

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE UMA ZEÓLITA EXAURIDA, PARA REMOÇÃO DE ÍONS Mn^{2+}

Flávia Donária Reis ^{1,2}

Versiane Albis Leão ³

Emmanoelle Cintra da Cunha ⁴

Resumo

As zeólitas apresentam importantes propriedades físico-químicas que aliadas a sua disponibilidade e seu baixo custo viabilizam sua aplicação em vários processos industriais. Atualmente tem-se dado enfoque para utilização de zeólitas na adsorção de metais no tratamento de água e de efluentes industriais. Assim, o presente trabalho teve como objetivo a caracterização tecnológica de uma zeólita, visando atestar a viabilidade de sua utilização na remoção de íons Mn^{2+} (aq) em diferentes condições experimentais. O material utilizado neste trabalho era uma zeólita sintética exaurida utilizada como catalisador no craqueamento de petróleo. Inicialmente, realizou-se a ativação da zeólita com solução de NaOH, 1 mol.L⁻¹. Em seguida, foi feita a caracterização da mesma e sua aplicação nos ensaios de adsorção com solução sintética de Mn^{2+} a 50 mg.L⁻¹, realizados em batelada. Foram investigados valores de pH entre 4 e 8, e temperatura entre 25°C e 70°C. Observou-se que a zeólita foi identificada, por difração de raios-X, como Faujasita. O pH ótimo de adsorção sem risco de remoção por precipitação foi de 6,5 e a melhor temperatura, 25°C. O tempo de equilíbrio da adsorção do Mn^{2+} (aq) por adsorção foi de 4 horas. Nessas condições, obteve-se um carregamento de 10,8 mg Mn^{2+} -g zeólita. Os resultados mostraram o potencial de aplicação deste material para processos de remoção de íons manganês presentes em soluções aquosas.

Palavras-chave: Adsorção; Manganês; Zeólita; Tratamento de efluentes.

TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF AN EXHAURID ZEOLITE FOR REMOVAL OF Mn^{2+} IONS

Abstract

Zeolites have important chemical properties which combined with their availability and low-cost support their application in various industrial processes. Currently, much attention has been given to their use for metal sorption from wastewaters and industrial effluents. Therefore, the present study carried out a technological characterization of a waste zeolite sample followed by assessing its application in the removal of Mn^{2+} ions in different experimental conditions. The material used in this work was a spent synthetic zeolite used as a petroleum cracking catalyst. The zeolite was firstly washed in a 1 mol.L⁻¹ NaOH solution. After characterization, batch sorption experiments were carried out with 50 mg.L⁻¹ Mn^{2+} synthetic solutions. The pH values were set between 4 and 8 and temperature in the 25-70°C range. The zeolite phase was identified by X-ray diffraction as faujasite. The optimum pH for manganese sorption was 6.5 and the optimum temperature value was 25°C. The time required for equilibrium to be achieved was 4 hours, which enabled to attain a loading of 10.8 mg Mn^{2+} /g zeolite. The results herein presented confirmed the potential application of this material for manganese ions sorption.

Keywords: Adsorption; Manganese; Zeolite; Wastewater treatment.

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

²Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ, Campus Alto Paraopeba, Ouro Branco, MG, Brasil.

³Laboratório de Bio&Hidrometalurgia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, MG, Brasil. E-mail: versiane@demet.ufop.br

⁴Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, MG, Brasil.



I INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais, principalmente os provenientes da atividade minero-metalúrgica, podem apresentar teores elevados de manganês, da ordem de 50 mg.L^{-1} ou superior [1], logo devem ser previamente tratados antes de sua liberação no meio-ambiente. O íon manganês em solução aquosa é de difícil remoção pela elevação do pH do meio e consequente precipitação de seu hidróxido metálico, pois este último é relativamente solúvel. Neste caso, o consumo de agente alcalinizante para que a concentração residual de manganês atenda à legislação vigente para os padrões de lançamento, ou seja $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ [2], pode ser elevado. Além disto, isto ocorre normalmente em pH acima de 9, valor máximo permitido para descarte, o que exige novo ajuste do pH após a remoção do metal. O manganês pode também ser precipitado como MnO_2 , mas a cinética de oxidação do íon Mn^{2+} pelo oxigênio do ar é lenta para valores de pH abaixo de 8,2-8,5 [3].

