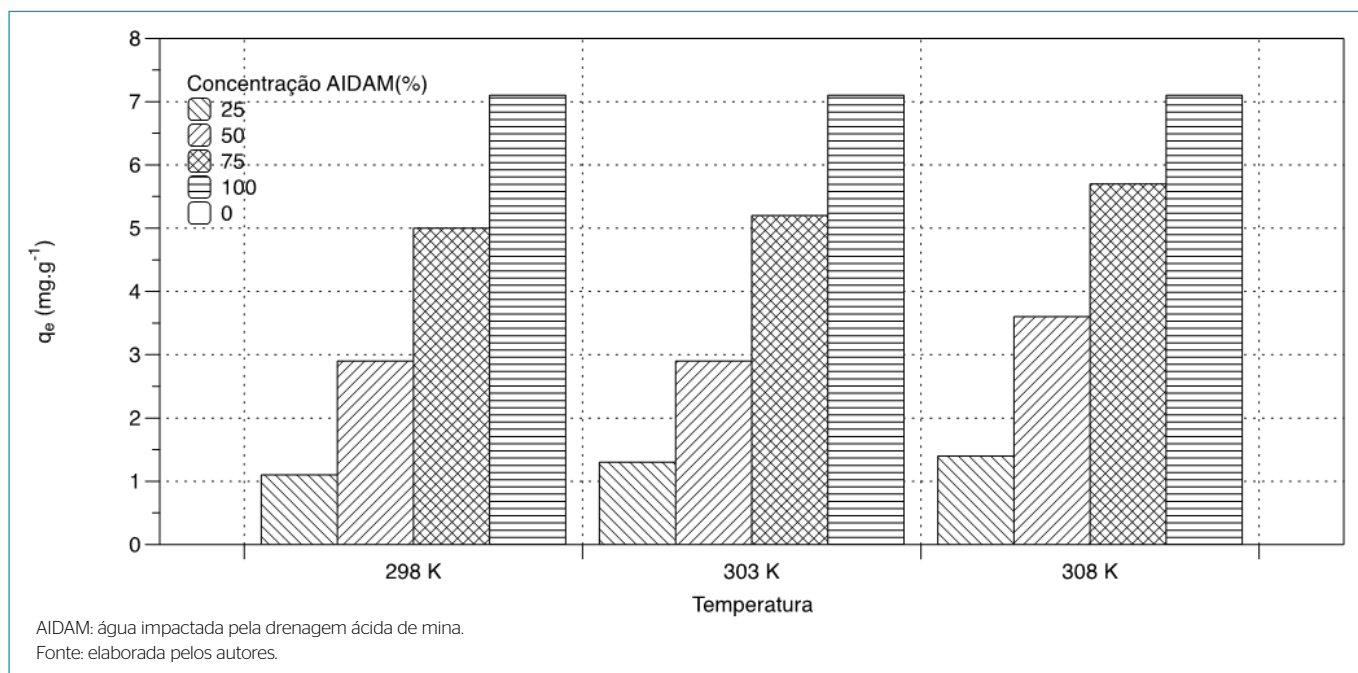


Figura 4 - Efeito da temperatura na capacidade de adsorção de ferro no geopolímero baseado em cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico.

ocorre apenas a cobertura superficial da monocamada, sendo todos os locais da superfície equivalentes e as moléculas adsorvidas imóveis. De acordo com o parâmetro de equilíbrio R_L , que indica a natureza da adsorção, para cada isoterma avaliada, a adsorção de Fe no geopolímero foi considerada favorável, já que $0 < R_L < 1$ (KARA, YILMAZER & AKAR, 2017).

Por outro lado, o modelo de Freundlich permitiu observar, através do parâmetro $1/n_p$, que a adsorção de Fe no geopolímero é, principalmente, cooperativa ($1/n_p > 1$), em que acontece tanto a fisissorção como a quimissorção. Aumentando a temperatura para 308 K, a adsorção, nesse caso, torna-se favorável. Como foi discutido anteriormente, isso acontece, provavelmente, pela difusão dos íons metálicos no adsorvente, a qual é favorecida com o aumento da temperatura.

