

EDUARDO MONTEIRO ANDRADE

**REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} E Cu^{2+} EM ÁGUA DE POÇO PELO ZEÓLITO
NATURAL CLINOPTILOLITA**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual de Feira de Santana, Ba, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre Ciências em Engenharia Civil e ambiental.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Heloise de Oliveira Pastore

FEIRA DE SANTANA, BA – BRASIL

SETEMBRO DE 2011

Ficha Catalográfica – Biblioteca Central Julieta Carteado

A566r Andrade, Eduardo Monteiro
Remoção de íons Pb^{2+} e Cu^{2+} em água de poço pelo zeólito natural clinoptilolita/ Eduardo Monteiro Andrade. – Feira de Santana, 2012.

67f. : il.

Orientadora: Tereza Simonne Mascarenhas Santos
Co-orientadora: Heloíse de Oliveira Pastore

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Feira de Santana, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2012.

1.Zeólitos. 2.Remoção de metais pesados – Adsorção. 3.Água de poço – Análise – Feira de Santana, BA. I.Santos, Tereza Simonne Mascarenhas. II. Pastore, Heloíse de Oliveira. III.Universidade Estadual de Feira de Santana. IV. Título.

CDU: 628.1

REMOÇÃO DE ÍONS PB^{2+} E CU^{2+} EM ÁGUA DE POÇO PELO ZEÓLITO
NATURAL CLINOPTILOLITA

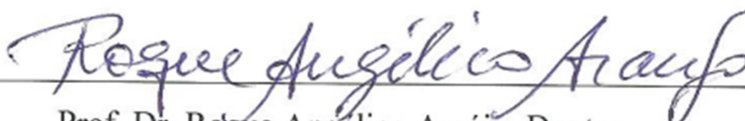
EDUARDO MONTEIRO ANDRADE

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA, BA, COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL.

Aprovada por:



Prof.^a Dr.^a Tereza Simonne Mascarenhas Santos, Doutora
(Universidade Estadual de Feira de Santana)



Prof. Dr. Roque Angélico Araújo, Doutor
(Universidade Estadual de Feira de Santana)



Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas, Doutor
(Universidade Federal da Bahia)

FEIRA DE SANTANA, BA – BRASIL
SETEMBRO DE 2011

AGRADECIMENTOS

Ao grandíssimo Deus por tudo.

A minha esposa Maitê e Davizinho meu filho, aos meus pais Reginaldo e Lucélia, ao meu irmão Elton, a Tetê minha grande orientadora, a Loly por ceder seu laboratório na UNICAMP e a todos que me ajudaram.

Resumo da dissertação apresentada ao PPGECEA/UEFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} E Cu^{2+} EM ÁGUA DE POÇO PELO ZEÓLITO
NATURAL CLINOPTILOLITA

EDUARDO MONTEIRO ANDRADE

SETEMBRO/2011

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Programa: Engenharia Civil e Ambiental

Este trabalho avaliou a capacidade de remoção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} por clinoptilolita em solução aquosa e em água de um poço residencial em área industrial no Centro Industrial do Subaé, Feira de Santana, Bahia. A composição química foi avaliada por meio de raios-X (XRF) e plasma indutivo (ICP). Os resultados indicaram que a composição de clinoptilolita Celta Brasil, com razão Si/Al é de 5,92 semelhante aos relatados na literatura como típico para este zeólito. A caracterização da clinoptilolita foi feita por difração de raios X que apresentou 19% na fase de mordenita e 1,07 mmol/g como a capacidade de troca catiônica. O modelo de pseudo-segunda ordem da cinética foi utilizado para avaliar a taxa de adsorção em solução simples de metais. Os dados de adsorção se ajustaram melhor para a isotérmica de Freundlich e a capacidade de adsorção Pb^{2+} , foi encontrada em 5,33 mg/g, enquanto para a Cu^{2+} foi 2,22 mg/g. A cinética de adsorção revelou que o tempo de 120 minutos foi suficiente para atingir o equilíbrio. Para os ensaios com água de poço, cobre foi completamente removido e apenas 48% do Pb^{2+} foi adsorvido, o que sugere que, neste sistema real a relação do metal carga/raio favoreceu a adsorção do cobre sobre a clinoptilolita.

Palavras Chaves: Zeólitos, remoção metais, adsorção.

Abstract of Dissertation presented to PPGECEA/UEFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

REMOVAL OF IONS Pb^{2+} AND Cu^{2+} WELL WATER BY NATURAL ZEOLITE
CLINOPTILOLITE

EDUARDO MONTEIRO ANDRADE

SEPTEMBER/2011

Advisor : Prof^ª. Dr^ª. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Department: Civil and Environment Engineering

This work assessed the removing capacity of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions by clinoptilolite in aqueous solution and in water from a residential well in an industrial zone at the Centro Industrial do Subaé, Feira de Santana, Bahia. The chemical composition was evaluated by X-ray (XRF) and inductive coupled plasma (ICP). The results indicated that the composition of clinoptilolite Celta Brazil, with ratio Si / Al 5,92, is similar those reported in the literature as typical for this zeolite. Clinoptilolite characterized by X Ray diffraction presented 19% in the mordenite phase and 1,07 mmol/g as capacity of cationic exchange. The pseudo-second order kinetic model was used to assess adsorption rate in simple solution of metals. The adsorption data better matched Freundlich isotherm and the Pb^{2+} adsorption capacity was found as 5,33 mg/g while for the Cu^{2+} it was 2,22 mg/g. The adsorption kinetics revealed that the time of 120 minutes was sufficient to reach equilibrium. For the essays with well water, copper was completely removed and only 48% of the Pb^{2+} was adsorbed, which suggests that in this real system the metal ratio charge/radii favored the adsorption of copper on the clinoptilolite.

KeyWords: Zeolites, metals removal, adsorption.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS POR METAIS PESADOS EM CORPOS HÍDRICOS	14
2.2 METAIS ESTUDADOS: BREVE DESCRIÇÃO DO CHUMBO E COBRE	15
2.2.1 Chumbo	15
2.2.2 Cobre	17
2.3 ESTUDO DE CASO: AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO AQUÍFERO SUBTERRÂNEO DO ENTORNO DO CENTRO INDUSTRIAL SUBAÉ – FEIRA DE SANTANA - BA	17
2.3.1 Análises de metais pesados da água do poço da comunidade local do CIS - Tomba	20
2.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	21
2.5 PROCESSOS DE ADSORÇÃO	22
2.5.1 Isotermas de Adsorção	23
2.6 ZEÓLITOS	26
2.6.1 Estrutura dos zeólitos	27
2.6.2 Zeólitos naturais e sintéticos	29
2.6.3 Aplicação dos Zeólitos Naturais	32
2.7 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR CLINOPTILOLITA	34
3. METODOLOGIA	37
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	39
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ZEÓLITO	40
3.3 ANÁLISE CRISTALOGRAFICA	40
3.4 ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	41
3.5 ANÁLISE ELEMENTAR POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLAMAS INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)	41
3.6 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)	42
3.7 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	42
3.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	43
3.9 MORFOLOGIA	43
3.10 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CHUMBO (II) E COBRE (II)	43
3.11 COLETA DA ÁGUA DO POÇO	43
3.12 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DAS SOLUÇÕES COM O ZEÓLITO	45
3.12.1 Cinética de adsorção	45
3.12.2 Isotermas de adsorção	46
3.13 ENSAIOS DA ADSORÇÃO DA ÁGUA DO POÇO COM O ZEÓLITO	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 ANÁLISE CRISTALOGRAFICA SIMPLIFICADA	47
4.2 Composição Química	50
4.3 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)	51

4.4 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO A 77K (-196°C)	52
4.5 AVALIAÇÃO DA PERDA DE MASSA COM O AUMENTO DA TEMPERATURA	53
4.6 MORFOLOGIA	54
4.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DAS SOLUÇÕES COM O ZEÓLITO	55
4.7.1 Cinética de Adsorção	55
4.7.2 Isoterma de adsorção	58
4.7.3 Adsorção dos metais em água do poço	59
5. CONCLUSÕES	61
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZEÓLITO	61
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	61
6. REFERENCIAS	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização do CIS-Tomba e de suas indústrias	19
Figura 2 - Isotermas de fisissorção (Quantidade adsorvida versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI	23
Figura 3 - Unidades secundárias de construção, USC. As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completa um outro ciclo, como em C4-T1.....	28
Figura 4 - Estrutura cristalina da heulandita	29
Figura 5 - Zeólito comercial Celta Brasil	39
Figura 6 - Poço da Residência no CIFS	44
Figura 7 - Parte interna do poço	44
Figura 8 - Área externa do Poço	44
Figura 9 - Agitador Magnético	45
Figura 10 - Difratoograma de raios-X do zeólito natural comercial clinoptilolita fornecido pela empresa Celta Brasil	47
Figura 11 - Difratoograma de raios-X do zeólito natural comercial e da mordenita	48
Figura 12 - Ampliação dos picos na faixa de 25 a 27 θ para as misturas 5:1, 5:2, 5:3, 5:4, 5-5 do zeólito com a mordenita e dos brancos do zeólito clinoptilolita e da mordenita	48
Figura 13 - Gráfico da mordenita em função da Intensidade do Pico	49
Figura 14 - Isotermas de fisissorção de N_2 do zeólito clinoptilolita	53
Figura 15 - Gráfico de TGA, mostrando a perda de massa e a derivada da curva termogravimétrica em função da temperatura	54
Figura 16 - Imagens da morfologia do zeólito (A), (B) e (C) aumentados em 1000, 2000 e em 5000 vezes, respectivamente	55
Figura 17 - Quantidade de adsorção do Chumbo (II) e Cobre (II) em função do tempo de adsorção com o zeólito clinoptilolita	56
Figura 18 - Cinética de adsorção pseudo-segunda ordem	56
Figura 19 - Isoterma de adsorção do zeólito clinoptilolita com o metal chumbo nas concentrações de 100 a 1000 ppm	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores limites da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 para o consumo humano e para o lançamento de efluentes, e valores obtidos da análise de chumbo (II) e cobre (II) do poço artesiano	20
Tabela 2 - Classificação IUPAC tamanho dos poros	27
Tabela 3 - Propriedades gerais dos zeólitos	28
Tabela 4 - Classificação dos zeólitos em relação ao tamanho dos poros	30
Tabela 5 - Propriedades do zeólito clinoptilolita	32
Tabela 6 - Seletividade de zeólitos por metais pesados	33
Tabela 7 - Resultado da composição química do zeólito (Celta Brasil)	50
Tabela 8 - Resultados de percentuais de massa para diversos autores em análises com zeólito tipo clinoptilolita	51
Tabela 9 - Área superficial pelo método BET (m^2/g) e o volume dos microporos (cm^3/g)	52
Tabela 10 - Modelo cinético de pseudo segunda ordem e dados físico-químicos	57
Tabela 11 - Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich e os respectivos coeficientes de correlação	59

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais associados ao desenvolvimento sócio-econômico das sociedades modernas têm crescido em taxas aceleradas, de modo a contribuir significativamente para o esgotamento de recursos naturais. Dentre vários processos que prejudicam o meio ambiente, tais como desmatamento, problemas com o solo e controle de água, carência de energia, o acúmulo de produtos sintéticos e/ou tóxicos no ambiente se destaca como uma das maiores preocupações atuais.

O aumento exponencial de despejos residenciais e industriais decorrentes dos avanços tecnológicos e desenvolvimento das indústrias químicas e do rápido acesso da população aos produtos daí resultantes e gerados como bens de consumo contribuem para geração de resíduos sólidos. Desta forma, acentua-se o crescimento da poluição química, de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente de descartes inadequados.

Os metais estão entre os resíduos que causam maior preocupação, por terem grande potencial de periculosidade. Os metais não são biodegradáveis e podem acumular-se no ambiente potencializando sua toxicidade. Estes poluentes são facilmente transportados como material particulado em suspensão por via aérea, mas sua principal fonte de poluição é decorrente de efluentes industriais (BAIRD, 1999).

Tratamentos convencionais e novas tecnologias para remoção de metais têm sido estudados na perspectiva de minimizar custos e aumentar a eficiência dos tratamentos. As resinas de troca iônica estão sendo muito utilizadas nas indústrias na remoção de íons em água potável ou na purificação de substâncias orgânicas, mas sua aplicação no tratamento de efluentes é limitada. A precipitação química é utilizada nas estações de tratamento, no entanto, estes processos são muito caros e pouco eficientes em sistemas com baixas concentrações (AHMAD et al., 2008).

Diante disso, o estudo de novas tecnologias e processos para remoção de metais pesados envolvendo materiais naturais, como carvão ativado, quitosana, apatita, argila e zeólitos, que têm sido usados devido ao seu reduzido custo e a simplicidade do processo (REZENDE; ANGÉLICA, 1999). Dentre estes, destacam-se os zeólitos com um grande número de trabalhos realizados, pelos resultados positivos apresentados.

Zeólitos são aluminossilicatos hidratados com estrutura microporosa que resultam em elevada área superficial para troca iônica. Apresentam forte afinidade para

cátions metálicos de transição, mas pouca afinidade para ânions ou moléculas orgânicas não polares (GIANNETO, 1989).