A indústria minero-metalúrgica tem estimulado a investigação de novas tecnologias para a remoção do manganês. Neste contexto, o processo de adsorção se destaca, particularmente para efluentes contendo baixo teor do elemento [4]. Dentre os materiais adsorventes disponíveis e de baixo custo destacam-se as zeólitas naturais e suas formas modificadas, que apresentam alta capacidade de adsorção e não introduzem contaminação ambiental adicional [5]. Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos terrosos, de estrutura porosa, constituídos por tetraedros de sílica e alumínio ligados entre si por átomos de oxigênio [6]. A presença de átomos de alumínio na estrutura da sílica provoca o surgimento de carga negativa, a qual é balanceada com cátions de compensação que se movem pela rede cristalina e permitem sua troca por outros cátions [7].

Estudos de adsorção de metais em zeólitas naturais têm sido conduzidos por vários pesquisadores [8-10], assim como nas suas formas modificadas [4, 11, 12]. Visando o tratamento de efluentes contendo o íon Mn^{2+} , o presente trabalho teve como objetivos: (i) caracterizar uma zeólita exaurida utilizada como catalisador no craqueamento de petróleo e (ii) determinar os parâmetros da adsorção de íons manganês presentes em soluções aquosas sintéticas neste material.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo de Soluções e Análises Químicas

O sal $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Synth[®]) foi utilizado para preparar as soluções sintéticas de Mn^{2+} utilizadas nos ensaios de adsorção. Soluções de NaOH (Synth[®]) foram preparadas para elevação do pH. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se reagentes p.a. solubilizadas em água destilada. As análises químicas dos teores de manganês em solução foram feitas por espectrometria de emissão por fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, marca Varian Inc, modelo 725-ES).

2.2 Caracterização da Amostra de Zeólita

A distribuição do tamanho de partícula da amostra de zeólita foi realizada em granulômetro a laser (CILAS[®] 1064). Análise de composição química semi-quantitativa foi obtida por fluorescência de raios-X (Shimadzu[®] EDX-800). A técnica de difração de raios-X (Shimadzu[®] XRD-6000) foi empregada para a identificação das fases mineralógicas da zeólita. A análise dos parâmetros de superfície foi feita a partir das isotermas de adsorção física de N_2 (Quantachrome[®] NOVA-1200e), sendo que a área superficial foi calculada pelo método BET e a porosidade pelo método BJH.

2.3 Ensaios de Adsorção

Primeiramente, realizou-se a ativação da zeólita colocando-se 30 g da amostra em contato com 500 mL da solução 1 mol.L^{-1} de NaOH, sob agitação a 250 min^{-1} , por 24 horas. Após este período, a polpa obtida foi filtrada em papel de filtro faixa azul e a zeólita lavada sucessivamente com água deionizada até que o pH do meio se mantivesse em torno de 7. Então, a zeólita foi seca em estufa a 100°C , por 24 horas, para ser utilizada nos ensaios posteriores.

Os ensaios de adsorção de manganês em zeólita foram realizados em batelada, utilizando-se solução sintética contendo manganês na concentração de 50 mg.L^{-1} , a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, sob agitação de 150 min^{-1} . Em todos os ensaios foi utilizada uma polpa na proporção de 100 mL de solução sintética para massa entre 0,2 g e 0,5 g de zeólita ativada, adicionados a frascos erlenmeyer de 250 mL. Preliminarmente, foi feita a avaliação do melhor valor de pH da polpa para a adsorção de manganês, testando-se os valores: 4; 5; 6; 6,5; 7 e 8. Os resultados foram avaliados em termos do carregamento de manganês, que corresponde à quantidade de íons Mn^{2+} removida por unidade de massa de zeólita. Os ensaios de adsorção foram realizados nas temperaturas de 25°C , 34°C , 50°C e 70°C .