Parâmetros termodinâmicos

A partir das isotermas de Langmuir, foram calculados os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° , mostrados na Tabela 5. (Tabela 5)

De acordo com a Tabela 5, valores negativos para ΔG° acompanhados de valores positivos para ΔS° indicam que o processo de adsorção do Fe da água impactada pela DAM nos geopolímeros foi espontâneo. O valor positivo de ΔH° sugere que o fenômeno de adsorção é endotérmico, enquanto os valores positivos de ΔS° refletem uma organização mais aleatória do adsorvato na interface sólido/solução durante o processo de adsorção.

A capacidade de adsorção de íons Fe observados nos testes cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos pode estar relacionada à presença dos óxidos encontrados na estrutura do adsorvente geopolimérico (Ex: SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 e CaO). Tem-se proposto que esses óxidos, em meio aquoso, apresentam as superfícies recobertas por camadas de grupos hidroxil (S-OH), conferindo propriedades doadoras similares aos solutos correspondentes dissolvidos, como hidróxidos e carboxilatos. Essas propriedades possibilitam a ocorrência de equilíbrios de adsorção com metais (Equações 13, 14 e 15), com consequente remoção destes em solução (DZOMBAK & MOREL, 1990).

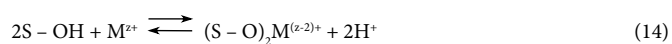
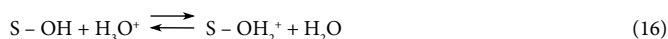


Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de ferro da água impactada pela drenagem ácida de mina no geopolímero.

Temperatura (K)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.(mol.K) ⁻¹)
298	-34911,6	112,04	491,78
303	-36156,0		
308	-39856,5		

Fonte: elaborada pelos autores.

A remoção de Fe poderia ser também decorrente da adsorção dos íons H_3O^+ em solução pelos óxidos do adsorvente, o que conduziria à elevação do pH, com consequente formação e precipitação de óxido e/ou hidróxidos insolúveis do metal. O grupo hidroxil exibe um comportamento como base de Lewis, e, portanto, a adsorção dos íons H_3O^+ envolveria a protonação dos grupos hidroxil da superfície do adsorvente (Equação 16) (DZOMBAK & MOREL, 1990).



Além disso, é possível que os íons metálicos estejam sendo removidos por adsorção aos óxidos, através de interação por complexação, formação de par iônico, troca iônica, interação eletrostática, forças de Van der Waals, entre outros mecanismos (WU *et al.*, 2004).

CONCLUSÃO

A remoção de Fe em água impactada com a DAM utilizando geopolímero constituído de RC e CCA como material adsorvente foi investigada sob diversas condições. A condição mais favorável, considerando as alterações nos valores de pH, alcançou capacidade máxima de adsorção de Fe pelo geopolímero com uma dose de adsorvente de $4,0 \text{ g L}^{-1}$, em um tempo de contato de 20 min, à temperatura de 25°C , obtendo-se remoções de até, aproximadamente, 93%. O valor do pH foi elevado de 3,1 para 10,2. Os estudos cinéticos apresentaram coeficiente de correlação mais próximo da unidade para o modelo cinético de pseudosegunda ordem, indicando que o processo ocorreu por quimissorção. Os resultados do efeito da temperatura na capacidade de adsorção de Fe mostraram que esta obteve um leve aumento da eficiência de remoção em temperaturas maiores para uma mesma concentração inicial de água impactada pela DAM. Diminuindo a concentração inicial, a capacidade de adsorção de Fe foi reduzida. Os dados de adsorção no equilíbrio foram adequadamente representados pela isoterma de adsorção de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamada. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é endotérmico e espontâneo. A capacidade de remoção de Fe em solução pode ser decorrente do equilíbrio de adsorção com metais e ácido-básico, promovidos pelos óxidos constituintes do geopolímero. Os resultados obtidos no presente estudo apontam que o uso do adsorvente com base em RC e CCA tem boa perspectiva para a remoção de Fe em mananciais contaminados com drenagem ácida de minas.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Wesler, S.: elaboração dos ensaios experimentais, análise de dados. Brida, I. C.: escrita primeira redação. Geremias, R.: revisão, supervisão e edição. Menezes, C. T. B.: revisão, supervisão e edição. Pineda-Vasquez, T.: conceituação, supervisão, escrita, revisão e edição.

