

TATIANA ARRUDA CORREIA

REMOÇÃO DE COBRE E ZINCO EM ZEÓLITAS NATURAIS

LAGES, SC

2007

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO**

TATIANA ARRUDA CORREIA

REMOÇÃO DE COBRE E ZINCO EM ZEÓLITAS NATURAIS

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Dr. Jaime Antonio de Almeida
Co-orientadora: Dra. Mari Lucia Campos

LAGES - SC

2007

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária
Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14ª Região
(Biblioteca Setorial do CAV/UDESC)

Correia, Tatiana Arruda

Remoção de cobre e zinco em zeólitas naturais /
Tatiana Arruda Correia – Lages, 2007.
58 p.

Dissertação (mestrado) – Centro de Ciências
Agroveterinárias / UDESC.

1.Zeólitas.2.Cobre. 3. Zinco. I.Título.

CDD – 634.1

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM CIENCIA DO SOLO**

TATIANA ARRUDA CORREIA

Bióloga

REMOÇÃO DE COBRE E ZINCO EM ZEÓLITAS NATURAIS

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovado em:

Pela Banca Examinadora:

Homologado em:

Prof. Dr. Jaime Antonio de Almeida
Orientador – UDESC/Lages – SC

Prof.: Dr. Osmar Klauberg Filho
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado em Ciência do Solo e Coordenador do Programa de Mestrado em Agronomia – UDESC/Lages,SC.

Prof^a: Dra. Mari Lucia Campos
Co- Orientadora – UDESC/Lages – SC

Dr. Adil Knackfuss Vaz
Diretor Geral do Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC/Lages, SC.

Prof.: Dr. Cristian Berto da Silveira
UDESC/Lages – SC

Dra. Martha Mayumi Higarashi
EMBRAPA/Concórdia – SC

LAGES
Santa Catarina - Brasil
2007

Dedico

Ao meu irmão Juliano Arruda Correia (*in memorian*) e ao meu avô Otílio Vieira de Arruda (*in memorian*), com quem fui presenteada em conhecer nesta vida, exemplo de pessoas, com quem pude muito aprender, e a quem serei muito grata por toda minha vida. Com amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a DEUS, pela vida e por cada novo dia que se mostra repleto de desafios. Em especial aos meus pais, Enio e Nadir, que representam o maior exemplo de personalidades na minha vida, pois com bondade e compreensão, me ensinaram valores dignos, honestos e significativos. Obrigada por me educarem, por investirem em minha formação profissional, por me incentivarem. Aos meus irmãos Adriano e Juliano (*in memorian*), pela amizade e companherismo e por me ensinarem a persistir sempre, mesmo muitas vezes sendo difícil.

Ao meu namorado Antônio...

Ao amigo Nilson Waldrich, pelas palavras de incentivo.

A vó Áurea, a minha querida tia Inaura e a Sil pelo amor e pela amizade. As amigas Eli, Kaká, Clau, Bina, Simoni Vassen e Nani. Obrigada a vocês que sempre compreenderam os momentos de ausência sempre me amando acima de qualquer coisa.

A Lú pela amizade e por me incentivar a participar da seleção do Programa de Mestrado, muito obrigada.

Ao Diego Piffer Rosa com quem pude muito aprender, obrigada por todo incentivo.

Às grandes amigas Adelina Berns, Alinne da Silva e Priscila Stocco, que estiveram por perto em todos os momentos, e não pouparam esforços para me ajudar sempre que precisei.

A Professora Mari Lúcia Campos, pela sempre presente e firme orientação, seriedade científica, confiança, amizade e coragem em realizar este trabalho. Devo agradecer por nossas discussões científicas, pessoais, emocionais, que sem a menor sombra de dúvidas, se constituíram em um forte alicerce, não apenas durante a realização deste trabalho, mas também como referencial acadêmico, pra vida toda...

Ao querido Professor Jaime, mais que um orientador, um amigo, que milênios de boas ações não serão suficientes para agradecê-lo.

Ao Professor Davi, pela ajuda na parte estatística do trabalho, obrigada pela paciência e por toda atenção.

Aos Doutores Martha e Cristian, por aceitarem fazer parte da banca.

Aos professores do Mestrado, agradeço as informações adquiridas em sala de aula e amizade em todos os momentos.

Aos bolsistas da graduação e amigos Maurício C. Souza e Gelson, obrigada.

Às amigas de Curso Ana Elisa, Amanda, Cedi, Lisi, Carlinha, Catiline, Élen Nichele, Micheli, Tamara e Sueli. Aos amigos Biffi, César, Fabrício (Pintcher), Guilherme, Joni, Rodrigo (Grandão), obrigada pela amizade e pelos momentos de descontração.

Aos amigos funcionários do CAV, especialmente à Fátima e a Neuzinha.

À UDESC como instituição de ensino gratuito e de qualidade.

Dedico este trabalho a todas as criaturas de luz que cruzaram meu caminho...

RESUMO

Dante de uma política ambiental cada vez mais severa, as indústrias têm sido levadas a ajustar seus processos, através da adoção de procedimentos, visando à menor geração ou a máxima remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais. Métodos alternativos que consumam menor energia e possuam um custo menor vêm sendo investigados. Um exemplo disso é a utilização de materiais de origem mineral como descontaminantes. O presente trabalho teve como objetivo determinar o potencial de adsorção de Cu e Zn de dois tipos de materiais. Um basalto com zeólitas (ZB) de Urupema e compará-lo com uma zeólita pura (ZP) importada de Cuba. A análise destes materiais por difratometria de raio-X revelou a predominância da zeólita clinoptilolita na ZP e a presença de heulanditas com esmectitas na ZB. Foram conduzidos com estes materiais testes de remoção de Cu e Zn sem alteração do pH da solução, alterando o pH para 4,5 e 5,5 e na adição simultânea de Cd, Cu e Zn. A quantificação do teor de Cu, Zn e Cd foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica. A capacidade de remoção de Cu e Zn de soluções aquosas do material zeolítico de Urupema (basalto com zeólita) assemelha-se ao da zeólita pura comercial proveniente de Cuba. Não houve diferença estatística entre zeólita comercial e basalto com zeólita para porcentagem média de remoção de cobre e zinco, em pH 8,3. A porcentagem adsorvida de Cu e Zn não foi influenciada pelo aumento do pH de 4,5 para 5,5. A capacidade de adsorção das duas zeólitas foi em média de 3500 mg de Cu adsorvido kg⁻¹ de zeólita e para zinco foi em média de 3600 mg de Zn adsorvido kg⁻¹ de zeólita.

Palavras-chave: Zeólitas. Íons metálicos. Remoção.

ABSTRACT

Faced an environmental policy increasingly severe, the industries have been taken to adjust its processes, through the adoption of procedures aiming to lower generation or the maximum removal of toxic elements of industrial effluents. Alternatives consuming less energy and have a lower cost are being investigated. An example is the use of materials of mineral origin as decontaminants. This study aimed to determine the potential for absorption of Cu and Zn of two types of materials. A basalt with zeolites (ZB) from Urupema and compare it with a zeolite commercial (ZC) imported from Cuba. The analysis of these materials by X-ray diffraction revealed the predominance of zeolite clinoptilolite in ZP and the presence of heulandites with esmectites in ZB. Were conducted with these materials tests on removal of Cu and Zn without changing the pH of the solution, changing the pH to 4.5 and 5.5 and the simultaneous addition of Cd, Cu and Zn. Quantification of the content of Cu, Zn, and Cd was done by the atomic absorption spectrophotometry. The ability to remove Cu and Zn in aqueous solutions of the material zeolitic of Urupema (basalt with zeolite) is similar to that of pure commercial zeolite from Cuba. There was no statistical difference between commercial zeolite and basalt with zeolite percent average for the removal of copper and zinc, pH 8.3. The percentage of adsorbed Cu and Zn was not influenced by the increase in pH of 4.5 to 5.5. The absorption capacity of the two zeolites has averaged about 3500 mg of Cu adsorbed kg⁻¹ of zeolite and zinc was an average of 3600 mg Zn adsorbed kg⁻¹ of zeolite.

Keywords: Zeolite. Metals Ions. Removal.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Catálise e peneiras moleculares: marco histórico.....	22
Tabela 02 - Propriedades físico-químicas das zeólitas.....	24
Tabela 03 - Valor de CTC em meq/100g de zeólita pura e de basalto com zeólita.....	41
Tabela 04 - Sorção de Cu em diversos materiais em diferentes valores de pH e concentração inicial de Cu (Ci).....	44
Tabela 05 - Porcentagem removida de Cd, Cu e Zn por zeólita pura e zeólita com basalto nas seguintes condições experimentais: pH 8,4 e concentração inicial de 0,60 mmolL ⁻¹	45
Tabela 06 - Análise da variação para %Cu adsorvido em zeólita pura e zeólita com basalto em pH 4,5 e 5,5.....	45
Tabela 07 - Porcentagem de Cu adsorvido em zeólita pura e zeólita com basalto em valores de pH 4,5 e 5,5.....	46
Tabela 08 - Análise da variação para %Zn adsorvido em zeólita pura e zeólita com basalto em pH 4,5 e 5,0.....	48
Tabela 09 - Porcentagem de Zn adsorvido em zeólita pura e zeólita com basalto em diferentes concentrações iniciais.....	48

Tabela 10 - Porcentagem de Zn adsorvido em pH 4,5 e 5,5 em diferentes concentrações iniciais.....	48
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Unidades estruturais básicas das zeólitas.....	23
Figura 02 - Principais áreas portadoras de zeólitas de Santa Catarina.....	26
Figura 03 - Amostras de zeólita pura e basalto com zeólita.....	34
Figura 04 - Difratogramas do pó da amostra de zeólita pura.....	38
Figura 05 - Difratogramas do pó da amostra do basalto com zeólitas.....	39
Figura 06 - Estrutura e anéis da clinoptilolita.....	40
Figura 07 - Dados referentes à especiação conduzida no programa Visual MINTEq 2.53 para distinção das espécies presentes na solução.....	42
Figura 08 - Dados de Cu e Zn adicionados e Cu e Zn removidos para zeólia pura e zeólita com basalto.....	43
Figura 09 - Porcentagem adsorvida de Cu em zeólia pura e zeólita com basalto em três valores de pH.....	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVO GERAL.....	17
3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4 HIPÓTESES	19
5 REFERENCIAL TEÓRICO	20
5.1MATERIAIS ADSORVEDORES	20
5.2 ZEÓLITAS	21
5.2.1 Tipos de zeólitas	24
5.2.2 Origem dos materiais zeolíticos no Brasil	25
5.2.3 Propriedades e usos das zeólitas	26
5.2.4 Mecanismos de adsorção das zeólitas	28
5.3 ÍONS METÁLICOS	29
5.3.1 Cobre (Cu)	30
5.3.2 Zinco (Zn)	31
6 MATERIAL E MÉTODOS	33
6.1 EXPERIMENTO I: CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DETERMINAÇÃO DA CTC	33

6.2. EXPERIMENTO II: REMOÇÃO DE Cu e Zn	35
6.2.1 Remoção de Cu e Zn em soluções aquosas que não sofreram alteração da força iônica e de pH	35
6.2.2 Remoção de Cu e Zn em soluções aquosas em pH 4,5 e 5,5 e sem alteração da força iônica	36
6.2.3 Remoção de Cd, Cu e Zn adicionados simultaneamente	36
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
7.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DETERMINAÇÃO DA CTC	37
7.2 REMOÇÃO DE Cu E Zn EM MEIO AQUOSO POR ZEÓLITA PURA E BASALTO COM ZEÓLITA	41
7.3 ADSORÇÃO DE Cu E Zn A pH 4,5 e 5,5	45
8 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe em todo o mundo, uma grande preocupação com a água, não só por causa de sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição (SANTOS, et al., 2007). A poluição aquática, uma das mais sérias, interfere na qualidade das águas, impossibilitando, muitas vezes o seu uso para diversos fins, principalmente o consumo humano. Os sistemas de água doce superficiais possuem reconhecida limitação quantitativa (menos de 1% em relação ao total de água prontamente disponível no planeta) e expressiva importância para atender os diversos processos vitais que mantém a espécie humana (POPP, 1999). Entretanto, esse sistema tem sofrido impacto negativo resultante das revoluções agrícola e industrial, e do estabelecimento e expansão dos aglomerados urbanos. O descarte de substâncias tóxicas geradas por atividades industriais, agrícolas e domésticas nos corpos d'água, causa modificação no padrão dos ciclos biogeoquímicos, interferindo em diversas atividades biológicas (YABE & OLIVEIRA, 1998; GUSMÃO 2004).