O carregamento na zeólita foi determinado de acordo com a Equação 1:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

onde q_t (mg.g^{-1}) representa o carregamento do sólido no tempo t ; C_0 e C_t são as concentrações de Mn^{2+} (mg.L^{-1}) na solução no início e no tempo t , respectivamente; V é o volume da fase aquosa (L); e m representa a massa de zeólita utilizada (g).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização da Amostra de Zeólita

A Figura 1 apresenta a distribuição do tamanho de partículas da amostra de zeólita exaurida utilizada no presente estudo. O diâmetro médio da amostra foi de $62,5 \mu\text{m}$, com 90% das partículas menores que $99,5 \mu\text{m}$. Além

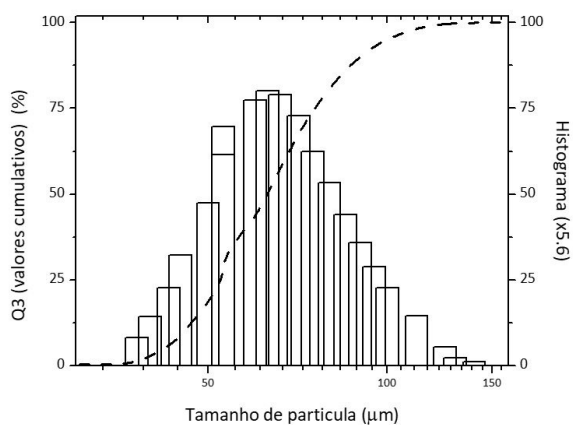


Figura 1. Distribuição do tamanho de partícula da amostra de zeólita.

disto, esta zeólita possui área superficial de $109 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume total de poros de $0,121 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo que o volume de microporos foi de $0,055 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Valor similar de área superficial foi reportado para uma amostra de clinopitolita, i. e., $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [13]; para resíduos agrícolas usados na adsorção de íon Mn^{2+} a superfície específica foi um pouco maior ($188 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

De acordo com a análise de fluorescência de raios-X, a amostra de zeólita utilizada apresentou a composição de 29,0% de SiO_2 e 14,2% de Al_2O_3 , além de 49,6% de La_2O_3 e em torno de 7% em óxidos de sódio, titânio, níquel, fósforo, zinco e estrôncio. Os dados obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X estão coerentes com a amostra em questão, por se tratar de um alumino-silicato dopado com terras raras (lantânio), e indicam uma relação $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,04, valor típico da família da faujasita [7], composto sugerido pelo espectro de difração de raios-X da amostra estudada (Figura 2).

As zeólitas da família da faujasita são comumente separadas nas classes X, que possui uma razão Si:Al com valores entre 1,0 e 1,5, e Y, onde tal razão é superior a 1,5. Na forma sódica, apresentam célula unitária de 2,5 nm formada por 192 tetraedros e cavidades que se ligam por anéis de 0,78 nm, separados por aberturas de 0,22 nm [14]. Estas zeólitas possuem alta estabilidade térmica e são usadas no craqueamento de diversos hidrocarbonetos, portanto consumidas em quantidade nas refinarias [15].

3.2 Ensaios de Adsorção

A Figura 3 apresenta a relação entre o pH da solução aquosa e o carregamento dos íons manganês na zeólita, em ensaios de 48 horas. Pode-se observar que a remoção de Mn^{2+} é favorecida pelo aumento no pH da fase aquosa. Tem-se que o pH em 6,5 proporcionou melhores resultados de carregamento de íons Mn^{2+} , o que corrobora com os resultados encontrados por Taffarel e Rubio [12]. O resultado de carregamento obtido para $\text{pH} \sim 8$ foi superior aos demais,

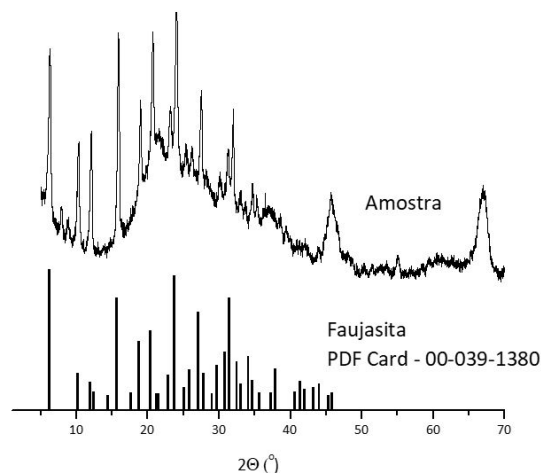


Figura 2. Difratogramas da amostra de zeólita e padrão da faujasita.