REFERÊNCIAS

ABO-FARHA, S. A.; ABDEL-AAL, A.Y.; ASHUOR, I. A.; GARAMON, S. E. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1-3, p. 190-194, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.086>

AL-HARAH-SHEH, M. S.; AL ZBOON, K.; AL-MAKHADMEH, L.; HARARAH, M.; MAHASNEH, M. Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: a case study on copper removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 3, p. 1669-1677, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.005>

- ASIM, N.; ALGHOUL, M.; MOHAMMAD, M.; AMIN, M. H.; AKHTARUZZAMAN, M.; AMIN, N.; SOPIAN, K. Emerging sustainable solutions for depollution: geopolymers. *Construction and building materials*, v. 199, p. 540-548, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.043>
- BAI, C.; COLOMBO, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: a review. *Ceramics International*, v. 44, n. 14, p. 16103-16118, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.219>
- BARROS, A. *Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. *Diário Oficial da União*, Brasília, 2005.
- BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). *Diário Oficial da União*, Brasília, 2011.
- DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. *surface complexation modeling: hydrons ferric oxide*. New York: Wiley-Interscience, 1990. 416 p.
- FERRO, J. K. C. *Indigo carmine removed using geopolymers from rice husk ash as adsorbent*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2018.
- FONTANA, I.; PETERSON, M.; CECHINEL, M. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 660-670, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.005>
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. D. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400019>
- FURLAN, F. L. *Uso de subprodutos de milho, soja e trigo como adsorvente de ferro e manganês em sistema aquoso*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017.
- GENTY, T.; BUSSIÈRE, B.; PARADIE, M.; NECULITA, C. M. Passive biochemical treatment of ferri ferrous mine drainage: Lorraine mine site, northern Quebec, Canadá. In: PROC. OF THE INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION (IMWA). *Mining Meets Water - Conflicts and Solutions*. Freiberg, Germany: TU Bergakademie Freiberg, 2016.
- HE, X.; YAO, B.; XIA, Y.; HUANG, H.; GAN, Y.; ZHANG, W. Coal fly ash derived zeolite for highly efficient removal of Ni²⁺ in waste water. *Powder technology*, v. 367, p. 40-46, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.037>
- HEDIN, R.; WEAVER, T.; WOLFE, N.; WEAVER, K. Passive Treatment of Acidic Coal Mine Drainage: The Anna S Mine Passive Treatment Complex. *Mine Water and the Environment*, v. 29, n. 3, p.165-175, 2010. <http://doi.org/10.1007/s10230-010-01171>
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- IZQUIERDO, M.; QUEROL, X.; DAVIDOVITS, J.; ANTENUCCI, D.; NUGTEREN, H.; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Coal fly ash-slag-based geopolymers: microstructure and metal leaching. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 1, p. 561-566, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.063>
