

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO

LETICIA CRISTINA DE SOUZA

**EFEITO DO pH E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO Cd, Cr e Cu POR
ZEÓLITA NATURAL PROVENIENTE DE URUPEMA, SC**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Orientadora: Dra. Mari Lúcia Campos

LAGES (SC)

2010

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

Souza, Leticia Cristina de

Efeito do pH e capacidade de remoção do Cd, Cr e Cu
por zeólita natural proveniente de Urupema, SC. / Leticia
Cristina de Souza. -- Lages, 2010.

50 p.

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

1. Metais pesados. 2. Remoção. 3. Material zeolíticos. I.

Título.

CDD – 631.8

LETICIA CRISTINA DE SOUZA

**EFEITO DO pH E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO Cd, Cr e Cu POR
ZEÓLITA NATURAL PROVENIENTE DE URUPEMA, SC**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Aprovado em: 16/07/2010

Homologado em: / /2010

Banca Examinadora:

Orientadora/presidente: Dra. Mari Lúcia Campos
UDESC/Lages - SC

Dr. Luciano Colpo Gatiboni
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado em Ciência do Solo e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias – UDESC/Lages – SC

Membro: Dr. Cristian Berto da Silveira
UDESC/Lages - SC

Dr. Cleimon Eduardo Amaral Dias
Diretor Geral do Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC/Lages - SC

Membro: Dra. Aline Fernandes Oliveira
UFSC/Florianópolis - SC

Lages, Santa Catarina
16 de Julho de 2010.

A minha família
Aos meus pais Francisco Altamiro e
Terezinha,
E aos meus irmãos Eusebio e Roberto,

Ofereço e Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradecer é o ato de reconhecer o que uma pessoa fez ou faz por nós. Seja um mínimo gesto ou uma atitude grandiosa.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus, por me iluminar em meus caminhos e ter me dado saúde, luz e equilíbrio para seguir na minha caminhada.

À minha família, ao meu pai Francisco, que sempre me motivou a estudar, a minha mãe Terezinha, pelo apoio, pelo amor e dedicação, por lutar junto pelos meus sonhos e por sempre acreditar em mim.

Aos meus irmãos Eusebio e Roberto, pelo amor, carinho e apoio.

À minha orientadora, professora Mari Lúcia Campos pela confiança, amizade, pelo conhecimento transmitido, pela disponibilidade e principalmente pela compreensão.

À diretora da escola na qual trabalho, Marilú Maldaner, agradeço pela flexibilidade nos horários de trabalho para cursar o Mestrado. Obrigada pelas inúmeras vezes que soube me compreender.

Aos professores Jaime e Cristian pela co-orientação e contribuição nesse trabalho.

A UDESC- CAV e ao Programa de Pós – Graduação em Ciências Agrárias pela oportunidade de cursar o Mestrado.

A FUMDES, pela concessão de bolsa de estudos.

A todos os alunos que auxiliaram na condução dos experimentos, Vitor, Joana, Vinícius, Felipe, Graziela.

Aos colegas e amigos Eliete da Rosa, Dayana da Silva, Vitor Paulo Vargas, Karine C. Sousa, Camila Hugen, pela amizade e momentos de descontração.

À todos, que contribuíram para a realização desse trabalho,

Muito obrigada!

RESUMO

As atividades agrícolas, industriais e outras têm contribuído para um aumento significativo de íons metálicos em águas, representando fonte de contaminação, principalmente quando se considera que esses íons podem ser disseminados via cadeia alimentar. Métodos alternativos com baixo custo vêm sendo investigados para remoção desses metais, como a utilização das zeólitas. O objetivo deste trabalho foi determinar a eficiência na remoção dos metais cobre, cádmio e cromo por zeólita natural disponível na região do Planalto Catarinense (zeólita basalto - ZB) comparando sua eficiência com uma zeólita comercial importada de Cuba (ZC). A CTC dos materiais zeolíticos foi determinado pelo método de Kitsopoulos (1999). O efeito do pH na remoção de Cd foi avaliado a pH 3,0; 4,0 e 5,0 ($\pm 0,2$) e concentrações iniciais de 20 e 500 mg kg⁻¹. A competição entre o Cd e Cr foi determinado na concentração inicial de 20 mg kg⁻¹ de Cd e Cr e valores de pH 4,0 e 5,0. Para avaliar o efeito do tratamento químico das zeólitas na remoção de Cd foram realizados dois tratamentos, seguindo o protocolo de Leal & Duarte. A capacidade máxima de remoção de cádmio e cobre foi avaliada nos valores de pH 3,0; 4,0 e 5,0 e concentrações iniciais de 20, 40, 80, 120, 200, 500 mg kg⁻¹ para Cd e de 30, 60, 90 e 270 mg kg⁻¹ para Cu. A quantificação do teor de cobre, cádmio e cromo foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com sistema de atomização por chama do tipo ar-acetileno. Para teste de médias da porcentagem removida de Cu⁺², Cd⁺² e Cr⁺³ em diferentes valores de pH foi utilizado Scott-Knott a 5% de significância. Para cobre houve interação entre pH e dose, na concentração inicial de 10 mg kg⁻¹, o aumento do pH de 3,0 para 4,0, aumentou a remoção. O aumento do pH de 3,0 para 4,0 para ZC aumentou a remoção de Cd e para ZB isso ocorreu no aumento do pH de 4,0 para 5,0. A ZC apresentou maior remoção em pH 4,0 e a ZB em pH 5,0. A maior porcentagem dessorvida foi para ZB na concentração inicial 500 mg kg⁻¹. Na remoção competitiva houve maior remoção para cromo. As zeólitas tratadas com NaOH apresentaram a maior porcentagem de remoção de Cd. A capacidade máxima de remoção calculada para Cu foi de 2759 mg Kg⁻¹ para ZC e 2662 mg Kg⁻¹ para ZB e para Cd foi de 3433 mg Kg⁻¹ para ZC e 1387 mg Kg⁻¹ para ZB.

Palavras-Chave: Metais pesados. Remoção. Materiais zeolíticos.

ABSTRACT

The agricultural, industrial and others have contributed to a significant increase of metal ions in water, representing a source of contamination, especially when one considers that these ions can be spread via the food chain. Low cost alternative methods are being investigated for the removal of these metals, such as the use of zeolites. The aim of this study was to determine the removal efficiency of copper, cadmium and chromium by natural zeolite available in the region of Santa Catarina Plateau (zeolite basalt - ZB) comparing their performance with a commercial zeolite imported from Cuba (ZC). The CTC of zeolitic materials was determined by the method of Kitsopoulos (1999). The effect of pH on the removal of Cd was measured at pH 3.0, 4.0 and 5.0 (± 0.2) and initial concentrations of 20 and 500 mg kg⁻¹. The competition between Cd and Cr was determined in the initial concentration of 20 mg kg⁻¹ of Cd and Cr and pH 4.0 and 5.0. To evaluate the effect of chemical treatment of zeolites in removal of Cd were two treatments, following the protocol of Leal & Duarte. The maximum removal of cadmium and copper was evaluated in pH 3.0, 4.0 and 5.0 and initial concentrations of 20, 40, 80, 120, 200, 500 mg kg⁻¹ for Cd and 30, 60, 90 and 270 mg kg⁻¹ for Cu. Quantifying the amount of copper, cadmium and chromium was done by atomic absorption spectrometry with flame atomization system type air-acetylene. To test the average percentage of removed Cu⁺², Cd⁺² and Cr⁺³ at different pH values was used Scott-Knott 5% significance level. For copper was no interaction between pH and dosage, initial concentration of 10 mg kg⁻¹, increasing pH from 3.0 to 4.0, increased the removal. The increase in pH from 3.0 to 4.0 for ZC increased the removal of Cd and ZB that occurred on increasing the pH from 4.0 to 5.0. The ZC showed higher removal at pH 4.0 and pH 5.0 in ZB. The highest percentage was desorbed to ZB at initial concentration 500 mg kg⁻¹. In the competitive removal was greater for chromium removal. Zeolites treated with NaOH had the highest percentage removal of Cd. The maximum removal of Cu was calculated to 2759 mg kg⁻¹ for ZC and 2662 mg kg⁻¹ for ZB and Cd was 3433 mg kg⁻¹ for ZC and 1387 mg Kg⁻¹ for ZB.

Keywords: Heavy Metal. Removal. Zeolitics Materials.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Principais zeólitas naturais	17
Tabela 02 – Principais diferenças entre adsorção física e química	22
Tabela 03 – Capacidade de troca de cátions (CTC) de ZC e ZB expressa em milequivalente de NH_4^+ por 100 g de zeólita.....	23
Tabela 04 – Porcentagem de Cu removido em ZC e ZB em pH 3,0; 4,0 e 5,0 nas concentrações iniciais 10 mg kg^{-1} e 180 mg kg^{-1}	30
Tabela 05 – Porcentagem de Cd removido em ZC e ZB em pH 3,0; 4,0 e 5,0 nas concentrações iniciais 20 mg kg^{-1} e 500 mg kg^{-1}	31
Tabela 06 - Porcentagem de Cd dessorvido em pH 3,0; 4,0 e 5,0 nas concentrações iniciais 20 mg kg^{-1} e 500 mg kg^{-1}	37
Tabela 07 - Porcentagem de Cd dessorvido nas concentrações iniciais 20 mg kg^{-1} e 500 mg kg^{-1}	38
Tabela 08 – Comparação entre médias de remoção de Cd e Cr competindo e isolados.....	40
Tabela 09 - Porcentagem de Cd removido em ZC e ZB sem tratamento e tratamento com NaOH e NaCl em pH 3,0 na concentração inicial 500 mg kg^{-1}	42

Tabela 10 – Comparação entre médias na % de Cd desorvido em ZC e ZB sem tratamento e tratamento com NaOH e NaCl em pH 3,0 na concentração inicial 500 mg kg⁻¹42

Tabela 11 - Porcentagem de Cd desorvido em ZC e ZB em pH 3,0 na concentração inicial 500 mg kg⁻¹43

LISTA DE FIGURAS

- Figura 01** – Unidades estruturais básicas das zeólitas. A. Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênios nos vértices. B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros.15
- Figura 02** – Exemplos de estruturas de zeólitas16
- Figura 03** – Produção média de zeólitas relatada por alguns países. A produção média apresentada no eixo y corresponde ao valor vezes 1000 toneladas19
- Figura 04** – Principais ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil20
- Figura 05** - 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 de 0,60 mmol L⁻¹ e valores de pH 4,5, 5,5 e 8,5.31
- Figura 06** – Variação do pH após o tempo de contato (0h, 1h e 12h) dos materiais zeolíticos em meio ácido em relação ao inicial para ZC e ZB32
- Figura 07** – Capacidade máxima de remoção de Cu para ZC e ZB em pH 3,0; 4,0 e 5,034
- Figura 08** – Variação do pH após o tempo de contato entre o material zeolítico e a solução em relação ao inicial para ZC e ZB35

Figura 09 – Capacidade máxima de remoção de cádmio por ZC e ZB em pH 4,0.....	39
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 DEFINIÇÃO, USO E OCORRÊNCIA	14
2.2 MECANISMO DE ADSORÇÃO EM ZEÓLITAS	20
2.3 METAIS CÁDMIO, CROMO E COBRE	23
3 MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1. CONDIÇÕES GERAIS.....	26
3.2 EXPERIMENTO I – DETERMINAÇÃO DA CTC DOS MATERIAIS ZEOLÍTICOS E EFEITO DO pH NA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE Cu POR ZEÓLITA NATURAL	27
3.3. EXPERIMENTO II – EFEITO DO pH NA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE Cd e Cr	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC) DOS MATERIAIS E EFEITO DO pH NA PORCENTAGEM REMOVIDA DE Cu	29

4.2 EFEITO DO pH NA PORCENTAGEM REMOVIDA DE Cd.....	35
4.2.1 Capacidade Máxima de Remoção (CMáxRem) de Cd.....	38
4.2.2 Remoção Competitiva de cádmio e cromo.....	40
4.2.3 Remoção e dessorção de Cd com zeólitas tratadas com NaOH e NaCl.....	41
5 CONCLUSÕES	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

A toxicidade de metais pesados provocada pela poluição ambiental aumenta a cada ano e se acumula nos organismos vivos (DÁVILA-RANGEL et al., 2006). A conscientização da sociedade moderna, em relação às conseqüências dessa poluição que é provocada pelas mais diversas atividades antropogênicas, tem se tornado cada vez maior. A elevada atividade industrial e o crescimento populacional dos grandes centros urbanos são os principais fatores responsáveis pelo aumento dos níveis ambientais destes poluentes (KLEINUBING, 2006).