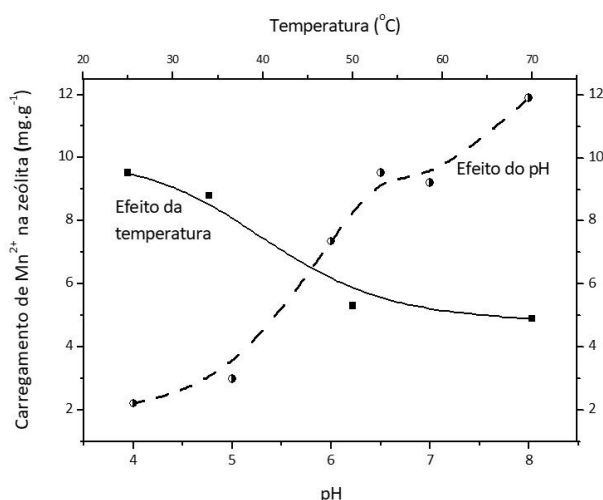


Figura 3. Comportamento da adsorção de íons Mn^{2+} em zeólita para diferentes valores de temperatura e pH do meio aquoso (0,2-0,5 g zeólita, 100 mL solução Mn^{2+} a $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), sob agitação de 250 min^{-1} e $25 \pm 2^\circ\text{C}$; O efeito do pH da fase aquosa foi estudado em 48 horas, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. O efeito da temperatura foi estudado em pH 6,5 e 4 horas de ensaio.

porém, nesse caso específico, além da adsorção pode estar ocorrendo concomitantemente a precipitação do manganês, como relatado por Ponciano [16].

Por outro lado, o carregamento da zeólita em diferentes temperaturas foi estudado em ensaios de 4 horas e pH 6,5. Este parâmetro atingiu o valor de $10,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, a 25°C , sendo esta a melhor temperatura observada para o estudo em questão. Nas demais temperaturas testadas, os carregamentos foram decrescentes, como mostra a Figura 3, o que sugere que o processo de adsorção do Mn na zeólita é exotérmico.

3.3 Análise Cinética

Para a análise cinética, foram testados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e de difusão intra-partícula, resumidos a seguir.

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem (Equação 2) assume que a taxa de carregamento do adsorvente é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida no tempo t [17].

$$U = \frac{q_t}{q_{eq}} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_{eq}} \quad (2)$$

$$\ln(1-U) = -k_1 t \quad (3)$$

onde U é o parâmetro fracional de equilíbrio (Equação 3) e k_1 (min^{-1}) a constante de velocidade; q_{eq} é o carregamento de equilíbrio e C_{eq} (mg.L^{-1}) é a concentração de equilíbrio do Mn^{2+} .

O modelo cinético de pseudosegunda ordem (Equação 4) descreve os processos de adsorção em que a quimiossorção é a etapa controladora [17].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (4)$$

onde k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) representa a constante de velocidade da reação.

Quando a etapa controladora é a difusão nos poros do adsorvente, o carregamento do sólido é proporcional a $t^{0.5}$ como mostra a Equação 5. Entretanto, se a reta obtida não passar pela origem do gráfico ($C \neq 0$), o controle cinético é misto e indica que a difusão do filme também controla a cinética do processo [17].

$$q_t = k_{int} \sqrt{t} + C \quad (5)$$

onde k_{int} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e C é uma constante.

O estudo da cinética de adsorção do íon Mn^{2+} na zeólita foi conduzido com o pH do meio mantido em $6,5 \pm 0,2$ e os ajustes às Equações 3, 4 e 5 são apresentados na Tabela 1. A adsorção do manganês na zeólita pode ser descrita pela equação de pseudoprimeira ordem, enquanto os modelos de pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula não mostraram bom ajuste aos dados experimentais.

A Figura 4 mostra o ajuste dos dados à Equação 3 e indica uma constante de velocidade igual a $0,0177 \text{ min}^{-1}$. A cinética de adsorção de íons Mn^{2+} em calcário foi estudada por Silva et al. [18] que reportaram ajuste ao modelo de pseudoprimeira ordem e constante de velocidade igual a $5,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Similarmente, a cinética de adsorção do manganês numa amostra de zeólita natural contendo clinoptilolita e mordenita seguiu o modelo de pseudosegunda ordem com constante de velocidade igual a $12,1 \times 10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ [12].