- JAVADIAN, H.; GHORBANI, F.; TAYEBI, H. A.; ASL, S. M. H. Study of the adsorption of Cd (ii) from aqueous solution using zeolite- based geopolymer, synthesized from coal fly ash, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 8, n. 6, p. 837-849, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2013.02.018>
- JEREMIAS, T. C. *Estudo do potencial de biossorventes de baixo custo para remediação de águas fluviais contaminadas com drenagem ácida de mina (DAM), visando seu reuso secundário não potável*. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) - Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2019.
- JEREMIAS, T.; PINEDA-VÁSQUES, T.; LOBO-RECIO, M. Utilização de cinza da casca do arroz como biossorvente na remediação de águas fluviais impactadas por drenagem ácida mineral. In: Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense - 7º SICT, Araranguá, 2018. *Anais* [...]. Araranguá: Instituto Federal de Santa Catarina, 2018. Disponível em: <http://eventoscientificos.ifsc.edu.br/index.php/sictsul/7-sict-sul/paper/view/2496>. Acesso em: 20 out. 2019.
- JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, v. 338, n. 1-2, p. 3-14, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- KARA, I.; YILMAZER, D.; AKAR, S. T. Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc (ii) and nickel (ii) ions from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, v. 139, p. 54-63, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.008>
- KHARRAZI, S. M.; MIRGHAFARI, N.; DASTGERDI M. M.; SOLEIMANI, M. A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption. *Powder Technology*, v. 366, p. 358-368, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.065>
- LARAZATOU, C.; PANAGIOTARAS, D.; PANAGOPOULOS, G.; POSPIŠIL, M.; PAPOULIS, D. Ca treated Palygorskite and Halloysite clay minerals for Ferrous Iron (Fe²⁺) removal from water systems. *Environmental Technology & Innovation*, v. 19, p. 10096, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100961>
- LIU, J.; REN, S.; CAO, J.; TSANG, D. C. W.; BEIYUAN, J.; PENG, Y.; WANG, J. Highly efficient removal of thallium in wastewater by MnFe₂O₄-biochar composite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 401, p. 123311, 2021. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123311>
- LIU, Y.; YAN, C.; ZHANG, Z.; WANG, H.; ZHOU, S.; ZHOU, W. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. *Fuel*, v. 185, p. 181-189, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.116>
- LOSEKANN, L.; TAVARES, F. *Política energética no brics: desafios da transição energética*. Rio de Janeiro: IPEA/CEPAL, 2019.
- LUUKKONEN, T.; RUNTTI, H.; NISKANEN, M.; TOLONEN, E.-T.; SARKKINEN, M.; KEMPPAINEN, K.; LASSI, U. Simultaneous removal of Ni(II), As(III), and Sb(III) from spiked mine effluent with metakaolin and blast-furnace-slag geopolymers. *Journal of environmental management*, v. 166, p. 579-588, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.007>
- MALEKI, A.; HAJIZADEH, Z.; SHARIFI, V.; EMDADI, Z. A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, v. 215, p. 1233-1245, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.084>
- MALEKI, A.; MOHAMMAD, M.; EMDADI, Z.; ASIM, N.; AZIZI, M.; SAFAEI, J. Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 3017-3025, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2018.08.011>