Diferentemente de alguns poluentes orgânicos, como por exemplo, o herbicida Roundup® (glifosato), que pode ser degradado pelos microorganismos do solo (GIESY et al., 2000), os íons metálicos não são degradados química nem biologicamente, tendendo assim a sofrer um acúmulo no meio ambiente. Muitos dos íons, introduzidos no ambiente, como resultados de atividades humanas são nutrientes, no entanto, quando presentes em concentrações pouco elevadas do que a natural, passam a exercer efeito tóxico nos organismos. Como parte integrante da cadeia alimentar, o homem também pode ser atingido e sofrer as consequências da biomagnificação apresentando diversas doenças. Em decorrência dos impactos causados ao meio ambiente e aos seres humanos pela contaminação de alguns ecossistemas com íons metálicos, muitos países, inclusive o Brasil, fiscalizam a operação de vários setores geradores de resíduos contaminantes quanto aos procedimentos de descarte e armazenamento destes resíduos (CAIRES, 2005).

A questão dos resíduos laboratoriais é um tema mundialmente discutido, principalmente nas universidades e centros de pesquisa de países desenvolvidos. Os principais centros de pesquisa em química vêm estudando alternativas para garantir a continuidade dos

trabalhos, sem que para isso haja necessidade de degradar o ambiente (NOLASCO et al., 2006).

Há basicamente dois tipos de resíduos gerados em laboratórios de ensino e pesquisa: o ativo, que é fruto das atividades rotineiras da unidade geradora e principal alvo de um programa de gerenciamento, e o passivo, que é o resíduo estocado, normalmente não caracterizado, aguardando a destinação final (JARDIM, 1998 apud NOLASCO et al., 2006).

Conforme Nolasco et al. (2006), quando não é possível prevenir a geração de resíduos, muitas vezes é possível minimizá-la. Para tanto é necessário estimular o reaproveitamento do resíduo inevitavelmente gerado, podendo ser realizado através da reciclagem, recuperação ou reutilização. O tratamento pode ser químico, físico, biológico ou térmico, porém, aparece como a penúltima prática a ser realizada na escala de prioridades.

Enquanto que o tratamento biológico é o mais recomendado para grandes volumes de resíduos, principalmente orgânicos, o mesmo não ocorre para resíduos de laboratórios, principalmente no caso deste conter metais. Isso se deve a incompatibilidade desses com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses elementos não devem ser descartados na rede pública para tratamento conjunto com esgoto doméstico (AGUIAR & NOVAES, 2002).

Os métodos convencionais mais freqüentes para a remoção de íons metálicos tais cobre e zinco, são os que utilizam processos químicos como a oxidação, precipitação e redução e os processos de separação física como filtração e sedimentação. Estes métodos nem sempre são eficientes necessitando assim de uma nova etapa de tratamento (VEGLIO & ESPOSITO, 2001; CARMONA et al., 2005; SILVA 2006). Dessa forma, tal ineficiência, somada a política ambiental atual, vem incentivando a pesquisa e o desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento. Exemplos são o uso da eletrodiálise, osmose reversa, ultra-filtração e adsorção em materiais naturais que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos (JIMENEZ et al., 2004; CHUI, 2005).

Entre os materiais minerais em estudo estão os materiais de origem mineral, tais como zeólitas, bentonitas, caulinita e diatomita, entre outras, para remoção de íons metálicos em meio aquoso, pois possuem algumas vantagens sobre os demais, tais como baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos íons metálicos e possibilidade de reutilização do adsorvente (RUBIO & TESSELE, 2004; SPINELLI et al., 2005). Materiais adsorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de sorção, abundância e baixo custo.

Tendo em vista o alto custo dos tratamentos químicos convencionais para remoção de íons metálicos de efluentes, principalmente os produzidos pela atividade em laboratórios de pesquisa e de análise de rotina, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de um material de origem mineral de baixo custo (basalto com zeólitas), da região de Urupema, SC na sorção de alguns íons metálicos, comparando sua eficiência com um produto comercial.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de Cu e Zn em materiais de origem mineral (basalto com zeólicas), da região de Urupema, SC, e comparar sua eficiência com uma zeólita pura.

3 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Avaliar a capacidade de remoção de cobre e zinco de soluções aquosas de um material zeolítico de Urupema (basalto com zeólitas) e compará-lo com uma zeólita pura proveniente de Cuba;
2. Avaliar o efeito do pH na adsorção de Cu e Zn do material zeolítico em comparação com a zeólita pura;
3. Avaliar a remoção competitiva entre Cd, Cu e Zn do material zeolítico em comparação com o produto comercial (zeólita pura);

4 HIPÓTESES

1. A capacidade de remoção de cobre e zinco pelo material zeolítico, em soluções aquosas, se assemelha a da zeólita comercial importada de Cuba;
2. O pH da solução interfere na adsorção de Cu e Zn no material zeolítico e em zeólita pura;
3. A presença de Cd e Zn na solução interferem na remoção de Cu tanto para o material zeolítico quanto para a zeólita pura;

5 REFERENCIAL TEÓRICO

5.1 MATERIAIS ADSORVENTES

Franchi (2004), Music & Ristic (1992) definem os adsorventes como substâncias naturais ou sintéticas, que possuem estrutura cristalina, cuja superfície dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Em geral, as forças atrativas entre o material adsorvente e o adsorbato são mais fracas e menos específicas que as resultantes de uma ligação química.

Os materiais adsorventes mais utilizados são: as zeólicas, as bentonitas, o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, entre outros (FRANCHI, 2004; RUBIO & TESSELE, 2004; SPINELLI et al., 2005).

Nos últimos anos, estudos mais aprofundados das propriedades das bentonitas vêm despertando interesse crescente para sua utilização como materiais adsorventes alternativos (DE LEON et al., 2001). Estas argilas são constituídas por minerais do grupo das esmectitas. As esmectitas aparentemente apresentam potencial para tratamento de efluentes, devido à capacidade de troca catiônica, porém, apresenta baixa capacidade de acumulativa de íons metálicos, o que restringiu sua maior aplicabilidade.

O carvão ativado é sintetizado a partir de madeira e de vegetais, tanto na forma granular quanto em pó, sendo que apresenta diversas funções tais como clareador, desodorizador, decolorizador e filtrador (NDIOWWERE, 1984). Como filtrante é amplamente utilizado na separação de elementos traço, eficiente na adsorção de muitos pesticidas (ZAMPIR, 1979) e desempenha papel importante no tratamento de água. O carvão ativado tem sido o adsorvente mais popular e largamente utilizado no tratamento de efluentes (WEBER & MORRIS, 1963; WALKER & WEATHERLEY, 1999). Apesar de seu uso extensivo, o carvão ativado de alta qualidade permanece dispendioso, pois, requer uso de agentes complexantes para remoção de espécies inorgânicas (BABEL et al., 2003 apud BRASIL et al., 2007).

5.2 ZEÓLITAS

As zeólicas foram descobertas em 1756, pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Crönsted (Tabela 1). O nome zeólita, vem do grego zein que significa “ferver” e lithos, que significa “pedra”, uma alusão a sua característica peculiar quando aquecida pelo maçarico do mineralogista. Desde então, aproximadamente 50 espécies naturais foram reconhecidas, e pelo menos 150 espécies foram sintetizadas em laboratório (MING & MUMPTON, 1989).

As zeólicas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns (LUZ, 1995). São aluminossilicatos cristalinos, hidratados, de cátions alcalinos e alcalinos terrosos que possuem uma estrutura tridimensional (tectossilicatos). Elas apresentam canais e cavidades, cujas aberturas variam de uma zeólita para outra (GARCÍA-SOSA et al., 2003). Dentro destes canais e cavidades, encontram-se os cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorvados (DANA, 1970 apud JIMENEZ, 2004). Por isso são caracterizados por sua habilidade de se hidratar e desidratar reversivelmente e por trocar cátions, sem que haja mudanças da sua estrutura principal (MING & MUMPTON, 1989).

Como o alumínio apresenta valência (3^+) menor do que a do silício (4^+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Essa carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, como o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , que estão livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros em solução (MING & DIXON, 1987). Uma representação esquemática das unidades estruturais básicas de zeólicas é mostrada na figura 1.

Os sistemas de canais nas zeólicas são formados pelas diferentes combinações de anéis interligados, sendo que, quanto mais larga for a parte estreita dos canais maior será o cátion, ou a molécula orgânica, admitida na estrutura (SCHOBENHAUS et al., 1997) (Figura 1).

Os íons metálicos necessários à compensação de carga elétrica ocupam posições nos canais adjacentes a essas cavidades, estando geralmente disponíveis para troca com outros cátions. É importante observar que, devido a sua elevada capacidade de troca catiônica, a composição de espécies naturais, em termos desses íons trocáveis, reflete, em grande parte, a composição da última solução a que elas foram expostas (MUMPTON, 1981).

As zeólicas têm capacidade elevada de troca de cátions (CTC) 100-300 meq/100g, dependendo da quantidade de Al^{3+} que substitui o Si^{4+} na estrutura (MING & DIXON, 1987).

Tabela 01 - Catálise e peneiras moleculares: marco histórico.

Ano	Evento	Autor
Séc. VIII	Descrição da desidratação de álcool para produzir éter utilizando ácido sulfúrico como catalisador	Jabir Ibn Haiyan (Geber)
1756	Descoberta das zeólicas (em grego, <i>zeo</i> =que ferve, <i>lithos</i> =pedra)	Cronstedt
1836	Criação do termo “catálise” (em grego, <i>katalusis</i> significa dissolução)	Berzelius
1845	Síntese hidrotérmica de quartzo a partir de gel de sílica	Schafhautle
1862	Primeira síntese (hidrotérmica) de zeólita: a levinita	St. Claire Deville
1895	Estabelecimento da natureza cinética da catálise	Ostwald
1925	Efeito de peneira molecular na chabazita	Weigel e Steinhoff
1930	Primeira determinação de estrutura de zeólita	Taylor e Pauling
1932	Introdução do conceito de peneira molecular	McBain
1936	Craqueio catalítico: Processo Houdry com $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	
1938	Metodologia para medição da área específica	Brunauer, Emmet e Teller
1945	Classificação das zeólicas baseado em propriedades de peneira molecular	Richard Barrer
1948	Síntese da zeólita artificial	Milton
1962	Utilização de zeólicas como catalisadores de craqueamento	
1968	A seletividade de forma nas zeólicas é descoberta	
1982	Síntese de uma série de peneiras moleculares de aluminofosfatos.	Wilson
1983	Introduz a TS-1, a primeira peneira molecular redox	A. Enichem
1985	Conversão do metanol em gasolina: Processo Mobil com ZSM-5	
1986	Criação da peneira Co-salen+zeólita Y	N. Herron (Du Pont)
1988	Síntese do VPI-5, uma peneira molecular com poros de 12 Å	Davis

Fonte: Thomas, J.M.;et. al.; apud Luna & Schuchardt, 2001.

De acordo com Aguiar & Novaes (2002), a composição geral das zeólitas pode ser representada de acordo com a fórmula:

$$M_x^n [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] w.H_2O$$

onde **M** é o cátion de valência **n**; **w** é o número de moléculas de água e (**x** e **y**) representam, respectivamente, o número total de octaedros e tetraedros na célula unitária característica da zeólita. Célula unitária é a menor estrutura capaz de representar a zeólita em questão, ou seja, é a estrutura básica que se repete ao longo do cristal. A relação y/x (SiO_2/Al_2O_3) exerce uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas, principalmente sobre as propriedades catalíticas. As zeólitas possuem três propriedades: a de adsorção de gases, adsorção/dessorção de água e troca iônica. A caracterização de adsorventes zeolíticos é necessária para identificar os fatores que influenciam sua capacidade de adsorção. O parâmetro mais importante relacionado à estrutura de um adsorvente é sua porosidade (Tabela 2) A estrutura dos poros afeta quase todas as propriedades físico-químicas dos adsorventes, entre elas a resistência mecânica, a difusividade e a capacidade de adsorção.

Guisnet & Ribeiro (2004) afirmam que, independente da aplicação do material zeolítico, é essencial verificar se a amostra utilizada contém apenas a zeólita desejada, com elevado grau de pureza (ausência de outras estruturas zeolíticas). Essa verificação é feita por difratometria de raios X, tendo cada estrutura zeolítica um espectro frequentemente bem específico.

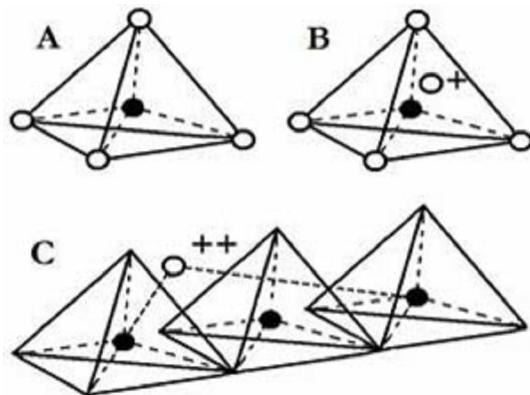


Figura 01 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. A – Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B – Tetraedro com átomo de Al substituindo Si e ligado com um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C – Átomo divalente para balancear as cargas entre Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros (In: Luz, 1995).