Tabela 1. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos testados

| Modelo cinético | Coefficiente de correlação (R^2) |
|------------------------|--------------------------------------|
| Pseudoprimeira ordem | 0,9925 |
| Pseudosegunda ordem | 0,6571 |
| Difusão intrapartícula | 0,5045 |

3.4 Experimentos de Equilíbrio

Para descrever os dados de equilíbrio, foram construídas isotermas as quais foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich representadas pelas Equações 6 e 7, respectivamente:

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (6)$$

$$q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (7)$$

onde q_m (mg.g^{-1}) é o carregamento máximo; b é uma constante; K_f e n são, respectivamente, a constante e o expoente de Freundlich.

A Tabela 2 mostra o ajuste dos dados às Equações 6 e 7, onde pode-se observar que a equação de Langmuir apresentou o maior coeficiente de correlação (R^2) e, por isso, descreve melhor o comportamento da adsorção do manganês na zeólita em condições de equilíbrio. Além disto, a Figura 5 apresenta a isoterma obtida e seu ajuste às duas equações, o que sugere adsorção em monocamada do íon Mn^{2+} na superfície da zeólita (12). Motsi et al. [21], estudando a adsorção de manganês em zeólita (clinoptilolita), também obtiveram melhor ajuste aos dados experimentais utilizando o modelo de Langmuir, em comparação com o modelo de Freundlich.

A Figura 5 indica que o carregamento máximo (q_m) obtido foi igual a $13,2 \text{ mg.g}^{-1}$ e a Tabela 2 sugere que o valor obtido desta grandeza é intermediário em relação aos reportados para outras amostras de zeólitas (máximo em torno de 20 mg.g^{-1}). Uma comparação com outros adsorventes também mostra dispersão nos valores relatados nos diferentes estudos.

De acordo com Taffarel e Rubio [4], a isoterma de Langmuir pode ser descrita por um parâmetro de equilíbrio, denominada R_L dada pela Equação 8:

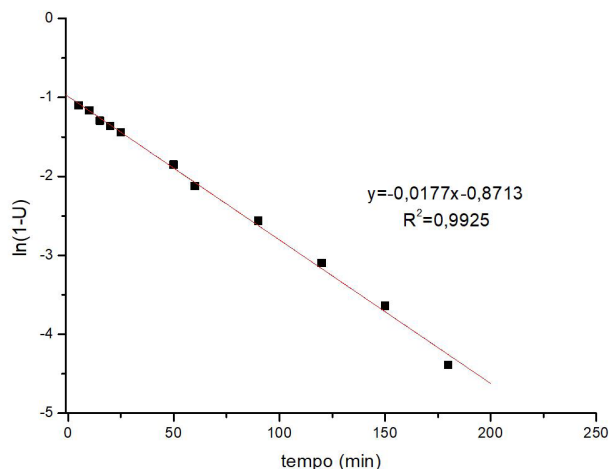


Figura 4. Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem aos dados experimentais do carregamento de manganês. $C_0 = 50,0 \text{ mg.L}^{-1}$, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e agitação de 150 min^{-1} .

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados às isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich e comparação com outros adsorventes

| Equação | q_m ou K_f ($mgMn^{2+}g^{-1}$) | Constantes b ($L.mg^{-1}$) ou $K_f^{(1)}$ | R^2 | Adsorvente | Referência |
|------------|---|--|-------|------------------------------|------------------------|
| Langmuir | 13,21 | 0,737 | 0,99 | Zeólita exaurida | Este trabalho |
| Freundlich | 5,63 | 4,67 | 0,86 | Zeólita exaurida | Este trabalho |
| Langmuir | 20,90 | 0,070 | 0,996 | Clinoptilota e mordenita | Taffarel e Rubio [12] |
| Langmuir | 30,85 | 0,068 | 0,997 | Zeólita ativada com MnO_2 | Taffarel e Rubio [4] |
| Langmuir | 24,69 | 0,029 | 0,997 | Biosorvente | Sao et al. [19] |
| Freundlich | 1,28 | 1,66 | 0,941 | Biosorvente | Sao et al. [19] |
| Langmuir | 5,31 | 0,503 | 0,94 | Clinoptilota | Katsimicha et al. [20] |
| Freundlich | 2,11 | 4,261 | 0,98 | Clinoptilota | Katsimicha et al. [20] |
| Langmuir | 2,42 | 0,16 | n.d. | Clinoptilota | Motsi et al. [21] |
| Freundlich | 0,64 | 4,63 | n.d. | Clinoptilota | Motsi et al. [21] |
| Langmuir | 5,20 | 0,02 | 0,79 | Resíduo da produção de arroz | Jian-Gang et al. [22] |
| Freundlich | 0,18 | 1,54 | 1,00 | Resíduo da produção de arroz | Jian-Gang et al. [22] |
| Langmuir | 43,8 | 0,0194 | 0,905 | Resíduo da produção de milho | Aly et al. [23] |
| Freundlich | 1,98 | 0,596 | 0,995 | Resíduo da produção de milho | Aly et al. [23] |

(1): A unidade de K_f depende do valor de n e não é apresentada na tabela.