Entre os zeólitos naturais mais pesquisados, a clinoptilolita se destaca devido a sua alta seletividade a certos íons metálicos como chumbo (II), cádmio (II), zinco (II), cobre (II), e sua grande abundância em reservas naturais (WANG; PENG, 2010; ACKLEYT; YANG, 1991; OBTER; AKCAY, 2007). Como também, a sua utilização como adsorvente em tratamento de águas e águas residuárias é um tópico relevante para investigação por reunir vantagens como material de baixo custo e elevado desempenho na adsorção de cátions em solução aquosa.

Neste trabalho a clinoptilolita fornecida pela Celta Brasil foi avaliada quanto a sua capacidade de adsorção do chumbo (II) e do cobre (II) em sistemas simples e em água de poço residencial contaminado com estes metais.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral é avaliar a capacidade de adsorção do zeólito natural (Celta Brasil) para os metais chumbo e cobre em água de poço de Feira de Santana.

Como objetivos específicos têm-se os seguintes:

- Caracterizar o zeólito natural quanto a sua composição química e propriedades estruturais.
- Realizar experimentos de adsorção do chumbo (II) e cobre (II) em soluções aquosas com o zeólito natural.
- Avaliar a capacidade de remoção do chumbo (II) e do cobre (II) com o zeólito natural em água de poço residencial contaminado com estes metais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS POR METAIS PESADOS EM CORPOS HÍDRICOS

Diversos contaminantes químicos são liberados com frequência para o ambiente, e em grande escala, tais como compostos alifáticos, aromáticos, fármacos e metais. Dentre inúmeros contaminantes, a contaminação por metais tem sido estudada devido a sua alta toxicidade, persistência durante várias décadas no ambiente aquático, bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. Os metais podem estar presentes em baixas concentrações no ecossistema aquático, mas depósitos de origem antropogênica elevam suas concentrações criando problemas ambientais principalmente em zonas costeiras, rios e lagos (KAMALA-KANNAN et al., 2008).

Os metais presentes na hidrosfera têm grande importância ambiental, especialmente pela sua influência em processos biológicos. Potássio e cálcio são nutrientes requeridos em quantidades substanciais para plantas, animais e microorganismos, em contrapartida, o cobre e o zinco são micronutrientes necessários em quantidades mínimas. Elevada concentração destes metais podem ser tóxicos ao ambiente. Cádmio e mercúrio não são nutrientes e traços destes metais podem ser desastrosos para a maioria dos organismos (VANLONN; DUFFY, 2005).

Outro aspecto importante em relação aos metais em ambientes aquáticos é a variedade de formas em que estes podem se apresentar, ou seja, sua especificação química. As toxicidades do chumbo metálico, do chumbo como íon Pb^{2+} e do chumbo na forma de molécula covalentes são completamente diferentes. A toxicidade de um metal em corpos d'água depende do pH, da quantidade de carbono em suspensão e presença de outras espécies que tenham afinidades com determinados metais para complexação e adsorção (VANLONN; DUFFY, 2005).

Os metais presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. O aumento de detritos leva ao aumento de bactérias decompositoras, cujo crescimento demasiado provoca uma diminuição do oxigênio dissolvido consumidos por estes. Esse

esgotamento de oxigênio leva a morte de peixes e crustáceos, mas não das bactérias, que recorrem à fermentação e respiração anaeróbica (METCALF, 1979).

Diante desse grande impacto ambiental, a presença de metais em rios, lagos, córregos e no lençol freático tem sido responsável por diversos tipos de problemas de saúde em animais, plantas e seres humanos. As conseqüências poderão ir desde a dizimação da biota até a intoxicação e envenenamento dos seres humanos. As doenças causadas pela exposição aos metais pesados, em geral, podem causar problemas no sistema nervoso, irritação na pele, danos aos pulmões, membranas das mucosas e doenças carcinogênicas (GOGATE et al., 2004).

2.2 METAIS ESTUDADOS: BREVE DESCRIÇÃO DO CHUMBO E COBRE

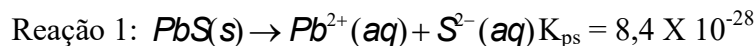
2.2.1 Chumbo

O chumbo é um dos metais mais utilizados no mundo por suas características de maleabilidade e resistência. Utilizado na fabricação de baterias, produtos eletrônicos, soldas, ligas, fundição e pigmentos de tintas, este metal foi bastante comercializado durante décadas sem controle ambiental. O conhecimento dos efeitos nocivos a saúde do ser humano quando exposto aos produtos derivados do chumbo, fez com que seu uso fosse melhor adequado e sua concentração ambiental diminuída substancialmente.

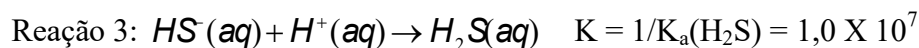
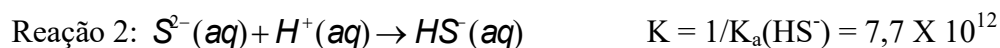
No seu estado elementar, o chumbo é um metal denso ($11,29 \text{ g/cm}^3$), azul acinzentado, com ponto de fusão de 327°C e de ebulição a 1744°C (LEE, 1997). O metal tende a fluir sob pressão e é, portanto, facilmente cortado e moldado, o que justifica seu emprego desde tempos antigos em revestimentos ou em tubos. O chumbo forma liga com outros metais: a liga Pb/Sb é usada principalmente para fazer placas de baterias e a liga Pb/Sn é freqüentemente utilizada como solda. O chumbo metálico em combinação com o PbO_2 é usado para fabricar baterias de chumbo ácidas. Muitas tintas contêm óxidos de chumbo, e as misturas destas são utilizadas para promover polimerização.

O chumbo se constitui em um problema ambiental nas suas formas iônicas estáveis, Pb^{2+} e Pb^{4+} . No entanto, a presença de espécies insolúveis em águas naturais

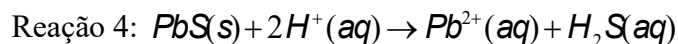
também pode representar impactos significativos. O sulfeto de chumbo (PbS), insolúvel em água, por exemplo, pode ter a sua solubilidade aumentada em corpos de água altamente ácidos e tornar as concentrações de chumbo perigosas, Reação 1 (BAIRD, 2002).



Quando o sulfeto de chumbo está em meio altamente ácido, sua dissolução é muito maior do que em águas neutras. A formação do gás sulfeto de hidrogênio é favorecida porque tanto o íon sulfeto, produzido no início do processo de dissolução, quanto o íon bissulfeto atuam como bases em meio ácido, conforme equações de equilíbrio abaixo:



A reação global do processo de dissolução é:



A espécie Pb^{4+} é formada em ambientes oxidantes, fato que justifica a existência do óxido PbO_2 , exemplo de composto iônico desta espécie. No entanto, a maioria dos compostos tetravalentes de chumbo são moléculas covalentes, diferentemente dos compostos de Pb^{2+} que são iônicos. Dentre os compostos mais importantes desta classe, destacamos o tetrametil chumbo, $[\text{Pb}(\text{CH}_3)_4]$, e o tetraetil chumbo, $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$, utilizados como aditivos de gasolina durante décadas no mundo todo (BAIRD, 2002).

A toxicidade aguda causada pelo chumbo provoca várias disfunções nos rins, no sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central, resultando em doenças ou morte.

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de chumbo em efluentes e para o consumo humano de 0,5 mg/L e 0,01 mg/L, respectivamente (WIDIASTUTIA et al., 2008).

2.2.2 Cobre

O cobre possui propriedades tais como maleabilidade, ductibilidade, condutividade e resistência à corrosão, o que proporciona a este metal potencial para aplicação nas indústrias automobilísticas, construção civil e em equipamentos elétricos, sendo este último setor o que representa mais de 50% de todo o material utilizado na indústria. O cobre é utilizado na produção de transformadores, geradores, equipamentos eletrônicos e de transmissão de energia (LEE, 1997).

O cobre é considerado um nutriente traço na constituição de plantas e animais, e sua concentração em excesso é bastante tóxica. Em certos casos de toxicidade, o cobre se aloja no cérebro, fígado, estômago e urina, cujos sintomas são úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais. As formas minerais do cobre incluem o metal livre, silicatos e óxidos (VANLONN; DUFFY, 1999).

A forma iônica principal do cobre é Cu^{2+} , apesar de se conhecer também as espécies monovalentes. Estas espécies são mais instáveis e se dissociam em Cu (0) e Cu (II) na maioria dos casos (VANLONN; DUFFY, 1999).

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de cobre dissolvido em efluentes e consumo humano no valor de 1,0 mg/L e 0,009 mg/L respectivamente (WIDIASTUTIA et al., 2008).

2.3 ESTUDO DE CASO: AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO AQÜÍFERO SUBTERRÂNEO DO ENTORNO DO CENTRO INDUSTRIAL SUBAÉ – FEIRA DE SANTANA - BA

Fundada por mais de 40 anos, o Centro Industrial de Feira de Santana (CIFS) tem sua história marcada por um firme posicionamento em defesa dos interesses da classe industrial e do município de Feira de Santana, Bahia. O objetivo é fortalecer o desenvolvimento da cidade, contribuindo decisivamente para o aprimoramento da qualidade de vida da população (CIFS, 2010).

O CIFS é dividido em três setores na cidade de acordo com a sua localização, sendo o Centro industrial Subaé (CIS) da BR 324, o CIS do Tomba e as indústrias próximas de São Gonçalo, município a 17 Km de Feira de Santana.

O CIS – Tomba é a região na qual foi desenvolvida a dissertação, pois este é um setor do CIFS em que muitas indústrias químicas e metalúrgicas estão concentradas. Poluentes químicos como metais pesados são lançados pelos seus efluentes. Além disso, comunidades ribeirinhas vivem próximas a essas grandes indústrias o que pode representar um grande perigo através da poluição das águas.

A figura 1 mostra a localização do CIS - Tomba no município, como também as diversas indústrias existentes.

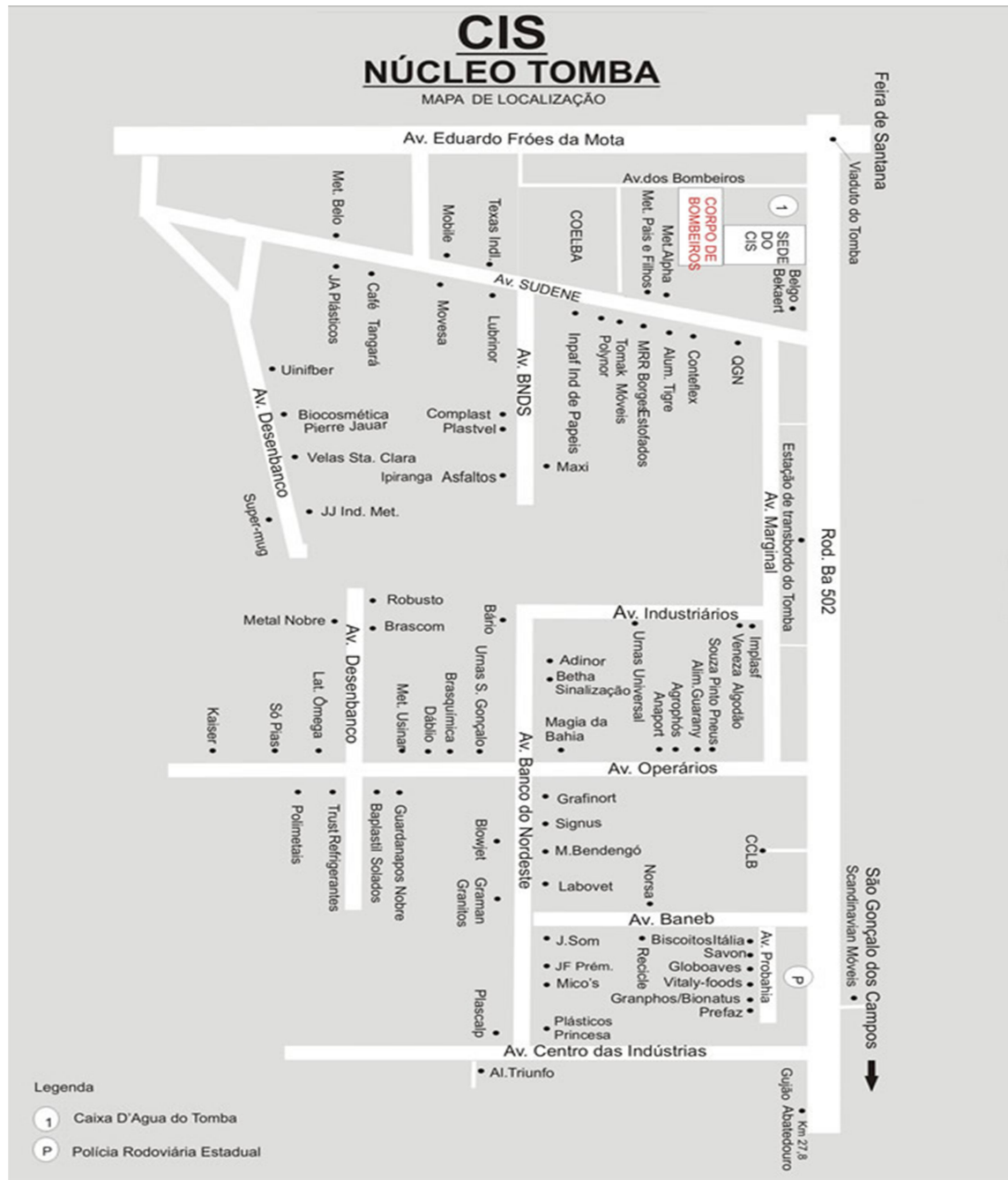


Figura 1: Localização do CIS-Tomba e de suas indústrias.