Tabela 02 - Propriedades físico-químicas das zeólitas.

Propriedade	Valor
Superfície Interna	500 a 1000 m ² g ⁻¹
Capacidade de troca iônica	0 a 650meq/100g
Capacidade de adsorção	<0,35 cm ³ g ⁻¹
Estabilidade térmica	Desde 200° C até mais de 1000° C

Fonte: Modificado de Gutiérrez (2004).

5.2.1 Tipos de zeólitas

Atualmente os minerais de zeólitas são classificados segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela *Structure Commission of the International Zeolite Association* (International Zeolite Association, 2004), exemplos: laumontita = LAU, estilbita = STI, phillipsita = PHI (MONTE & RESENDE, 2005). Existem aproximadamente 40 tipos de zeólitas identificadas, entre elas estão clinoptilolita da família da heulandita que compõem a zeólita cubana (comercial) e a zeólita do basalto de Urupema (SC - Brasil), alvo deste estudo.

A clinoptilolita, que é um aluminossilicato de sódio, potássio e cálcio hidratado possui a fórmula molecular $(Na, K, Ca)_{2,3} Al_3 (AlSi)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12H_2O$, e é uma zeólita que pertence à família da heulandita, junto com a laumontita e a mordenita, entre outras (GUTIÉRREZ, 2004).

Armbruster (2001) considera que há algumas especificidades da estrutura da clinoptilolita, responsável pela seletividade por alguns cátions, como por exemplo, a rica em Ca^{+2} e em Na^+ possuem similar relação Si/Al, mas uma possui maior seletividade pelo K^+ e a outra pelo Pb^{+2} .

A heulandita é uma das zeólitas mais abundantes na natureza, tem fórmula molecular $(Na,Ca)_{2,3} Al_3 (Al,Si)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12H_2O$. Uma das diferenças entre as heulanditas e as clinoptilolitas naturais é a estabilidade térmica. Sendo que, para a última a estabilidade térmica é de até 500° C, enquanto a heulandita pode manter sua estrutura até 350°C (ZHAO, 1998).

Outra característica que distingue a clinoptilolita e da heulandita é a relação de Si/Al na estrutura tetraedral, sendo que, os cristais com relação $> 4,0$ são chamados de clinoptilolita, os $< 4,0$ são chamadas heulandita. A mais alta relação de Si/Al encontrada dentro da clinoptilolita é de 5.7, enquanto que para heulandita o índice mais elevado do Al encontrado foi de 2.6 (BISH & BOAK 2001). Além das diferenças químicas, térmicas e estruturais, há também diferenças petrológicas entre as duas. No geral, as clinoptilolitas são formadas em

ambientes sedimentares da alteração de tufos, e a heulandita ocorre em vesículas nos basaltos (GUNTER et al., 1994).

5.2.2 Origem dos materiais zeolíticos no Brasil

As zeólitas podem ser encontradas em grande diversidade de ambientes, variando quanto à idade e associação litológica (SCHOBENHAUS et al., 1997).

Das mineralizações conhecidas que revelam potencialidade de exploração econômica ou aquelas cujos condicionamentos geológicos podem servir como guias de prospecção regional, destacam-se três ocorrências no cenário nacional.

1. Zeólitas na Formação Corda – Bacia do Parnaíba (MA/TO)
2. Analcima na Formação Adamantina – Bacia do Paraná (SP)
3. Heulandita na Formação Botucatu – Bacia do Paraná (MS),

De acordo com Truffi & Clemente (2002) os derrames vulcânicos, na sua maior parte, são constituídos por rochas basálticas (ocupando mais de 60% da superfície terrestre), podendo ocorrer tanto nos oceanos, principalmente ao longo de cadeias meso-oceânicas, como sobre os continentes, na forma de derrames de platô. Neste caso, são exemplos; o platô do Deccan na Índia, do Karroo na África e o da Bacia do Paraná no Brasil (Formação Serra Geral). Do ponto de vista petrográfico a Formação Serra Geral, no Brasil, tem distribuição irregular e descontínua. O caráter não explosivo do vulcanismo basáltico não propicia a formação, por exemplo, de tufos, mas é favorável ao desenvolvimento de importantes depósitos econômicos de zeólitas (BRANCO & GIL, 2002).

As zeólitas podem formar agregados cristalinos, com uma ou mais espécies. Em Santa Catarina, elas repetem o padrão de distribuição encontrado no Rio Grande do Sul. A faixa de maior concentração, que começa na região de Lajeado (RS) e se estende para NE, atravessa a divisa dos dois Estados e continua em São Joaquim e Bom Jardim da Serra (ver figura 2). Fora dessa zona mais rica, há afloramentos esparsos em quase toda a área de afloramento da Formação Serra Geral, principalmente entre Macieira e Brunópolis (SC), com presença menor nos tipos petrográficos ácidos ou intermediários. Em todos os casos, são encontradas heulandita, estilbita, laumontita, escolecita e mordenita, em ordem decrescente de abundância. A heulandita e a estilbita parecem ser bem mais abundantes que as demais.

Branco & Gil (2000) relatam que na Serra do Faxinal (RS), quando da abertura da estrada, podia-se coletar enorme quantidade de zeólitas e minerais associados. Passados cerca de dez anos, nada mais se podia ver, pois a vegetação e o intemperismo cobriram ou mascaram os afloramentos. As zeólitas coletadas na Serra do Faxinal pertencem hoje ao acervo do Museu de Ciências da Universidade Luterana do Brasil, em Canoas (RS). O mesmo pode ser dito com relação à estrada que atravessa a Serra do Rio do Rastro (entre Lauro Müller e Bom Jardim da Serra). As zeólitas de Santa Catarina, como as do Rio Grande do Sul, não são comercializadas (BRANCO & GIL, 2000).

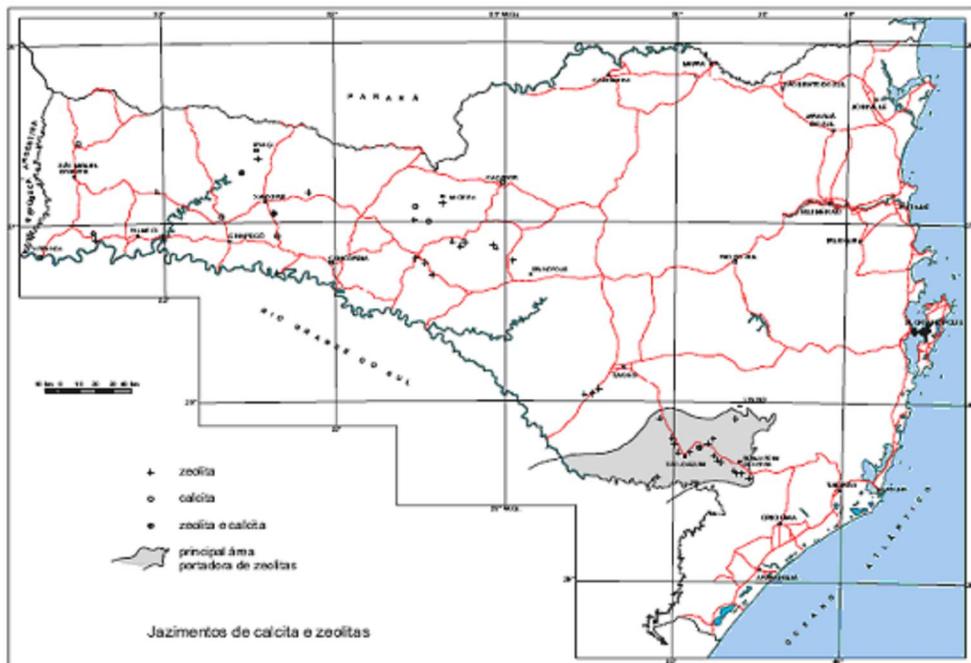


Figura 02 – Principais áreas portadoras de zeólitas de Santa Catarina.

Fonte: Mapa Gemológico de Santa Catarina, 2000.

5.2.3 Propriedades e usos das zeólitas

A grande variedade de aplicações tecnológicas tem sido responsável pelo crescente interesse nas zeólitas em diversos setores, destacando-se a indústria de petróleo, agricultura, tratamento de solos contaminados, purificação de águas e de rejeitos da indústria mineiro-metalúrgica (MING & MUMPTON, 1989; FALCÃO, 2005).

As zeólitas naturais são relativamente abundantes e apresentam menor custo de produção, especialmente se aplicadas *in natura*, ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos. Jazidas exploradas comercialmente nos EUA, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coréia têm em média conteúdo zeolítico maior que 60% podendo alcançar até 90% (DYER, 1995 apud MONTE & RESENDE, 2005).

Uma das principais aplicações das zeólitas naturais está relacionada com a sua capacidade de troca de íons, propriedade utilizada no processo de remoção e recuperação de metais pesados contidos nos efluentes industriais. Esses processos normalmente permitem a recuperação do metal e a regeneração da zeólita. A troca iônica é influenciada por diversos fatores, dentre eles: concentração e natureza dos íons em solução, temperatura, pH e estrutura cristalina (RODRIGUEZ-IZNAGA et al., 2002).

A composição química e a estrutura cristalina das zeólitas resultam em propriedades específicas que favorecem inúmeras aplicações tecnológicas, o que tem induzido ao desenvolvimento de novas espécies sintetizadas. Assim, embora constituam um dos maiores grupos de minerais, com mais de 40 espécies naturais reconhecidas, mais de uma centena de tipos diferentes foram produzidas em laboratório (SCHOBENHAUS et al. 1997).

A principal vantagem das zeólitas sintéticas é apresentarem uniformidade no tamanho e no formato dos canais, e composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, as zeólitas sintéticas são empregadas em processos que exige características mais uniformes de estrutura e composição, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes (MONTE & RESENDE, 2005).

Entretanto um exemplo de zeólita sintetizada a baixo custo é a obtida a partir das cinzas de carvão gerada após combustão em termelétricas. A contínua geração de cinzas faz com que haja um grande acúmulo desse rejeito. O tratamento alcalino hidrotérmico transforma as cinzas em material zeolítico permitindo seu reaproveitamento (COELHO & FUNGARO et al., 2002).

A zeólita quando empregada como aditivo na ração animal pode evitar a absorção intestinal da amônia. A amônia é um veneno, uma vez absorvida, deve ser transformado em uréia pelo fígado para posterior eliminação renal através de mecanismos custosos do ponto de vista energético (LY et al., 1996). Em estudo com zeólita natural Ly et al., (1996), comprovaram a eficiência de adsorção *in vitro* de amônia.

As zeólitas podem ainda ser utilizadas na fabricação de fertilizantes quando se quer a lenta liberação de nutrientes. Monte (2005) testando a mistura de zeólitas com esmectitas como composto de lenta liberação de nutrientes no cultivo de alface obteve produção, estado nutricional e qualidade visual equivalente às alfases cultivadas em solução nutritiva.

Em termos comerciais, as zeólitas são um produto mineral relativamente novo. Apesar do vasto campo potencial de aplicação elas ainda não conquistaram um mercado formal (SCHOBENHAUS et al., 1997). O custo dos produtos zeolíticos depende do tipo e grau do processamento requerido para a sua adequação ao mercado. Como material de baixo valor agregado, na agricultura, seu valor varia de US\$ 30,00 a 70,00 a tonelada, porém, pode alcançar até milhares de dólares a tonelada em aplicações mais refinadas como na indústria do petróleo e como filtro de rejeitos radioativos (SCHOBENHAUS et al., 1997).

5.2.4 Mecanismos de adsorção das zeólitas

Denomina-se *adsorvato* o material que acumula numa interface e *adsorvente* a superfície sólida na qual o adsorvato acumula (LIMA, 2005; KLEINÜING, 2006; SPOSITO, 1989). O entendimento dos mecanismos pelos quais os adsorventes acumulam íons metálicos é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção, e recuperação de íons metálicos de soluções aquosas.

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros, por isso são também chamadas de peneiras moleculares (AGUIAR & NOVAES, 2002). Uma das principais propriedades das zeólitas é o tamanho de poros, seus microporos possuem aberturas de 0.4 a 0.8 nm e são constituídos por canais e/ou cavidades de dimensão limitada (GUISNET & RIBEIRO, 2004). A capacidade de adsorção também depende da natureza, composição química, pH e temperatura da solução, e das características dos cátions trocáveis (RAMOS, 2004; RODRIGUES, 2002).

A troca iônica envolve a substituição dos íons que estão na estrutura cristalina da zeólita pelos íons do metal em solução (INGLEZAKIS et al., 2002). O tipo de cátion e sua posição na série de seletividade, também, influenciam a eficiência da troca. A capacidade de troca das zeólitas está relacionada tanto à geração de cargas negativas, por substituição isomórfica do Si^{4+} pelo Al^{3+} em posições tetraedrais quanto à presença dos grupos funcionais de superfície, principalmente oxigênio, hidroxila e água (MING & DIXON, 1987).