Dentre os vários métodos disponíveis para reduzir a concentração de metais pesados em águas residuais, os mais comuns são a precipitação química, troca iônica, eletrodialise, ultrafiltração, osmose reversa e a adsorção em materiais naturais que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos. A maioria destes métodos possui algumas desvantagens, tais como alto custo e baixa eficiência operacional. Isso incentivou a pesquisa exigindo tecnologias de baixo custo, e uma variedade de técnicas para o tratamento de águas residuais tem sido desenvolvida nas últimas décadas (WANG & PENG, 2010).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, por meio da adoção de procedimentos que visam uma menor geração ou a remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais (JIMENEZ et al., 2004). Durante as últimas décadas, vários tratamentos têm sido investigados, incluindo a adsorção de íons e a troca iônica. Na natureza, existem materiais que possuem propriedades de troca iônica e adsorção como as zeólitas, apatita e bentonita, etc (MISHRA & PATEL, 2009). Para a troca iônica, as zeólitas merecem uma atenção especial devido à sua seletividade para alguns cátions (BARROS et al., 2006).

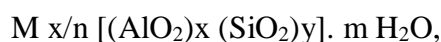
Sendo assim, levando em consideração o alto custo dos tratamentos químicos convencionais para a remoção de metais pesados de efluentes e a disponibilidade de material zeolítico de baixo custo e com potencial para uso como adsorvente, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do pH na remoção de cobre, cádmio e cromo por material zeolítico de origem mineral identificado e coletado no Município de Urupema, SC.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. DEFINIÇÃO, USO E OCORRÊNCIA

As zeólitas foram descobertas em 1756 pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt. Ele denominou o nome a esse grupo de minerais pelas palavras gregas “zéo” que significa ferver e “lithos” que significa pedra, ou seja, pedra que ferve (LUZ, 1995).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, formadas por uma estrutura cristalina tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 conectados entre si por quatro átomos de oxigênios nos vértices (DAL BOSCO, 2007; LUNA & SCHUCHARDT, 2001; LUZ, 1995; SHINZATO et al., 2009). O T na fórmula TO_4 representa o Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária é:



onde, **M** é o cátion de valência **n**, **m** é o número de moléculas de água e **x** e **y** são o número de tetraedros por célula unitária.

A representação esquemática desse material é apresentada na figura 1. Nas figuras 1A e 1B estão representadas as estruturas básicas das zeólitas. Para os dois casos, tanto o átomo de Si quanto o átomo de Al, se encontram no centro do tetraedro, unidos pelos oxigênios nos vértices. Se um átomo de Al estiver substituindo o Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga.

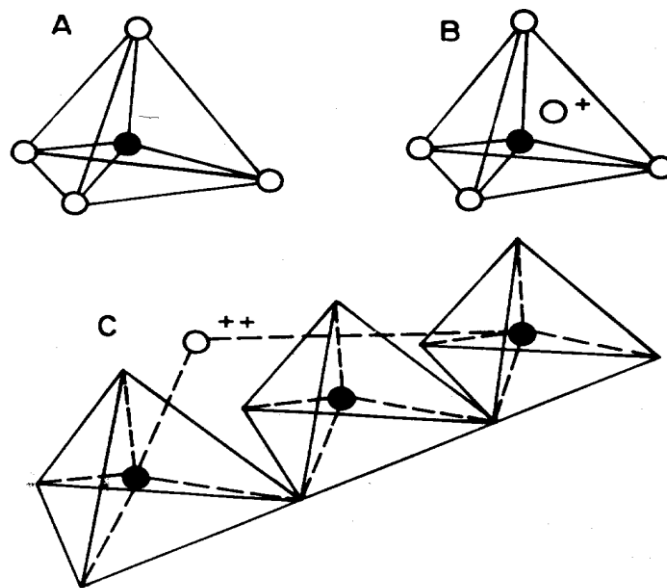


Figura 1- Unidades estruturais básicas das zeólitas. **A.** Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênios nos vértices. **B.** Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. **C.** Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros.

Fonte: Luz (1995)

Na estrutura da zeólita encontram-se íons de compensação, moléculas de água, e adsorvatos que estão alojados nos canais e cavidades de dimensões moleculares com liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível, fazendo com que esse material possua uma superfície interna extremamente grande em relação à superfície externa (BRUNO, 2008; IZIDORO, 2008). A estrutura apresenta uma porosidade regular, sendo que a abertura dos poros varia de 3 a 10 Å, permitindo a difusão das moléculas (Figura 2). O volume desses poros disponíveis limita a capacidade de adsorção das zeólitas, pois embora existindo sítios de troca iônica livres, o processo se finaliza por não haver espaço hábil para a entrada de mais moléculas (HOMEM, 2001). A estrutura dos poros afeta algumas propriedades físico-químicas dos adsorventes, entre elas a resistência mecânica, a difusividade e a capacidade de adsorção (CORREIA, 2007).

Os principais íons encontrados nesses canais são cátions de metais alcalinos, tais como Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ e alcalinos terrosos como Mg^{2+} , Ca^{2+} (DANA, 1970). Devido à presença desses íons trocáveis, as zeólitas apresentam-se como materiais adequados para a remoção de íons de efluentes (HAN et al., 2006).

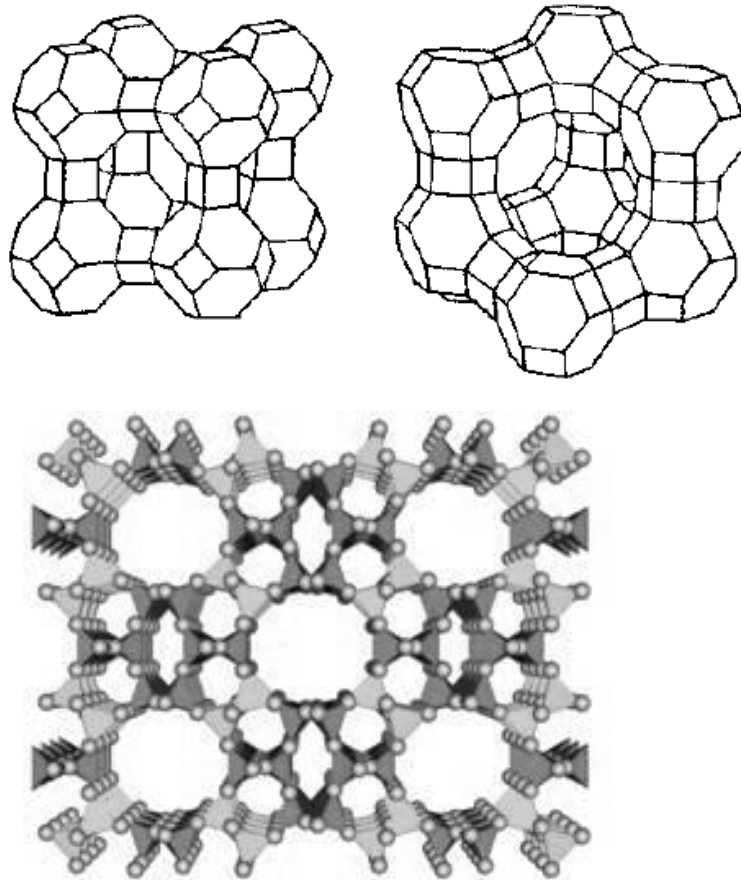


Figura 2 – Exemplos de estruturas de zeólitas. Fonte: 1-Aguiar & Novaes (2002), 2- www.uclm.es, (acesso maio de 2010).

Nos tetraedros podem ocorrer substituições isomórficas de Si pelo Al e como o alumínio apresenta valência (3^+) menor que a do silício (4^+), a substituição resultará na geração de uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Essa carga gerada será balanceada por cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos, situados nas cavidades dos anéis de oxigênio (AGUIAR & NOVAES, 2002; DALBOSCO et al., 2004; SHINZATO et al., 2009). As zeólitas têm alta afinidade por cátions de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos e baixa afinidade por ânions e moléculas orgânicas não polares. A capacidade de troca de cátions da zeólita está relacionada com a relação Si/Al, pois para cada Si que foi substituído por um Al, é gerada uma carga negativa, que é compensada por um cátion (BRUNO, 2008).

A boa capacidade de troca iônica é resultado do desequilíbrio das cargas elétricas que atraem o cátion mais próximo, mantendo a neutralidade. A propriedade catalítica está relacionada com a interação dos poros, superfícies ativas da estrutura e o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca de cátions (KLEINUBING, 2006). As zeólitas

podem ser de origem natural ou sintética. Já foram identificadas quarenta espécies de zeólitas naturais e mais de cento e cinquenta foram sintetizadas. As naturais são conhecidas há 200 anos e seu principal uso é no tratamento de efluentes, pois o fator pureza não é preponderante no processo, enquanto que as zeólitas sintéticas são fabricadas de acordo com o uso a que se destinam (AGUIAR & NOVAES, 2002). Na década de 20, o estudo desses materiais tornou-se intenso, com os trabalhos de Weigel e Steinhoff (1925). Breck e colaboradores (1956) sintetizaram as primeiras zeólitas no final dos anos 40 e início dos anos 50 (CORRÊA, 1997). Na tabela 1 estão descritas as principais zeólitas naturais.

Tabela 1 – Principais zeólitas naturais

ZEÓLITAS	FÓRMULA QUÍMICA
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Philipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Mendonça (2005)

Atualmente o estudo de novas tecnologias e novos processos para a remoção de metais pesados tem sido proposto devido à ineficiência e o alto custo de processos como precipitação química, neutralização, oxi-redução e outros. Dentre os materiais em estudo, as zeólitas vêm merecendo atenção crescente devido ao seu baixo custo e eficiência na remoção de metais pesados. As zeólitas são muito utilizadas em processos de adsorção, catálise, purificação de gases e separação de hidrocarbonetos em indústrias.

A grande aplicação desse mineral como adsorvente se deve a algumas de suas características como seletividade geométrica (peneiras moleculares), seletividade energética de adsorção, elevada capacidade de adsorção (SILVA, 1998). As zeólitas são utilizadas em: remoção de NH_4 de efluentes municipais e industriais e metais pesados de efluentes industriais (ZAMBON, 2003). As zeólitas podem melhorar a eficácia no uso de nutrientes como o aumento da disponibilidade de P da rocha fosfática e melhorando o aproveitamento do N (NH_4^+ e NO_3^-) (BERNARDI et al., 2008). Na área ambiental são utilizadas na recuperação de áreas afetadas por derrames de petróleo, óleo combustível e gasolina, em águas contaminadas por metais pesados, tratamento de drenagem ácida de minas, e águas poluídas por material orgânico. Como condicionadores de solos, armazenando nutrientes como nitrogênio, potássio e fósforo, liberando-os lentamente. No controle de odores elas têm a capacidade de capturar os compostos nitrogenados, em camas de animais domésticos, purificadores de ar, banheiros, geladeiras e clínicas veterinárias. Na construção civil são utilizadas na indústria do cimento e na produção de agregados leves (MONTE & REZENDE, 2005).

A estimativa do *United States Geological Survey* é de que a produção anual mundial de zeólitas naturais esteja entre 2,5 e 3 milhões de toneladas (VIRTA, 2007 apud Bernardi et al., 2008). A Figura 3 apresenta valores relatados por alguns países produtores de zeólitas. As zeólitas naturais mais exploradas no mundo são clinoptilolita, mordenita, heulandita e phillipsita (BERNARDI et al., 2008).