Fonte: CIS (2010).

2.3.1 Análises de metais pesados da água do poço da comunidade local do CIS - Tomba

O estudo de caso foi abordado através de uma dissertação de mestrado realizada na Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS) na área de saneamento ambiental. O autor fez uma descrição de toda área industrial do Centro Industrial Subaé (CIS), mostrando as principais empresas situadas nesta região, como também as análises de metais pesados nas águas dos poços residenciais de uma comunidade pobre que ocupou áreas do complexo industrial (LIMA, 2009).

A comunidade local do CIS – Tomba utiliza a água do poço para diversas necessidades, como lavar roupas, higiene pessoal, irrigação, preparação de alimentos e bebida. Assim, a presença de elementos químicos como os metais pesados estando acima dos limites aceitáveis pela legislação podem causar sérios riscos à saúde destes moradores.

A tabela 1 mostra as concentrações de chumbo (II) e cobre (II) na água do poço artesiano de uma residência localizada na área do CIS – Tomba, como também os limites permitidos pela legislação para o consumo humano e para o lançamento de efluentes.

Tabela 1: Valores limites da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 para o consumo humano e para o lançamento de efluentes, e valores obtidos da análise de chumbo (II) e cobre (II) do poço artesiano.

Metais	Consumo humano (mg / L)	Lançamento de Efluentes (mg / L)	Análises do Poço (mg / L)
Pb	0,01	0,5	0,05
Cu	0,009	1,0	0,01

Fonte: LIMA (2009).

Os resultados mostram que em relação aos limites estabelecidos para o consumo humano, as concentrações dos metais encontram-se acima dos níveis aceitáveis. O chumbo (II) e o cobre (II) representam percentuais de 500 % e 12 %, respectivamente, de valores acima do permitido, tornando uma grande preocupação para a saúde da comunidade local que utiliza da água para consumo próprio.

2.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

A contaminação das águas com íons de metais pesados é um problema complexo. A remoção desta contaminação tem recebido muita atenção nos últimos anos. Do ponto de vista de proteção ambiental, íons de metais pesados devem ser retirados na fonte, a fim de evitar a poluição das águas naturais e de acumulação de metal subseqüentes na cadeia alimentar.

Os processos de remoção de metais pesados são inúmeros, tais como precipitação química, adsorção sobre carvão ativado, extração por solvente, filtração por membrana, filtro-extração, osmose reversa, eletrodialise ou troca iônica (WANG; PENG, 2010). Dentre estes, os conhecidos processos convencionais para remoção de íons de metais pesados em fase líquida baseiam-se na precipitação química e coagulação. Tais técnicas possuem algumas desvantagens significativas, tais como remoção incompleta, elevado custo de energia, e geração de resíduos tóxicos, o que torna estas tecnologias uma fonte secundária de contaminação. Neste contexto, observa-se que a descontaminação de águas contaminadas com traços de metais pesados por tecnologias já existentes não é uma tarefa simples (ALPATOVA et al., 2004). O desenvolvimento de novas tecnologias ou aprimoramento dos processos existentes para a purificação de águas é um tema urgente e atual.

A adsorção é um dos processos que atualmente tem despertado interesse por ser uma técnica simples e eficaz no tratamento de águas residuais. Os adsorventes mais estudados são carvão ativado, minerais de argila, biomateriais, zeólitos, e alguns resíduos industriais sólidos. A eficiência do processo depende do desenvolvimento de um adsorvente eficiente principalmente quando se trata de efluentes industriais que geralmente são constituídos por uma complexa mistura de metais. No processo de adsorção observa-se a competição entre os metais pelos sítios de adsorção/troca iônica do material adsorvente, sendo a determinação da seletividade dos metais presentes em solução pelo adsorvente um dos parâmetros importantes (WANG; PENG, 2010).

A adsorção/troca iônica em sistemas multicomponentes é um fenômeno complexo que requer atenção para o projeto de colunas de remoção de metais de despejos industriais, haja vista a grande quantidade de espécies presentes em sua composição e as suas interações (VEIT, 2006).

Desta forma, o desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de efluentes que combinem índices cada vez menores de substâncias tóxicas e baixo custo é de extrema importância. A adsorção apresenta-se como um método alternativo ao tratamento destes efluentes. Materiais adsorventes que apresentam características adequadas para a implementação em escala industrial, com alta capacidade de adsorção, abundância e baixo custo, vem merecendo atenção tanto do ponto de vista operacional quanto do ponto de vista econômico (HOMEM, 2001).

2.5 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção pode ser compreendido como o contato de uma fase fluida livre, gasosa ou líquida, com uma fase rígida e permanente, com capacidade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas no fluido. Os solutos são retidos pela partícula do adsorvente nas superfícies dos poros. Quando há necessidade de recuperar o soluto ou reutilizar o adsorvente, as condições para dessorção devem fazer parte do processo (RUTHVEN, 1984).

Distinguem-se duas formas de adsorção do soluto sobre o adsorvente, adsorção física e adsorção química. De modo geral, na adsorção física as forças atrativas são mais fracas e menos específicas que as de uma ligação química, similares as interações intermoleculares de longo alcance. No caso da adsorção química as moléculas se unem à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Um dos principais requisitos para um processo de adsorção eficiente é a escolha do material adsorvente com elevada seletividade, capacidade e tempo de vida útil. Enquanto a seletividade do adsorvente pode depender das correlações entre dados da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção, a capacidade adsorviva é fortemente influenciada pela estrutura cristalina do adsorvente. Em geral, os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, com estrutura cristalina e porosa cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Uma das importantes características dos adsorventes é a chamada superfície específica, que mostra a superfície total da partícula por unidade de massa. Quanto maior essa

superfície, melhor será a capacidade da partícula adsorver moléculas (RUTHVEN, 1984; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

2.5.1 Isotermas de Adsorção

Os dados de equilíbrio entre os adsorventes e o adsorbato em um processo de adsorção podem ser mostrados por uma curva que representa a concentração do soluto na fase sólida em função de sua concentração, ou da sua pressão parcial, na fase fluida. Como cada curva é obtida para uma determinada temperatura essa é conhecida como Isoterma de Adsorção (RUTHVEN, 1984; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Brunauer et al. (1938) propuseram 5 classificações para Isotermas de Adsorção que compreende do Tipo I ao Tipo V (Figura 2). A isoterma do tipo VI é relativamente rara e foi identificada posteriormente (TEIXEIRA et al., 2001).

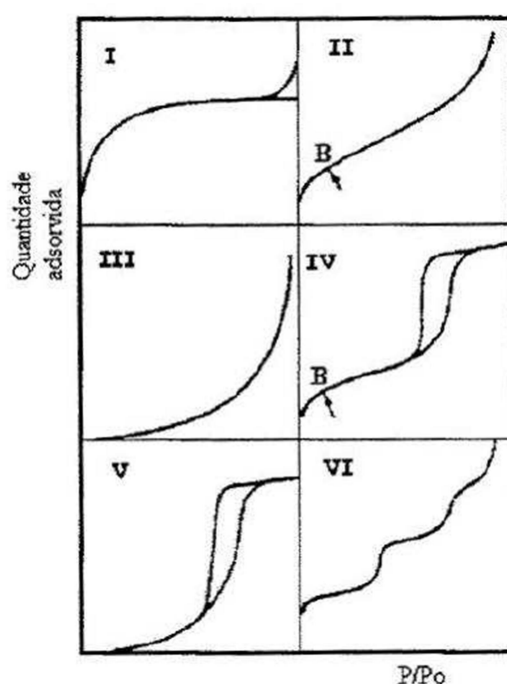


Figura 2: Isotermas de fisissorção (Quantidade adsorvida versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI.

Fonte: TEIXEIRA et al. (2001).

As curvas fornecem informações quanto à qualidade da adsorção no que se refere à fixação do soluto sobre a superfície do adsorvente e fornece informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido. A isoterma do Tipo I representa sólidos microporos nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato e se observa um limite de saturação definido correspondendo ao completo preenchimento dos microporos; ou a formação de uma monocamada, na qual pode-se considerar a do tipo Langmuir.

Quando os efeitos de atração intermolecular são mais significativos, a forma da Isoterma é do Tipo V, característica de sólidos mesoporosos e macroporosos cujo processo de evaporação é diferente do processo de condensação, revelado pela presença de histerese. Uma Isoterma do Tipo IV, também característica para sólidos mesoporosos, sugere a formação de multicamadas em poros com diâmetros muito maiores do que o diâmetro de uma molécula do adsorbato. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A isoterma do tipo III é característica de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, ou seja, adsorção desfavorável (RUTHVEN, 1984; TEIXEIRA et al., 2001)

As Isotermas de Adsorção podem ser descritas por equações algébricas mostrando o equilíbrio de adsorção entre o adsorbato e adsorvente. O primeiro modelo que relaciona a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta por Langmuir em 1918. Essa teoria foi originalmente desenvolvida para representar adsorção química, sem sítios distintos de adsorção, de gases e vapores em sólidos. Uma das características da isoterma de Langmuir é assumir a formação de uma monocamada e uma aproximação da quantidade limite de adsorção. As hipóteses básicas nas quais o modelo de Langmuir está baseado são (RUTHVEN, 1984):

1. As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados de “sítios de adsorção”;
2. Cada sítio pode conter uma molécula do adsorbato;
3. Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
4. Não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Para escrever a expressão do modelo de Langmuir, considera-se que o número de moléculas que evaporam da superfície do sólido é igual ao número de moléculas que

condensam sobre essa superfície, de modo que a equação pode ser escrita da seguinte forma de acordo com a equação 1 (TAO, 2010):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

em que: q_e é a concentração de equilíbrio no adsorvente (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}); K_L (L mg^{-1}) e q_m (mg g^{-1}) são constantes de adsorção de Langmuir que indicam a energia de adsorção e a capacidade adsortiva, respectivamente.

Os parâmetros K_L e q_m são constantes que apresentam significado físico. O parâmetro K_L representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção. Altos valores de K_L indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro q_m representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente. Assim ambos os parâmetros refletem adequadamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção.

Ao se projetar os valores de C_e/q_e versus C_e , obtém-se uma reta onde as constantes K_L e q_m podem ser determinadas.

Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção (KLEINÜBING, 2006).

Para verificar a eficiência de remoção de metais em solução aquosa, muitos autores determinam, além da isoterma de Langmuir, a isoterma de adsorção de Freundlich. A teoria de Freundlich foi desenvolvida com o objetivo de minimizar a limitação da equação de Langmuir quando esta assume que a adsorção em um ponto da superfície do sólido adsorvente não influencia na adsorção do ponto (sítio) vizinho, e que cada sítio pode reter somente uma molécula do adsorbato.

A Isoterma de Freundlich é representada por uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Esta corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, este modelo não se torna linear em baixas concentrações (KLEINÜBING, 2006).

A forma linear da equação de Freundlich, por sua vez, é dada pela equação (2) (TAO, 2010):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

em que: q_e é a concentração de equilíbrio no adsorvente (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}); K_F (L mg^{-1}) é indicador da capacidade adsortiva e $1/n$ é indicativo da energia ou intensidade da reação.

2.6 ZEÓLITOS

O primeiro zeólito mineral estilbita foi descoberto em 1756 por um mineralogista sueco, Axel Frederick Cronstedt, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “zeo” (ferver) e “líthos” (pedra), ou seja, “pedras que fervem”, devido a sua característica de desidratar sem perder sua estrutura cristalina (GIANNETO, 1990).

No entanto, a habilidade destes sólidos adsorverem reversivelmente grande quantidade de vapor foi reconhecida no século XVIII, e o termo “peneira molecular” referente à inserção de pequenas moléculas e exclusão das maiores foi atribuído pela primeira vez em 1932 por McBain (GIANNETO, 1990).

Cerca de 40 zeólitos naturais e 200 sintéticas são conhecidas, mas apenas algumas são comercialmente importantes. Isso se deve ao fato que muitos zeólitos, após desidratação, apresentam um sistema poroso com canais muito pequenos (SPRYNSKYY et al., 2006).

Os zeólitos são constituídos de átomos de silício e alumínio, ligados por átomos de oxigênio, arranjados em uma estrutura cristalina. Os zeólitos apresentam poros com aberturas de até 20 Å e, por isso, são chamados microporosos de acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC observado na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação IUPAC tamanho dos poros.