- MANE, V. S.; DEO MALL, I.; CHANDRA, S. V. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, v. 84, n. 4, p. 390-400, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.06.024>
- NGUEAGNI, P.; WOUFMO, E. D.; KUMAR, P. S.; SIÉWÉ, M.; VIEILLARD, J.; BRUN, N.; NKUIGUE, P. F. Adsorption of Cu(II) ions by modified horn core: effect of temperature on adsorbent preparation and extended application in river water. *Journal of molecular liquids*, v. 298, p. 112023, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112023>
- NOVAIS, R. M.; BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Novel porous fly-ash containing geopolimer monoliths for lead adsorption from wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 318, p. 631-640, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.059>
- NOVAIS, R. M.; CARVALHEIRAS, J.; TOBALDI, D. M.; SEABRA, M. P.; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A. Synthesis of porous biomass fly-ash based geopolimer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, v. 207, p. 350-362, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.265>
- NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; RODRIGUES C.; LAPOLLI, F.; LOBO-RECIO, M. A. 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, p. 102787, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.032>
- RASAKI, S. A.; BINGXUE, Z.; GUARECUCO, R.; THOMAS, T.; MINGHUI, Y. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, v. 213, p. 42-58, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.145>
- ROSSI, C.; HAMMES, T.; VIER, R.; CARVALHO SANTOS, L.; REINHEIMER, R. Resíduos cerâmicos incorporados na composição de concretos e argamassas com o material pozolânico. *Revista Gestão e Desenvolvimento em Contexto*, v. 5, n. 1, p. 53-56, 2017.
- RUNTTI, H.; TUOMIKOSKI, S.; KANGAS, T.; LASSI, U.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J. Chemically activated carbon residue from biomass gasification as a sorbent for iron(II), copper(II) and nickel(II) ions. *Journal of Water Process Engineering*, v. 4, p. 12-24, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.08.009>
- RYU, S.; NAIDU, G.; MOON, H.; VIGNESWARAN, S. Selective copper recovery by membrane distillation and adsorption system from synthetic acid mine drainage. *Chemosphere*, v. 260, p. 127528, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127528>
- SAHOO, H.; SENAPATI, D.; THAKUR, I. S.; NAIK, U. C. Integrated bacteria-algal bioreactor for removal of toxic metals in acid mine drainage from iron ore mines. *Bioresource Technology Reports*, v. 11, p. 100422, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100422>
- SANDHU, R.; SIDDIQUE, R. Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: a review. *Construction and Building Materials*, v. 153, p. 751-764, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.165>
- SILVEIRA, A. N.; SILVA, R.; RUBIO, J. Treatment of acid mine drainage in south Brazil: comparative active processes and water reuse. *International Journal of Mineral Processing*, v. 93, n. 2, p. 103-109, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.06.005>
- SIMATE, G.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 3, p. 1785-1803, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.021>
- SINGHAL, A.; GANGWAR, B. P.; GAYATHRY, J. M. CTAB modified large surface area nanoporous geopolimer with high adsorption capacity for copper ion removal. *Applied Clay Science*, v. 150, p. 106-114, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.013>
- SIYAL, A. A.; AZIZLI, K. A.; MAN, Z.; ISMAIL, L.; KHAN, M. I. Geopolymerization kinetics of fly ash based geopolimers using JMAK model. *Ceramics International*, v. 42, n. 14, p. 15575-15584, 2016. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.006>
- SOLIMAN, N. K.; MOUSTAFA, A. F. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges: a review. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 5, p. 10235-10253, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.045>
- SUN, Z.; CUI, H.; AN, H.; TAO, D.; XU, Y.; ZHAI, J.; LI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolimer-type material from waste ceramic. *Construction and Building Materials*, v. 49, p. 281-287, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.063>
- UBALDO, M.; SOUZA, V. Controle e mitigação dos impactos da drenagem ácida em operações de mineração. In: SOARES, Paulo Sergio Moreira; DOS SANTOS, Maria Dionisia Costa; POSSA, Mario Valente. *Carvão brasileiro: tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 129-151, 2008.
- VITAL, B.; BARTACEK, J.; ORTEGA-BRAVO, J. C.; JEISON, D. Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents. *Chemical Engineering Journal*, v. 332, p. 85-91, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.034>
- WEILER, J.; AMARAL, J. R.; SCHNEIDER, I. A. H. Processamento de rejeito de carvão visando a redução de custos no tratamento da drenagem ácida de minas: estudo de caso na região carbonífera de Santa Catarina. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 2, p. 337-345, 2016. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522016116411>
- WORCH, E. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Berlin/Boston: Walter de Gruyter, 2012. 344 p.
- WU, C. H.; LIN, C. F.; CHEN, W. R. Regeneration and reuse of water treatment plant sludge: adsorbent for cations. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous, Substances & Environmental Engineering*, v. 39, n. 3, p. 717-728, 2004. <https://doi.org/10.1081/ese-120027737>
- YAN, S.; HE, P.; JIA, D.; WANG, Q.; LIU, J.; YANG, J.; HUANG, Y. A green and low-cost hollow gangue microsphere/geopolimer adsorbent for the effective removal of heavy metals from wastewaters. *Journal of Environmental Management*, v. 246, p. 174-183, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.120>
- YOUNGER, P. L.; JAYAWEERA, A.; ELLIOT, A.; WOOD, R.; AMOS, P.; DAUGHERTY, A. J.; JOHNSON, D. B. Passive treatment of acidic mine waters in subsurface-flow systems: exploring raps and permeable reactive barriers. *Land Contamination and Reclamation*, v. 11, n. 2, p. 127-135, 2003. <http://doi.org/10.2462/09670513.806>