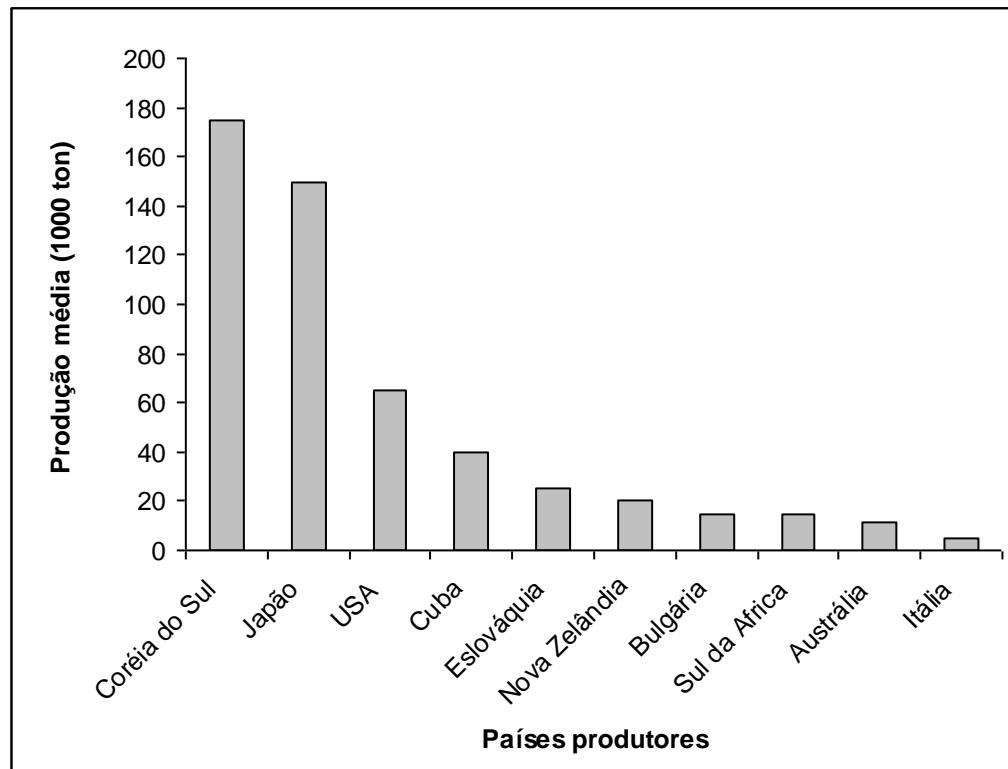


Figura 3 - Produção média de zeólitas relatada por alguns países. A produção média apresentada no eixo y corresponde ao valor vezes 1000 toneladas.

Fonte: Virta, 2007.

No Brasil não se tem notícia de exploração comercial de depósitos naturais de zeólitas e existem apenas alguns estudos sobre ocorrência, os quais, entretanto não apresentaram a análise de aproveitamento econômico (LUZ, 1994). Rezende e Angélica (1997) definiram três ocorrências de zeólitas no Brasil: na Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO); Analcima na Formação Adamantina - Bacia do Paraná (SP); Heulandita na Formação Botucatu - Bacia do Paraná (MS). Além destas, existem ocorrências na Formação Uberaba, na bacia do Paraná e ocorrências na Formação Macau, Bacia Potiguar (Figura 4).

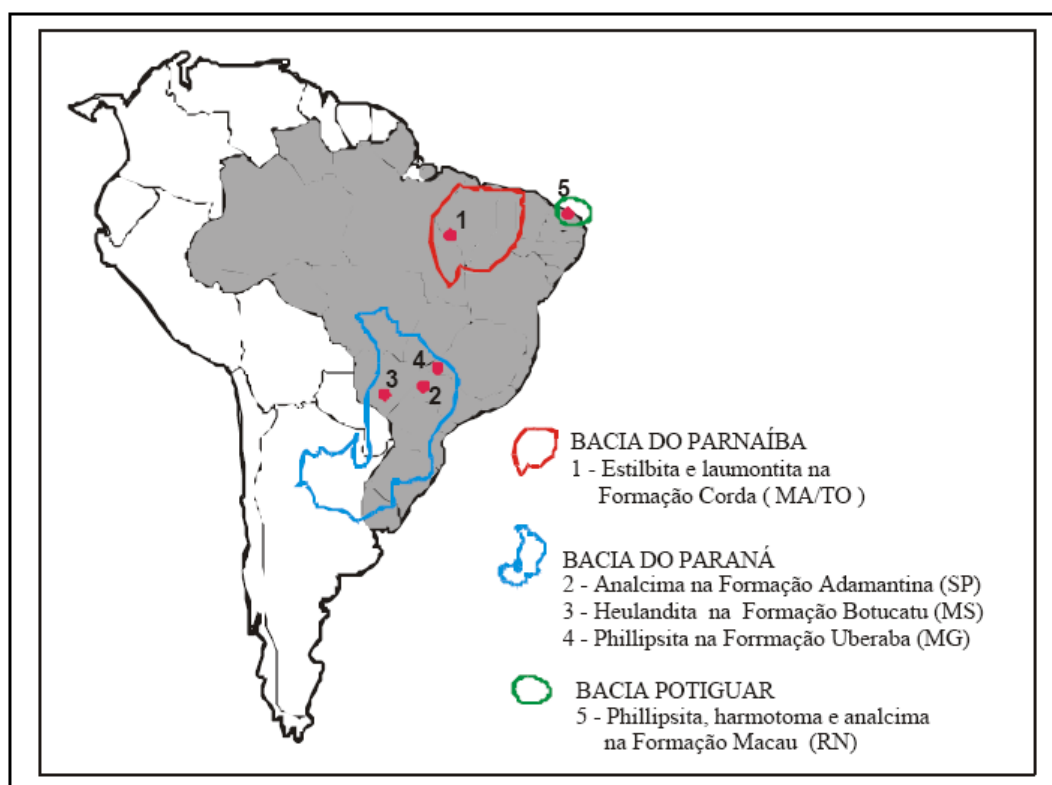


Figura 4 - Principais ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil.

Fonte: Rezende e Angélica (1997) apud Monte & Rezende, 2005.

2.2. MECANISMO DE ADSORÇÃO EM ZEÓLITAS

Os processos mais utilizados atualmente no tratamento de efluentes incluem precipitação, oxidação/redução, filtração por membranas, osmose, troca iônica e adsorção. Cada um tem suas vantagens e desvantagens, porém os métodos de adsorção e troca iônica oferecem o método mais efetivo para o tratamento de águas, além disso, os outros processos geralmente não conseguem alcançar o limite estabelecido pela resolução n° 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água (BORBA, 2006).

No processo de adsorção ocorrem dois tipos de interação: adsorção física e química. Nesses processos há dois componentes envolvidos: o adsorvato, componente diluído na fase líquida, e o adsorvente, que é o componente sólido. Quando essas duas fases entram em contato, o composto diluído se difunde indo para a superfície do adsorvente. No fenômeno de adsorção de moléculas em solução sobre a superfície sólida alguns fatores devem ser considerados como temperatura, pH, competição, concentração do soluto em que ocorre a

saturação da superfície, orientação das moléculas adsorvidas sobre a superfície, (DAL BOSCO, 2007) e características do adsorvente (área superficial, distribuição do tamanho dos poros e densidade) (IZIDORO, 2008).

A adsorção física, também denominada de fissionorção, resulta das forças de interação entre as moléculas do adsorvente e o adsorvato e são forças de van der Waals. Esta é acompanhada por um decréscimo de energia livre e entropia, tratando-se também de um processo exotérmico, que não ocorre somente em uma monocamada e por fim é reversível uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (ZAMBON, 2003).

Na adsorção química ou quimissorção ocorre ligação química (compartilhamento de elétrons) entre o adsorvente e o adsorvato. O processo é praticamente irreversível, pois as moléculas se dirigem para os centros ativos e o adsorvato é fixado fortemente à superfície do adsorvente (KLEINUBING, 2006) e ocorre alteração da natureza química do adsorvato. No momento em que a molécula atinge a superfície do material sólido, as forças residuais resultantes do desequilíbrio das forças de Van der Waals, criam um campo de força que atrai e aprisiona a molécula (HOMEM, 2001). Este processo denominado quimissorção é exotérmico, ocorre somente como uma monocamada e é irreversível.

Existem três estágios no processo de adsorção em adsorventes porosos: no primeiro, a transferência do soluto para a superfície externa do adsorvente através de uma camada limite; no segundo, a transferência do soluto da superfície do adsorvente para os sítios ativos da intrapartícula; e no terceiro, as interações do soluto com a disponibilidade dos sítios na superfície externa e interna do adsorvente. Esses estágios controlam a taxa pelos quais o soluto é adsorvido e a quantidade de soluto que é adsorvido para o adsorvente (HUI, 2005).

Alguns fatores determinam o processo de adsorção em zeólitas como o tamanho e forma das aberturas que controlam o acesso aos canais e cavidades, o tamanho das moléculas adsorvidas e o número, tamanho e posição dos cátions trocáveis que compensam a carga da rede aniônica (FERNÁNDEZ, 2004).

A adsorção se refere a processos onde as moléculas se acumulam na camada interfacial e a dessorção denota o processo contrário. Quando a adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhada por simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como uma troca iônica (ZAMBON, 2003). A dessorção permite a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização. Portanto, o processo de troca iônica é importante para as zeólitas, pois elas podem ser reutilizadas. Na tabela 2 são mostradas as principais diferenças entre adsorção química e física.

Tabela 2 – Principais diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron embora possa haver polarização do adsorvato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

Fonte: Ruthven (1984).

A capacidade de troca de íons depende da composição química e varia com a estrutura da zeólita (URSINI, 2006). Esta é diretamente ligada a razão de substituição natural do silício e alumínio, quanto menor a relação Si/Al, maior será a CTC (BOSSO, 2001).

Essa propriedade é intrínseca para minerais como argilas, feldspatóides e zeólitas. (DAL BOSCO et al., 2006). A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicato resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, as interações dos íons H_3O^+ com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas. Para neutralizar essas cargas, existem cátions trocáveis entre as camadas estruturais. A afinidade está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca é maior, quanto maior for a valência e menor a energia de hidratação (AGUIAR & NOVAES, 2002).

Zeólitas tem alta CTC (100-300 meq/100g) dependendo da quantidade de Al^{+3} que substitui Si^{+4} na estrutura (MING & DIXON, 1987).

A elevada área superficial das zeólitas contribui ainda mais para a sua alta capacidade de troca iônica (DAL BOSCO, 2007). A alta eficiência de adsorção é atribuída a grande área superficial, devido a presença de cavidades espaçosas na estrutura cristalina (KLEINUBING, 2006).

Diversos trabalhos destacam a energia de hidratação para explicar a seletividade de adsorção de cátions pela zeólita natural, no entanto nem todos seguem esse comportamento. Para cátions divalentes a seletividade é determinada mais em função da energia de hidratação do que pela interação cátion estrutura. Zeólitas naturais tendem a preferir cátions com baixa energia de hidratação (por exemplo, chumbo) (SHINZATO, 2007).

As diferenças também ocorrem devido ao tamanho do raio do íon metálico hidratado. Os cátions em solução aquosa perdem parte de suas águas de hidratação para possibilitar sua entrada na estrutura da zeólita e o acesso aos sítios de troca. Quanto maior for o raio do íon metálico hidratado e mais elevada for a energia de hidratação, mais difícil é para o íon entrar nos poros da zeólita para que ocorra a reação de troca catiônica nos sítios disponíveis (FUNGARO & IZIDORO, 2006).

Metais com alta energia de hidratação ficam na solução, onde suas energias de hidratação são satisfeitas e metais com baixa energia de hidratação são facilmente adsorvidos (IZIDORO, 2008).

Alguns autores apontam uma série de seletividade para as zeólitas. Fungaro e Silva (2002) utilizaram zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão e indicaram a sequência de seletividade $Cd > Cu > Zn$. Para Han et al., (2006) em condições não competitivas, a sequência foi $Pb(II) > Cu(II)$. Inglezakis & Grigoropoulou (2004) trabalharam com clinoptilolita e para as condições experimentais analisadas a eficiência de remoção foi $Pb^{+2} > Cr^{+3} > Fe^{+3} > Cu^{+2}$. Para Kleinubing (2006) a afinidade da zeólita clinoptilolita foi $Pb > Cd > Cu$.