Diâmetro de poro (A)	Tipo de poro
≤ 20	Microporoso
20 - 500	Mesoporoso
> 500	Macroporoso

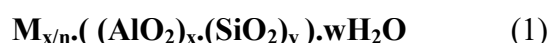
Fonte: IUPAC (1978).

Esta estrutura microporosa dos zeólitos gera uma elevada superfície interna em relação à sua superfície externa, o que permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo, apesar de limitada pela dimensão dos poros.

2.6.1 Estrutura dos zeólitos

A estrutura cristalina de um zeólito consiste de uma rede tridimensional dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A presença do átomo de Al na rede gera um desequilíbrio de cargas que é compensado pela inclusão de cátions, metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Estes íons apresentam mobilidade na rede por não estarem ligados de forma covalente à estrutura, permitindo assim a troca com outros cátions de espécies diferentes (BRAGA; MORGON, 2007).

Os zeólitos podem ser representados pela seguinte fórmula estrutural (1):



em que: $\text{M}_{x/n}$ são os cátions trocáveis e $w\text{H}_2\text{O}$ a quantidade de água adsorvida. Esta estrutura confere aos zeólitos propriedades como elevada área superficial, alto grau de hidratação, propriedades de troca iônica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (BRAGA; MORGON, 2007; GIANNETTO, 1990).

Na tabela 3 estão descritas as principais propriedades atribuídas ao zeólito como sua estrutura e composição química.

Tabela 3: Propriedades gerais dos zeólitos.

Propriedades	Valores
Diâmetro de poro	2 a 12 Å
Diâmetro de Cavidades	6 a 12 Å
Superfície interna	Varias centenas de m ² /g
Capacidade de troca catiônica	0 a 6,5 meq/g
Capacidade de Absorção	< 0,35 cm ³ /g
Estabilidade térmica	200 °C até 1000 °C

Fonte: GIANNETTO (1990).

A estrutura topológica é a classificação básica do zeólito que consiste em grupos, sendo os principais a heulandita, faujasita, mordenita, chabasita. Visto que, a forma como os tetraedros (SiO₄ e AlO₄) se ligam entre si origina uma multiplicidade de arranjos cristalinos diferentes. Esses arranjos são conhecidos pela IZA (*International Zeolite Association*) como Unidades Secundárias de Construção - USC, que são o nível seguinte de organização de uma estrutura de um zeólito. A figura 3 mostra os principais USC encontrados na maioria dos zeólitos.

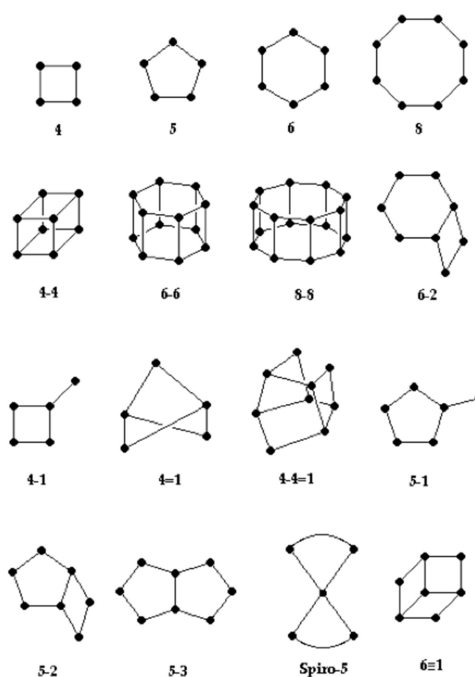


Figura 3: Unidades secundárias de construção, USC.

A USC formadora do zeólito clinoptilolita é a do tipo C4-C4-T1, isto é, duplos ciclos (C4) unido com um tetraedro isolado (T1), onde pode ser de Si ou Al. A clinoptilolita faz parte do grupo da heulandita, a figura 4 apresenta uma vista em corte de sua estrutura cristalina (correspondente ao código de 3 letras HEU (heulandita), atribuído pela IZA).

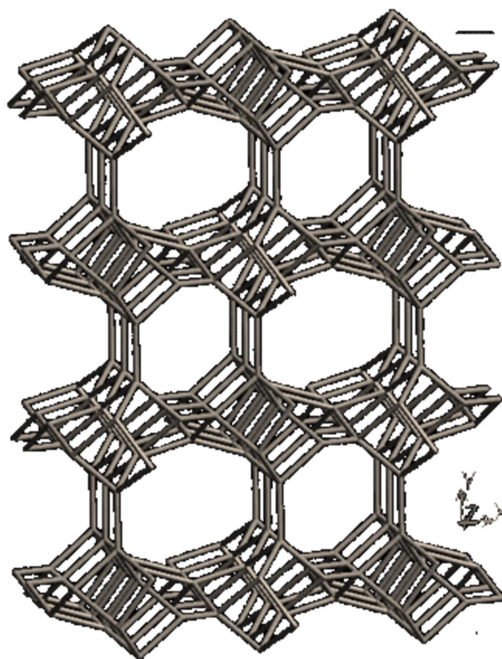


Figura 4: Estrutura cristalina da heulandita.

Fonte: <http://www.iza-structure.org/databases> acessado em agosto 2011.

2.6.2 Zeólitos naturais e sintéticos

Os zeólitos sintéticos e naturais pertencem à mesma classe de materiais inorgânicos formados por cristais microporosos. Segundo Giannetto (1990), estes zeólitos são classificados, normalmente, em relação ao tamanho de seus poros Tabela 4, que dependem do número de átomos de oxigênio presentes na abertura dos poros.

Tabela 4: Classificação dos zeólitos em relação ao tamanho dos poros.

Zeólito (poro)	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
extra grande	> 12	$D > 9$	VPI-5, MCM-9
grande	12	$6 < D < 9$	Y, β , Ω
médio	10	$5 < D < 6$	ZSM-5, ZSM-11
pequeno	8	$3 < D < 5$	A, Erionita

Fonte: GIANNETTO (1990).

Os zeólitos naturais são formados a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, existentes em rochas sedimentares, através de ocorrências hidrotérmicas ou mesmo atividades vulcânicas. As condições de temperatura, pressão, atividade iônica e pressão parcial do vapor d'água, são alguns fatores que determinam a formação dos diferentes tipos de zeólitos naturais (LUZ, 1995).

Sabe-se que existem cerca de 40 tipos de diferentes zeólitos naturais e apenas alguns são amplamente explorados, como a mordenita, chabazita, clinoptilolita, erionita e philipsita. O número de zeólitos sintéticos já contabiliza 130, com forte tendência a crescimento diante do desenvolvimento de novos materiais (GUISNET; GILSON, 2002).

Zeólitos sintéticos podem ser obtidos através de síntese, ajustando-se variáveis, como temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contra-íons catiônicos. Assim, cátions de sódio facilitam a formação de estruturas com duplos anéis de seis membros, enquanto grandes cátions orgânicos podem levar a um aumento do volume dos canais (BRAGA; MORGON, 2007).

Face à importância da obtenção de zeólitos sintéticos, o controle durante a síntese deve considerar propriedades como: aspectos estruturais; razão Si/Al; tamanho do poro e, densidade da rede (número de átomos por cela unitária). O tamanho do poro é a abertura bidimensional do zeólito e é determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em seqüência. As interações tridimensionais complexas levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam todo o zeólito (BRAGA; MORGON, 2007).

Os sintéticos, como por exemplo, os zeólitos A, X, Y, L, F e ZSM-5, são utilizadas como catalisadores devido à sua grande uniformidade na composição e elevado teor de pureza (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Cabe ressaltar que mesmo existindo vários zeólitos naturais, a indústria direciona seus investimentos à produção de catalisadores zeolíticos sintéticos. Isto se deve atribuir a três razões principais: os zeólitos naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e mesmo no mesmo veio não há como se obter zeólitos de mesma composição e, a indústria, ao contrário da natureza, pode desenvolver pesquisas com zeólitos sintéticos para obtenção de catalisadores que sejam otimizados e específicos aos seus interesses.

A produção mundial de zeólito natural está estimada entre 2,5 e 3 milhões de toneladas, sendo os principais produtores: China (1,75 a 2,25 Mt), República da Coreia (175.000 t), Japão (140.000 a 160.000 t), Estados Unidos da América (65.000 t), Cuba (35.000 a 45.000 t), Hungria (30.000 t), Turquia (35.000 t), Eslováquia (25.000 t), Nova Zelândia (18.000 a 22.000 t), Bulgária (15.000 t), África do Sul (15.000 t), Austrália (10.000 a 12.000 t), Geórgia (5.000 a 7.000 t) e Canadá, Grécia, Itália e Comunidade dos Estados Independentes com 3.000 a 5.000 t cada (VIRTA, 2007).

No Brasil, não se tem notícia de exploração comercial de zeólitos naturais, até onde se sabe, existem apenas alguns estudos sobre a ocorrência desse mineral, mas nenhum estudo econômico para sua exploração (LUZ, 1995). Estes estudos demonstram que na bacia do Paraná formada por basaltos e diabásios, é possível encontrar vários tipos de zeólitos como analcima, chabazita, clinoptilolita, estilbita, estelerita, dentre outras. No estado do Maranhão, está provavelmente o principal depósito de zeólito natural já encontrado no Brasil, este sim, possui potencial para exploração econômica (REZENDE; ANGÉLICA, 1991), sendo a estilbita a forma de zeólito predominante.

Para a empresa Celta Brasil a sua exploração se dá na região de Cuba.

Dentre os zeólitos naturais mais estudados, destaca-se a clinoptilolita, como a mais abundante das mais de 40 espécies de zeólitos naturais encontradas na natureza. Sua alta capacidade de troca catiônica permite a realização de processos na remoção de metais pesados, devido a sua estrutura reticular de fácil acesso com canais abertos de 8-10 membros de anéis e íons trocáveis como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , que geralmente ocupam esses canais. O zeólito clinoptilolita é pertencente ao grupo da heulandita,

possui como fórmula típica $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ (BRECK, 1974). A tabela 5 apresenta algumas propriedades, sua ocorrência e principais aplicações.

Tabela 5: Propriedades do zeólito clinoptilolita.

Origem nome	Grego Klino:"oblíquo", ptylon: "pena", lithos:"pedra".
Ocorrência	Rochas de vidro vulcânico silíceo.
Classe/Subclasse	Silicato / Tectosilicato.
Grupo	Zeólitos.
Família	Heulandita (HEU).
Composição	Silício, Alumínio, Sódio, Potássio, Cálcio e Água.
Seletividade	$\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$.
Razão Si/Al	> 4 .
Aplicações	Filtro químico, adsorvente, tratamentos de efluentes, catálise, etc.

Fonte: FERNANDEZ (2004).

2.6.3 Aplicação dos Zeólitos Naturais

As principais aplicações dos zeólitos estão relacionadas às propriedades de troca iônica, catalíticas e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); alta estabilidade da estrutura cristalina e presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (HARBEN; KUZVART, 1996).

No processo de troca iônica o adsorbato fica retido por uma reação química com um sólido trocador de íons, na qual a quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende de suas características químicas e estruturais. Esse processo é conhecido como capacidade de troca catiônica (CTC), comumente medida em miliequivalentes por grama (meq/g).

Para o zeólito a troca catiônica ocorre em função da presença de Al na rede que cria densidades de carga negativas sobre o oxigênio ligado, deixando susceptíveis as necessidades de cátions, os quais podem ser facilmente trocados, a depender das condições. Assim quanto maior o número de Al incorporados na rede do zeólito maior será a CTC (BRAGA et al., 2007).

Zeólitos naturais mostram frequentemente alta seletividade por cátions de metais pesados, o que os tornam materiais valiosos para a purificação de efluentes industriais e/ou recuperação de metais de águas de processo. Os zeólitos são bastante seletivos para cátions de metais pesados monovalentes, pois estes são caracterizados por baixas densidades de carga. Para cátions divalentes, a seletividade é predominantemente determinada por suas energias de hidratação. Assim, zeólitos naturais tendem a preferir cátions com menor energia de hidratação, como chumbo e cádmio (CALVO et al., 2008).

A tabela 6 mostra a seletividade de troca de cátions de importantes íons metálicos em vários zeólitos naturais.

Tabela 6: Seletividade de zeólitos por metais pesados.

Zeólito	Seletividade	Referência
Clinoptilolita	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$	YUAN et al. (1999)
Clinoptilolita	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$	INGLEZAKIS et al. (2002)
Clinoptilolita	$Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > As^{2+} > Cr^{2+}$	GENÇ-FUHRMAN (2007)
Clinoptilolita	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$	KLEINÜBING (2006)
Mordenita	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$	PITCHER et al. (2004)
Scolecita	$Cr^{2+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$	BOSCO et al. (2005)
Chabazita-Na	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$	OUKI & KAVANNAGH (1997)

Fonte: SHINZATO (2007).

Como pode ser visto o chumbo tem maior afinidade para a maioria dos zeólitos. Demais cátions possuem ordem variada, dependendo do tipo de zeólito. Portanto, esses fatores devem ser levados em consideração no tratamento de efluentes.

