

# Caracterização de zeólitas do Município de Urupema, SC, e sua capacidade de remoção de $\text{Cu}^{+2}$ de soluções aquosas

*Zeolite characterization in the City of Urupema, SC, and its ability to remove  $\text{Cu}^{+2}$  from water solutions*

**Tatiana Arruda Correia<sup>1</sup>, Mari Lúcia Campos<sup>2</sup>, Jaime Antônio de Almeida<sup>2</sup>, David José Miquelluti<sup>2</sup>, Maurício César Souza<sup>3</sup>**

Recebido em 20/10/2008; aprovado em 19/02/2010.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar a capacidade de remoção de cobre (Cu) de zeólitas disponíveis na região do Planalto Catarinense (zeólita basalto), comparando sua eficiência com uma zeólita comercial proveniente de Cuba. A caracterização mineralógica das zeólitas foi realizada por difratometria de raios-X. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método da saturação com amônio. Os estudos de capacidade de remoção de Cu pelas zeólitas foram divididos em duas etapas: (i) sem alteração da força iônica e sem alteração do valor de pH da solução; (ii) sem alteração da força iônica da solução em dois valores de pH 4,5 e 5,5. Os difratogramas de raios-X das amostras em temperatura ambiente e aquecidas evidenciaram a ocorrência de clinoptilolita na zeólita comercial, e heulandita na zeólita basalto. A CTC da zeólita comercial (Clinoptilolita) foi maior do que da zeólita basalto (Heulandita), porém isso não se refletiu na capacidade de remoção de cobre. Não houve diferença estatística entre as duas zeólitas para porcentagem média de remoção de cobre, em pH 8,3. A porcentagem adsorvida de Cu não foi influenciada pelo aumento do pH de 4,5 para 5,5.

**PALAVRAS-CHAVE:** cobre, difratometria de raio-X, remoção, adsorção, zeólitas,

## SUMMARY

This work had as objective to characterize and evaluate the capacity of copper (Cu) removal of a zeolite available in the high lands of Santa Catarina State, south of Brazil (basalt zeolite), comparing its efficiency with a commercial zeolite coming from Cuba. The zeolite's mineralogical characterization was performed by X-ray diffractometry. The cationic capacity trade (CTC) was determined by the method of saturation with ammonium. The studies to assess the zeolite's capacity to remove Cu were carried out in two stages: (i) without changing the ionic force of the solution and the solution pH; (ii) without changing the ionic force of the solution in two values of pH (4.5 and 5.5). The X-ray diffractograms samples in environment and warmed temperatures showed the occurrence of clinoptilolite in the commercial zeolite, and heulandite in the basalt zeolite. The CTC of the commercial zeolite (Clinptilolite) was higher than the basalt zeolite (Heulandite). However, such differences were not reflected in the capacity of copper removal from the water solutions. There were no statistical differences between the two zeolites for the medium percentage of copper removal in pH 8.3. The Cu adsorption percentage was not influenced by the pH increase from 4.5 to 5.5.

**KEY WORDS:** copper, X-ray diffractometry, removal, adsorption, zeolites.

<sup>1</sup> Bióloga, M.Sc. Ciência do Solo, Professora do Curso de Ciências Biológicas da Universidade do Planalto Catarinense - UNIPLAC. Av. Castelo Branco, 170, B: Universitário, Caixa Postal 525, 88509-900, Lages, SC. Autor para correspondência. E-mail: arruda@uniplac.net.

<sup>2</sup> Engenheira Agrônoma, Dra., Professora do Centro de Ciências Agroveterinárias - CAV/UDESC. Av. Luiz de Camões, 2090, Lages, SC, 88.520-000.

<sup>3</sup> Acadêmico do Curso de Engenharia Florestal - CAV/UDESC, Lages, SC.

## INTRODUÇÃO

Os sistemas de água doce superficiais possuem reconhecida limitação quantitativa (POPP, 1999), e esses sistemas tem sofrido impactos negativos resultantes das revoluções agrícola e industrial, e do estabelecimento e expansão dos aglomerados urbanos (YABE e OLIVEIRA, 1998). As indústrias respondem por cerca de 20% do consumo total de água no Brasil, (MMA/ MEC/IDEC, 2005). Dependendo da atividade industrial e das tecnologias e metodologias adotadas, a água resultante dos processos (efluentes) pode carregar resíduos tóxicos, como íons metálicos.