A seletividade da troca iônica para os íons metálicos é o resultado da competição entre os cátions principais e traços pela troca com Na^+ da estrutura da zeólita. A partir de uma avaliação qualitativa, a ordem de afinidade da zeólita pelos cátions estudados foi a seguinte: $Cr > Pb > Fe > As > Cu > Zn > Cd > Mn$ (FUNGARO & IZIDORO, 2006).

2.3. METAIS: CÁDMIO, CROMO E COBRE

O cádmio é um metal cinza, esbranquiçado, altamente tóxico e raramente encontrado em estado puro (MARELA & SILVA, 2005). É relativamente raro, sendo o 67º na ordem de abundância dos elementos. É altamente tóxico a plantas e animais, no entanto não é essencial biologicamente para o ser humano. As concentrações de Cd encontradas no meio ambiente não causam toxicidade aguda. O tempo de meia-vida desse elemento no solo varia de 15 a 1100 anos (ALLOWAY, 1995).

Apresenta-se no estado de oxidação +2 em compostos sólidos e solução aquosa. Oxida-se lentamente na superfície com a umidade do ar e quando aquecido reage com oxigênio, enxofre, fósforo e halogênios. É um sólido estável à temperatura ambiente, bastante

resistente à corrosão. Forma ligas com o cobre e o zinco e é capaz de formar um grande número de sais, como o sulfato de zinco (SANTOS, 2001).

O cádmio é utilizado na produção de pneus e plásticos em geral, representando por 20% de todo metal utilizado. Em banhos eletrolíticos responde por 5% de sua aplicação, 25% em indústrias de tintas, 15% na produção de ligas e semicondutores e 35% na fabricação de baterias. Devido à sua utilização em uma variedade de processos a possibilidade de contato com o ser humano é elevada (HOMEM, 2001).

As principais vias de exposição ao Cd são os alimentos, a água para o consumo humano, ar, cigarros e exposição industrial. Se ingerido, o cádmio pode causar disfunções renais, hipertensão, lesões no fígado e danos ao trato respiratório. Se inalado, pode causar, além das enfermidades citadas, fibroses e edemas na faringe (KLEINUBING, 2006). De acordo com a Legislação Brasileira o limite máximo para a emissão de cádmio total de efluentes é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd (Resolução CONAMA, 2005).

Assim como o Cádmio o cromo é um metal em transição, ou seja, elemento do bloco d. O cromo possui massa atômica 52,0, ponto de fusão 1890°C , ponto de ebulição 2482°C , densidade $7,14 \text{ g/cm}^3$, é um metal branco e brilhante, insolúvel na água, mas solúvel em ácidos fortes, não se oxida ao ar à temperatura ambiente, é considerado um metal pesado devido à sua densidade. É uma mistura de quatro isótopos estáveis, ocorre nos estados de oxidação - 2 a + 6, mas somente o Cr^0 , Cr(II) , Cr(III) e Cr(VI) são mais comuns.

As duas aplicações mais antigas desse metal incluem a produção de pigmento de fabricação de tinta para a indústria têxtil e fabricação de equipamentos resistentes a altas temperaturas, como fornos industriais. Na indústria metalúrgica é utilizado em ligas de ferro, aumentando a resistência destas. Na indústria química é empregado na produção de sacarina, catalisador na purificação de óleos e gorduras, produção de agentes oxidantes (HOMEM, 2001).

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. De acordo com essa resolução o limite máximo para lançamento de cromo total de efluentes é de $0,5 \text{ mg/L}^{-1}$ de Cr (Resolução CONAMA, 2005).

O cobre também é elemento do bloco d, porém, diferentemente do Cd e do Cr (VI) é elemento químico essencial a saúde humana.

Para os seres humanos é um dos metais menos tóxicos, podendo ser considerado não tóxico em diversas situações de exposição, isso se explica devido ao seu caráter ácido

intermediário. Em caso de toxicidade aguda, o cobre pode se alojar no cérebro, fígado, estômago e urina, e os sintomas são úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais (KLEINUBING, 2006).

Algumas propriedades desse metal como maleabilidade, ductilidade, condutividade e resistência à corrosão faz com que ele possa ser utilizado na indústria de construção civil e em equipamentos elétricos. As maiores fontes poluidoras, se tratando de aterros industriais são os resíduos provenientes das indústrias de fertilizantes (15%) e das minas de extração do metal (80%) e nos aterros municipais cerca de 5% do metal é oriundo de lixo doméstico (HOMEM, 2001). De acordo com a resolução do CONAMA (2005) o limite máximo para lançamento de cobre dissolvido de efluentes é de $1,0 \text{ mg/L}^{-1}$ de Cu.

O pH tem um efeito significativo na remoção dos íons pela zeólita, pois influencia no caráter dos íons trocáveis e no da própria zeólita. Izidoro (2008) realizou testes, verificando o efeito do pH e a maior porcentagem de remoção foi em pH 5,0, sendo que 82% do cádmio foi removido. Kocaoba et al., (2007) investigou o efeito do pH na adsorção de metais em clinoptilolita utilizando os valores de pH de 1 a 10, e a porcentagem adsorvida aumentou após o pH 4,0 para todos os metais. A adsorção de cádmio permaneceu constante até o pH 2,0 e aumentou para 97,8 % em pH 6,0. Para o cobre a porcentagem de adsorção aumentou acentuadamente após pH 4,0 atingindo 75,4% e aumentou gradualmente para 97,6 % em pH 10. Para Dal Bosco (2007) houve um aumento na retenção conforme aumentou o pH. A remoção máxima de cromo foi atingida em pH 5,0 sendo que esta foi de 97%.

3. MATERIAL E MÉTODOS

As análises foram realizadas no Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias, UDESC, Lages-SC em 2009 e 2010. O presente estudo divide-se em duas etapas: (1) Determinação da CTC dos materiais zeolíticos e efeito do pH na capacidade de remoção de Cu por zeólita natural; e (2) Efeito do pH na capacidade de remoção de Cd e Cr.

3.1. CONDIÇÕES GERAIS

Foi utilizado um material zeolítico que preenche o basalto (ZB), encontrado no município de Urupema, SC, e para efeito de comparação uma zeólita comercial importada de Cuba (ZC) pela Empresa Celta Brasil, do tipo clinoptilolita.

As amostras dos materiais zeolíticos foram peneiradas com o intuito de uniformizar a granulometria do material e obter partículas de diâmetro $< 0,75$ mm. Os testes de remoção foram conduzidos de acordo com o protocolo descrito por Kocaoba et al., (2007). O pH das soluções foi ajustado utilizando HNO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A relação material:solução utilizada foi de 1:10. O tempo de contato do material foi de 2 horas, sendo 1 hora de agitação e 1 hora de repouso. Após o tempo de contato, as suspensões de cada material foram centrifugadas e o sobrenadante retirado para leitura. A quantificação do teor de cobre, cádmio e cromo foram realizados por espectrofotometria de absorção atômica com sistema de atomização por chama do tipo acetileno. Todos os testes foram conduzidos em triplicata.

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

$$Mrem = (Ci - Ce) * (V \div m) \quad (1^{\text{a}} \text{ equação})$$

$$Madc = (Ci) * (V \div m) \quad (2^{\text{a}} \text{ equação})$$

$$\%M = (Mrem \div Madc) * 100 \quad (3^{\text{a}} \text{ equação})$$

em que $Mrem$ é a quantidade de Cu, Cd ou Cr removido, em mg kg^{-1} de material; Ce é a

concentração de equilíbrio depois de 2 horas, em mg L^{-1} ; m é a massa de material, em g; M_{adc} é a quantidade de Cu, Cd ou Cr adicionado, em mg Kg^{-1} de zeólita; C_i é a concentração inicial de Cu, Cd ou Cr, em mg kg^{-1} ; V é o volume, em mL, da solução padrão de Cu, Cd ou Cr para se atingir as concentrações desejadas; e $\% M$ é a porcentagem de Cu, Cd ou Cr removido pelos materiais.

Para determinação da capacidade máxima de remoção pelos materiais zeolíticos foram construídas isotermas e para teste de médias da porcentagem removida em diferentes valores de pH foi utilizado Scott-Knott a 5% de significância.

3.2. EXPERIMENTO I - DETERMINAÇÃO DA CTC DOS MATERIAIS ZEOLÍTICOS E EFEITO DO pH NA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE Cu POR ZEÓLITA NATURAL

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método de saturação de amônio descrito por Kitsopoulos (1999). Para tanto foram pesados 20g dos materiais (ZC e ZB) e adicionados 125 mL de uma solução de NH_4OAc 1M tamponada a pH 7. O tempo de contato entre os materiais zeolíticos e o acetato de amônio foi de 12 dias. Após o tempo de contato o amônio foi destilado em semi-micro Kjeldahl e quantificado por titulação. A CTC foi determinada pela quantidade de NH_4^+ adsorvido eletrostaticamente no complexo de troca dos materiais.

Para avaliação do efeito de pH e capacidade máxima de remoção de Cu foram utilizadas as concentrações iniciais 10 e 180 mg Kg^{-1} e 30, 60, 90 e 270 mg Kg^{-1} respectivamente e os valores de pH 3,0; 4,0 e 5,0. O sal utilizado foi o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PA.

3.3. EXPERIMENTO II - EFEITO DO pH NA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE Cd E Cr

Os sais utilizados foram o $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, PA. Os testes de remoção para Cd compreendiam um ciclo de remoção e um de dessorção. A remoção foi conduzida como descrito no item 3.1, condições gerais. Para dessorção foi utilizado a zeólita saturada com o metal (processo de remoção) mais 10 mL^{-1} de água destilada com ajuste de pH para o desejado. O tempo de dessorção foi de uma hora de agitação seguido de centrifugação e o sobrenadante foi retirado para leitura. Cabe informar que a dessorção não foi realizada

com o intuito de medir eficiência de recuperação do adsorvente, mas sim, para quantificar quanto do Cd desorve em solução extremamente diluída.

Para o efeito do pH na remoção de Cd o pH da solução padrão foi ajustado a 3,0; 4,0 e 5,0 ($\pm 0,2$). As concentrações iniciais de Cd utilizadas foram 20 e 500 mg kg⁻¹. Na competição entre o Cd e Cr a solução padrão continha concentração inicial de 20 mg kg⁻¹ de Cd e Cr e seu pH foi ajustado para 4,0 e 5,0.

Para o efeito do tratamento químico das zeólitas na remoção de Cd foram realizados dois tratamentos, seguindo o protocolo de Leal & Duarte (disponível em: www.cetem.gov.br, acesso em 10 de fevereiro de 2010). No primeiro tratamento, as zeólitas foram colocadas em contato com uma solução 2N de NaCl na razão sólido/líquido de 1:10, sob agitação contínua à temperatura ambiente por 24h. Após o contato, a suspensão foi filtrada e o filtrado seco a 100°C. No segundo tratamento, a zeólita foi colocada em contato com uma solução de NaOH 0,5 N, repetindo-se o mesmo procedimento apresentado no tratamento NaCl. As zeólitas tratadas foram submetidas a teste de remoção de Cd, concentração inicial foi 500 mg kg⁻¹ a pH 3,0.