A clinoptilolita é um dos zeólitos naturais mais utilizados para processos de troca catiônica. Sua seletividade, segundo a tabela 6, mostra sua maior afinidade pelos metais de chumbo, cádmio, cobre e zinco.

O processo de remoção de metais pelo zeólito depende também de outras variáveis relacionadas às condições do tratamento como temperatura do sistema, pH da solução, tamanho dos grãos do zeólito, entre outras. Em geral, o aumento da temperatura favorece a remoção de metais em solução pelo zeólito (CURKOVIC et al., 1997; WOINARSKIET et al., 2003; JIMENEZ et al., 2004; WANG et al., 2007).

Em relação ao tamanho dos grãos dos zeólitos, Ouki e Kavannagh (1997) e Oren e Kaya (2006) não observaram nenhuma influência direta no processo de remoção dos íons estudados (Pb, Cu, Cd, Zn, Cr, Co, Ni), embora Sprynskyy, et al. (2006) afirmem que, no caso da clinoptilolita, a menor granulometria favoreça a capacidade de adsorção de metais.

Sprynskyy, et al. (2006) realizaram um estudo sobre a adsorção de metais pesados (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}) em condições estáticas simples e multicomponentes de soluções aquosas por clinoptilolita pré-tratada. Eles encontraram que o processo de troca iônica consistiu de três fases, ou seja, a adsorção na superfície de microcristais, a fase de inversão, e a adsorção moderada no interior do microcristal.

A densidade dos zeólitos varia geralmente entre 1,9 e 2,4 g/cm^3 . A troca iônica com metais pesados acarreta um aumento na sua densidade, que depende principalmente da estrutura básica das zeólitos e da quantidade de espaços vazios. Além disso, os zeólitos geralmente caracterizam-se por apresentarem uma elevada estabilidade mecânica quando comparada aos outros materiais trocadores de íons. A diminuição da resistência mecânica nos zeólitos é caracterizada pela perda da cristalinidade, pelo decréscimo da capacidade de troca e pelo aumento da solubilidade, devido à quebra das ligações Si-O-Si e Si-O-Al da estrutura zeolítica, em meio fortemente ácido (RUPP, 1996).

Desde o ponto de vista do controle ambiental mediante a eliminação de contaminantes químicos com o uso de materiais zeolíticos, verifica-se que a grande maioria dos autores coincide a sua superioridade, no que se refere ao baixo custo de extração, disponibilidade de grandes volumes, alta capacidade de troca iônica, excelente estabilidade dos processos químicos e térmicos que permitem sua reativação e utilização em vários ciclos.

2.7 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR CLINOPTILOLITA

A clinoptilolita é amplamente utilizada como adsorvente para tratamento de águas residuárias. Wang, et al. (2007) recentemente publicaram uma revisão sobre sua diversidade em aplicações e destacaram o uso deste zeólito na remoção de metais pesados devido à abundância de reservas naturais no mundo e elevada capacidade de

troca iônica. No entanto o seu uso comercial é ainda incipiente pois, esses materiais possuem variada seletividade de íons e competitividade no processo de adsorção em sistema multicomponente que dificulta sua aplicação em sistemas reais. Além disso, as características da clinoptilolita variam bastante, pois dependem das condições ambientais em que se cristalizaram. Fatores como tipo de solo, composição química, pH, quantidade gerada e tipos de íons presentes, influenciam nas propriedades estruturais da clinoptilolita e em particular em sua distribuição de poros e capacidade de adsorção.

Um dos exemplos é o emprego da clinoptilolita natural da Turquia, Minas Gordes, relatados por Obter, et al. (2007) na remoção de íons Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em soluções contendo apenas um dos íons e/ou em soluções contendo a mistura deles. Os autores verificaram a complexidade do fenômeno de adsorção dos metais pesados desses sistemas associada à química dos elementos em solução e a natureza do adsorvente. As várias espécies metálicas podem ser adsorvidas por diferentes processos como adsorção, troca iônica e precipitação dos íons na superfície em função da concentração e pH das soluções, no entanto, para este trabalho o processo de adsorção foi o mais significativo. A capacidade de adsorção máxima encontrada foi de 0,730, 0,251, 0,227 e 0,173 meq/g para Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , respectivamente nas soluções simples dos íons. No entanto, essa capacidade foi significativamente reduzida quando os íons metálicos estiveram presentes em uma mesma solução: 0,299, 0,108, 0,022 e de 0,017 meq/g para Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , respectivamente. No entanto a ordem de seletividade se manteve nas duas situações, $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. Os pesquisadores também analisaram os efeitos do pré-tratamento no processo. A partir dos resultados um mecanismo de adsorção foi proposto considerando que o processo de troca iônica foi mais significativo. No primeiro momento ocorre adsorção na superfície dos microcristais, em seguida um estágio de inverso pela dinâmica do processo de equilíbrio e por último ocorre adsorção no interior dos microcristais. Essa análise destaca a influência de pequenas partículas no processo de adsorção por sua elevada área superficial. Não foi observada nenhuma diferença de comportamento para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} tanto nas soluções contendo apenas um dos íons ou no sistema multicomponente. Mas a adsorção do níquel foi menor no sistema multicomponente pela competição dos outros íons metálicos.

Gedik, et al. (2008) pesquisaram o efeito de pré-tratamento e processo de regeneração na remoção do cádmio por clinoptilolita. O zeólito extraído do depósito de

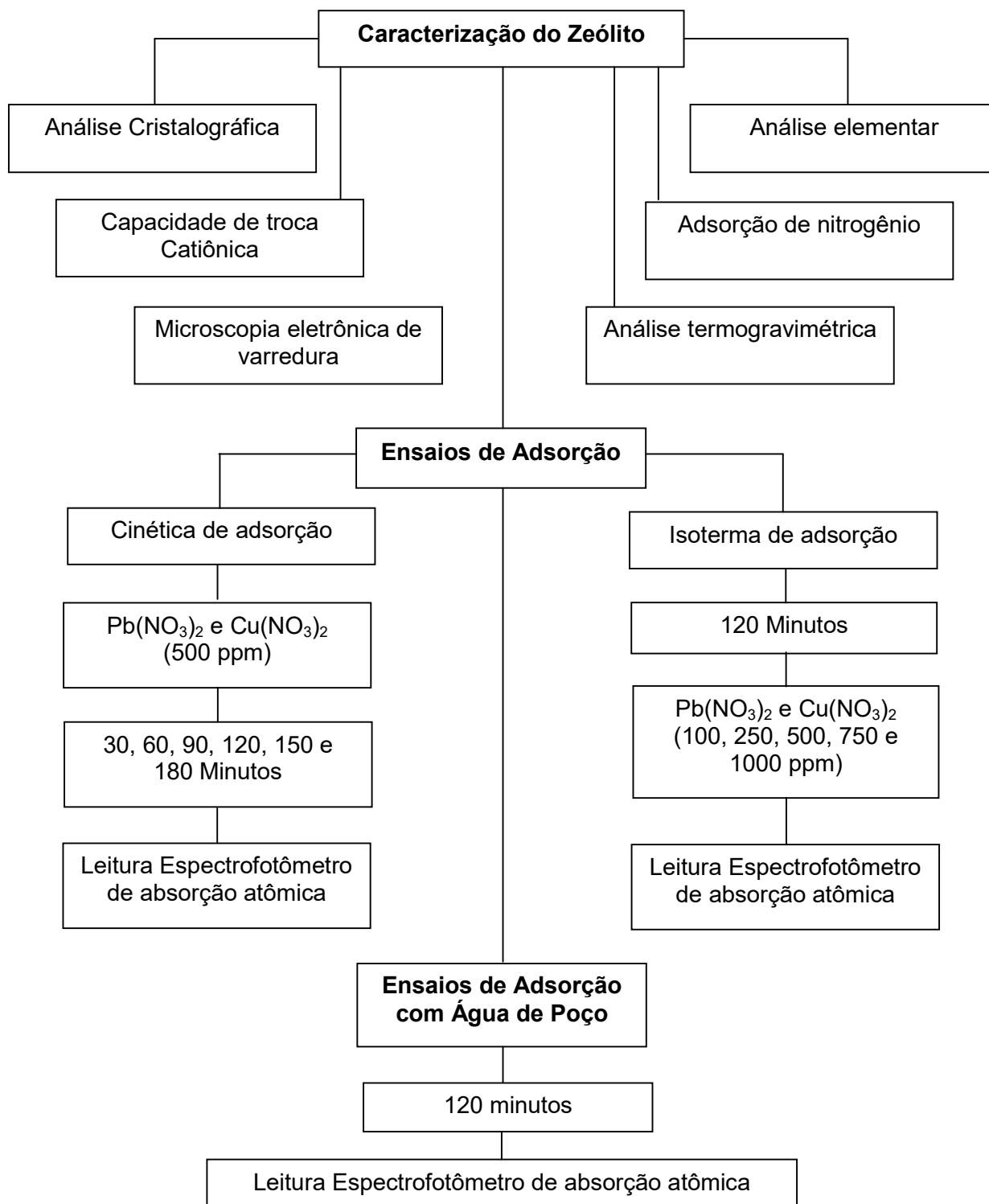
Gordes na Turquia foi tratado em soluções aquosas de diferentes sais, NaCl, KCl, CaCl₂ e HCl para substituir possíveis cátions trocáveis por um único cátion e assim aumentar a capacidade de remoção do metal. Para esse trabalho, a clinoptilolita tratada com NaCl foi mais eficiente na remoção do cádmio.

A utilização da clinoptilolita como adsorvente em tratamento de águas e águas residuárias é um tópico relevante para investigação por reunir vantagens, como material de baixo custo e elevado desempenho na adsorção de cátions em solução aquosa. No entanto, esse zeólito apresenta variações na seletividade de diversos íons e no processo de adsorção competitiva em sistemas de multicomponentes. Se o foco atual é a aplicação comercial desse material por investigações usando a clinoptilolita em situações reais de tratamento de águas residuárias, é fundamental que as propriedades desse zeólito sejam exaustivamente pesquisadas para assegurar o desenvolvimento de projetos com o máximo de eficiência. Nesse contexto, a clinoptilolita parece ser um adsorvente promissor para essa área de inovação tecnológica.

3. METODOLOGIA

Esse trabalho foi dividido em três partes: (I) caracterização do zeólito; (II) capacidade de adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} em solução aquosa; (III) capacidade de adsorção do Pb^{2+} e Cu^{2+} em água do poço residencial situado em região industrial do Centro Industrial de Feira de Santana (CIFS) na cidade de Feira de Santana, Bahia. A parte (I) foi subdividida em sete partes: (a) análise cristalográfica por difratometria de raios-X; (b) análise elementar por fluorescência de raios-X; (c) análise elementar por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado, (d) capacidade de troca catiônica (CTC); (e) análise textural por adsorção de nitrogênio a 77K; (f) análise termogravimétrica e (g) morfologia por microscopia eletrônica de varredura.

O fluxograma 1 abaixo mostra de forma simplificada os procedimentos realizados neste trabalho.



Fluxograma 1: Procedimentos experimentais para caracterização, ensaios de adsorção em soluções e em água de poço.

Fonte: Elaboração do autor.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

O adsorvente empregado nos experimentos foi um zeólito natural comercial (Figura 5), fornecida pela empresa *Celta Brasil*, São Paulo (Brasil). Para a caracterização do zeólito foram utilizados como equipamentos o espectrofotômetro UV-Vis – HP 8453, banho termostático Tecnal, modelo TE-184 com agitação, picnômetro a gás hélio Micromeritics modelo Accupyc 1330, balança analítica marca Shimadzu, modelo AY220, pHmetro Digimed, modelo DM20, analisador de área superficial – BET Gemini III 2375 da Micromeritics; e microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca LEO 440i.



Figura 5: Zeólito comercial Celta Brasil.
Fonte: Foto do autor (2011).

Para a realização dos experimentos de adsorção foram utilizadas soluções de chumbo (II) e cobre (II) preparadas a partir dos sais: nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com pH 5,0 ajustado com o uso de ácido nítrico, HNO_3 , a $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ e hidróxido de sódio, NaOH , a $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

O pH das soluções foi controlado pelo pHmetro, a uma temperatura de 25°C , aproximadamente. As análises de concentração de metal foram feitas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ZEÓLITO

A caracterização do zeólito foi realizada no Instituto de Química da Universidade de Campinas (Unicamp) em São Paulo. Para dar início a todos os ensaios de caracterização, o zeólito foi lavado numa proporção de 5g do adsorvente para 500 mL de água destilada, colocados em agitação (4 rpm) por período de 24 horas a uma temperatura de 50°C para a remoção de sais solúveis em água (ACKLEYT et al., 1991). Logo após, foi centrifugado por dois períodos de 20 minutos, sendo que no segundo período foi retirada a água e colocado álcool 70%, em seguida foi retirado o álcool e colocado para secar em estufa a uma temperatura de 100°C por período de 1,5 horas.

Após a lavagem do adsorvente, deu-se início às análises físicas e químicas para caracterização do sólido como: análise cristalográfica por difração de raios-X, análise elementar por fluorescência de raios-X, espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), capacidade de troca catiônica (CTC), análise textural por adsorção de nitrogênio a 77K (-196°C), análise termogravimétrica (TGA) e morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3 ANÁLISE CRISTALOGRAFICA

A análise cristalográfica do zeólito natural foi determinada através da técnica da difratometria de raios-X, utilizando-se o método do padrão interno para quantificação das amostras.