Há possibilidade de ocorrer dois tipos de sorção, a adsorção química (conhecida como quimiossorção) e a física (conhecida como fissorção). O tipo de interação que irá predominar

depende de diversos fatores, dentre eles, a quantidade e do tipo de sítios associados com a fase sólida da zeólita, e a concentração e grau de afinidade do metal com a fase sólida. A adsorção química envolve a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Como uma reação química ocorre entre o adsorvato e o adsorvente, um novo composto é formado na superfície do sólido. A ligação de uma substância quimiossorvida sobre a superfície do adsorvente é em geral muito forte o que torna o processo praticamente irreversível, sendo, desta forma caracterizada como adsorção específica. A quimissorção se dá em uma única camada, mas isso não impede a formação de outras camadas por fisissorção. (RODRIGUES, 2002).

A adsorção física, de acordo com Sposito (1989), ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente, devido à existência de forças físicas, em especial a de Van der Walls, sem a ocorrência de reação química, sendo, portanto caracterizada como adsorção não específica, essas forças físicas são relativamente fracas. Este tipo de fenômeno é muito rápido e permite a recuperação do adsorvato através do processo inverso, conhecido como dessorção. A dessorção permite a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização.

Em zeólitas, o processo de troca de íon dominante geralmente é a quimiossorção, onde ocorre a formação de complexos estáveis de esfera interna, devido ao fato que grupos funcionais (principalmente OH) formam ligações químicas fortes com íons do metal fora do envelope de hidratação (JENNE, 1998). Porém, devido à complexidade das interações e o grande número de fatores e fenômenos físicos e químicos envolvidos, se faz necessários estudos de casos, com o objetivo de dispor de informações à respeito das diferentes capacidades de adsorção de cada material zeolítico.

5.3 ÍONS METÁLICOS

Alguns íons metálicos são considerados essenciais à vida, ou seja, a sua ausência pode comprometer a sobrevivência das plantas e animais. Em quantidades adequadas, podem ser considerados macro e micronutrientes. Os metais que desempenham essa função são: cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn). Outros metais não são essenciais, à vida, mas em quantidades adequadas são considerados benéficos, como por exemplo, o cobalto (Co), níquel (Ni) e o vanádio (V). Alguns metais podem ser considerados prejudiciais em quaisquer teores, como por exemplo, o cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb) entre outros (ORTIZ, 2000).

Os íons metálicos podem estar presentes nos solos, águas superficiais, subsuperficiais e sedimentos, tanto em razão dos processos biogeoquímicos naturais quanto devido às atividades antropogênicas. Algumas formas consideradas muito tóxicas possuem baixa mobilidade nos solos argilosos com altos teores de óxidos, os quais interagem fortemente com metais catiônicos como, por exemplo, o Pb^{+2} e Cu^{+2} (GUILHERME, et al. 2002). Aguiar et al. (2002) comentam que o meio mais usual de contaminação por elementos traço, é através da descarga, de águas residuais não tratadas em rios ou lagos. Neste sentido, como forma de prevenção da poluição, o estabelecimento de padrões de lançamento é de extrema importância.

5.3.1 Cobre (Cu)

A forma metálica do cobre é pouco solúvel em água e em soluções salinas (ATSDR, 2004). Na forma iônica pode ocorrer tanto com valência +1 ou +2. O cobre é um nutriente indispensável às plantas e aos seres humanos, quando em baixas concentrações, estando presente naturalmente no ambiente (GARCIA, et al., 1990). A ausência de cobre na forma de íon cúprico (Cu^{+2}) no corpo humano causa anemia, perda de pigmentação dos cabelos, propicia perda da elasticidade arterial. O cobre é essencial na formação da hemoglobina, dos carboidratos, da elastina, da queratina e no metabolismo xenobiótico bem como nos mecanismos de defesa antioxidantes (ATSDR, 2004; Macedo, 2004). Entretanto, quando em concentrações elevadas, adquire propriedades tóxicas. Nos seres vivos, os dois principais mecanismos de ação dos metais pesados, quando em altas concentrações são a formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas e a combinação com as membranas celulares. Esta última resulta no bloqueio do transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na^+ e K^+ , e de substâncias orgânicas (JORDÃO et al., 1999).

No solo a concentração de cobre, sem interferência antropogênica, depende do seu teor no material de origem e do grau de intemperização a qual esse material foi submetido (PEDROSO & LIMA, 2001). As principais fontes antropogênicas de cobre no solo são mineração e beneficiamento de seus produtos, aplicação de defensivos e corretivos agrícolas, fertilizantes, lodos de esgotos urbanos e industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuais e resíduos de indústrias de beneficiamento químico. O cobre é conhecido por ter baixa mobilidade no solo e, consequentemente, baixa disponibilidade às plantas, principalmente tratando-se de solos argilosos e com alto teor de matéria orgânica (HENRIQUES & LIDON, 1993).

No sistema aquático, vários processos influenciam a disponibilidade de cobre, incluindo a complexação de ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção a óxidos metálicos, argila e material particulado em suspensão, bioacumulação e troca entre sedimento e água (PEDROSO & LIMA, 2000).

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. De acordo com essa resolução o limite máximo para emissão de cobre em efluentes é 0,009 mg L⁻¹ de Cu (CONAMA, 2005).

5.3.2 Zinco

O zinco (Zn) é um elemento comum na crosta terrestre. É encontrado no ar, solo e água e está presente em todos os alimentos. Embora não seja tão tóxico quanto o cádmio, está frequentemente associado com este metal (OHNESORGE & WILHELM, 1991 apud CAIRES, 2005). O Zn ocorre nos seguintes minerais primários como acessório, na olivina, na biotita, na hornoblenda e na magnetita. Esses minerais ocorrem em rochas ácidas e básicas. Nos minerais secundários pode estar precipitado na forma de fosfato, carbonato e hidróxido de zinco (SOUZA & FERREIRA, 1988).

O Zn é encontrado em rochas graníticas e basálticas em concentrações que variam de 40 a 100 mg kg⁻¹, respectivamente (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001). O Zn é liberado no ambiente por processos naturais, porém a atividade humana é a maior responsável pela liberação de Zn para o ambiente.

Por causa da sua propriedade anticorrosiva, o zinco tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição. As ligas para fundição são utilizadas em peças fundidas, eletrodomésticos, indústria de material bélico e automobilístico (JESUS, 2001). O aporte atmosférico mundial proveniente da combustão de carvão, das indústrias que produzem aço e ferro e da atividade vulcânica é da ordem de 1.372.000 Mg ano⁻¹. Outra fonte antropogênica de Zn são os fertilizantes fosfatados, que contêm de 50 a 1450 mg kg⁻¹ de Zn; os calcários de 10 a 450 mg kg⁻¹, e os pesticidas de 1,3 a 25 mg kg⁻¹. As formas mais encontradas no solo são a Zn⁺², e complexadas Zn (OH)₂, Zn(CO)₃, Zn(PO₄) (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001).

No solo, o zinco encontra-se na forma trocável nos óxidos e argilominerais, sendo que na matéria orgânica, ocorre tanto complexado aos ácidos fúlvicos quanto na forma trocável (SPOSITO et al., 1982). Em solos de textura mais grosseira o Zn pode se tornar móvel e contaminar as águas subterrâneas, lagoas e rios. Elemento essencial para seres humanos, animais e vegetais superiores, trata-se de um metal essencial para a nutrição, tendo papéis enzimáticos, estruturais e regulatório em muitos sistemas biológicos. No corpo humano, que contém de 2 a 3g de zinco, ele é essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, pelo crescimento, controle do diabetes e dos sentidos do gosto e do olfato (JESUS, 2001).

Os seus efeitos tóxicos relacionam-se principalmente à sua combinação com outros metais. Não há comprovação científica da carcinogenicidade do Zn em animais e seres humanos, embora seja demonstrado que ele inibe a ação mutagênica de alguns carcinógenos genotóxicos, por outro lado há evidências que apontam que ele também pode ser um co-carcinógeno (USEPA, 1992).

A sua presença altera o sabor e a cor da água tornando-a adstringente e amarelada. De acordo com a Legislação Brasileira o limite máximo para a emissão de zinco em efluentes é de Zinco total $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA).

6 MATERIAL E MÉTODOS

Os testes de adsorção foram realizados no Departamento de Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC. Foram utilizadas amostras de dois tipos de materiais: uma zeólita pura, importada pela Empresa Celta Brasil, e um basalto com grande quantidade de amígdalas preenchidas com zeólicas, proveniente do município de Urupema, SC. O presente trabalho foi dividido em dois experimentos descritos a seguir.

6.1 EXPERIMENTO CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DETERMINAÇÃO DA CTC

A caracterização mineralógica das amostras de zeólicas (Figura 3) foi realizada por difratometria de raios-X. Para tanto as amostras foram homogeneizadas e moídas em almofariz de ágata, até constituírem um pó fino com granulometria inferior a 0,05mm. As amostras foram preparadas pela técnica de *back loading*, que consiste no pressionamento do pó contra a abertura do caixilho de alumínio, disposta sobre superfície lisa e firme. O pó fica estável na abertura da lâmina, apesar de "suspenso". Dessa forma, a outra face será varrida por raios-X. Considera-se que tal técnica reproduz com eficiência as condições de matriz e diminui os problemas de orientação preferencial das partículas (UWE KÖWE KÖNING & ANGÉLICA, 2002). A finalidade deste procedimento foi gerar uma primeira aproximação qualitativa dos minerais existentes nas amostras e averiguar se as amostras exigiam tratamentos específicos para uma identificação mais precisa. Neste caso as amostras tiveram que passar por um tratamento térmico a 450°C por 8 h, para que a identificação fosse mais precisa. Após o tratamento as amostras foram submetidas novamente à análise por difratometria de raios-X. Os minerais foram identificados por meio do software Powder Diffraction.

O equipamento utilizado foi um difratômetro PW 3710 mpd control - Philips, que dispõe de goniômetro vertical e monocromador de grafite, controlados por computador. Este equipamento dispõe de programas de tratamentos de dados (procura automática de picos, suavização da curva, correção, cálculo da largura a meia altura, procura dos possíveis

minerais, análise qualitativa). As condições de operação para análise rotineira foram padronizadas, iniciando com um ângulo de 3,2 e um ângulo final de $64^{\circ}20'$, o tempo para cada passo de leitura foi de 2 segundos. A velocidade angular foi de $0,02^{\circ}2'$.

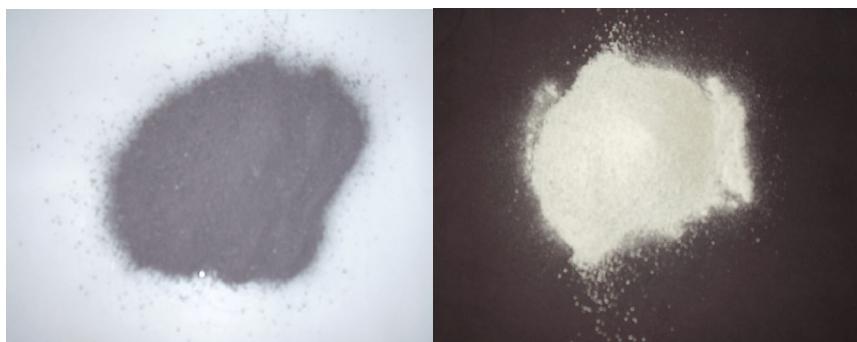


Figura 03 - Amostras de Zeólita pura (esquerda) e Basalto com zeólita (direita).

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método da saturação com amônio (CHAPMAN, 1965). Foram pesadas 20g das zeólicas, finamente moídas em almofariz de ágata e adicionados 125 ml de uma solução de NH_4OAc 1M pH 7. Após a homogenização a suspensão foi deixada em repouso por 16 horas. Ao término do período de repouso as amostras foram agitadas por 30 minutos, a 180 rpm, e novamente deixadas em repouso, porém por apenas 4 horas. Finalizada a etapa anterior, o material foi filtrado, sendo que, a zeólita retida no papel filtro foi lavada quatro vezes com 50 ml de Cloreto de Amônio 1M pH 7, e mais uma vez com 50 ml de Cloreto de Amônio 0,25M pH 7. O material sofreu ainda uma lavagem com 200 ml de álcool etílico 95%, fracionados em ± 8 partes. Após a lavagem foi determinado o teor de NH_4 adsorvido pelo método do NaCl ácido e destilação da amônia em semi – micro Kjeldahl. Esta etapa do método consistiu em lixiviar a amostra de zeólita saturada com amônio, com NaCl 10% acidificado até que 200 ml desta solução fosse percolada. O lixiviado foi transferido para balões de 200 ml e o volume completado com água destilada, então, foi transferido uma alíquota de 50ml-para tubos de digestão. Adicionou-se 10 ml de NaOH 10M ao recipiente do aparelho (superior) e foi destilado aproximadamente 60 ml da solução no frasco erlenmeyer de 125 ml contendo 50 ml de ácido bórico. Foram adicionadas 10 gotas da solução indicadora e a titulação foi feita com ácido sulfúrico 0,1N até que a cor mudasse de um verde azulado para um roxo azulado e um rosa no ponto final. Foram feitas duas provas em branco.