Para a capacidade máxima de remoção de Cd, o pH das soluções padrões foram ajustadas para 4,0 ($\pm 0,2$) e as concentrações iniciais utilizadas foram 20, 40, 80, 120, 200 e 500 mg Kg⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC) DOS MATERIAIS E EFEITO DO pH NA PORCENTAGEM REMOVIDA DE Cu

Correia et al., (2010) fizeram a caracterização mineralógica desses materiais zeolíticos através de difratometria de raios-X. Na amostra de ZC à temperatura ambiente, foram observados reflexos intensos a 3,97 Å, seguido de outro, também intenso a 8,97 Å, indicativos da presença de zeólita do grupo das heulanditas. Após aquecimento a 450°C, a maioria dos reflexos obtidos na amostra natural de ZC foram mantidos ou sofreram pequeno deslocamento angular, indicando o predomínio de zeólitas do tipo clinoptilolita. Os autores observaram que a amostra ZB em temperatura ambiente também apresentou picos intensos a 3,9 Å e 8,9 Å, revelando a presença de zeólitas do grupo das heulanditas. Após o tratamento térmico a 450°C, os dois reflexos principais desapareceram, sendo que a maioria dos demais se manteve ou sofreu pequeno deslocamento angular o que confirma a presença de heulandita. As diferenças entre heulandita e clinoptilolita estão na estabilidade térmica. A clinoptilolita é termicamente estável a temperaturas superiores a 500°C e a heulandita sofre colapso estrutural à 350°C (ZHAO et al., 1998).

Na tabela 3 encontram-se os valores de CTC para os dois materiais. Para CTC houve diferença estatística entre os materiais, sendo que a ZC possui maior CTC que a ZB. Os valores de CTC foram de 424,5 meq 100 g⁻¹ NH₄⁺ para ZC e 85,1 meq 100 g⁻¹ NH₄⁺ para ZB. Isso pode ser explicado pelo fato de que a ZB apresenta apenas 25% de heulandita em sua composição, enquanto que a ZC possui 90% de clinoptilolita. Se a ZB fosse constituída de 100% de Heulandita, resultaria em uma CTC de 343,48 meq 100 g⁻¹ NH₄⁺. Estes dados corroboram com os dados obtidos por Doula (2006) para uma clinoptilolita proveniente da Grécia, com valor de CTC 235 meq 100 g⁻¹ NH₄⁺ obtida através de dedução de fórmula química.

Tabela 3. Capacidade de troca de cátions (CTC) de ZC e ZB expressa em milequivalente de NH_4^+ por 100 g de zeólita.

Materiais	CTC meq 100 g / NH_4^+
ZC	424,5 A
ZB	85,1 B

A CTC é uma das propriedades mais importantes para os aluminossilicatos e representa a quantidade de cátions, que estes podem adsorver e trocar. A medida da capacidade de troca é um parâmetro importante para a utilização desses materiais em processos de remoção de metais pesados, já que a quantidade removida e a eficiência de remoção dependem diretamente do número de cargas negativas ou CTC do aluminossilicato (AGUIAR & NOVAES, 2002).

A tabela 4 mostra a porcentagem de Cu removido pelas zeólitas nas Ci 10 mg kg^{-1} e 180 mg kg^{-1} . A análise de variância revelou que não houve diferença significativa entre materiais, pH e Ci. Para as interações, só houve interação significativa entre pH e Ci de cobre. O aumento do pH de 3,0 para 4,0 aumentou a remoção para a Ci = 10 mg kg^{-1} . No processo de troca iônica na zeólita, quanto mais ácida for a solução, maior será a competição entre os íons H^+ e os de metais de transição, o que dificulta a adsorção destes. Este comportamento não foi observado para maior concentração inicial de Cu, o que pode estar ligado à maior capacidade de competição do Cu pelos sítios de troca iônica, quando do aumento da concentração.

Tabela 4 – Porcentagem de Cu removido em ZC e ZB em pH 3,0; 4,0 e 5,0 nas concentrações iniciais 10 mg kg^{-1} e 180 mg kg^{-1}

pH	% Cu removido	
	10 mg kg^{-1}	180 mg kg^{-1}
3,0	93,76 B a	95,32 A a
4,0	98,30 A a	95,45 A a
5,0	98,53 A a	97,83 A a

Letras maiúsculas comparam médias de % Cu removido nos diferentes valores de pH

Letras minúsculas comparam médias % Cu removido nas duas Ci.

O fato de ter ocorrido aumento na remoção somente na Ci = 10 mg kg^{-1} (no valor de pH 3,0 para 4,0) é devido à precipitação do metal, já que soluções ácidas após contato com o material zeolítico tem seu pH aumentado para valores acima de 5,0. Esse comportamento foi encontrado por Correia (2007) que fez a especificação desse metal (representada na figura 5)

através do programa MINTEq e verificou que a precipitação inicia em pH 6,0. Para simulação, as variáveis utilizadas foram: concentração inicial de Cu de $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ e valores de pH 4,5; 5,5 e 8,5. Segundo Correia (2007) soluções a pH 4,5 e 5,5 tem seu pH aumentado para 8,5 após contato de 72h com as zeólitas avaliadas neste estudo.

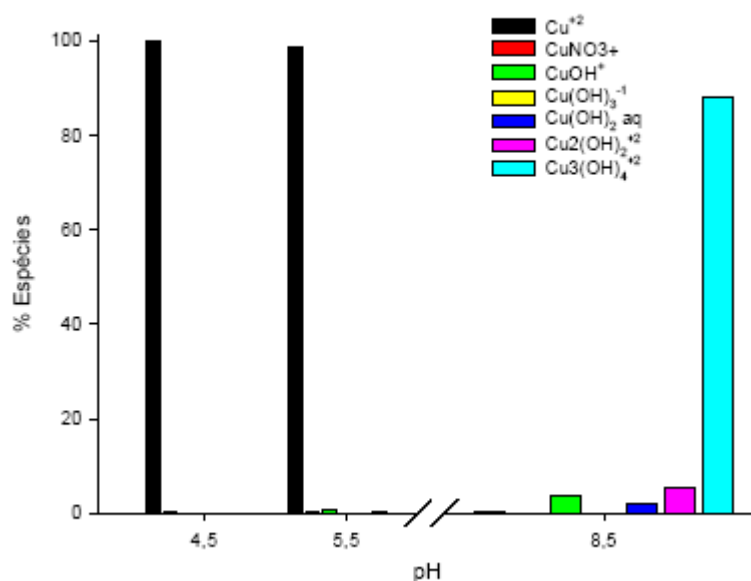


Figura 05 - Dados referentes à especiação conduzida no programa Visual MINTEq 2.53 (CEAM-USEPA, www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminTEq acessado em dezembro de 2007) para distinção das espécies presentes na solução. Para simulação foram considerados concentração inicial de Cu e de $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ e valores de pH 4,5, 5,5 e 8,5.

Fonte: Correia (2007).

Nos testes realizados com os materiais em meio ácido que estão representados na figura 6, observa-se que houve aumento do pH, revelando a ocorrência da precipitação do cobre, já que os valores encontrados foram maiores que 6. A elevação do pH pode ser explicada pela quantidade de material alcalino existente na estrutura da zeólita, no qual podem ser trocados, competindo com os metais pelos sítios de adsorção. À medida que o pH aumenta a porcentagem de cobre na forma Cu^{2+} diminui e por contrapartida aumenta as formas metal-OH (CORREIA, 2007), dificultando o processo de adsorção e propiciando a precipitação.

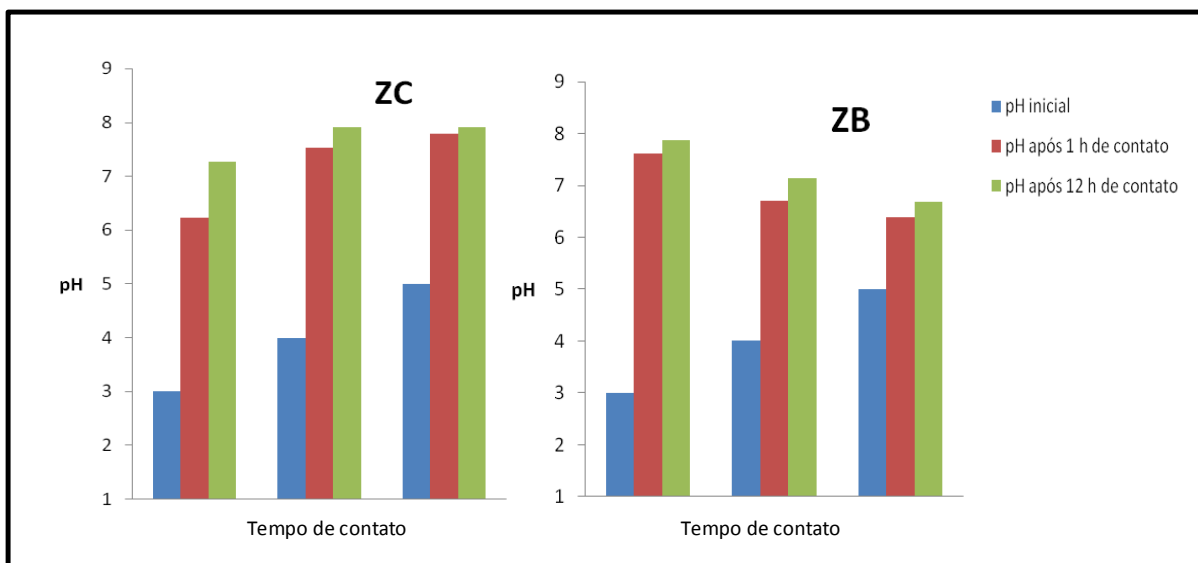


Figura 6 – Variação do pH após o tempo de contato (0h, 1h, e 12h) dos materiais zeolíticos em meio ácido em relação ao inicial para ZC e ZB.

O aumento na remoção com o aumento do pH foi encontrado em outros trabalhos na literatura. Shawabkeh (2009), utilizou os valores de pH 2,0 e 6,0 e a quantidade de cobre adsorvida encontrada aumentou com o aumento do pH da solução. Jimenez et al., (2004) trabalhou com remoção de outros metais (cádmio, cromo, manganês e níquel) e verificou o efeito do pH na remoção desses metais, no qual houve uma crescente retenção com o aumento do pH. Kocaoba et al., (2007) trabalhou com remoção de cobre pela zeólita natural clinoptilolita e observou que a adsorção de metais pesados aumentou com o aumento do pH. A porcentagem de adsorção para esse metal aumentou acentuadamente após o pH 4,0 atingindo 75,4% e então aumentou gradualmente para 97,6% a pH 10. A Ci variou de 1 a 100 mg/L⁻¹ e o pH de 1 a 10.

No presente estudo em pH 4,0 a porcentagem de Cu removida encontrada foi de 98,30% e 95,45% para concentrações iniciais 10 e 180 mg Kg⁻¹ respectivamente. As diferenças encontradas, testadas nesse trabalho com a avaliada por Kocaoba et al., (2007) reside em diferenças nas condições experimentais como a relação material : solução, a concentração inicial e o pH. Fungaro & Silva (2002) trabalharam com zeólitas sintetizadas a partir de cinzas residuárias de carvão determinando a sua eficiência na remoção de cádmio, zinco e cobre de soluções aquosas e observaram que a maior porcentagem de remoção foi em pH 4,5 para o Cd²⁺ e Cu²⁺.

Erdem et al., (2004) estudaram o comportamento da adsorção dos metais Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺ utilizando as concentrações iniciais do metal de 100 até 400 mg/L⁻¹ e verificou que a porcentagem adsorvida diminuiu com o aumento da concentração inicial. Eles

concluíram que os sítios de ligação são energeticamente menos favoráveis com o aumento da concentração inicial da solução aquosa. Como a maior concentração utilizada neste estudo foi 180 mg kg^{-1} há a possibilidade de que os sítios dos materiais zeolíticos, ZC e ZB, não tenham sido saturados.

Na determinação da Capacidade Máxima de Remoção (CM_{áxRem}) de Cu no ajuste das isotermas foi utilizada função sigmóide com três parâmetros. As isotermas representam à afinidade e interação entre o adsorvente e o adsorvato. Nas isotermas da figura 7 o eixo x é o Ce que representa a concentração no equilíbrio e no eixo y a quantidade removida de Cu^{+2} pela zeólita.

Na figura 7, observa-se que houve um efeito do pH e da concentração inicial na capacidade máxima de remoção. Com o aumento do pH houve um aumento da remoção, sendo que em pH 5,0 foi encontrada a maior porcentagem removida, 2662 mg Kg^{-1} para ZB e 2759 mg Kg^{-1} para ZC.