Este método consiste em comparar a intensidade de um pico de difração, numa fase a ser quantificada, com o pico de uma substância padrão misturado com a amostra em quantidades conhecidas. O pico escolhido do padrão interno não deve apresentar sobreposição dos picos das fases a ser determinadas (CULLITY; STOCK, 2001).

Para verificar o tipo de zeólito natural encontrado a partir de seu difratograma, utilizou-se como amostra padrão a mordenita, na qual foi misturada com o zeólito em diferentes proporções que variaram em 5:1, 5:2, 5:3, 5:4 e 5:5. Em seguida, levou-se as amostras para a leitura em equipamento de raios-X modelo X'Pert, Philips, utilizando o cobre como fonte de radiação, sob o ângulo 2θ na faixa 5-65° com um passo de 0,02° a

cada segundo, típico para zeólitos e o equipamento permaneceu ligado a 40 kv e 40 mA de corrente.

3.4 ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Para as análises quantitativas da composição química do zeólito por fluorescência de raios-X utilizou-se os métodos dos parâmetros fundamentais. Aproximadamente 2 g do material foram macerados e compactados em uma prensa hidráulica. O espectrômetro foi ajustado a um tubo de raios-X de ródio com tensão, corrente e condições de varredura variando de elemento para elemento. O experimento foi feito à temperatura ambiente e foi utilizado vácuo acima de 13 Pa.

3.5 ANÁLISE ELEMENTAR POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLAMAS INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)

Através da técnica da Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) modelo Optima, realizou-se a análise quantitativa da composição química do zeólito, com base nos resultados obtidos dos percentuais em massa dos elementos encontrados na fluorescência de raios-X como: alumínio (Al), cálcio (Ca), potássio (K), titânio (Ti), ferro (Fe), manganês (Mg), sódio (Na) e silício (Si).

O método consistiu na calcinação do zeólito a 850°C, durante 4 horas, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Em seguida, efetuou-se a abertura das amostras, em triplicata, utilizando ácido nítrico (HNO₃, 65%) para oxidar espécies Fe²⁺ a Fe³⁺, ácido perclórico (HClO₄, 70%) para destruir compostos orgânicos e ácido fluorídrico (HF, 48%) para quebrar as ligações Si-O e Al-O da estrutura zeolítica.

Logo após, diluíram-se as amostras em solução de HNO₃ (1%) e preparou-se uma curva de calibração com solução-padrão dos elementos a serem analisados numa faixa de 2,5 a 12,5 ppm (partes por milhão), para então serem feitas as leituras no Espectrômetro.

3.6 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

A capacidade de troca catiônica foi realizada através do método da titulação, na qual foi titulado hidróxido de sódio (NaOH) com o ácido clorídrico (HCl) em concentrações de 0,01 mol/L para verificar o quanto de cátions H^+ provenientes do HCl foram trocados por cátions existentes no zeólito natural (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , ...).

Deixou-se 1g do zeólito em contato com 100 mL de HCl durante 72 horas, sob agitação mecânica (4 rpm) à temperatura ambiente, em seguida efetuou-se a filtração. Logo após foi realizado a retrotitulação a fim de determinar a quantidade de íons H^+ trocáveis. A CTC foi determinada pela quantidade de H^+ adsorvido eletrostaticamente no sítio de troca do material zeolítico.

3.7 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A área superficial e o volume dos poros foram obtidos através da técnica de fisissorção em nitrogênio a baixa temperatura, cujo método utilizado foi Brunauer, Emmett e Teller (BET). Uma pequena quantidade de amostra após a secagem foi colocada no equipamento ASAP-2010 da Micromeritisa uma temperatura de 77 K sob uma faixa de pressão de 8 a 925 mmHg. E as condições do aparelho foram adaptadas para o material em estudo.

O método consiste na adsorção física de um gás a baixa temperatura, sendo que, a amostra deve passar por um processo de secagem, para então realizar-se o ensaio. Este ensaio é realizado pelo fluxo de um gás inerte que passa rapidamente através da amostra, em geral o gás utilizado para esse ensaio é o N_2 no ponto de ebulição (77,4 K) (BRUNAUER, 1938).

3.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada com o objetivo de verificar a perda de massa do zeólito com o aumento da temperatura. O experimento foi realizado em um equipamento Shimadzu TG50, a uma faixa de temperatura de $\sim 25 - 800^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de ar sintético a 100 mL/min .

3.9 MORFOLOGIA

Uma pequena amostra do zeólito natural foi inicialmente dispersa em etanol, colocado na superfície de um porta-amostra metálico revestido de ouro, que foi sonicada anteriormente por 25 minutos para completa eliminação de resíduos, depois foi levado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO 440i para fornecer imagens do material.

3.10 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CHUMBO (II) E COBRE (II)

Foram preparadas 500 ppm das soluções de chumbo e cobre a partir dos sais de Nitrato de Chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, e Nitrato de Cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectivamente para a realização dos ensaios de cinética. Já para traçar as isotermas dos metais preparou-se mais soluções, de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, em concentrações de 100, 250, 500, 750 e 1000 ppm.

3.11 COLETA DA ÁGUA DO POÇO

As amostras da água foram coletadas em um poço residencial de uma comunidade situada no CIFS (Figuras 6, 7 e 8). Inicialmente fez-se a homogeneização da água no

poço e coletou-se três amostras do centro cilíndrico do poço, sendo uma da parte superior e uma do meio e uma do fundo, depois colocou-se as três amostras em um único recipiente e homogeneizou novamente. Feito isso, pegou-se essa amostra e transferiu para um recipiente de vidro contendo 5 mL de HCl mais 5 mL de HNO₃ para destruir os compostos orgânicos presentes. Em seguida fez-se a digestão das amostras e ajustou-se para o pH 5,0 com HNO₃ e NaOH a 0,1 mol. L⁻¹ e um pHmetro para que pudesse fazer as leituras iniciais dos metais de chumbo e cobre contidos no mesmo.



Figura 6: Poço da Residência no CIFS.
Fonte: Foto do autor (2011).



Figura 7: Parte interna do Poço.
Fonte: Foto do autor (2011).



Figura 8: Área externa do Poço.
Fonte: Foto do autor (2011).

3.12 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DAS SOLUÇÕES COM O ZEÓLITO

3.12.1 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos para adsorção do chumbo e do cobre sobre a clinoptilolita foram realizados adicionando-se 0,5 g do adsorvente a 100 mL da solução do adsorbato (concentração inicial de 500 mg/L). As soluções foram preparadas a partir dos reagentes nitrato de chumbo (II), $Pb(NO_3)_2$, e nitrato de cobre (II), $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$. As soluções ficaram sob agitação a 4 rpm (Figura 9-a) e as alíquotas para análise foram retiradas em intervalos de tempos pré-definidos de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Após cada intervalo de tempo foram retiradas alíquotas de 100 μ L e diluídas em balão de 10 ml, em seguida filtrou-se as soluções (Figura 9-b) rapidamente para evitar maior adsorção do zeólito em meio da solução. As concentrações dos cátions foram determinadas por Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS). Todos os ensaios de adsorção foram realizados a uma temperatura de aproximadamente 25°C, com o pH ajustado em 5,0 com soluções de ácido nítrico, HNO_3 , ou hidróxido de sódio, $NaOH$, 0,1 mol L^{-1} .

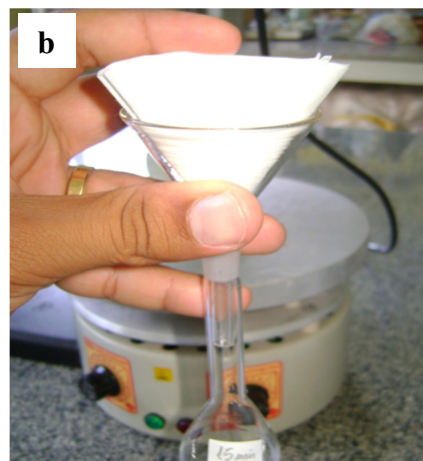
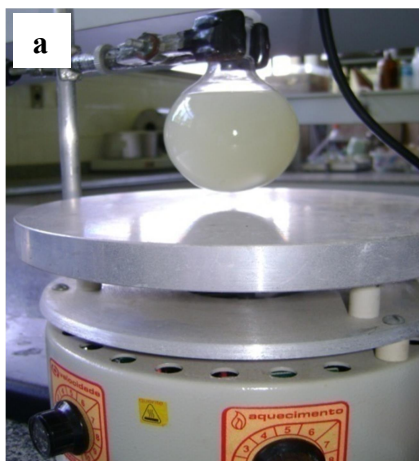


Figura 9: (a) Agitador Magnético

(b) Filtração da solução com zeólito

Fonte: Foto do autor (2011).

A cinética de reação foi avaliada através da aplicação dos dados ao modelo cinético de segunda ordem. A forma linear da equação 3 cinética mostrada a seguir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad 3$$

em que: q_e é a quantidade do cátion adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade do cátion adsorvido no tempo t (mg g^{-1}); $h = k q_e^2$; e k é a constante de equilíbrio de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.12.2 Isotermas de adsorção

As soluções foram preparadas a partir dos reagentes nitrato de chumbo (II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, e nitrato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em concentrações de 100, 250, 500, 750 e 1000 ppm.

Para a isoterma pesou-se cinco amostras do zeólito a 0,5 g e colocou-se para agitar junto com as soluções de 100, 250, 500, 750 e 1000 ppm, de cada metal chumbo (II) e cobre (II), em agitador magnético à 4 rpm. O tempo de agitação escolhido foi o melhor tempo de adsorção do estudo da cinética. Em seguida, filtrou-se em papel filtro e a leitura foi realizada no AAS. A adsorção foi avaliada quantitativamente pelas Isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.13 ENSAIOS DA ADSORÇÃO DA ÁGUA DO POÇO COM O ZEÓLITO

Após determinar a concentração inicial dos metais, chumbo (II) e cobre (II), na água de poço, realizou-se o ensaio de adsorção. As amostras foram preparadas em triplicadas, e o volume da água de poço utilizado para o ensaio foi de 100 mL em 0,5 g de clinoptilolita. As amostras ficaram em agitação magnética a 4 rpm. O tempo de agitação escolhido foi o melhor tempo de adsorção do estudo da cinética para o chumbo e cobre. Em seguida, filtrou-se em papel filtro e por último fez-se a leitura da adsorção do chumbo e do cobre no AAS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA SIMPLIFICADA

A clinoptilolita Celta Brasil apresenta elevada cristalinidade como pode ser observado pela Figura 10. O difratograma revelou reflexos intensos em $9,80^\circ$; $22,40^\circ$ e $25,73^\circ$ 2θ característicos da família heulandita (HEU) (ARMBRUSTER, 2001). É sabido que o zeólito fornecido pela Empresa Celta Brasil apresenta principalmente a clinoptilolita, como fase cristalina principal (HIGARASHI et al, 2008), mas como se trata de um zeólito natural, pode haver alguma contaminação. Devido às similaridades entre as fases clinoptilolita e mordenita (ARMBRUSTER, 2001), este zeólito pode apresentar pequena contaminação por esta última fase como observado na Figura 11. Para verificar a possível presença da mordenita no zeólito comercial da Celta Brasil, foram realizados estudos envolvendo a difração de raios X como análise quantitativa. Para isto foi usado o zeólito mordenita como padrão interno, este zeólito foi produzido em laboratório seguindo os trabalhos Selvam et al., (2002).

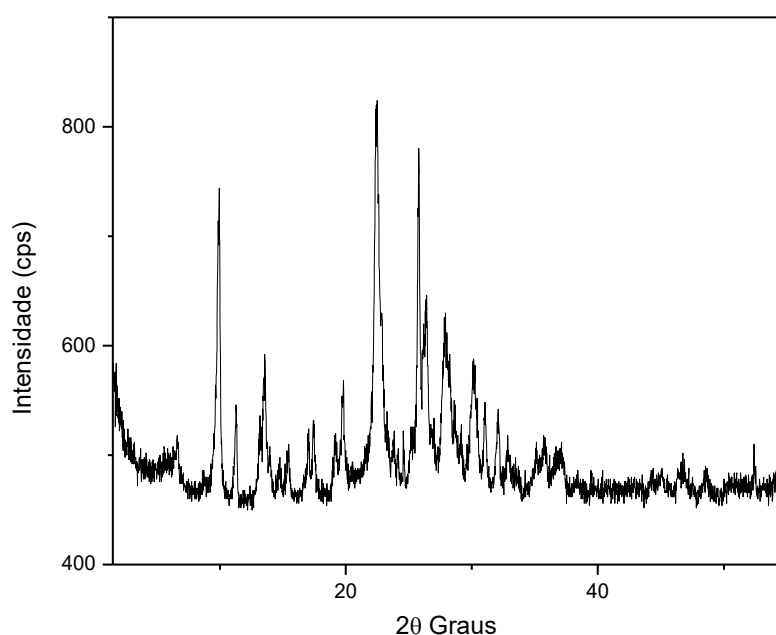


Figura 10: Difratograma de raios-X do zeólito natural clinoptilolita.