Os métodos convencionais para remoção de íons metálicos como cobre utilizam processos químicos como a oxidação e precipitação. Estes métodos nem sempre são eficientes necessitando assim de uma nova etapa de tratamento (VEGLIO et al., 2002; CARMONA et al., 2005; SILVA 2006). As dificuldades do tratamento, o custo e a política ambiental atual, geraram a necessidade de pesquisa para desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de efluentes. Exemplos dessa busca por tecnologia é o uso da eletrodialise, osmose reversa, ultra-filtração e adsorção em materiais naturais que promovam a retenção seletiva e reversível de íons metálicos (JIMENEZ et al., 2004; CHUI, 2005). Entre os materiais em estudo estão os materiais de origem mineral, tais como zeólitas, bentonitas, caulinita e diatomita, entre outras, pois possuem algumas vantagens sobre os demais tratamentos, tais como baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos íons e possibilidade de reutilização do adsorvente (RUBIO e TESSELE, 2004; SPINELLI et al., 2005).

Os metais pesados são imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica (JENNE, 1998). 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 e NOVAES, 2002). A capacidade de adsorção também depende da natureza, composição química, pH e temperatura da solução, e das características dos cátions trocáveis.

O baixo custo das zeólitas naturais aliado a sua alta seletividade por metais pesados em solução

e a possibilidade de recuperação do metal de interesse econômico tem estimulado a utilização desses em sistemas de tratamento de efluentes industriais, laboratoriais e drenagem ácida de mina (SHINZATO, 2007; MOTSI et al., 2009). As zeólitas naturais tem sido utilizadas nos processos de remoção de amônio, cádmio, cobre, chumbo, cromo (III), manganês, níquel, tório e zinco de efluentes e na remoção e purificação de radioisótopos de céscio e estrôncio (GENÇ-FUHRMAN et al., 2007; SPRYNSKYY, 2009; TURAN e ERGUN, 2009).

Tendo em vista a capacidade de adsorção de metais pelas zeólitas e a possibilidade de diminuir custos pela utilização de material zeolítico natural nacional, este trabalho teve como objetivo a caracterização mineralógica, determinação da capacidade de troca catiônica e a avaliação da capacidade de remoção de cobre de soluções aquosas de um material zeolítico natural coletado no município de Urupema, SC.

## MATERIAL E MÉTODOS

O material zeolítico natural utilizados neste trabalho é proveniente do município de Urupema, SC. Para efeito de comparação, também foi utilizado a zeólita comercial importada de Cuba (zeólita comercial), pela Empresa Celta Brasil. Esse trabalho foi subdividido em quatro partes: (i) caracterização mineralógica das zeólitas; (ii) determinação da capacidade de troca catiônica das zeólitas; (iii) capacidade de remoção de Cu sem alteração do pH da solução; e (iv) capacidade de adsorção de Cu a pH 4,5 e 5,5.

Todas as análises foram realizadas em triplicata, com exceção da análise mineralógica. As concentrações iniciais de Cu utilizadas nos estudos de remoção e adsorção foram escolhidas com auxílio do software Visual MINTEq 2.6 disponibilizado gratuitamente pela KTH - Department of Land and Water Resources Engineering na rede mundial de computadores (<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq>).

Todas as determinações dos teores de Cu foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) com sistema de atomização por chama. As análises de regressão e variância foram conduzidas

utilizando os programas computacionais R (R Development Core Team, 2006) a 5 % de nível de significância.

### Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica das zeólitas foi realizada por difratometria de raios-X. Para tanto as amostras das zeólitas em granulometria inferior a 0,05 mm foram submetidas a duas análises, a primeira exploratória e a segunda para a separação e identificação dos minerais onde as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 450°C por 8 horas. As condições de operação para análise foram padronizadas, iniciando com um ângulo de 3,2 e um ângulo final de 64° 2 $\theta$ , o tempo para cada passo de leitura foi de 2 segundos. A velocidade angular foi de 0,02°2'. O equipamento utilizado foi um difratômetro PW 3710 mpd control-Philips, que dispõe de goniômetro vertical e monocromador de grafite, controlados por computador. Os minerais foram identificados por meio do programa Powder Diffraction.

### Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método da saturação com amônio (CHAPMAN, 1965). Foram pesadas 20g das zeólitas e adicionados 125 mL de uma solução de NH<sub>4</sub>OAc 1M pH 7. O tempo de contato entre o material zeolítico e o acetato de amônio foi de 16 horas. Após o tempo de contato o amônio foi destilado em semi - micro Kjeldahl. A CTC é determinada pela quantidade de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido eletrostaticamente no complexo de troca do material zeolítico.