Verifica-se que a concentração inicial do metal influencia no processo de remoção, ou seja, o aumento da C_i aumenta a remoção até que o equilíbrio é atingido. A adsorção de metais pesados em diferentes concentrações é aumentada primeiramente e em seguida continua a aumentar gradualmente até que o equilíbrio é alcançado e se mantém constante (KOCAOBA et al., 2007).

Considerando valores encontrados na literatura, verifica-se que a remoção foi inferior, por exemplo, as zeólitas produzidas a partir de xisto betuminoso estudada por Shawabkeh (2009) onde encontrou a capacidade máxima de $504,6 \text{ mg Cu}^{+2}/\text{g}$ de zeólita. Correia (2007) fez estudos com as mesmas zeólitas do presente trabalho sendo que o mesmo foi conduzido sem alteração da força iônica e do pH da solução de fundo, e a capacidade de adsorção das duas zeólitas foi em média de 3500 mg de Cu adsorvido Kg de zeólita.

Entretanto, a capacidade máxima de remoção da zeólita basalto no menor valor de pH (3,0) foi superior à zeólita estudada por Genç-Fuhrman (2007), onde a capacidade de remoção encontrada foi de $0,52 \text{ mg/g}$.

Essa diferença entre a capacidade de adsorção das zeólitas testadas neste trabalho com as dos outros autores deve estar relacionada em diferenças nas condições experimentais.

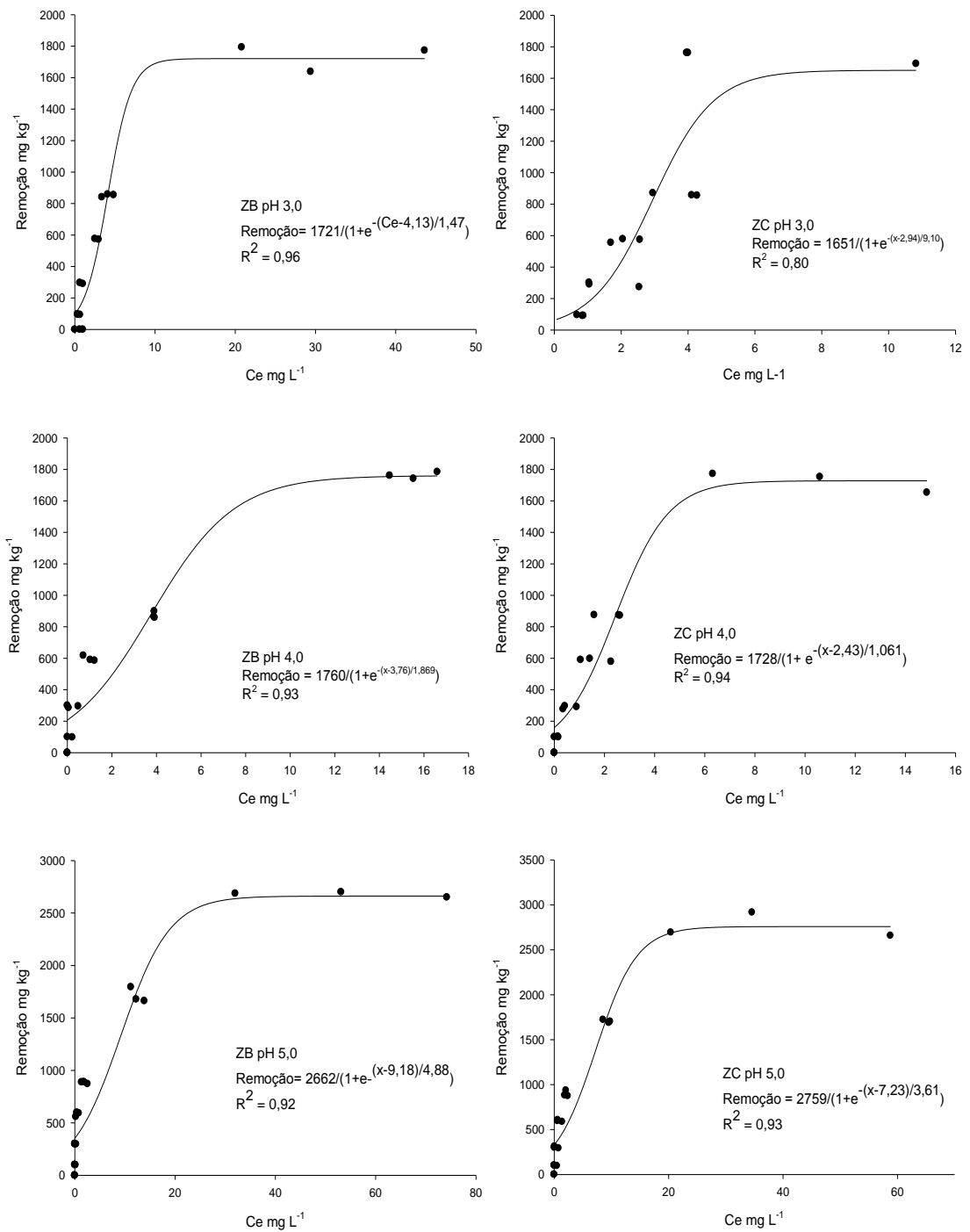


Figura 7 – Capacidade máxima de remoção de Cu para ZC e ZB em pH 3,0; 4,0 e 5,0

O aumento da remoção com o aumento do pH, é devido ao fato que em maiores valores de pH, os íons H_3O^+ competem menos com os metais para a troca nos sítios das zeólitas. O principal mecanismo envolvido na adsorção de Cu^{+2} é baseado na precipitação de metais hidróxidos na superfície da zeólita ou no interior dos poros (HUI, 2005).

4.2. EFEITO DO pH NA PORCENTAGEM REMOVIDA DE Cd

A análise de variância revelou interação significativa entre pH, material e dose. Verifica-se que não houve efeito do pH para os materiais na menor Ci (20 mg kg^{-1}) (Tabela 5). Esse comportamento está associado à variação do pH inicial em relação ao valor de pH após o tempo de contato entre o material zeolítico e a solução final, que variou entre 6,0 e 8,0 (Figura 8).

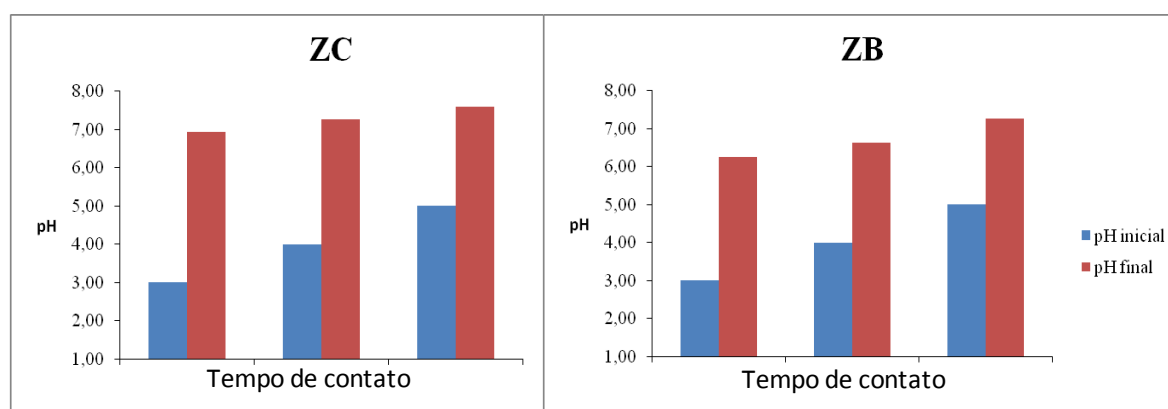


Figura 8 – Variação do pH após o tempo de contato entre o material zeolítico e a solução em relação ao inicial para ZC e ZB.

O aumento do pH da solução durante o processo de adsorção é o resultado combinado da adsorção competitiva do metal e os íons H^+ sobre os adsorventes, e a hidrólise do adsorvato que resulta na liberação de cátions básicos na solução (SRIVASTAVA, 2008). Esse comportamento está de acordo com o observado por Wu e Zhou (2009) e Pitcher et al., (2004). A elevação do pH também pode ser resultado do processo de troca dos íons hidrônio, o que reduz a concentração de prótons na solução (Pitcher et al., 2004). Dávila-Rangel et al., (2006) verificaram o efeito do pH na adsorção de Cd por três aluminossilicatos (duas zeólitas e uma argila) e segundo eles a carga de superfície de um adsorvente pode ser modificada pela alteração do pH da solução. O pH inicial variou de 3,0 a 8,0 e após atingido o equilíbrio, o pH final foi 5,1 e 6,6.

Os valores finais de pH nas condições experimentais do presente trabalho (Figura 8) revelam que não houve precipitação do metal, pois na faixa do pH final encontrada em solução aquosa, o Cd^{2+} é a única espécie química, sendo que a formação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ precipitado inicia em pH 8,0.

Para ZC a porcentagem de Cd removido, na maior Ci adicionada (500 mg kg^{-1}) aumentou com o aumento do pH de 3,0 para 4,0 e diminuiu em pH 5,0 (Tabela 5). Para ZB a porcentagem removida aumentou com o aumento do pH de 4,0 para 5,0. A porcentagem removida de Cd variou entre 36,6 – 97,6% para ZC e entre 23,5 – 99,1% para ZB.

O aumento da remoção com o aumento do pH é explicado pelo fato de que com o aumento do pH a concentração de íons H^+ livres em solução diminui. No processo de troca iônica na zeólita, quanto mais ácida for à solução, maior será a competição entre os íons H^+ e os metais de transição pelos sítios de adsorção, o que dificulta a adsorção destes. Rao et al., (2006) estudaram a adsorção de Cd e Zn de soluções aquosas por zeólitas e bentonita e encontraram a remoção máxima de Cd em pH 6,0 ($\text{Ci } 25,0 \text{ a } 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 2,0 a 8,0) e a adsorção de Cd e Zn aumentou com o aumento do pH da solução. Isto difere do encontrado no presente estudo onde a maior porcentagem removida foi em pH 5,0 e o aumento da remoção com o aumento do pH foi observado na maior Ci adicionada (500 mg kg^{-1}) para ZC de 3,0 para 4,0 e para ZB de 4,0 para 5,0.

Tabela 5 – Porcentagem de Cd removido em ZC e ZB em pH 3,0; 4,0 e 5,0 nas concentrações iniciais 20 mg kg^{-1} e 500 mg kg^{-1} .

pH	Materiais Zeolíticos	
	ZC	ZB
Concentração inicial de Cd 20 mg kg^{-1}		
3,0	97,58 Aa	95,89 Aa
4,0	96,48 Aa	97,93 Aa
5,0	97,66 Aa	99,13 Aa
Concentração inicial de Cd 500 mg kg^{-1}		
3,0	36,67 Ca	30,67 Ba
4,0	75,68 Aa	23,52 Bb
5,0	50,69 Bb	98,96 Aa

Letras maiúsculas comparam porcentagem removida entre valores de pH para mesma zeólita
Letras minúsculas comparam porcentagem removida entre materiais no mesmo valor de pH

Comparando a porcentagem removida entre os materiais na Ci 500 mg kg⁻¹, a maior porcentagem removida para ZC foi 75,68% a pH 4,0, enquanto que para ZB foi 98,96 a pH 5,0 (Tabela 5). Essas diferenças encontradas na remoção entre os materiais demonstram que a diferença no valor de CTC não influenciou no processo, mas que o aumento do pH foi o fator preponderante para o aumento da remoção pela ZB. Izidoro (2008) verificou o efeito do pH inicial na remoção de Cd²⁺ por zeólitas (Ci = 562 mg L⁻¹, tempo de contato 2 h) e encontrou uma menor porcentagem de remoção, 82 % a pH 5,0, inferior a porcentagem de remoção observado neste trabalho para ZB.