6.2 EXPERIMENTO II: REMOÇÃO DE Cu e Zn

Os estudos de capacidade de remoção de Cu e Zn pelas zeólita comercial (ZC) e do basalto com zeólitas (ZB), foram divididos em três etapas, como segue: (6.2.1) Sem alteração da força iônica e do pH da solução; (6.2.2) Sem alteração da força iônica da solução e valores de pH 4,5 e 5,5; e (6.2.3) Competição entre o Cd, Cu e Zn. De modo geral, todos os quatro experimentos seguiram a metodologia descrita por Anderson & Guilherme (1998) e Pierangeli et al. (2003) para estudos de adsorção em solos. A seguir são descritas as condições básicas para execução dos testes de remoção.

As amostras foram moídas e peneiradas com o intuito de uniformizar a granulometria do material ($< 0,075$ mm). Suspensões do material peneirado foram preparadas em triplicata. A relação zeólita:solução de fundo utilizada foi 1:67, sendo que as suspensões do material mais a solução de fundo foram agitadas por 12 horas e deixadas em repouso por mais 12 horas e esses ciclos de agitação e repouso foram repetidos por 72 horas, quando então ocorreu a estabilização do pH. Após a estabilização do pH foram adicionadas soluções dos metais $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ para se atingir as concentrações iniciais desejadas em cada teste de adsorção. A relação zeólita:solução final foi de 1:100. O tempo de contato foi de 72 horas divididas em ciclos de 12 horas agitando e 12 horas em repouso. Após as 72 horas de reação, as suspensões de cada material foram filtradas e foram retiradas alíquotas para leitura. Os teores de Cu e Zn remanescentes na solução foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.

A quantidade removida foi calculada aplicando-se as seguintes equações:

$$M_{removido} = \frac{(Ci + Ce) * (\frac{V_1 + V_2}{P_s})}{1000}; \quad M_{adic} = \frac{(Ci) * (\frac{V_1 + V_2}{P_s})}{1000} \quad \text{e} \quad \%M = \frac{M_{removido}}{M_{adic}} * 100, \text{ onde } \%M \text{ é a}$$

porcentagem do metal removido, $M_{removido}$ é o metal removido em mmol kg^{-1} , M_{adic} é o metal adicionado em mmol kg^{-1} de solo, Ci é a concentração inicial (mmol kg^{-1}), Ce é a concentração no equilíbrio (mmol kg^{-1}) e P_s é o peso do material (g).

6.2.1 Remoção de Cu e Zn em soluções aquosas que não sofreram alteração da força iônica e de pH

Foram preparadas suspensões do material utilizando água destilada como solução de fundo e sem modificação do pH da solução. Os valores de pH das suspensões foram

determinados a cada 24 h durante 72 h ou até que a estabilização dos valores acontecesse. Após o período de estabilização as suspensões de cada material foram colocadas para reagir com soluções de Cu(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂ nas seguintes doses de Cu e Zn, 0; 0,019; 0,038; 0,0768; 0,15; 0,31 e 0,60 mmol L⁻¹ (relação zeólita:solução final = 1:100).

6.2.2 Remoção de Cu e Zn em soluções aquosas em pH 4,5 e 5,5 e sem alteração da força iônica

Suspensões dos materiais foram preparadas em solução aquosa sem alteração da força iônica e o pH foi ajustado a 4,5 e 5,5 ($\pm 0,2$). Para ajuste do pH foi utilizado Ca(OH)₂ e HNO₃ a 10 mmol L⁻¹, sendo que após adição da base ou do ácido as amostras foram agitadas por 12 horas e deixadas em repouso por mais 12 horas e esses ciclos de agitação e repouso foram repetidos por 72 horas, quando então ocorreu a estabilização do pH no valor desejado. Após a estabilização do pH, foram adicionadas soluções Cu(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂ para se atingir as seguintes concentrações iniciais de Cu e Zn: 0,019 e 0,060 mmol L⁻¹. Assim como nos outros testes, após as 72 horas de reação, as suspensões de cada material foram filtradas alíquotas foram retiradas para leitura.

6.2.3 Remoção de Cd, Cu e Zn adicionados simultaneamente

Nesta fase as suspensões de materiais foram preparadas em solução aquosa sem modificação da força iônica e do pH da solução de fundo. Após as 72 h de estabilização do pH, as suspensões foram colocadas para reagir com uma solução coquetel composta por Cd(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂. A solução coquetel continha Cd, Cu e Zn em concentração eqüimolar (0,60 mmol L⁻¹). Após as 72 horas de reação, as suspensões de cada material foram filtradas e foram retiradas alíquotas para leitura.

7 RESULTADO E DISCUSSÃO

7. 1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DETERMINAÇÃO DA CTC

No difratograma da amostra de zeólita pura, gerado à temperatura ambiente em amostra não orientada, observam-se a presença de reflexo intenso a 3,97 Å, seguido de outro, também intenso a 8,97 Å, indicativos da presença de zeólita do grupo das heulanditas (MING & MUMPTON, 1989) (Figura 4). Entretanto, o difratograma da amostra de zeólita pura gerado após a amostra ter sido submetida ao aquecimento a 450°C, revelou que a maioria dos reflexos obtidos na amostra natural foram mantidos ou sofreram pequeno deslocamento angular. Este comportamento é indicativo da presença e do predomínio de zeólitas do tipo Clinoptilolita (MACHIELS et al., 2006; KANTIRANIS et al., 2006). As estruturas da heulandita e clinoptilolita mostram diferenças nas suas estabilidades térmicas. Submetida à aquecimento entre 200 e 450°C, a heulandita passa por duas fases de contração antes de tornar-se amorfa, enquanto que a clinoptilolita pode manter sua integridade estrutural até 700°C (FERNÁNDEZ, 2004).

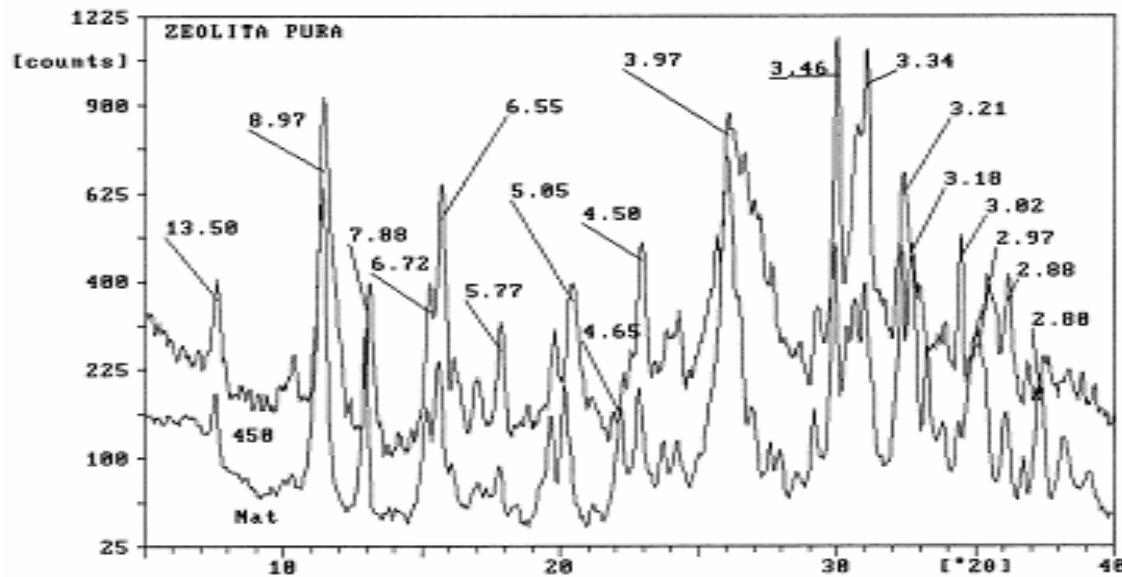


Figura 04 - Difratogramas do pó da amostra de Zeólita Natural, de nome comercial Zeocell, analisada à temperatura ambiente (Nat) e após aquecimento a 450 °C (450). Valores dos espaçamentos em Å.

O mesmo procedimento usado para zeólita pura foi conduzido para o basalto com zeólitas. O difratograma desta amostra, sem tratamento térmico, revelou presença de reflexos intensos a 3,9 Å e 8,9 Å, indicativos de zeólitas do grupo das heulanditas (Figura 5). Após o tratamento térmico, entretanto, os dois reflexos principais desapareceram, sendo que a maioria dos demais se manteve ou sofreu pequeno deslocamento angular. Confirmando a presença da heulandita, a qual passa por duas fases de contração antes de se tornar amorfa pelo aquecimento em torno de 450 °C (FERNANDEZ, 2004; MACHIELS et al., 2006; KANTIRANIS et al, 2006). Cabe ressaltar ainda que os picos em torno de 9,5 e 4,2 Å na amostra de basalto com zeólita são indicativos de pequenas quantidades de zeólitas do tipo Laumontita (Mumpton, 1989), em associação com as heulanditas.

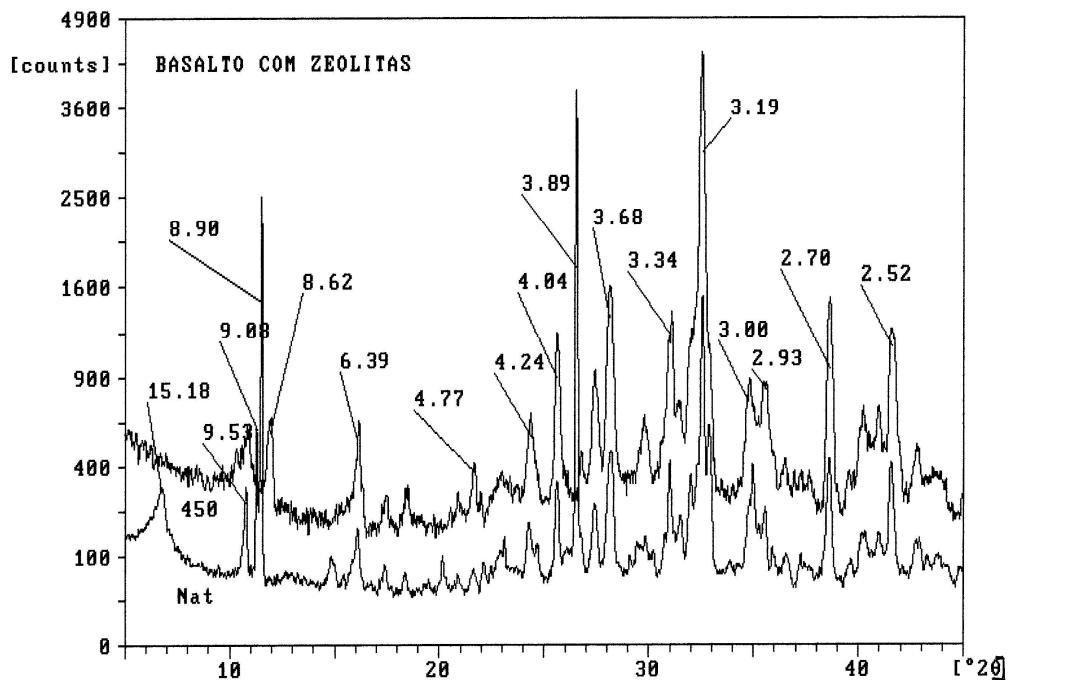


Figura 05 - Difratogramas do pó da amostra do Basalto com Zeólitas, analisada à temperatura ambiente (Nat) e após aquecimento a 450 °C (450). Valores dos espaçamentos em \AA

Em se tratando de um material constituído de uma assembléia de vários minerais, a amostra do basalto com zeólita também apresentou minerais do grupo dos plagioclásios e piroxênios, cujos reflexos tornaram-se em geral mais intensos após o aquecimento (Figura 5). Assim, os reflexos principais do piroxênio do tipo augita ficaram evidenciados a valores em torno de 6,4, 4,7, 3,0 (principais, 2,9 e 2,5 \AA). Já os plagioclásios, principalmente do tipo labradorita e anortita, ficaram evidenciados pela presença de picos intensos a valores entre 3,18 e 3,20 \AA , bem como a 3,75 \AA . Além disso, o pico largo e assimétrico em torno de 15,1 \AA é indicativo da presença de esmectitas, provavelmente formadas a partir do intemperismo parcial de zeólitas nas vesículas do basalto.