### Capacidade de remoção de Cu sem alteração do pH da solução

A metodologia utilizada nos estudos de remoção e adsorção de Cu é a sugerida por Guilherme e Anderson (1998) para estudos de adsorção de Cu em solos. Foram preparadas suspensões de 0,5 g de material zeolítico (granulometria < 0,75 mm) com 34 ml de água destilada. Essas suspensões foram agitadas por 12 horas e deixadas em repouso por 12 horas e esses ciclos de agitação e repouso foram repetidos por 72 horas, quando então ocorreu a estabilização do pH. Então foram adicionadas

soluções de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nas concentrações de 0,019; 0,038; 0,768; 0,15; 0,31; 0,60 mmol L<sup>-1</sup> e novo ciclo de agitação e repouso foi realizado. Após as 72 horas de contato entre o metal e as zeólitas, as suspensões foram centrifugadas e uma alíquota foi retirada para determinação do teor de Cu remanescente na solução.

A quantidade removida foi calculada utilizando as seguintes equações:  $Cu_{\text{removido}} = \{(Ci - Ce) [(V_1 + V_2) / M_s]\}$ ,  $Cu_{\text{adic}} = \{Ci [(V_1 + V_2) / M_s]\}$  e  $\%Cu = (Cu_{\text{removido}} / Cu_{\text{adic}}) * 100$ , onde %Cu é a porcentagem do metal removido,  $Cu_{\text{removido}}$  é o metal removido em mmol kg<sup>-1</sup> de zeólita,  $Cu_{\text{adic}}$  é o metal adicionado em mmol kg<sup>-1</sup> de zeólita, Ci é a concentração inicial (mmol L<sup>-1</sup>), Ce é a concentração no equilíbrio (mmol L<sup>-1</sup>), V<sub>1</sub> é o volume da solução de fundo, V<sub>2</sub> é o volume da solução contendo o metal e M<sub>s</sub> é o massa do material (g).

### Capacidade de adsorção de Cu em pH 4,5 e 5,5

Foram preparadas suspensões de 0,5 g de material zeolítico (granulometria < 0,75 mm) e 34 ml de água destilada, essas suspensões sofreram ajuste do valor de pH para 4,5 e 5,5 ( $\pm 0,2$ ). Para ajuste do pH foi utilizado Ca(OH)<sub>2</sub> e ou HNO<sub>3</sub> a 10 mmol L<sup>-1</sup>, 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. Em seguida foram adicionadas soluções de Cu nas concentrações iniciais de 0,019 e 0,60 mmol L<sup>-1</sup>. Assim como no outro teste, após as 72 horas de contato as suspensões foram centrifugadas e uma alíquota foi retirada para leitura do Cu remanescente. Para cálculo da quantidade adsorvido foram utilizados as equações descritas acima no item *Capacidade de remoção de Cu sem alteração do pH da solução*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização mineralógica e determinação da CTC

No difratograma da amostra de zeólita comercial, 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 e MUMPTON, 1989) (Figura 1a). Após a amostra ter sido submetida a aquecimento a 450°C, 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 ao 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).

O difratograma da zeólita basalto, sem tratamento térmico, revelou presença de reflexos intensos a 3,9 Å e 8,9 Å, indicativos de zeólitas do grupo das heulanditas (Figura 1b). 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 (FERNÁNDEZ, 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