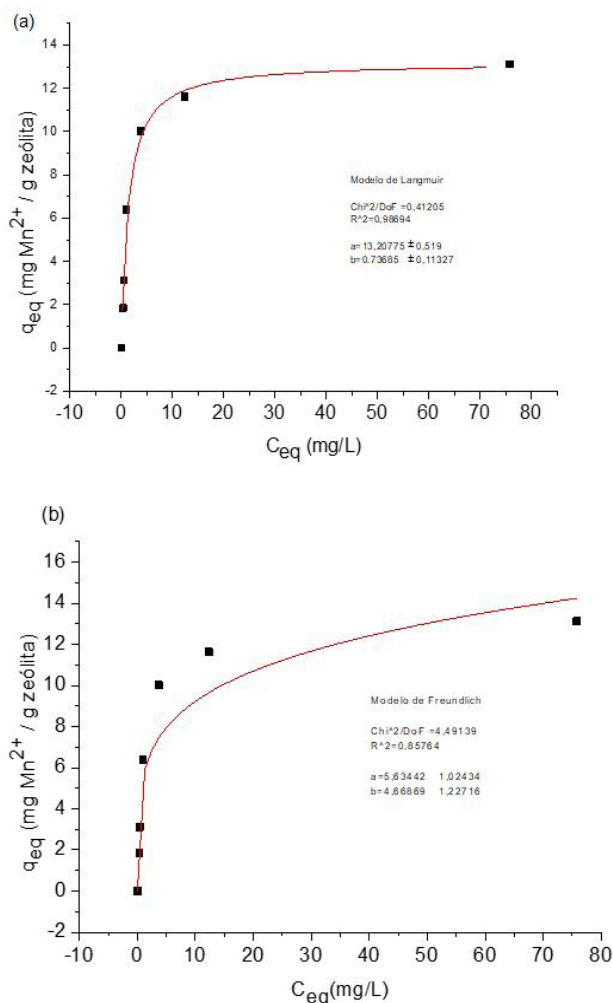


Figura 5. Isotherma de adsorção dos íons Mn^{2+} em faujasita ajustada aos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b), obtidas no ensaio realizado a $25 \pm 2^\circ C$, 250 min^{-1} .

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8)$$

O valor de R_L indica o tipo de isoterma de adsorção, ou seja, não favorável para $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$, favorável para ($0 < R_L < 1$) e irreversível para $R_L = 0$. Para o presente estudo, o valor obtido de R_L foi de 0,02, o que também implica que a adsorção dos íons Mn^{2+} na zeólita exaurida é um processo favorável nas condições adotadas no presente estudo.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a adsorção de íons Mn^{2+} na zeólita exaurida é favorecida em baixas temperaturas e pH neutro. Os estudos cinéticos demonstraram que a adsorção pode ser descrita como uma reação de pseudoprimeira ordem. Além disto, os dados de equilíbrio são representados pela isoterma de Langmuir, com um carregamento máximo de $13,2 \text{ mg.g}^{-1}$. Desta forma, o material proveniente do rejeito de catalisador de craqueamento de petróleo identificado como faujasita apresenta potencial para ser empregado em processos de adsorção de manganês visando o tratamento de efluente industrial. Novos experimentos são necessários para determinar o efeito de cátions competidores na adsorção do íon Mn^{2+} .