Fonte: Fornecido pela empresa Celta Brasil.

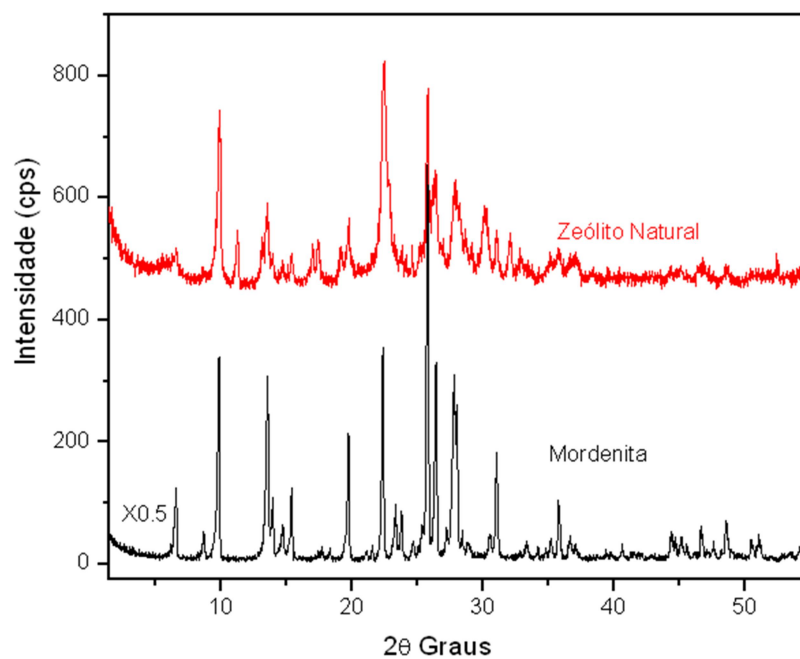


Figura 11: Difratoograma de raios-X do zeólito natural comercial e da mordenita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

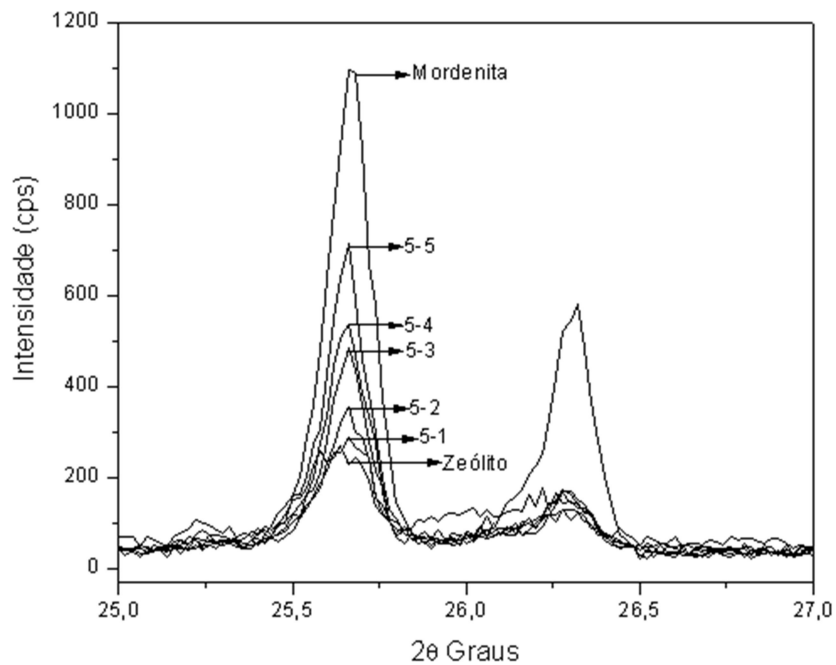


Figura 12: Ampliação dos picos na faixa de 25 a 27 θ para as misturas 5:1, 5:2, 5:3, 5:4, 5:5 do zeólito com a mordenita e dos brancos do zeólito e da mordenita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando-se a faixas de 25° a $27^{\circ} 2\theta$, verificamos que as fases mordenita e clinoptilolita se sobrepõem. As misturas da clinoptilolita natural com a mordenita foram preparadas nas proporções 5:1, 5:2, 5:3, 5:4 e 5:5. Os difratogramas da Figura 12 apresentam as reflexões na região de $25-26^{\circ} 2\theta$, para as diferentes proporções mordenita : clinoptilolita definidas neste trabalho. O pico $25,61^{\circ} 2\theta$ referente ao plano (202), de elevada intensidade no padrão cristalográfico da mordenita, foi considerado como referência. Observamos que as diferentes concentrações da mordenita se refletem na intensidade deste pico.

Identificados a presença de mordenita e clinoptilolita, a partir da mistura da mordenita com o zeólito calcula-se o percentual de mordenita encontrado e por diferença o percentual de clinoptilolita. Através das intensidades dos picos traçou-se a curva de difração da mordenita (g) em função da área de pico (Figura 13), obtendo-se assim a equação da reta, onde x representa à quantidade de mordenita no zeólito e y a razão entre a intensidade do pico e a massa utilizada.

Pela correlação estabelecida entre a intensidade do pico e quantidade de mordenita na mistura, observamos um bom ajuste linear com fator de correlação (R^2) maior que 0,95. A partir da equação linear determinamos 19% de mordenita presente na clinoptilolita da Celta Brasil. Desta forma, o zeólito natural apresenta 81% de fase clinoptilolita.

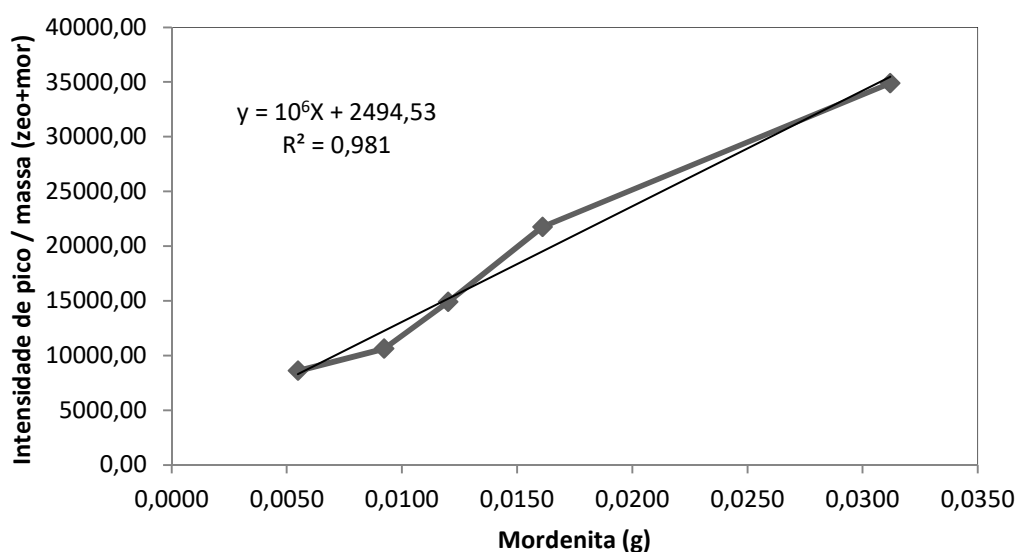


Figura 13: Gráfico da mordenita em função da intensidade de pico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Composição Química

A Tabela 7 apresenta a composição química da clinoptilolita (Celta Brasil) por fluorescência de raios X (XRF) e plasma indutivo acoplado (ICP).

Tabela 7: Resultado da composição química do zeólito natural (Celta Brasil).

Componentes	XRF (%)	ICP (%)
SiO ₂	79,16	78,26
AlO ₃	11,13	11,18
CaO	3,38	2,07
K ₂ O	1,95	1,83
Fe ₂ O ₃	1,58	0,96
Na ₂ O	1,21	1,60
MgO	1,13	3,99
TiO ₂	0,28	0,11

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela análise elementar da clinoptilolita, observa-se que os compostos em predominância encontrados são o óxido de silício e o óxido de alumínio, logo após os óxidos de outros metais como o cálcio, potássio, ferro, sódio, magnésio e titânio em percentuais muito menores. Esta composição é similar àquelas encontradas para clinoptilolita de origens diversas como relatados na literatura por alguns autores (tabela 8).

Tabela 8: Resultados de percentuais de massa para diversos autores em análises com zeólito tipo clinoptilolita.

Componentes	(Kurtoglu et al. (2005) (%))	Inglezakis et al. (2002) (%)
SiO ₂	74,70	70,08
AlO ₃	13,70	11,72
CaO	2,76	3,18
K ₂ O	5,25	3,50
Fe ₂ O ₃	1,45	0,67
Na ₂ O	1,07	0,55
MgO	0,69	---
TiO ₂	0,15	---

Fonte: Elaborada pelo autor.

Vale ressaltar que os elementos químicos encontrados na análise ajudam a identificar melhor o tipo de material em estudo, através dos percentuais encontrados dos elementos, como também é necessário para se fazer posteriormente a quantificação dos dados com o uso da técnica.

Como a análise é quantitativa é possível calcular a razão silício versus alumínio a partir dos óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) no zeólito.

Para 1 g do zeólito foram encontrados 78,26 % de SiO₂ e 11,18 % de Al₂O₃ que correspondem a 0,0131 mol de Si e 0,0022 mol de Al respectivamente. Sendo assim a razão Si/Al é de 5,95.

4.3 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)

A capacidade de troca cationica encontrada para o zeólito clinoptilolita foi de 1,07 meq/g, resultado compreendido na faixa entre 0,6 e 2,3 meq/g típica para este zeólito natural segundo Wang e Peng (2010). Valores diferenciados para alguns autores da CTC da clinoptilolita podem estar relacionados ao tipo de cátion utilizado e ao tempo de troca cationica promovido.

Correia et al. (2010) determinaram a CTC da clinoptilolita Celta Brasil utilizando o acetato de amônio como trocador. Os autores prepararam soluções com 20g

do zeólito e 125 mL de uma solução de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹, pH 7. O tempo de contato entre o material zeolítico e o acetato de amônio foi de 16 horas e o amônio foi destilado pelo método Kjeldahl. O valor encontrado foi de 1,00 meq/g, valor menor do que o encontrado para a clinoptilolita neste trabalho, mas a diferença não é significativa e tanto o cátion trocador quanto o tempo de troca foram diferentes, o que dificulta estabelecer uma relação entre estes valores. No entanto, os resultados reforçam a idéia de que cátions e tempo são variáveis que influenciam no valor da CTC. Para o autor Shahwan e outros, o tempo de 24 horas e CaCl₂ registraram um valor de 1,93 meq g⁻¹ de CTC.

Presume-se que o método utilizado, recomendado como padrão para a determinação de CTC, se mostrou adequado para estimar a CTC real de materiais zeolíticos avaliados. Para outros autores que obtiveram valores diferenciados, isto provavelmente se deve ao tempo de contato das amostras com o cátion saturante não possa ter sido o suficiente para que ocorresse a efetiva saturação dos sítios, segundo Kitsopoulos (1999), o tempo de contato necessário para a saturação dos sítios dos zeólitos é de doze dias (CORREIA et al., 2010). Como também, devido ao zeólito ser de origem natural a amostra possa estar constituída por outros minerais (SHINZATO et al., 2008).

4.4 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO A 77K (-196°C)

Para a determinação da distribuição do tamanho de poros de um material, utiliza-se normalmente o método BET, esse método leva esse nome em homenagem aos idealizadores, Brunauer, Emmet e Teller.

Resultados como volume de poros, área superficial, área externa e área de microporos estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9: Área superficial pelo método BET (m²/g) e o volume dos microporos (cm³/g).

Adsorvente	Área Superficial	Área Externa	Área Microporos	Vol. Microporos
Zeólito	197	78	119	0,049

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que o zeólito é formado essencialmente por microporos, sendo a proporção microporos/área externa de aproximadamente 2:1, de acordo com os resultados fornecidos pelo método BET.

O gráfico da isoterma de adsorção de nitrogênio para o zeólito encontra-se na Figura 14.