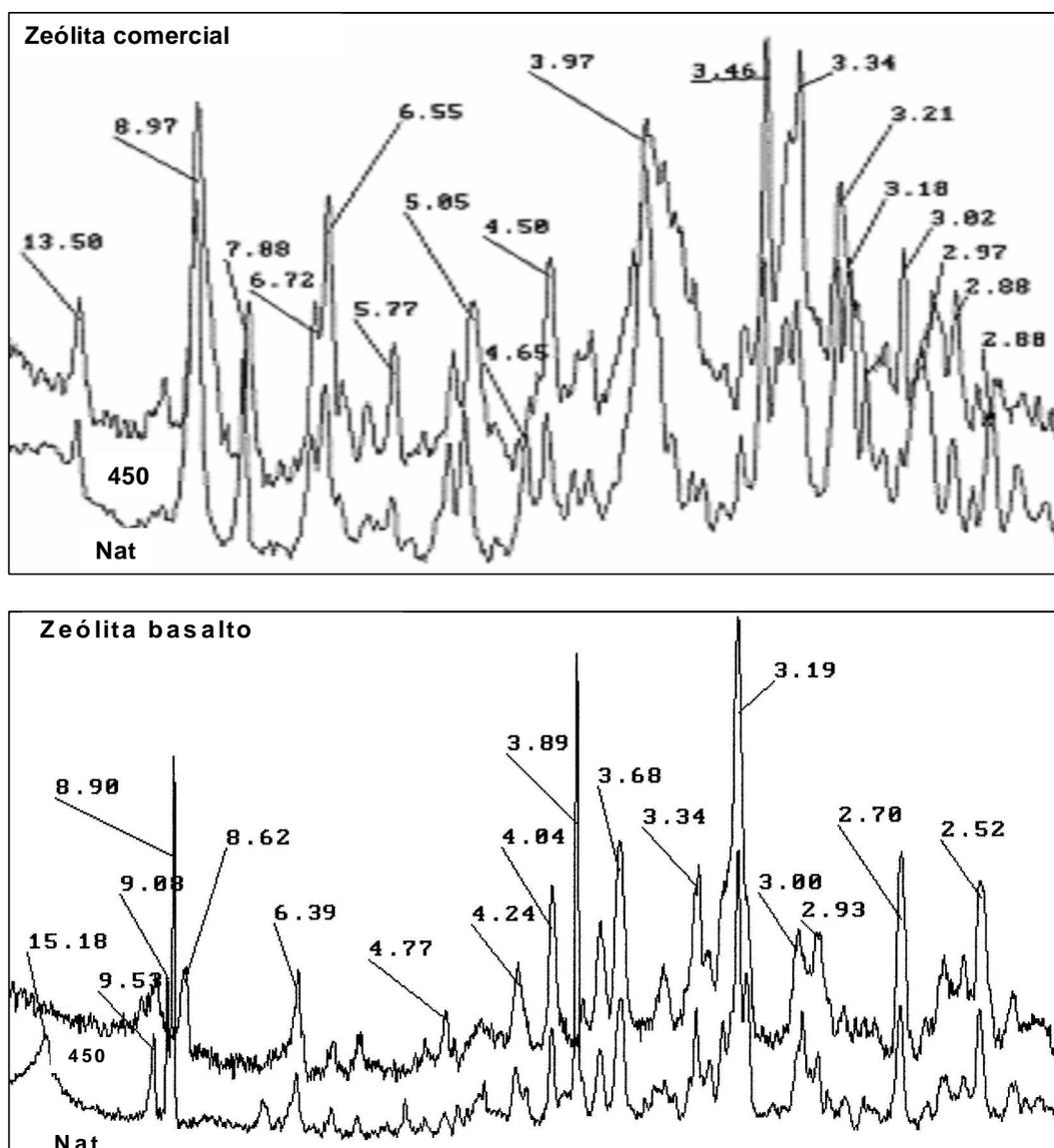


Figura 1 - Difratogramas do pó das amostras de Zeólita comercial e Zeólita basalto analisadas à temperatura ambiente (Nat) e após aquecimento a 450°C. Valores dos espaçamentos em Å.

quantidades de zeólitas do tipo laumontita (MUMPTON, 1981; MING e MUMPTON, 1989), em associação com as heulanditas.

A amostra da zeólita basalto também apresentou mineral do grupo dos plagioclásios e piroxênios, cujos reflexos tornaram-se em geral mais intensos após o aquecimento (Figura 1b). 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 Å). Já os plagioclásios, principalmente do tipo labradorita e anortita, ficaram evidenciados pela presença de picos intensos a valores entre 3,18 e 3,20 Å, bem como a 3,75 Å. Além disso, o pico largo e assimétrico em torno de 15,1 Å é indicativo da presença de esmectitas, provavelmente formadas a partir do intemperismo parcial de zeólitas nas vesículas do basalto.

A CTC da zeólita comercial (99,8  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) foi superior a da zeólita basalto (25,5  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), porém, os valores de CTC de ambos os materiais foram inferiores aos valores de CTC encontrados na literatura, tais como, a CTC máxima teórica calculada a partir da fórmula química teórica da Clinoptilolita de 264  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  calculada por Pabalan e Bertetti (2001 apud FERNÁNDEZ, 2004) e a CTC de uma clinoptilolita natural de  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  avaliada por Barros et al. (1997). 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 avaliados. Provavelmente o tempo de contato das amostras com o cátion saturante (amônio) não tenha sido o suficiente para que ocorresse a efetiva saturação dos sítios, sendo que, segundo Kitsopoulos (1999), o tempo de contato necessário para a saturação dos sítios das zeólitas é de doze dias.

### Capacidade de remoção de Cu sem alteração do pH da solução

O valor médio de pH obtido após 72 horas de contato entre os materiais zeolíticos e a água foi de 8,5. Neste valor de pH ocorreu adsorção e precipitação do Cu adicionado, ou seja, a capacidade de remoção de Cu obtido é na verdade o somatório dos fenômenos de adsorção e precipitação e não há nesse caso possibilidade de calcular a capacidade máxima de adsorção de Cu para as duas zeólitas.

Valores de pH da solução de fundo acima 6,0 propiciam a precipitação do Cu (MCBRIDE, 1994; HUANG e HAO, 1989), sendo que, a medida que o pH aumenta a porcentagem de cobre na forma  $\text{Cu}^{+2}$  diminui e por contrapartida aumenta as formas metal-OH (Figura 2).