As zeólitas heulandita e a clinoptilolita apresentam redes tridimensionais de canais abertos, nos quais, há cátions que compensam a carga negativa da rede gerada por átomos trivalentes ligados a átomos de oxigênio (SCHOBENHAUS et al., 1997). Os canais são definidos por anéis tetraédricos de 8 a 10 membros paralelos ao eixo *a* e *c* (Figura 6) (FERNÁNDEZ, 2004). Os canais de compensação de carga de estrutura cristalina são de importância vital nas propriedades de troca iônica.

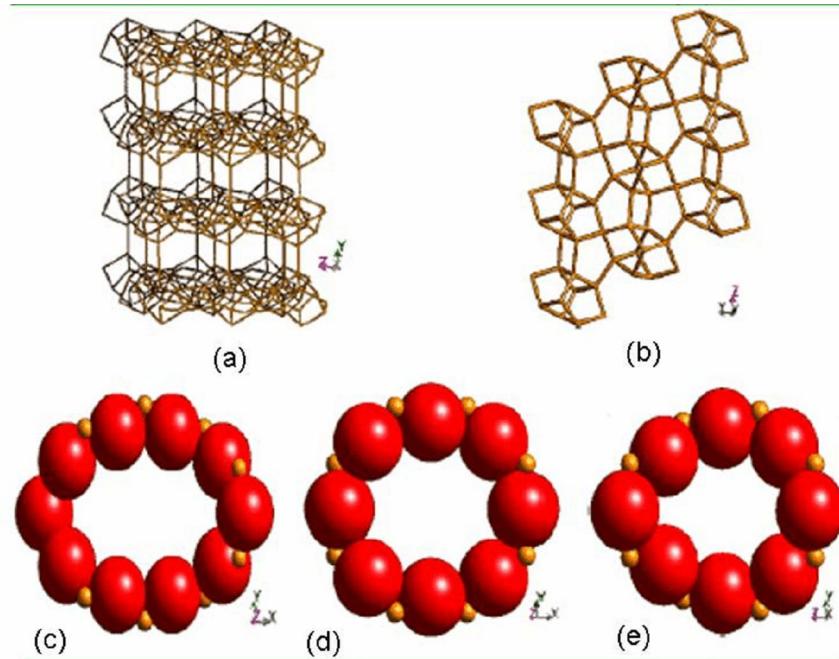


Figura 06 - Estrutura e anéis da clinoptilolita. (a) Vista topológica da rede ao longo do plano [001]; (b) no plano [010]; (c) anel de 10 membros, plano [001]; e (e) anel de 8 membros, planos [001] e [100]. Extraído de Fernández (2004).

A determinação da CTC da zeólita pura (Clinoptilolita) e da zeólita basalto (Heulandita) revelou que a primeira possui maior capacidade de troca de cátions que a segunda (tabela 3). A capacidade de troca iônica se deve ao desequilíbrio de cargas que atraem cátions de maneira a manter sua neutralidade. A troca catiônica é uma função da relação Si e Al, e a capacidade é expressa em números de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para a troca catiônica (KLEINÜBING, 2006 & SCHOBENHAUS et al., 1997). Cabe salientar que a capacidade de adsorção das zeólicas não está apenas associada à CTC, mas também ao tamanho e forma das aberturas que controlam o acesso aos canais e cavidades, ao tamanho das moléculas adsorvidas, pelo número, tamanho e posição dos cátions trocáveis que compensam a carga aniônica e pela presença de defeitos estruturais. A granulometria do adsorvente também influencia a capacidade de adsorção (FERNÁNDEZ, 2004).

Tabela 03 - Valor de CTC em meq/100g de zeólita comercial e de zeólita basalto.

Amostra	CTC meq/100g
<i>Zeólita pura</i>	99,83
<i>Zeólita basalto</i>	25,50
<i>Clinoptilolita*</i>	264

* CTC máxima teórica calculada a partir da fórmula química teórica da Clinoptilolita (PABALAN & BERTETTI apud FERNÁNDEZ, 2004).

Os valores de CTC de ambos os materiais, determinados pelo método utilizado, estão bastante subestimados em relação aos valores comumente citados na literatura para os minerais clinoptilolita e heulandita. Presume-se que o método utilizado, recomendado como padrão para a determinação de CTC de solos, não se mostrou adequado para estimar a CTC real de materiais zeolíticos, o que pode ter ocorrido pelo pouco tempo de contato das amostras com o cátion saturante (amônio) empregado e/ou pela dificuldade de deslocamento posterior do amônio retido pelo sódio, antes da quantificação do íon amônio por destilação. De acordo com Kitsopoulos (1999), o tempo para que haja uma efetiva saturação é de 12 dias.

7.2 REMOÇÃO DE Cu E Zn EM MEIO AQUOSO POR ZEÓLITA PURA E BASALTO COM ZEÓLITA

Os experimentos de remoção de Cu e Zn surgiram da necessidade de criar um sistema de tratamento do efluente dos laboratórios de pesquisa do Departamento de Solos e Recursos Naturais. Essa demanda justifica os testes de remoção desses metais sem alteração do pH da solução de fundo. É notório que a quantidade removida é na verdade o somatório dos fenômenos de adsorção e precipitação, já que, o pH de equilíbrio entre as zeólitas, zeopura e zeobasalto, e a água é de 8,36 e 8,82, respectivamente. Valores de pH da solução de fundo acima 6,0 propiciam a precipitação dos metais (MCBRID, 1994, HUANG & HAO, 1989). À medida que o pH aumenta a porcentagem de cobre e zinco na forma Cu^{+2} e Zn^{+2} diminui e por contrapartida aumenta as formas metal-OH (Figura 07).

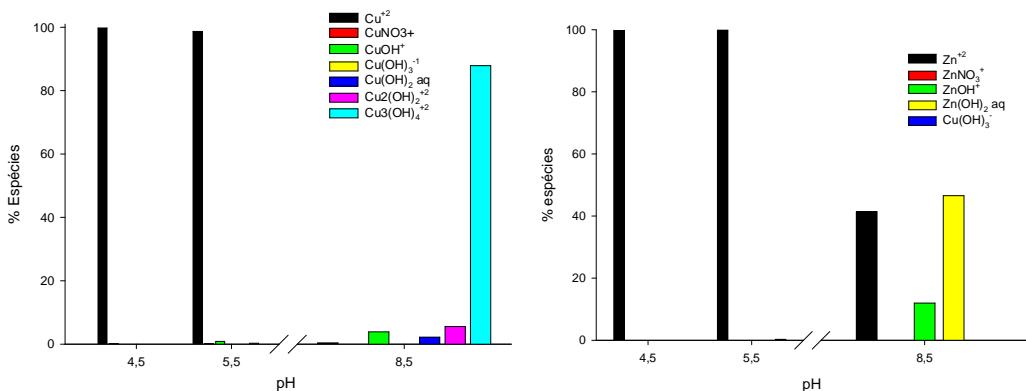


Figura 07 - Dados referentes à especiação conduzida no programa Visual MINTEq 2.53 (CEAM-USEPA, www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq acessado em dezembro de 2007) para distinção das espécies presentes na solução. Para simulação foram considerados concentração inicial de Cu e Zn de 0,60 mmol L⁻¹ e valores de pH 4,5, 5,5 e 8,5.

A quantidade mínima de precipitação do cádmio ocorre no intervalo de pH entre 3,0 e 7,0, para o chumbo entre 3,0 e 5,5 e para o cobre entre 3,0 e 5,0 (KLEINÜBING 2006). Por outro lado, os aluminossilicatos não devem ser empregados em pH extremamente ácidos, exceto por períodos de tempo muito curtos. A protonação da camada octaédrica é seguida pela lenta hidrólise da estrutura que acarreta na perda gradual da CTC e, por fim no colapso da estrutura. Entretanto, a troca de íons metálicos multivalentes necessita de baixos valores de pH na solução, de maneira a evitar o limite da solubilidade dos metais (HUANG & HAO, 1989). Considerando que em pH 8,0 a quantidade adsorvida será muito pequena e que o fenômeno que predomina é a precipitação, era de se esperar que à medida que a concentração inicial de Cu e Zn fosse aumentando a remoção também aumentasse. Essa consideração foi confirmada, pois, para os dois metais o aumento da quantidade adicionada resultou em aumento proporcional da quantidade removida (Tabela 7). Esse comportamento esta de acordo com o observado por outros pesquisadores (HUANG & HAO, 1989; KLEINÜBING, 2006; ÖREN & KAYA, 2006; KOCAOBA et al., 2007).

Em média, a porcentagem de remoção de Cu e Zn foram respectivamente de $98 \pm 1,2\%$ e $98 \pm 1,8\%$ para a Zeopura e de $92 \pm 5\%$ e $98 \pm 2\%$ para Zeobasalto. A porcentagem média de remoção de cobre e zinco para as duas zeólitas não apresentou diferença significativa.

Considerando valores de remoção encontrados na literatura (tabela 4), observa-se que a porcentagem de remoção de Cu pela Zeobasalto foi superior, por exemplo, a zeólita do Parnaíba estudada por Melamed, et al. (2002). Enquanto, a Zeobasalto removeu em média

3742 mg kg⁻¹ de 3776 mg de Cu adicionado kg⁻¹ (99%), a zeólita da Parnaíba removeu 2580 mg kg⁻¹ de 3400 mg kg⁻¹ (76%). Cabe salientar que os teste de remoção de Cu pela zeólita do Parnaíba foram conduzidos a pH 7,3.

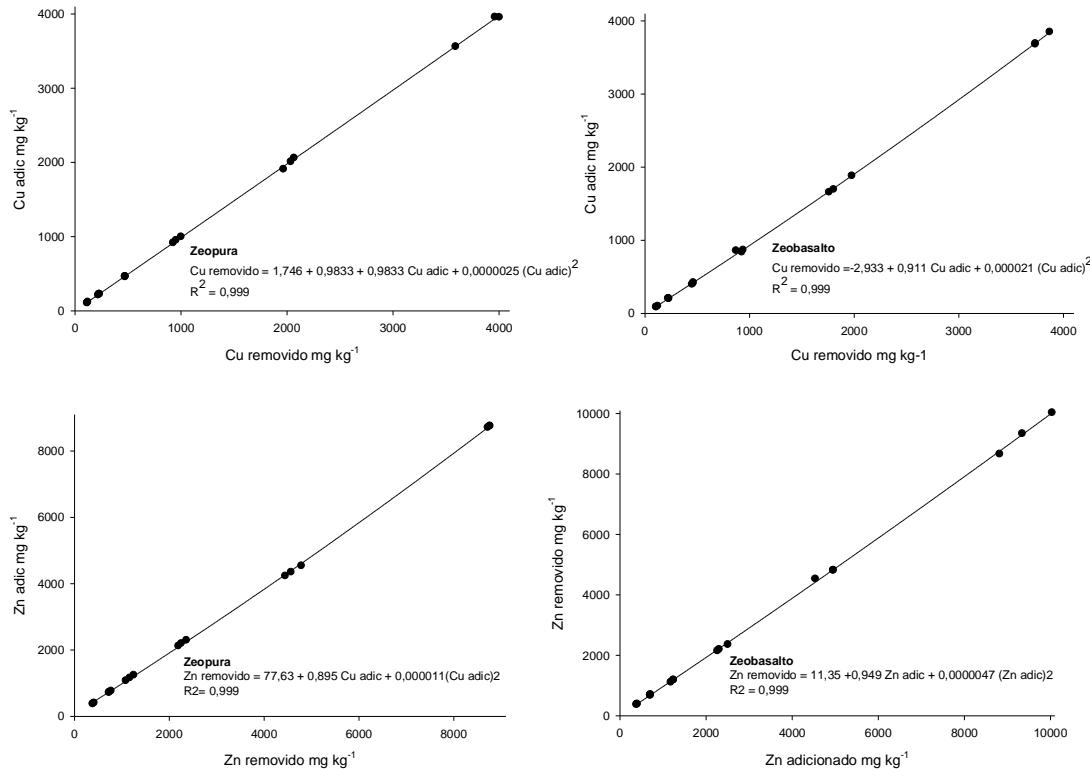


Figura 08 - Dados de Cu e Zn adicionados e Cu e Zn removidos para zeopura e zeobasalto, nas seguintes condições experimentais: Sem alteração da força iônica e do pH da solução de fundo.

A especiação simulada pelo programa Visual Minteq demonstrou que menos de 5% do cobre adicionado (mmol L⁻¹) se encontra na forma de Cu⁺² em pH 8,0, enquanto que 40% do zinco se encontra na forma de Zn⁺² para o mesmo valor de pH. Considerando essa porcentagem de Zn⁺² encontrada a pH 8,0 e a dose adicionada de 0,60 mmol L⁻¹, seria possível conjecturar que 0,24 mmol L⁻¹ do adicionado estaria na forma de Zn⁺² que poderia ser removida da solução por processo de adsorção. Cabe informar que o teste de adsorção conduzido a pH 5,5 (item 7.3) revelou que a porcentagem média de Zn adsorvido foi de 93% (3600 mg de Zn kg⁻¹ de zeólita) quando a concentração inicial foi de 0,60 mmol L⁻¹ (3900 mg de Zn kg⁻¹ de zeólita).