A análise de variância para a dessorção revelou que não houve interação significativa entre pH, material e dose. As interações foram encontradas para pH e dose, e material e dose. A maior porcentagem dessorvida ocorreu a pH 3,0 na Ci 500 mg kg⁻¹ (Tabela 6). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o cádmio é um elemento químico de transição com orbital d¹⁰ preenchido (Shawabkeh et al., 2004) e é adsorvido quimicamente, na forma de complexo de esfera externa. Isso é um processo reversível, porém, se faz necessária uma grande quantidade de energia para que a dessorção ocorra.

Tabela 6 – Porcentagem de Cd dessorvido em pH 3,0 4,0 e 5,0 nas concentrações iniciais 20 mg kg⁻¹ e 500 mg kg⁻¹.

Ci mg kg ⁻¹	pH		
	3,0	4,0	5,0
20	0,91 Ab	0,40 Ab	0,36 Ab
500	36,64 Aa	5,74 Ba	6,55 Ba

Letras maiúsculas comparam porcentagem dessorvida entre valores de pH para mesma Ci

O Cd apresenta tendência à adsorção eletrostática e conseqüentemente adsorve as cargas negativas do mineral, ou seja, no complexo de troca. Isso pode explicar também o porquê da maior dessorção a pH 3,0. Neste valor de pH houve a troca entre Cd⁺² e o íon H⁺ nos sítios de troca do mineral.

Verifica-se que na menor Ci (20 mg kg⁻¹) não houve diferença entre os materiais, enquanto que para 500 mg kg⁻¹ a dessorção foi maior para ZB (Tabela 7), o que pode ser atribuído à sua menor CTC (85,1 meq 100 g⁻¹ de NH₄⁺) comparativamente a ZC (424,5 meq 100 g⁻¹ de NH₄⁺).

Tabela 7 – Porcentagem de Cd desorvido nas concentrações iniciais 20 mg kg⁻¹ e 500 mg kg⁻¹

Material	Ci (mg kg ⁻¹)	
	20	500
ZC	0,11 Ab	11,18 Ba
ZB	1,00 Ab	23,30 Aa

Letras maiúsculas comparam porcentagem desorvida entre materiais para mesma Ci
 Letras minúsculas comparam porcentagem desorvida entre Ci para mesmos materiais

4.2.1. Capacidade Máxima de Remoção (CMáxRem) de Cd

As curvas tipo sigmóide, observada para ZC e ZB, caracterizam-se por baixa taxa de adsorção em pequenas concentrações de metal na solução de equilíbrio e aumento da remoção com o aumento do metal até atingir a estabilização, ou seja, a capacidade máxima de remoção (CMáxRem). A CMáxRem de Cd a pH 4,0 foi de 3433 mg Kg⁻¹ para ZC e 1387 mg Kg⁻¹ para ZB. A diferença na CMáxRem é atribuída a CTC dos materiais, sendo que a ZC possui uma CTC alta em relação à ZB.

Apiratikul & Pavasant (2008) avaliaram a sorção de Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ utilizando uma zeólita modificada por cinzas de carvão e a ordem de capacidade de remoção em uma unidade de mol Kg⁻¹ foi Pb²⁺ (2,03) > Cu²⁺ (1,43) > Cd²⁺ (0,870), maior que a encontrada no presente estudo. No entanto, Bosso et al., (2002) avaliaram a capacidade máxima de adsorção de Cd²⁺ na zeólita esolecita sódica e obtiveram 0,18 mg/g.

Isso se deve às diferenças nas condições experimentais, como tempo de contato, pH, natureza e CTC do material, temperatura, concentração inicial.

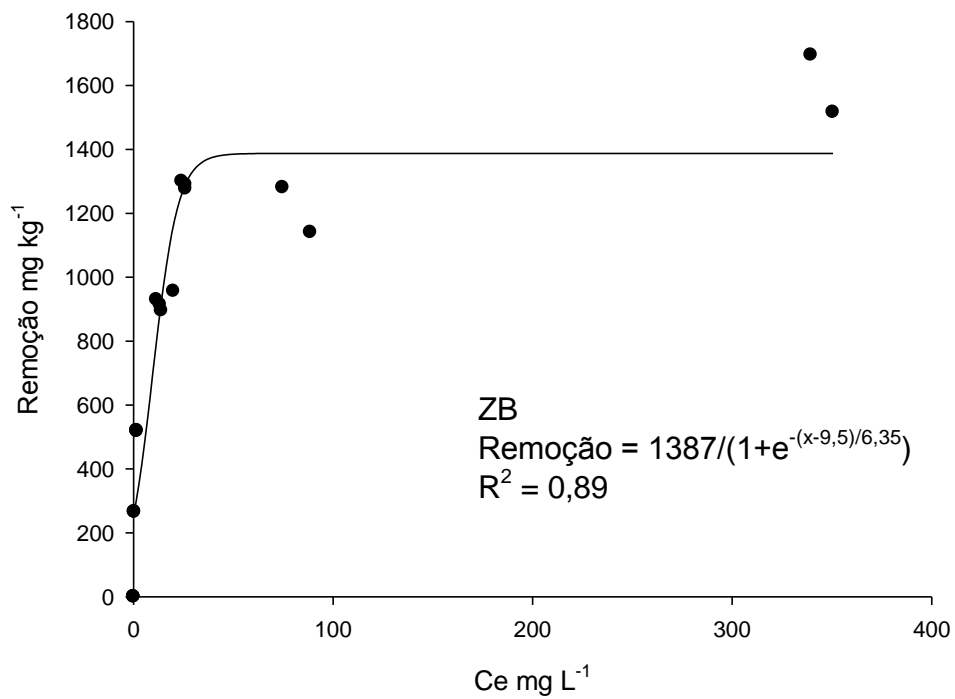
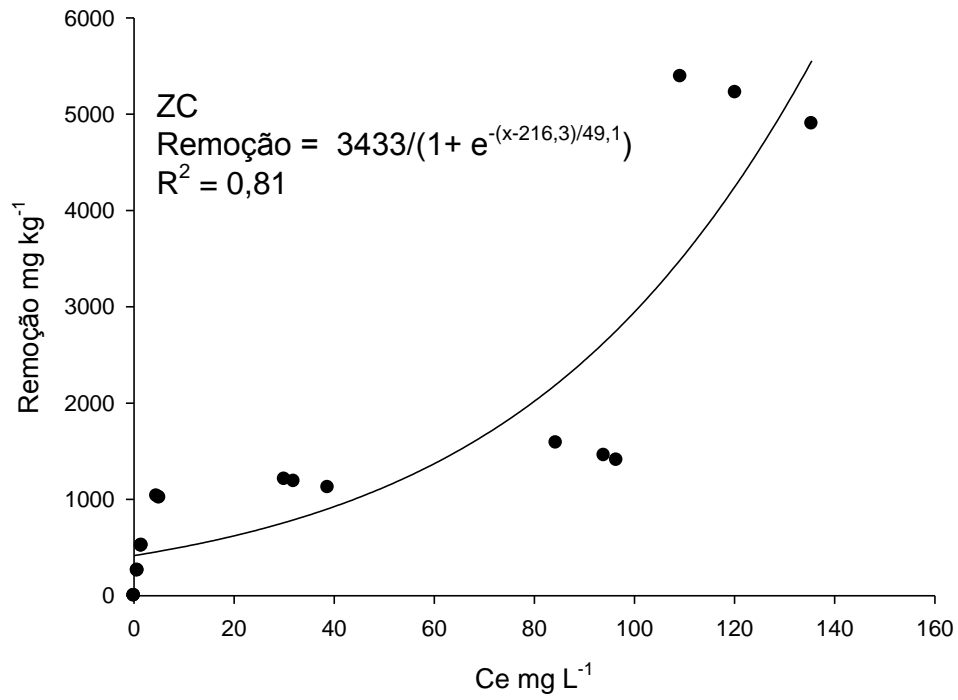


Figura 9 – Capacidade máxima de remoção de cádmio por ZC e ZB em pH 4,0

4.2.2. Remoção competitiva de cádmio e cromo

A análise de variância para porcentagem de remoção de cádmio revela que não houve diferença significativa entre zeólitas, porém houve diferença estatística na porcentagem removida entre sistemas (Isolado e Competindo). Para Cr não houve diferença estatística entre zeólitas e sistemas (Tabela 8).

Tabela 8 - Comparação entre médias de remoção de Cd e Cr competindo e isolados.

Sistema	% Cd removido	% Cr removido
Competição	93,77 B	99,37 A
Isolado	98,40 A	99,42 A

Letras maiúsculas comparam porcentagem removida de Cd e Cr competindo e isolado

A porcentagem removida de Cd diminui na presença do Cr. A explicação desse comportamento pode estar relacionado às diferenças físico-químicas entre os metais, como o raio hidratado, a carga iônica (valência) e a força coulômbica de interação com as zeólitas. A elevada remoção de Cr está associada a sua maior força coulômbica de interação com a zeólita, pois ele é um cátion trivalente, enquanto o cádmio é divalente e apresenta adsorção eletrostática, que são reações rápidas e reversíveis.

O Cr é considerado uma base forte de Lewis e reage com os grupamentos aluminol (Al–OH), silanol (Si–OH) e siloxane (Si–O–Si), pois, os dois primeiros comportam-se como bases intermediárias e o último como base forte de Lewis (ALLOWAY, 1995). Os grupos silanol e aluminol quando deprotonados são considerados bases fortes de Lewis, por causa da presença do par de elétrons livres do oxigênio, podendo formar um complexo de coordenação com entidades químicas elétron-deficiente, com os íons metálicos (PIMENTEL et al., 2006) e neste caso possuem maior interação com o Cr⁺³ (complexo de esfera interna) em detrimento do Cd.

Jimenez et al., (2004), estudaram o efeito do pH na remoção de metais pesados Cd(II), Cr(III), Mn(II) e Ni(II) em sistema isolado pela zeólita natural escolcita proveniente do município de Morro Reuter, RS no qual as concentrações variaram de 10 a 5000 mg L⁻¹ com ajuste de pH para 4,0; 5,0 ou 6,0 pela adição de soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH ou HCl. Para o cromo (III) a remoção total dos cátions ocorreu em concentrações de até 50 mg L⁻¹ e atingiu

96,5% quando o efluente continha 100 mg L^{-1} do metal. Para cádmio a remoção foi praticamente total em baixas concentrações atingindo cerca de 75% com 50 mg L^{-1} do metal.

No presente trabalho obtivemos uma remoção de 93,77% para cádmio e 99,37 % para cromo em $C_i = 20 \text{ mg kg}^{-1}$. Dal Bosco et al., (2004) avaliou o comportamento da zeólita natural escolecita na adsorção seletiva de cátions em pares e realizou testes para Cr/Cd. Esses autores não encontraram o mesmo comportamento deste estudo, pois a escolecita teve preferência pelo cádmio (II), quando a concentração inicial foi superior ou igual à do cromo (III). Os autores concluíram que nesse caso, a preferência da zeólita não foi determinada pela maior valência do cátion, mas sim pelo menor raio e energia de hidratação do Cd em relação ao Cr. Sendo que, a diferença na energia de hidratação é bastante expressiva, 442 KJ mol^{-1} para o Cd (II) e 1806 KJ mol^{-1} para o Cr (III).

4.2.3. Remoção e dessorção de Cd com zeólitas tratadas com NaOH e NaCl

A análise de variância para cádmio revelou que houve diferença significativa entre materiais e que houve interação entre tratamentos e materiais.

O tratamento com NaOH aumentou em 2,7 vezes a porcentagem de Cd removido pelos materiais zeolíticos. O tratamento do material zeolítico com NaCl não aumentou a porcentagem removida de Cd para ZC, e reduziu a da ZB (Tabela 9).

O aumento na capacidade de remoção após tratamento com NaOH pode ser atribuído a uma dessilicação parcial das zeólitas, alterando a sua morfologia (desenvolvimento de mesoporosidade adicionais, aumentando a acessibilidade dos sítios ativos) e reatividade da superfície (aumentando o seu caráter hidrofílico). O tratamento com NaOH promove a diminuição na relação de Si/Al (DÍAZ et al., 2008).

Groen et al., (2004) estudaram o comportamento da zeólita tratada com NaOH e verificaram que o tratamento resultou em um aumento significativo da mesoporosidade do material. As condições para a ocorrência da dessilicação dependem da estrutura da zeólita em estudo. Os íons OH^- são transportados através dos canais para a hidrólise das ligações Si-O-Si.