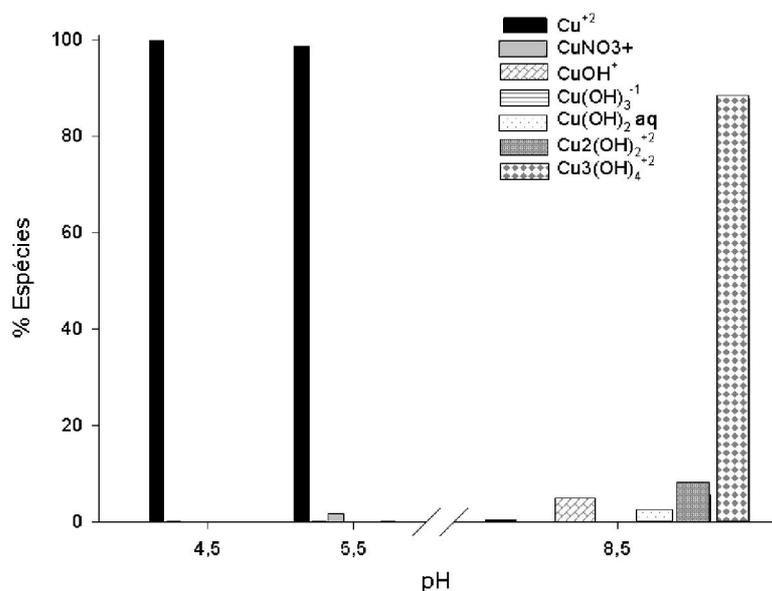
A menor quantidade de cobre precipitado ocorre entre os valores de pH 3,0 e 5,0 (KLEINÜBING, 2006), entretanto, minerais aluminossilicatos, como as zeólitas, não devem ser empregados em valores de pH inferiores a 4,0, exceto por períodos de tempo muito curtos. Quando da exposição a soluções ácidas ocorre protonação da camada octaédrica, 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 e HAO, 1989).

Considerando que no valor de pH 8,5 o fenômeno que predomina é a precipitação, era de se esperar que à medida que a concentração inicial de Cu fosse aumentada que a remoção de Cu também aumentasse. Essa consideração foi confirmada, pois o aumento da quantidade adicionada resultou em aumento proporcional da quantidade removida (Figura 3). Esse comportamento está de acordo com o observado por outros pesquisadores (HUANG e HAO, 1989; KLEINÜBING, 2006; ÖREN e KAYA, 2006; KOCAOBA et al., 2007). Quando o mecanismo predominante é a adsorção, a tendência é o aumento da concentração do metal resultar em aumento do Cu em solução, ou seja, a porcentagem adsorvida diminui. Essa redução na adsorção está diretamente relacionada ao número de sítios de ligação (ERDEM et al., 2004).

Em média a porcentagem de remoção de Cu foi de 98% para a zeólita comercial e de 92% para zeólita basalto, sendo que, a quantidade média removida de Cu pela zeólita basalto foi de 3474  $\text{mg kg}^{-1}$  na maior dose adicionada de Cu (3776  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Esta quantidade removida é superior a apresentada por Melamed et al. (2002) para zeólita Parnaíba, por exemplo, a qual removeu 2580  $\text{mg kg}^{-1}$  de 3400  $\text{mg kg}^{-1}$  (76%) em valor de pH 7,3. Entre os materiais estudados por estes autores (Tabela 1) apenas a magnetita e a bentonita apresentaram remoção de Cu

Tabela 1 - Valores de remoção de Cu em meio aquoso por diversos tipos de materiais avaliados por Melamed et al. (2002) em diferentes valores de pH e concentração inicial de Cu.

Materiais	Sorção de Cu				
	pH	-----212 ppm-----		-----340 ppm-----	
		%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>
Bentonita, PB ativada Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	100	2125	100	3400
Bentonita, BA ativada Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 < 200 malhas	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
Latosolo 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

Figura 2 - Dados referentes à especiação conduzida no programa Visual MINTEq 2.6. Para esta simulação foi considerada concentração inicial de Cu de 0,60 mmol L<sup>-1</sup> e valores de pH 4,5, 5,5 e 8,5.