Tabela 04 - Sorção de Cu em diversos materiais em diferentes valores de pH e concentração inicial de Cu (Ci).

Materiais	pH	Sorção de Cu			
		Ci = 212 mgL ⁻¹	Ci = 340 mgL ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
Bentonita,PB ativada Na ₂ CO ₃	10	100	2125	100	3400
Bentonita, BA ativada Na ₂ CO ₃	9,0	100	2125	98	3340
Bentonita, PB ativada NaCl	4,1	70	1485	65	2200
Zeólita do Parnaíba, MA	7,3	100	2125	76	2580
Caulim Cadam, PA	4,3	0	15	9	310
Vermiculita, PB expandida	8,8	61	1290	51	1730
Vermiculita, PB expandida<200malhas	8,8	100	2125	100	3400
Vermiculita, PB	3,9	77	1645	64	2170
Magnetita Catalão, GO	8,2	100	2115	99	3380
Magnetita Catalão, GO<200malhas	8,1	100	2125	100	3400
Latossolo de Paracatu, MG (argila)	4,4	23	485	16	530
Diatomita	3,7	95	2015	84	2850
Diatomita<200 malhas	3,7	18	385	88	2990

Fonte: Adaptado de Melamed, et al. (2002).

A tabela 5 apresenta o efeito da adição simultânea de Cu, Zn e Cd na porcentagem de remoção pelas zeólitas. A presença simultânea dos outros dois cátions não afetou a porcentagem de remoção de Cu e do Zn. Essa ausência de diferença significativa na porcentagem de remoção deve estar relacionada ao fenômeno de precipitação, pois segundo Fernandez (2004) testes de sorção em misturas tem revelado seletividade da clinoptilolita em relação ao Cu e Zn. Esse autor apresenta a seguinte seqüência de seletividade Cu⁺² > Zn⁺². Nestes casos, onde o fenômeno de precipitação parece comandar a remoção, se faz necessário estudos que quantifiquem quanto do removido pode voltar para a solução e em que condições. Estudos de dessorção são raros, porém o entendimento desse fenômeno pode auxiliar na montagem de filtros que sejam hábeis em reter metais em diferentes valores de pH e força iônica da solução. (Tabela 5). Porcentagem removida de Cd, Cu e Zn por zeopura e zeobasalto nas seguintes condições experimentais: pH 8,4 e Concentração inicial de 0,60 mmol L⁻¹.

Tabela 5 - Porcentagem removida de Cd, Cu e Zn por zeopura e zeobasalto nas seguintes condições experimentais: pH 8,4 e Concentração inicial de .0,60 mmol L⁻¹

Zeólitas	% removida		
	Cd	Cu	Zn
Zeopura	89,68 A	100 A	99,14 A
Zeobasalto	91,60 A	99,68 A	99,17 A

Letras maiúsculas comparam porcentagem adsorvida de Cd, Cu e Zn entre zeólitas.

7.3 ADSORÇÃO DE Cu E Zn A pH 4,5 E 5,5

A dificuldade de quantificar a adsorção de metais pesados em zeólitas em valores de pH acima de 6,0 resultou na necessidade de testar o efeito do pH na adsorção.

A análise de variância da porcentagem adsorvida de Cu revelou interação entre zeótila, pH e concentração de Cu adicionado (Tabela 6). A porcentagem de Cu adsorvido, na menor dose adicionada (0,013 mmol L⁻¹), aumentou com o incremento do pH, de 4,5 para 5,5 para zeopura. Enquanto que, para zeobasalto o mesmo aumento no valor de pH proporcionou uma diminuição na % adsorvida. Na dose 0,60 mmol L⁻¹ Cu ocorreu 100 % de adsorção independente do valor de pH (4,5 ou 5,5) (Tabela 7).

Tabela 6 - Análise da variação para %Cu adsorvido em Zeocomercial e Zeobasalto em pH 4,5 e 5,5.

Fontes	Graus de liberdade	Valor observado da estatística F	Probabilidade de ocorrer um valor maior que F observado
ZEO	1	1,4812	0,2354
CONC	2	1995,5	0
pH	1	0,095013	0,7606
ZEO*CONC	2	1,4312	0,2587
pH*CONC	2	0,082784	0,9208
ZEO*pH	1	9,228	0,005672
ZEO*pH*CONC	2	9,3548	0,0009914
RESIDUO	24	-	-
TOTAL	35	-	-

A capacidade de adsorção das duas zeólitas foi em média de 3500 mg de Cu kg⁻¹ de zeólita, entretanto, esse valor de porcentagem adsorvida não é a capacidade máxima de adsorção das zeólitas. Kocaoba et al. (2007) observaram que a clinoptilonita possui uma capacidade de adsorção de 10.688 mg de Cu kg⁻¹ de zeólita, o que correspondeu a 85,5% de

adsorção a pH 5,5 de uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹ (relação material: solução de 1:125). Essa diferença entre a capacidade de adsorção da clinoptilolita (zeopura) testada neste trabalho com a avaliada por Kocaoba et al. (2007) reside em diferenças nas condições experimentais, tais como a relação material:solução e a concentração inicial. Entretanto, os 3500 mg de Cu adsorvidos kg⁻¹ foram superiores a capacidade de adsorção de vários materiais apresentados na tabela 4, adaptada de Melamed, et al. (2002).

Tabela 7 - Porcentagem de Cu adsorvido em zeopura e zeobasalto em valores de pH 4,5 e 5,5.

Materiais	Adsorção (%)	
	4,5	5,5
Concentração de Cu 0,019 mmolL ⁻¹		
Zeólita pura	79,92 Bb	91,61 Aa
Zeólita basalto	97,96 Aa	83,77 Bb
Concentração de Cu 0,60 mmolL ⁻¹		
Zeólita pura	100 Aa	99,88 Aa
Zeólita basalto	100 Aa	100 Aa

Letras maiúsculas compararam porcentagem adsorvida entre zeólitas no mesmos valores de pH.

Letras minúsculas compararam porcentagem adsorvida entre valores de pH para mesma zeolita.

Quando a % adsorvida de Cu medida em pH 4,5 e 5,5 foi comparada com a remoção ocorrida em pH 8,5 (sem correção de pH) observou-se decréscimo da adsorção de 100% (pH 5,5) para 86% (pH 7,0) para a zeopura, enquanto que, para a zeobasalto o aumento do pH não influenciou a % de Cu adsorvida (Figura 9). Esse comportamento é no mínimo intrigante, pois considerando que à medida que o pH aumenta há a diminuição da concentração da espécie Cu⁺² ocorre concomitantemente ao aumento de espécies como Metal-OH⁺ (Figura 8) era admissível que a remoção continuasse em torno de 100%, devido ao fenômeno de precipitação. Kocaoba et al. (2007) observaram para clinoptilolita em concentração inicial de Cu três vezes maior que a utilizada neste trabalho (1,8 mmol L⁻¹), que a % adsorvida de Cu aumentou de 60 para 75% com o aumento do valor de pH 1 até 4, e que acima de pH 4 a % adsorvida aumenta gradativamente até 97,6 % em pH 10, porém eles afirmam que em valores de pH acima de 6,0 a precipitação de Cu resulta na superestimação da adsorção. Geralmente a adsorção de metais pesados aumenta com o aumento do pH, entretanto, esses metais tendem a forma precipitada em pH maior que 6,0.

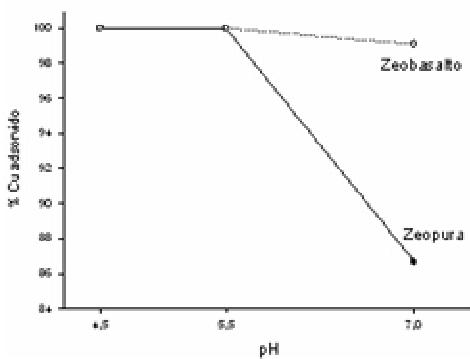


Figura 09 - Porcentagem adsorvida de Cu em zeocomercial e zeobasalto em três valores de pH. Concentração inicial 0,60 mmol L⁻¹ e sem alteração da força iônica.

A análise de variância para porcentagem de Zn adsorvida revelou que há diferença significativa entre zeólicas. A análise das interações não revelou interação entre zeólica, pH e concentração e entre zeólica e pH, apenas entre concentração e pH (Tabela 8).

Houve diferença significativa na quantidade adsorvida entre zeólicas na maior dose de Zn adicionada. Essa diferença na % adsorvida entre as duas zeólicas foi de apenas 1% (tabela 9). Cabe salientar que, só foi possível detectar essa pequena diferença de % adsorvida entre zeólicas devido ao baixo coeficiente de variação (< 1%).

O aumento no valor de pH de 4,5 para 5,5 proporcionou um aumento de 2% (94,9 para 96,9) no Zn adsorvido na menor dose do metal, sendo que, o mesmo não aconteceu na maior dose (Tabela 10). Neste caso o aumento do pH não afetou a quantidade adsorvida. Ören & Kaya (2006) avaliaram duas zeólicas mineradas nas localidades de Gordes e Bigadic na Turquia. Os autores observaram que o aumento do valor do pH de 4 para 6 proporcionou um incremento na adsorção para a zeólica Bigadic e que para a zeólica Gordes o aumento no pH não alterou a quantidade adsorvida. As zeólicas de Gordes e de Bigadic possuem CMA de 6000 e 3000 mg de Zn kg⁻¹ (ÖREN & KAYA, 2006). Como a porcentagem média de adsorção de Zn pela zeopura é semelhante a da zeobasalto ($\pm 93\%$) na concentração inicial de 0,60 mmol L⁻¹ independente do pH, isso resulta em 3600 mg de Zn adsorvido kg⁻¹ zeólica. Cabe salientar que este valor não é a capacidade máxima de adsorção destes materiais.

A quantidade de cátion que pode ser adsorvida por troca de íons da solução pela fase sólida em condições específicas de temperatura, força iônica, pH e da CTC é dependente da espécie envolvida (SPOSITO, 1989). Logo a força de retenção entre os íons na interface sólido-solução é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas.

Os mecanismos que governam a remoção de Cu e Zn, entre pH 4-6, são a adsorção e a troca iônica.

Tabela 08 - Análise da variação para %Zn adsorvido em Zeopura e Zeobasalto em pH 4,5 e 5,5.

Fontes	Graus de liberdade	Valor observado da estatística F	Probabilidade de ocorrer um valor maior que F observado
ZEO	1	66,814	0,000000021
CONC	2	0,000052	0
Ph	1	79,097	0,0000000046
ZEO.CONC	2	16,704	0,000028
pH.CONC	2	44,084	0,0000000092
ZEO.pH	1	0,73542	0,3996
ZEO.pH.CONC	2	0,7912	0,4648
RESIDUO	24	-	-
TOTAL	35	-	-

Tabela 09 - Porcentagem de Zn adsorvido em zeopura e zeobasalto em diferentes concentrações iniciais.

Materiais	Adsorção (%)	
	0,019 mmol L-1	0,60 mmol L-1
Zeólita pura	96,5 A	93,9 A
Zeólita basalto	95,4 B	92,9 B

Letras maiúsculas comparam zeólitas dentro da mesma concentração

Tabela 10 - Porcentagem de Zn adsorvido em pH 4,5 e 5,5 em diferentes concentrações iniciais.

pH	Adsorção (%)	
	0,019 mmol L-1	0,60 mmol L-1
4,5	94,9 B	93,20 B
5,5	96,9 A	93,62 B

Letras maiúsculas comparam concentrações dentro do mesmo pH

8. CONCLUSÕES

1. De maneira geral a capacidade de remoção de cobre e zinco de soluções aquosas do material zeolítico de Urupema (basalto com zeólita) assemelha se ao da zeólita pura comercial proveniente de Cuba;
2. Não houve diferença estatística para porcentagem média de remoção de cobre e zinco, em pH 8,3 entre zeopura e zeobasalto.
3. A porcentagem de remoção de Cu não foi influenciada pela presença dos cátions Cd^{+2} , e Zn^{+2} na solução.
4. A porcentagem de remoção de Zn não foi influenciada pela presença dos cátions Cd^{+2} e Cu^{+2} na solução.
5. A porcentagem adsorvida de Cu e Zn não foi influenciada pelo aumento do pH de 4,5 para 5,5;

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P de; NOVAES, A. C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos, **Química Nova**, v.25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

ANDERSON, S. J.; GUILHERME, L. R.G. Sorption of Pesticides by Tropical Soils. Revista Brasileira de Toxicologia, Ribeirão Preto, v. 12, n. 1, p. 21, 1999.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.
Toxicological profile for cooper. Atlanta, GA: U.S. Departament of Health and Human Services, public Health Service. 2004. Disponível em:
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.html> Acesso em: jun. 2007.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.
Toxicological profile for cadmium. Atlanta, GA: U.S. Departament of Health and Human Services, public Health Service. 1999. Disponível em:
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html> Acesso em: jun. 2007.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.
Toxicological profile for zinc. Atlanta, GA: U.S. Departament of Health and Human Services, public Health Service. 2005. Disponível em:
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.html> Acesso em: jun. 2007.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.
Toxicological profile for lead. Atlanta, GA: U.S. Departament of Health and Human Services, public Health Service. 2005. Disponível em:
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html> Acesso em: jun. 2007.