Tabela 9 – Porcentagem de Cd removido em ZC e ZB sem tratamento e tratamento com NaOH e NaCl em pH 3,0 na concentração inicial 500 mg kg⁻¹.

Tratamentos	Material	
	ZC	ZB
Não Tratada	36,67 Ab	30,67 Ab
Tratada com NaOH	99,84 Aa	99,92 Aa
Tratada com NaCl	35,97 Ab	16,25 Bb

Letras maiúsculas comparam porcentagem removida entre materiais para o mesmo tratamento

Letras minúsculas comparam porcentagem removida entre tratamentos

Neste estudo, o tratamento com NaCl não aumentou a remoção, isso pode ser atribuído ao fato de que o Cd não foi capaz de promover a troca com o Na. Esse comportamento difere de outros estudos relatados na literatura. Gedik & Imamoglu (2008) estudaram a remoção de Cd de soluções aquosas utilizando clinoptilolita da Turquia pré-tratada com NaCl, KCl, CaCl₂ e HCl. O NaCl possibilitou a forma mais homoiônica da zeólita (minimização da competição entre os cátions adicionando uma certa quantidade de um único íon) juntamente com a melhor eficiência de remoção de Cd, após o pré-tratamento e alcançou um significativo aumento (mais que o dobro) na capacidade de remoção do metal comparado com as outras formas. Curkovic et al., (1997) estudaram a remoção de Pb e Cd por zeólitas naturais com pré-tratamento com 2M de NaCl, sendo que a eficiência de remoção da zeólita tratada foi maior do que a não tratada.

Tabela 10 - Comparação entre médias na % de Cd dessorvido em ZC e ZB sem tratamento e tratamento com NaOH e NaCl em pH 3,0 na concentração inicial 500 mg kg⁻¹

Tratamentos	% de Cd dessorvido
Não tratada	36,64 A
Tratada com NaOH	0,07 C
Tratada com NaCl	13,38 B

A zeólita não tratada foi a que apresentou a maior % de Cd dessorvido (Tabela 10). Considerando que o Cd é adsorvido quimicamente, e que a zeólita não tratada foi a que teve menor % removida, era de se esperar uma maior dessorção para a mesma.

Tabela 11 – Porcentagem de Cd desorvido em ZC e ZB em pH 3,0 na Ci 500 mg kg⁻¹

Tratamentos	Material	
	ZC	ZB
Não Tratada	25,94 Ba	47,34 Aa
Tratada com NaOH	0,11 Ac	0,04 Ac
Tratada com NaCl	10,26 Ab	18,07 Ab

Letras maiúsculas comparam porcentagem desorvida entre materiais para o mesmo tratamento

Letras minúsculas comparam porcentagem desorvida tratamento para o mesmo material

5. CONCLUSÕES

Houve diferença estatística na CTC dos materiais, sendo que a ZC apresentou uma CTC maior do que a ZB.

A capacidade máxima de remoção de Cu para zeólita basalto é semelhante ao da zeólita pura comercial importada de Cuba.

O efeito de pH na remoção de Cu foi significativo somente para Ci 10 mg kg^{-1} quando do aumento de pH de 3,0 para 4,0.

Para cádmio a capacidade de remoção de soluções aquosas encontrada para ZC foi maior que a da ZB.

A porcentagem removida de Cd aumentou com o aumento do pH.

No sistema de competição entre Cd e Cr houve maior remoção para cromo.

Quando os materiais zeolíticos foram tratados quimicamente, a maior remoção foi encontrada para zeólita tratada com NaOH.

A zeólita basalto tratada com NaOH pode ser uma alternativa para o tratamento de efluentes que contem metais pesados, porém para tanto se faz necessário um estudo do custo-benefício.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2ªed. cap 1, 2 e 6, 1995

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

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, **Chemical Engineering Journal**, v.144, p. 245-258, 2008

BARROS, M. A. S. D.; ZOLA, A. S.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Chromium uptake from tricomponent solution in zeolite fixed bed, **Adsorption**, v.12, p. 239-248, 2006.

BERNARDI, A.C. de C.; MONTE, M. B. de M.; PAIVA, P.R.P.; WERNECK, C.G.; HAIM, P.G. ; POLIDORO, J.C. **Potencial de uso de zeólitas na agropecuária**, São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. Disponível em <<http://www.cppse.embrapa.br/080servicos/070publicacaogratis/documentos/documentos85.pdf/view>> acesso em 12 de maio de 2010

BORBA, C.E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2006.

BOSSO, S.T. **Aplicação de esolecita na retenção de metais pesados em solução aquosa**. 69 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

BOSSO, S.T. & ENZWEILER, J.. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. **Water Research**, v. 36, p. 4795-4800, 2002.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

CORRÊA, M. L. dos S. **Oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida catalisada por zeólitas de poros grandes contendo metais de transição.** 1997. 131 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.

CORREIA, T. A. **Remoção de cobre e zinco em zeólitas naturais.** 2007. 57 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages/SC. 2007.

CORREIA, T. A.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; MIQUELUCCI, D. J.; SOUZA, M. C.; Caracterização de zeólitas do Município de Urupema, SC, e sua capacidade de remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 9, n. 1, p. 29-38, 2010.

CURKOVIC, L., CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. **Water Research**, v. 31, n.6, p.1379-1382, 1997.

DALBOSCO, S.M.; JIMENEZ, R.S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeolita escolécita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, São Paulo, v. 29, n. 001, p. 47-56, 2004.

DAL BOSCO, S. M.; VIGNADO, C.; CARVALHO, W. A. Adsorção de Mn(II) e Cd(II) por argilas *in natura* e modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio. **Geochimica Brasiliensis**, v. 20, n. 3, p. 219-232, 2006.

DAL BOSCO, S. M. **Remoção de cromo de solução aquosa utilizando rocha sedimentar contendo zeólita.** 2007. 46 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade de Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

DANA, J. D.; JÚNIOR, C. S. H.; **Manual de Mineralogia.** Rio de Janeiro, 1970.

DÁVILA-RANGEL, J.I.; SOLACHE-RÍOS, M.; BADILLO-ALMARAZ, V. E. Comparison of three Mexican aluminosilicates for the sorption of cadmium. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistr**, v. 267, n. 1 p. 139–145, 2006.

DÍAZ, E.; MUNOZ, E.; VEGA, A.; ORDÓNEZ, S. Enhancement of the CO_2 Retention Capacity of Y Zeolites by Na and Cs Treatments: Effect of Adsorption Temperature and Water Treatment. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p.412-418, 2008

DOULA, M.K. 2006. Removal of Mn^{+2} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. **Water Research**, 40: 3167- 3176, 2006

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R.. The removal of heavy metals cations by natural zeolites. **Elsevier**, v. 280, p. 309–314, 2004

FERNÁNDEZ, J.C.T. **Seletividade da Clinoptilolita Natural por metais tóxicos em sistemas aquosos**. 2004. 152 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2004.

FUNGARO, D.A.; SILVA, M.G. da.; Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, 2002.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J. de C.; Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.

GEDIK, K.; IMAMOGLU, I. Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration. **Elsevier**, v. 155, p. 385–392, 2008

GENÇ-FUHRMAN, H.; MIKKELSEN, P.S.; LEDIN, A. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. **Water Research**, v. 41, p. 591-602. 2007.

GROEN, J.C.; PEFFER, L.A.A, MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 69, p. 29-34, 2004.

GRUPO DE LAS ZEOLITAS. Disponível em:
<http://www.uclm.es/users/higuera/MGA/Tema09/Tema_09_otrosMin_1.htm> Acesso em 10 de maio de 2010.

HAN, R.; ZOU, W.; LI, H.; LI, Y.; SHI, J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. **Elsevier**, v. B137, p. 934–942, 2006

HOMEM, E. M., **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito Fluidizado**. 2001. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2001.

HUI, K.S.; CHAO C.Y.H.; KOT, S.C.; Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, **Elsevier**, v. B127 p. 89–101, 2005.

INGLEZAKIS, V.J.; GRIGOROPOULOU, H. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. B112 p. 37–43, 2004.

IZIDORO, J. de C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e

Nuclerares), São Paulo, 2008.

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.

KITSOPOULOS, K. P. Cation-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. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2006.

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

LEAL, G.P; DUARTE, A.C.P.; **Efeito da modificação química da zeólita natural estilbita na remoção de metais pesados presentes em águas residuais**. Disponível em <www.cetem.gov.br> acesso em 10 de fevereiro de 2010.

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**. (Série Tecnologia Mineral), CETEM. Rio de Janeiro, 1994.

LUZ, A. B. da. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. (Série Tecnologia Mineral), 35 p. CETEM/CNPq – Rio de Janeiro, 1995.

MARELA, M.S.F.; SILVA, M.G.C. da.; **Processo de remoção de cádmio em zeólita**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2005

MENDONÇA, L.A. de. **Estudo de Viabilidade Técnica de Recuperação de Metais a partir de zeólitas comerciais desativadas**. 2005. 57 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

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.

MISHRA, P.C.; PATEL, R.K.; Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, **Elsevier**, v. 168, p. 319-325, 2009.

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, CETEM Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia Coordenação de Processos Mineraiis – COPM, Rio de Janeiro, p. 699-720, 2005.

PIMENTEL, P.M.; JÚNIOR, C.N.S.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D.M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v. 52, n. 323, 2006.

PITCHER, S.K.; SLADE, R.C.T.; WARD, N.I. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. **Elsevier**, v. 334 – 335, p. 161–166, 2004.

RAO, G.P.C.; SATYAVENI, S.; RAMESH A.; SESHIAIAH, K.; MURTHYB, K.S.N.; CHOUDARY, N.V. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. **Elsevier**, v. 81 p. 265–272, 2006.

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: 15 abril 2010.

REZENDE, N. G. A. M. e ANGÉLICA, R. S. (1997). **Geologia das zeólitas sedimentares no Brasil**. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (eds) Principais Depósitos Mineraiis do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, vol. 4-B, p. 193-212.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SANTOS, J.L. dos. **Trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio para recuperação e remoção de metais poluentes de efluentes aquosos**. 2001. 155 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de reatores nucleares de potência e tecnologia do combustível nuclear) – IPEN, São Paulo, 2001.

SHAWABKEH, R.; AL-HARAHSEH, A.; HAMI, M.; KHLAIFAT, A. Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater. **Elsevier**, p. 981-985, 2004.

SHAWABKEH, R. Equilibrium study and kinetics of Cu²⁺ removal from water by zeolite prepared from oil shale ash, **Elsevier**, p. 261-266, 2009.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, 2007.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T.J.; JANASI, V. de A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J.K. Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, São

Paulo, v. 32, n. 8, 2009.

SILVA, C.F. da. **Efeitos da troca iônica em zeólitas na adsorção de frutose**. 1998. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Elsevier**, v. 312, p. 172–184, 2008

URSINI, O.; LILLA, E.; MONTANARI, R. The investigation on cationic exchange capacity of zeolites: The use as selective ion trappers in the electrokinetic soil technique, **Elsevier** v. B137 p. 1079–1088, 2006.

VIRTA, R. L. Zeolites. In: U. S. Geological Survey. **2006 Minerals yearbook: metals and minerals**. 2007. Disponível em: <[http:// minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeolimyb06.pdf](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeolimyb06.pdf)>. Acesso em: 18 jun. 2007.

ZAMBON, G. A. **Remoção de Chumbo (Pb²⁺) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita**. 2003, 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas FE, Campinas – São Paulo, 2003.

ZHAO, D.; Characteristics of the synthetic heulandites - clinoptilolite family of zeolites **Elsevier**, v. 21, p. 371-379, 1998.

WANG, S.; PENG, Y.; Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Elsevier**, v. 156, p. 11–24, 2010.

WU, P.; ZHOU, Y-S. Simultaneous removal of coexistent heavy metals from simulated urban stormwater using four sorbents: a porous iron sorbent and its mixtures with zeolite and crystal gravel. **Journal of Hazardous Materials**, 2009