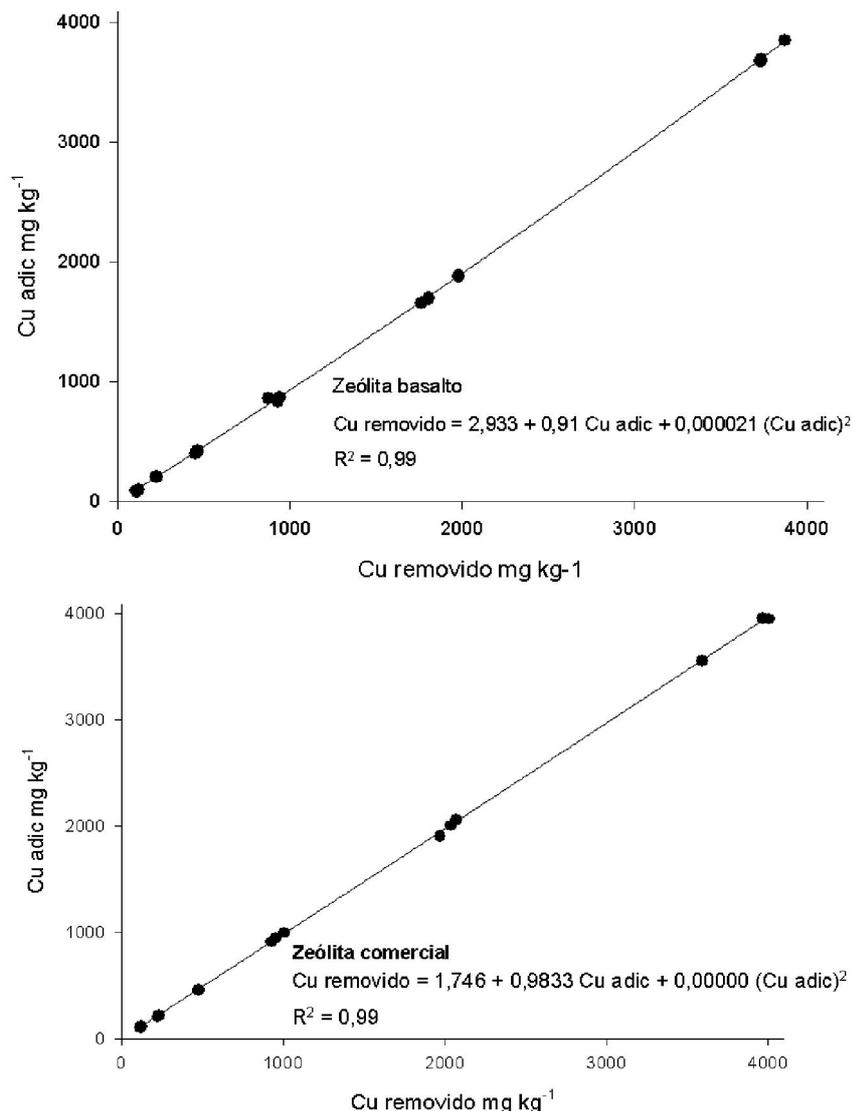


Figura 3 - Dados de Cu adicionado e removido para zeocomercial e zeobasalto, nas seguintes condições experimentais: Sem alteração da força iônica e do pH da solução de fundo.

superior a 90% na maior dose adicionada.

Cabe informar que para porcentagem removida de Cu não houve diferença estatística entre a zeólita comercial e zeólita basalto, porém, a porcentagem de remoção não expressa à capacidade de troca iônica dessas zeólitas, pois, para quantificação da capacidade de troca o pH deve ser mantido suficientemente baixo para evitar o limite de solubilidade do Cu (PERGHER et al., 2005). O valor de remoção obtido neste trabalho pode auxiliar no entendimento do comportamento da zeólita basalto quando essa for utilizada em tratamento de efluentes industriais e laboratórios que possuam valores de pH superiores a 5,0 e ou baixo poder tampão.

#### Capacidade de adsorção de Cu em pH 4,5 e 5,5

O estudo do efeito do pH inicial da solução na capacidade de adsorção da zeólita é importante, porque os efluentes industriais normalmente apresentam uma grande variação de pH (PERGHER et al., 2005).

A análise de variância da porcentagem adsorvida de Cu revelou interação entre zeólita, pH e concentração de Cu adicionado. A porcentagem de Cu adsorvido, na menor dose adicionada ( $0,019\text{ mmol L}^{-1}$ ), aumentou com o incremento do pH, de 4,5 para 5,5 para zeólita comercial. Enquanto que, para zeólita basalto o mesmo aumento no valor de pH proporcionou diminuição na adsorção. Já na dose

0,60 mmol L<sup>-1</sup> de Cu ocorreu 100% de adsorção independente do valor de pH (4,5 ou 5,5) (Figura 4). Esse comportamento das zeólitas perante o aumento do pH não é o mesmo observado por Kocaoba et al. (2007). Esses autores observaram que o aumento do pH de 4,0 para 5,0 proporcionou um aumento na porcentagem adsorvida de 70% para 85%. Ok et al. (2007) também observaram aumento na porcentagem adsorvida de 45% para 60% com o aumento do pH de 4,0 para 5,0. Essas diferenças entre a capacidade de adsorção da clinoptilolita (zeólita comercial) testada neste trabalho com a avaliada por Kocaoba et al. (2007) e Ok et al. (2007) reside em diferenças nas condições experimentais, tais como a relação material:solução, a concentração inicial e tempo de contato.