Balanço Mineral Brasileiro 2001 Disponível em:
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zinco.pdf> Acesso em: 27 out. 2007.

BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. III Competitive adsorption. **Soil Science**, v. 153, n. 4, p.331-337, 1992.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000.

BRANCO, P. M.; GIL, C. A. A. **Mapa Gemológico do Estado do Rio Grande do Sul**. 2 ed. (Informe de Recursos Minerais. Série Pedras Preciosas, nº 05). Porto Alegre: CPRM, 2002.

BRANCO, P. M.; GIL, C. A. A. **Mapa Gemológico do Estado de Santa Catarina**. (Informe de Recursos Minerais. Série Pedras Preciosas, nº 06). Porto Alegre: CPRM, 2000.

CAIRES, S. M. de. **Comportamento de mudas de espécies florestais nativas na fitorremediação de solo contaminado com zinco e cobre**. 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa: UFV, Viçosa, 2005.

CARMONA, M. E. R., SILVA, M. A. P da, LEITE, S. G. F. Biosorption of Chromium using Factorial Experimental Design, **Process Biochemistry**, v. 40, p. 779-788, 2005.

CHAPMAN, H. D. Cátion-exchange capacity, In: Methods of soil analysis. Part 2, 1965.

CHUI, Q. S. H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvente de metais. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.10, n.1, p.58-63, 2005.

COELHO, C. F. Adsorção de metais pesados em zeólita sintetizada a partir do tratamento alcalino hidrotérmico de cinza de carvão. XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Disponível em:
<www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XIII_jic_2005/Carla%20Figueira%20Coelho.pdf> Acesso em: 12 set. de 2007.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. Remoção de metais por subproduto de carvão. **Saneamento Ambiental**. n. 59, p. 50- 56, 1999.

DE LEON, A.T.; NUNES, D.G.; RUBIO, J. **Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas**. VI SHMMT / XVIII ENTMM - 2001 – Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em: <<http://www.lapes.ufrgs.br/LTM/pdf/Remocaoions5a.pdf>> Acesso: 11 nov. 2007.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas.**
Disponível em: <http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/poster_iii/piii29.pdf> Acesso: 31. out.
2007.

DUARTE, A. C. P.; LEAL, G. P.; MONTE, M. B. M. *et al.* Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. **Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Recife, v.2, p.424-430, 2002.

FALCÃO, G. F. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**
UFF. XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM/CNPq. Disponível em:
<www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XIII_jic_2005> Acesso em: 09 ago.
2007.FÖRSTNER, U. Metal speciation – general concepts and applications. **International Journal of Environ Analytical Chemistry**. v. 51, p. 5-23, 1993.

FERNÁNDEZ, J.C.T. Seletividade da Clinoptilolita Natural por metais tóxicos em sistemas aquosos. 2004. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2004.

FRACÁCIO, R. **Estudos limnológicos ecotoxicológicos (laboratoriais e em situ) com ênfase na avaliação de metais e pesticidas organoclorados em peixes (*Danio rerio* e *Poecilia Dreticulata*) – Sub bacia do rio Manjolinho (São Carlos – SP).** 2006. 214 p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.; COSTA, F. The influence of composting and maturation process... on the ...metal extractability from some organic wastes. **Biological Wastes**, v.31, n.1, p. 291-301, 1990.

SOSA, G.; RÍOS, S. M.; OLGUÍN, M. T. *et al.* Preparation and characterization of a Mexican organo clinoptilolite - heulandite mineral and its evaluation for the sorption of cadmium and cobalt. Chemistry and Materials Science. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 256, n. 2, p.273–277.

GIESY, J. P.; DOBSON, S.; SOLOMON, K. R. Ecotoxicological Risk Assessment for Roundup Herbicide. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, v. 167, p. 35-120, 2000.

GUILHERME, L. R. G; MARQUES, J. J; PIERANGELI, M. A. P. *et al.* Elementos - traço em solos, sedimentos e águas. In: V Simpósio Nacional de Recuperação de áreas degradadas – Água e Biodiversidade. **Resumos**. Belo Horizonte, nov. 2002.

GUISET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos um nanomundo ao serviço da catalise.** Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 2004. 223 p.

GUNTER, M. E.; ARMBRUSTER, T.; KOHLER, T.; KNOWLES, C. R. Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged. **American Mineralogist**, v. 79, p. 675-682, 1994.

GUSMÃO, L. F. M. de. **Efeitos do cobre e cromo na comunidade zooplânctonica: um estudo experimental em mesocosmos.** 2004. 288p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidades de São Paulo, São Carlos. 2004.

GUTIÉRREZ, M. T. O. V Curso-Taller Iberoamericano sobre Adsorbentes para la Protección Ambiental, Red Temática V.F. Adsorbentes para la protección Ambiental, Materiales Adsorbentes I. Zeolitas. CYTED, 2004. Guanajuato, México. Disponible en:<[http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin(PDF).pdf)> Acesso em: 13 mai. 2007.

HENRIQUES, F. S.; LIDON, F. C. Effects of copper toxicity on growth and the uptake and translocation of metals in rice plants. **Journal of Plant Nutrition**, v. 16, n. 8, p. 1449-1464, 1993.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. **Water Research**, v.36, p.784- 2792, 2002.

JENNE E. A. Adsorption models. In: JENNE, E. A. **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanism and model applications.** Academic, San Diego, p. 11–36, 1998.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares . **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; JHAM, G. N.; et al. Distribution of Heavy Metals in Environmental Samples Near Smelters and Mining Areas in Brazil, **Environmental Technology**, v. 20, n. 5, p. 489-498, 1999.

KANTIRANIS, N. et al., Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcaniclastic tuffs. **Eur J Mineral.** 2006; 18: 509-516
Disponível em: <http://eurjmin.geoscienceworld.org/cgi/reprint/18/4/509>. Acesso em: 09/08/2007

KITSOPoulos, K. P. Cátion-exchange capacity (CEC) of zeolitic materials; Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. **Clays and clays Minerals**, v.47, n. 6, p. 688-696, 1999.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Química da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP. 2006.

KOCAOBA, S.; ORHAN, Y.; AKYÜZ. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ion removal by use of natural zeolite. **Elsevier**, vol. 214, 1-10, 2007.

LIMA, A. J. B. **Avaliação do emprego de substâncias adsorventes na melhoria da qualidade de cachaça com excesso de cobre**. 2005, 64p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001.

LUZ, A. B. da. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. CETEM/CNPq. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 1995. 42p.

LUZ, A. B. da. Zeólitas Propriedades e Usos Industriais. CETEM/CNPq. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 1994.

LY, J.; CÁRON, M. *et al.* Una nota sobre la adsorción in vitro de amoníaco en zeolitas naturales cubanas. **Revista Computadorizada de Producción Porcina**, v. 3, n.3, 1996.

MATOS, A.T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; *et al.* Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, p. 379-386, 1996.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.

MING, D. W.; DIXON, J. B. Quantitative Determination of Clinoptilolite in Soils by a Cation – Exchange Capacity Method. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, n. 6, p. 463-468. 1987.

MING, D. W.; MUMPTON, F. A. Zeolites in Soils. In: DIXON, J. B., WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2 ed. Madison, Wisconsin, USA, p. 873-907, 1989. 1244 p.

MONTE, M. B. de M.; RESENDE, N. G. A. M. **Zeólitas Naturais**. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, p. 699 -720. CETEM Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia Coordenação de Processos Minerais – COPM, Rio de Janeiro, 2005.

MONTE, M. M. **Minerais a serviço da agricultura**. CETEM. Informativo do Centro de Tecnologia Mineral. Ano VI, n.4, jul/set 2005.

MUMPTON, F. A. Natural Zeolites. In: Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Reviews in Mineralogy. **Mineralogical Society of America**, v. 4, p. 1-17, 1981.

MURATA, K. J.; FORMOSO, M. L. L.; ROISENBERG, A. Distribution of Zeolites in Lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of Geology**, v. 95, p.455-467, 1987.

MUSIC, S.; RISTIC, M. Adsorption of zinco II on hydrous iron oxides. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 162, p. 351 - 362, 1992.

NOLASCO, F. R.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos Laboratoriais em Universidades: Análise Crítica e Recomendações. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 11, n. 2, p.118-124, 2006.

ÖREN, A.H.; KAYA, A. Factores affecting adsorption characteristics of Zn^{+2} on two natural zeolites. Journal of Hazardous Materials; B 131, p. 59-65; 2006.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de Magnetita como adsorvedor dos metais Cu, Pb, Ni e Cd em solução**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Aplicações – Institutos de Pesquisas Energéticas e Nuclear, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, SP, 176p. 2000.

OTHMAN, M. Z.; RODDICK, F. A.; SNOW, R. Removal of dissolved organic compounds in fixed-bed columns: evalutaion of low-rank coal adsorbents. **Water Research**, v. 35, n. 12, p. 2943-2949, 2000.

PEDROSO, M. F. M; LIMA, I. V. de. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental, v.2, 2001. 128p.

PERAZA, M. A.; FIERRO-AYALA, F; BARBER, D. S; *et al.* Effects of micronutrients on metal toxicity. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, n.1, p. 203-216, 1998.
PEREZ, B. C. As rochas e os minerais industriais como elementos de desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 2001.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; *et al.* Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 6, p. 737-745, junho, 2003.

POPP, J. H. **Geologia geral.** Rio de Janeiro, LTC, v.1, 1999. 376 p.

RAMOS, R. L.; MENDOZA, M. S. B.; BARRÒN, J. M.; *et al.* Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. **Revista de la Sociedad Química de México**, v. 48, p. 130-136, 2004.

RAMOS, R. L.; MENDOZA, M. S. B.; BARRÒN, J. M.; *et al.* Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. **Revista de la Sociedad Química de México**, v. 48, p.130-136, 2004.

Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 20 out. 2007.

RODRIGUES, C. C. Contribuição ao estudo do gás amoníaco por adsorção em leito físico de carvão ativado. Tese (Doutorado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, (SP), 134p., 2002.

RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; GÓMEZ, A.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; *et al.* Natural clinoptilolite as na exchanger of Ni^{2+} and NH_4^{4+} íons under hydrothermal conditions and high ammonia concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 53, p.71-80, 2002.

ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S. M. **Toxic Metals in Soil–Plant Systems**, p. 63-152, 1994.

RUBIO, J. TESSELE, F. **Processos para o Tratamento de Efluentes de Mineração.** 3. ed., CETEM: Rio de Janeiro, (Série Tratamento de Minérios), 2004.

RUBIO, J., TESSELE, F. **Processos para o Tratamento de Efluentes de Mineração.** 3. ed. CETEM: Rio de Janeiro, (Série Tratamento de Minérios), 2004.

SANTOS, E. G. dos; ALSINA, O. L. S. de; SILVA, F. L. H da; Desempenho de biomassa na adsorção de hidrocarbonetos em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, 327-331, 2007.

SHOBBENHAUS, C.; QUEIROZ, E, T de; COELHO, C. E. S. Departamento nacional de produção mineral. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília, v. 4b, 1997.

SILVA, J. F. **Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha Sargassum sp.** 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. 2006.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração seqüencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com lodo de esgoto.** 181p., 2002. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2002.

SOUZA, E. C. A.; FERREIRA, M. E. Zinco no solo. In: Simpósio sobre micronutrientes na agricultura, 1988, Jaboticabal. **Anais.** Jaboticabal: UNESP, 1988. p. 279-319.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÀVERE, V. T.; et al. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiâniões Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. de G. **Flotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados.** CETEM. Rio de Janeiro, (Série Tecnologia Ambiental), 2003.

TRUFFI, S. A.; CLEMENTE, C. A. Alterations of plagioclases of the rhyodacites from the Serra Geral formation (JKsg) of Piraju (SP) Brazil. **Scientia Agricola**, v. 59, n. 2, 2002.

UWE KÖNING, H. P.; ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Revista Escola de Minas**, v.55, n.2, 2002.

VEGLIO, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A.P. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. **Hydrometallurgy**, n.65, p.43–57, 2002.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, Elisabete de. Metais Pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v.21, n. 5, 1998.

ZAMPIR, G. Water pollution by pest-controlling agents and the possibilities for their removal in surface water treatment stations, **Igiene**, v. 28, n. 9, p. 97-103, 1979.

ZHAO, D.; CLEARE, K.; OLIVER, C.; et al. Characteristics of the synthetic heulandite clinoptilolite family of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p. 371-379, 1998.