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências FINER, FAPEMIG, Vale, CNPq e CAPES e à UFOP pelo suporte fornecido para a realização deste trabalho, e em especial à FAPEMIG e ao CNPq pelo fornecimento das bolsas de Flávia Donária Reis e Versiane Albis Leão.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva AM. Remoção do manganês de efluentes industriais utilizando calcário [thesis]. Ouro Preto, MG, Brasil: Universidade Federal de Ouro Preto; 2007.
- 2 Ciminelli VST. Hidrometalurgia. In: Fernandes FRC, Matos GMM, Castilhos ZC, Luz AB, editors. Tendências tecnológicas Brasil. Rio de Janeiro: CETEM; 2005. p. 157-174.
- 3 Barbosa NR, Bertolino SM, Cota RGS, Leão VA. Biotechnologies for wastewater treatment in the mineral industry. In: Meyers MA, Benavides HAC, Brühl SP, Colorado HA, Dalgaard E, Elias CN, et al., editors. Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress. Cham: Springer International Publishing; 2017. p. 477-486. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-52132-9_48.
- 4 Taffarel SR, Rubio J. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering*. 2010;23(14):1131-1138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.07.007>.
- 5 Misaelides P. Application of natural zeolites in environmental remediation: a short review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;144(1-3):15-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>.
- 6 McCusker LB, Baerlocher C. Zeolite structures. In: Cejka J, Van Bekkum H, Corma A, Schueth F, editors. *Studies in surface science and catalysis*. Amsterdam: Elsevier; 2007. p. 13-37. vol. 168. chap. 2.
- 7 Dyer A. Ion-exchange properties of zeolites and related materials. In: Cejka J, Van Bekkum H, Corma A, Schueth F, editors. *Studies in surface science and catalysis*. Amsterdam: Elsevier; 2007. p. 525-553. chapt. 16, vol. 168.
- 8 Blanchard G, Maunaye M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*. 1984;18(12):1501-1507. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- 9 Carvalho WA, Mandelli D, Dal Bosco SM, Jimenez RS, Figueiredo FCA. Uses of Brazilian natural zeolite in the removal of toxic metal cations from wastewater. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2005;158:2105-2112. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(05\)80579-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80579-8).
- 10 Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;280(2):309-314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>. PMID:15533402.
- 11 San Cristóbal AG, Castelló R, Martín Luengo MA, Vizcayno C. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: a comparative study. *Applied Clay Science*. 2010;49(3):239-246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.012>.
- 12 Taffarel SR, Rubio J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*. 2009;22(4):336-343. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2008.09.007>.
- 13 Ates A, Akgül G. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. *Powder Technology*. 2016;287:285-291. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.10.021>.
- 14 Vicente JGP. Síntese e propriedades da zeólita faujasita nanométrica aplicada à catálise básica [dissertação]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos; 2015.
- 15 Hildebrando EA, Angélica RS, Neves RF, Valenzuela-Díaz FR. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica*. 2012;58(348):453-458. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000400006>.
- 16 Ponciano GFP. Avaliação da remoção do manganês em soluções aquosas por micro-organismos isolados de ambientes contendo o metal [dissertação]. Universidade Federal de Ouro Preto; 2015.
- 17 Qiu H, Lv L, Pan BC, Zhang QJ, Zhang WM, Zhang QX. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*. 2009;10(5):716-724. <http://dx.doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.
- 18 Silva AM, Cordeiro FCM, Cunha EC, Leão VA. Fixed-bed and stirred-tank studies of manganese sorption by calcite limestone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51(38):12421-12429.
- 19 Sao K, Khan F, Pandey PK, Pandey M. Equilibrium isotherm study for removal of Mn(II) from aqueous solutions by using novel diadsorbent *tinospora cordifolia*. *Advances in Research*. 2016;6(4):1-11. <http://dx.doi.org/10.9734/AIR/2016/23224>.
- 20 Katsimicha D, Pentari D, Pantelaki O, Komnitsas K. Effect of wet milling on the adsorption capacity of a greek natural zeolite used for the removal of heavy metals from solutions. *Bulletin of the Geological Society of Greece*. 2017;47(2):953-962. <http://dx.doi.org/10.12681/bgsg.11135>.
- 21 Motsi T, Rowson NA, Simmons MJH. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*. 2009;92(1-2):42-48.

- 22 Jian-Gang H, Di-Wu F, Xiu-Zhi L, Yong-li Z, Sajjad A. Mechanism of Cr^{6+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} adsorption by a low-cost rice husk-derived biochar in aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2016;25(8):2736-2744.
- 23 Aly AA, Farrag AA, Moatism D, Hassan SH. Utilization of citric acid treated corncob for an efficient removal of $Mn(II)$ from aqueous solutions. *American Journal of Environmental Engineering and Science*. 2016;3(2):62-67.

Recebido em: 30 Ago. 2016

Aceito em: 12 Jun. 2017