Kocaoba et al. (2007) observaram que a clinoptilonita possui uma capacidade de adsorção de Cu de 10.688 mg kg<sup>-1</sup> de zeólita, o que correspondeu a 85,5% de adsorção a pH 5,5, concentração inicial de 1,5 mmol L<sup>-1</sup> e relação material: solução de 1:125. No presente trabalho as zeólitas comercial e basalto foram capazes de adsorver 3500 mg kg<sup>-1</sup> de Cu o que corresponde a 100% de adsorção pH 5,5, concentração inicial de 0,60 mmol L<sup>-1</sup> e relação material: solução de 1:100. Entretanto, a quantidade

adsorvida de Cu pelas zeólitas comercial e basalto foi superior a capacidade de adsorção de vários materiais (Tabela 1) avaliados por Melamed et al. (2002).

Quando a porcentagem 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% em pH 5,5 para 86% em pH 7,0 para a zeólita comercial, enquanto que, para a zeólita basalto o aumento do pH não influenciou a porcentagem de Cu adsorvida (Figura 4). Esse comportamento é no mínimo intrigante, pois considerando que à medida que o pH aumenta há a diminuição da concentração da espécie Cu<sup>+2</sup> e concomitantemente ao aumento de espécies como Metal-OH<sup>+</sup> (Figura 2) 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<sup>-1</sup>), que a porcentagem 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 porcentagem 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

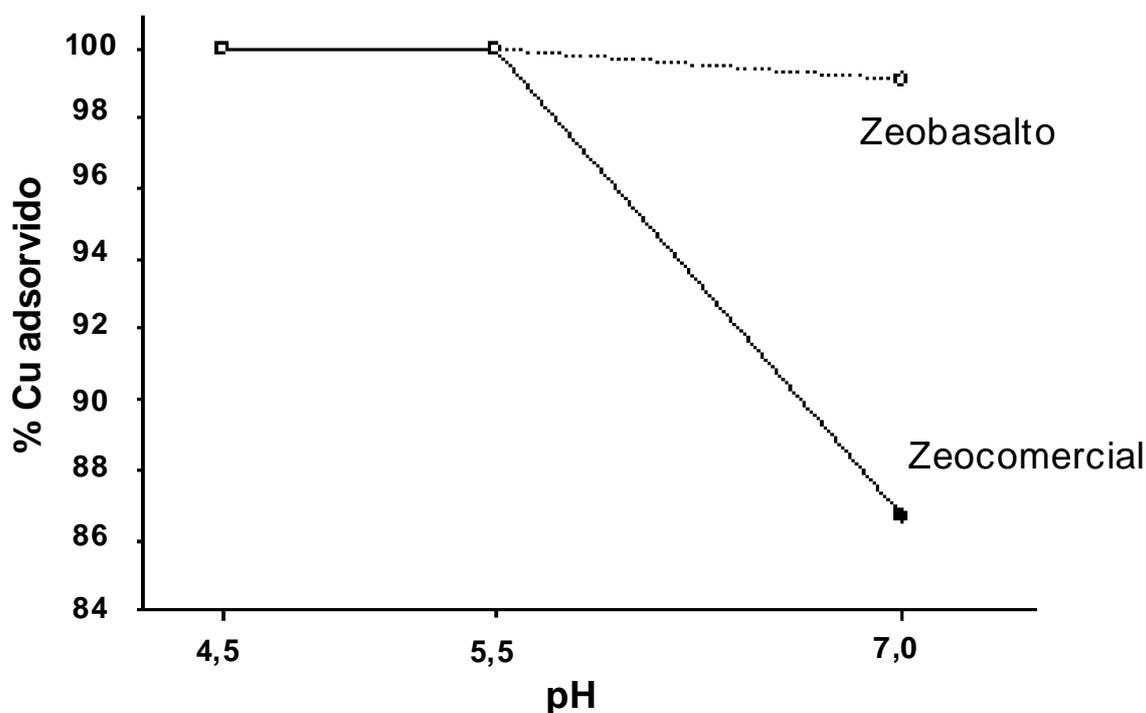


Figura 4 - Porcentagem adsorvida de Cu em zeocomercial e zeobasalto em três valores de pH. Concentração inicial 0,60 mmol L<sup>-1</sup> e sem alteração da força iônica.

da adsorção.

A semelhança na capacidade de adsorção e remoção de Cu das zeólitas comercial e basalto indicam que a zeólita basalto pode ser utilizada em tratamentos de efluentes industriais e laboratórios sem perda de eficiência do processo e com diminuição do custo de implantação, já que essa zeólita ocorre naturalmente no município de Urupema, SC, e a comercial é importada de Cuba.

## CONCLUSÕES

A caracterização mineralógica revelou o predomínio de clinoptilolita na zeólita comercial e de heulandita na zeólita basalto.

A CTC da zeólita comercial é superior a da zeólita basalto. Os valores de CTC observados neste trabalho foram subestimados pelo método escolhido para quantificação dessa propriedade.

A capacidade de remoção de cobre de soluções aquosas da zeólita basalto assemelha-se ao da zeólita comercial.

A porcentagem adsorvida de Cu não foi influenciada pelo aumento do pH de 4,5 para 5,5 na maior dose de Cu adicionada, sendo que a porcentagem adsorvida foi de 100%.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P de; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v.25, p. 1145-1154, 2002.

CARMONA, M. E. R., SILVA, M. A. P da, LEITE, S. G. F. Biosorption of chromium using factorial experimental design. **Process Biochemistry**, Elsevier, v. 40, p. 779-788, 2005.

CHAPMAN, H.D. **Cation-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**, Rio de Janeiro, v.10, p.58-63, 2005.

ERDEM, E. KARAPINAR, N., DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 280, p. 309-314, 2004.

FERNÁNDEZ, J.C.T. **Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos**. 2004. 170p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

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**, New York, v.41, p. 591-602. 2007.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. **Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment**. In: JENNE, E.A., ed. Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego, Academic Press, 1998. p. 209-228.

HUANG, C.P.E.; HAO, O.J. Removal of some heavy metals by mordenite. **Environmental Technology Letters**, London, v. 10, p. 863-874, 1989.

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

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**, São Paulo, v. 27, p. 734-738, 2004.

KANTIRANIS, N. et al. EPI-type zeolite synthesis from Greek sulphocalcic fly ashes promoted by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions. **Fuel**, London, v.85, p. 360-366, 2006.

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

KLEINÜBING, S.J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006, 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KITSOPOULOS, K.P.; Cation-exchange capacity of zeolitic volcanoclastic materials; applicability of the

- ammonium acetate saturation method. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 47, n. 6, p. 688-696, 1999.
- MACHIELS, L. et al. Quantitative mineralogy of the zeolite deposits of Coastal Ecuador. **Revista Tecnológica ESPOL**, Guayaquil, v. 19, p. 41-48, 2006.
- MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.
- MELAMED, R.; PEDRO, H.H.; LUZ Y A.B. **Eficiência de minerais industriais na sorção de metais pesados**. CETEM, 2002, 8p. Disponível em: [www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-063-00.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-063-00.pdf). Acesso em: 15 abr. 2009
- MING, D.W.; MUMPTON, F. A. Zeolites in soils. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 873-907.
- MMA/ MEC/IDEC. **Consumo sustentável: manual de educação**. Brasília: 2005. 160 p.
- MOTSI, T.; ROWSON, N.A.; SIMMONS, M.J.H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeólita. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 92, n. 1/2, p. 42-48, July 2009.
- MUMPTON F. A. Utilization of naturel zeolites. Mineralogy and geology of natural zeolites, In: F.A. Mumpton (ed.). **Mineralogy and geology of natural zeolites: reviews in mineralogy**. New York: Brockport, 1981. p.1-17, 201p. MINER. SOC. AMER., 4.
- OK, Y.S. et al. Heavy metal adsorption by a formulated zeólita-portland cement mixture. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.147, p. 91-96, 2007.
- ÖREN, A.H.; KAYA, A. Factores affecting adsorption characteristics of  $Zn^{+2}$  on two natural zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, p. 59-65; 2006.
- POPP, J.H. **Geologia geral**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 376 p. v.1.
- PERGHER, S.B.C.; CAOVIOLA, M.; DETONI, C. Remoção de  $Cu^{+2}$  de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria. **Química Nova**, São Paulo, v.28, p.397-401, 2005.
- R Development Core Team. **R: A language and enviroment for statistical computing**. Vienna, 2006. URL. Disponível em: <http://www.R-project.org>. Acesso em: 17 out. 2007.
- RUBIO, J., TESSELE, F. **Processos para o tratamento de efluentes de mineração**. 3.ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2004. Série Tratamento de Minérios.
- SHINZATO, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v.27-28, p. 65-78, 2007.
- 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.
- SPINELLI, V.A. et al. Cinética e equilíbrio de adsorção de oxianions 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.
- SPRYNSKY, M. Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.161, p. 1377-1383, 2009.
- TURAN, N.G.; ERGUN, O.N. Removal of Cu(II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, n. 1/3, p.696-700, Aug. 2009.
- VEGLIO, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A.P. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 65, p.43-57, 2002.
- YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, São Paulo, v.21, p. 551-556, 1998.