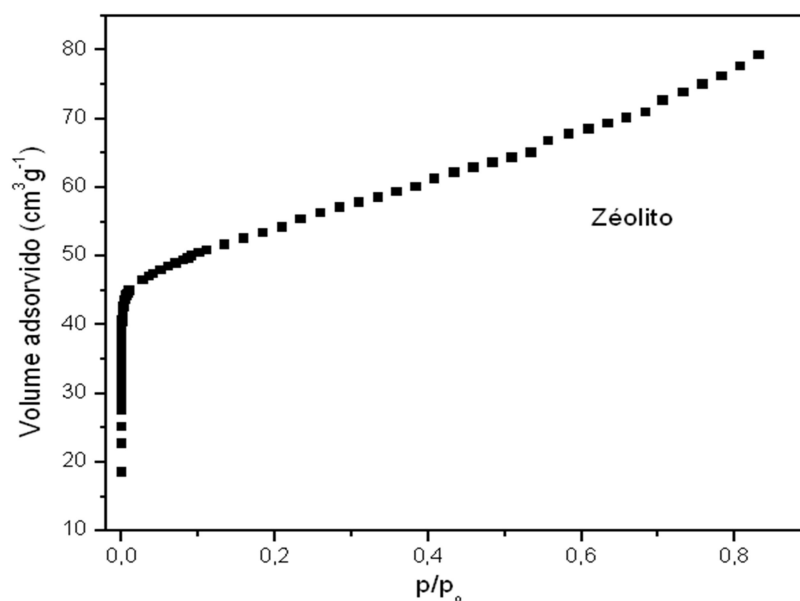


Figura 14: Isotermas de fisissorção de N₂ do zeólito.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 AVALIAÇÃO DA PERDA DE MASSA COM O AUMENTO DA TEMPERATURA

Os resultados da análise termogravimétrica do zeólito está disposto na Figura 15, pode-se notar que de 25°C até 300 °C verifica-se um percentual de perda de massa significativo, compreendido pela perda de água superficial do zeólito. Após essa temperatura pode-se observar que não há perdas de massa significativas.

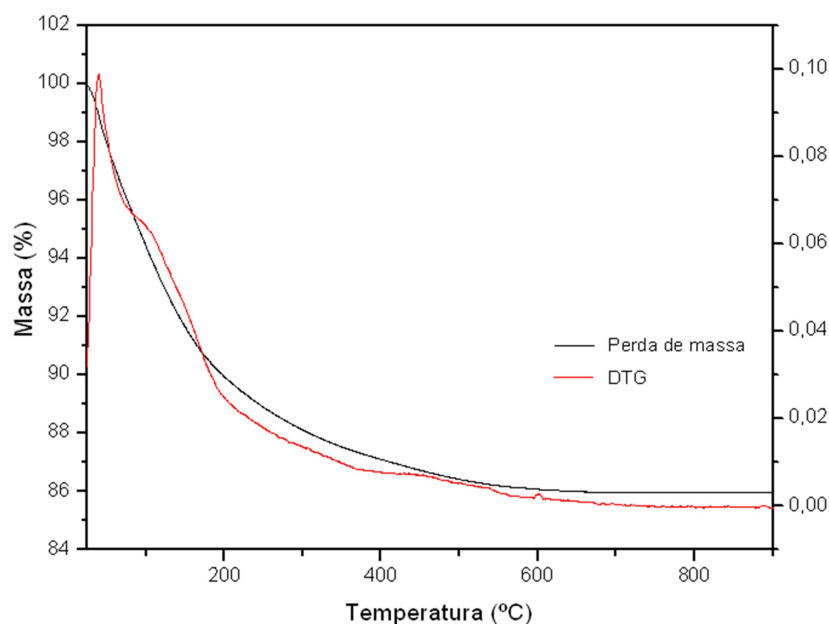


Figura 15: Gráfico de TGA, mostrando a perda de massa e a derivada da curva termogravimétrica em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As análises apresentaram perda de massa em torno de 12,1 % e massa residual de 87,9 %. O pico da derivada ocorreu em aproximadamente 40°C após isso o material não apresentou outros picos de perda de massa.

4.6 MORFOLOGIA

A caracterização superficial foi realizada com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons.

A Figura 16 mostra as imagens da morfologia do zeólito ampliadas em 1000, 2000 e 5000 vezes. Pode-se notar que as imagens (A) e (B) aparecem formas de cristais não muito organizadas e para (C) aparecem cristais em forma de triângulo.

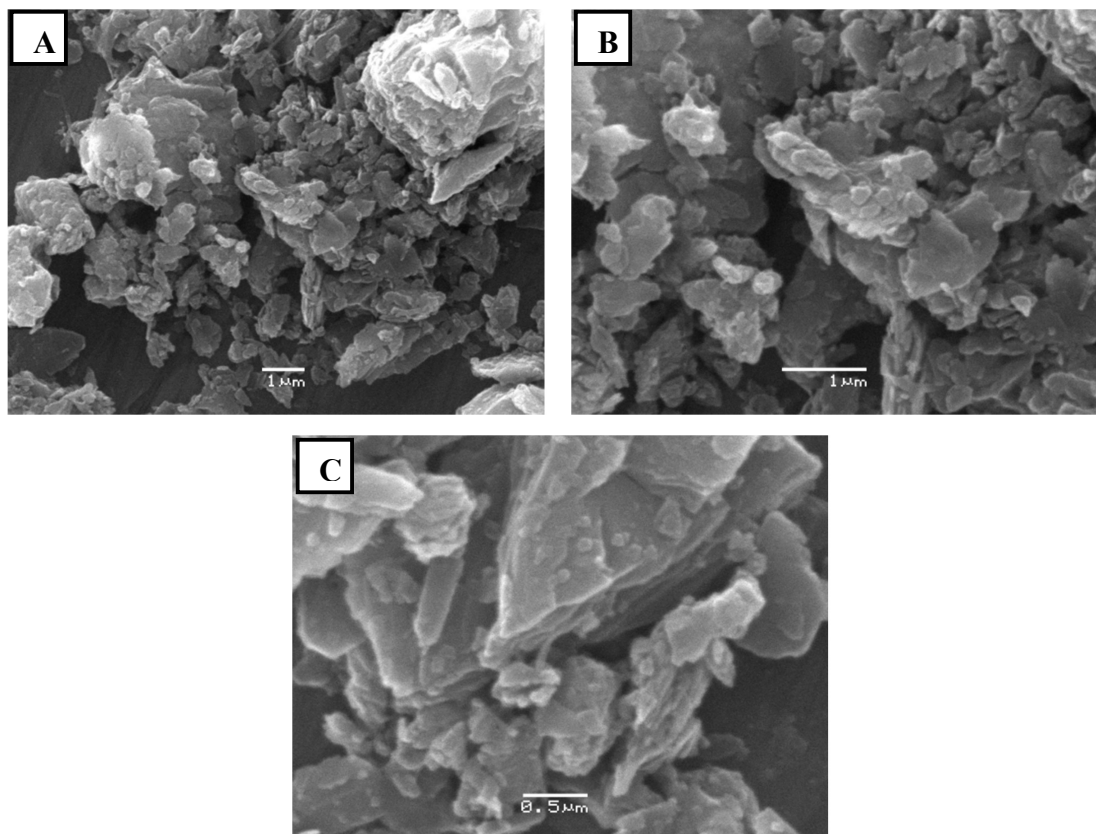


Figura 16: Imagens da morfologia do zeólito (A), (B) e (C) aumentados em 1000, 2000 e em 5000 vezes, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DAS SOLUÇÕES COM O ZEÓLITO

4.7.1 Cinética de Adsorção

A Figura 17 mostra a quantidade de adsorção dos cátions Pb^{2+} e Cu^{2+} pela clinoptilolita de uma solução com concentração inicial de 500 mg/L, em tempo de contato variando de 30 a 180 minutos. A taxa de adsorção é elevada ainda nos primeiros 30 minutos do processo de adsorção, e o cobre é quase que completamente adsorvido após 60 minutos. A adsorção rápida inicial pode ser atribuída à troca iônica com os cátions superficiais do zeólito. Para o chumbo, o aumento na adsorção é verificada pelo maior tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente. Em 120 minutos de equilíbrio,

a superfície da clinoptilolita torna-se saturada para cada solução simples dos metais, e a eficiência de remoção torna-se constante.

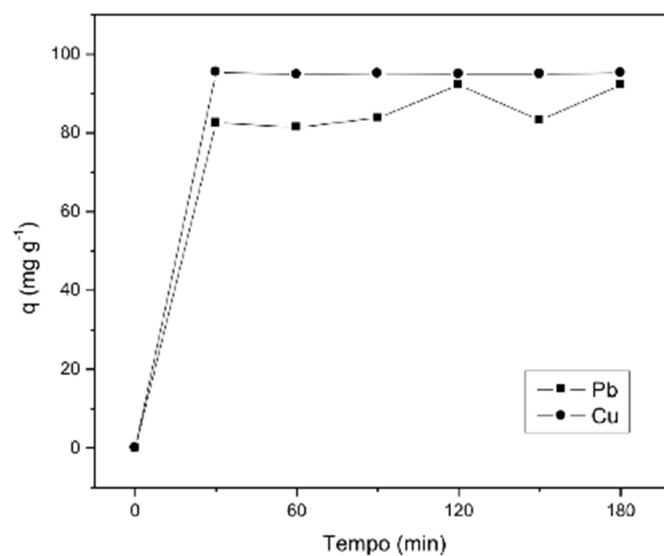


Figura 17: Quantidade de adsorção do Chumbo (II) e Cobre (II) em função do tempo de adsorção com o zeólito clinoptilolita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 18 apresenta a variação linear de t/q_t com o tempo t com boa linearização para os dois metais.

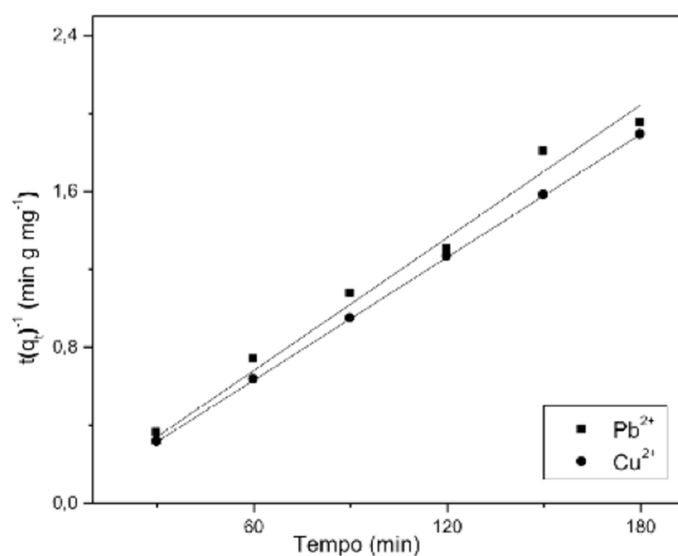


Figura 18: Cinética de adsorção pseudo-segunda ordem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os coeficientes de correlação (R^2) mostram uma boa correlação entres os dados experimentais ($R^2 > 0,95$), Tabela 10. A tendência linear dos dados experimentais se adéqua ao mecanismo de reação pseudo-segunda ordem, sugerindo que a adsorção química seja etapa limitante do processo.

Tabela 10: Modelo cinético de pseudo segunda ordem e dados físico-químicos.

	Pb²⁺	Cu²⁺
Modelo cinético de segunda ordem		
R²	0,9877	0,9999
K (g/mg min)	0,0017	0,1032
q_e (mg/g)	92,59	95,15
Dados Físico-Químicos		
Raio Iônico (Å)	1,21	0,80
Entalpia (kJ/mol)	-1481	-2100

Fonte: Elaborada pelo autor.

A taxa de adsorção (K) do cobre é bastante elevada quando se compara com o valor obtido para o chumbo. No entanto, a diferença entre as capacidades de adsorção máxima (q_e) dos metais é insignificante. Os cátions são adsorvidas em quantidades equivalentes a partir de 120 minutos de contato com o adsorvente. A maior afinidade do Pb^{2+} pela clinoptilolita e baixa seletividade para o Cu^{2+} é bastante divulgado na literatura (Wang; Peng, 2010; Langella et al., 2000; Inglezakise et al., 2002), contudo a dependência da seletividade de troca iônica para os zeólitos com a estrutura e composição do zeólito, raio catiônico e energia de hidratação do metal podem alterar substancialmente os resultados experimentais em diferentes condições de ensaios (INGLEZAKIS et al., 2002). Considerando os dados cinéticos na Tabela 10, a maior rapidez de adsorção do cobre resulta de seu menor raio iônico. No entanto, depois de um determinado tempo, o efeito da energia de hidratação se torna significativo, e o chumbo, que possui menor energia de hidratação é adsorvido em quantidades equivalentes. A menor energia de hidratação do chumbo significa que este perde sua esfera de hidratação mais facilmente do que o cobre. Este fato pode explicar a afinidade do chumbo pela clinoptilolita (SHINZATO, 2008; MCKAY et al., 1998). Desta forma, a adsorção do Pb^{2+} e Cu^{2+} podem ser comparáveis quando a adsorção atinge equilíbrio cinético a partir de uma solução de 500mg/L.

4.7.2 Isoterma de adsorção

Os dados de adsorção em função da concentração das soluções simples dos metais confirmam a afinidade destes pelo zeólito natural. Observamos que em concentrações abaixo de 400 mg/L a seletividade do Pb^{2+} é maior do que a do Cu^{2+} , mas com o aumento da concentração esta diferença é menos pronunciada e pode haver uma variação a depender da concentração (Figura 19).

Os dados de equilíbrio foram modelados pelas equações de Langmuir e Freundlich. A Tabela 11 apresenta os parâmetros para os dois modelos onde podemos observar pelo fator de correlação (R^2) que a Isoterma de Freundlich se ajusta melhor aos dados experimentais. A expressão exponencial deste modelo é aplicada em superfícies heterogêneas e tem se mostrado adequado em diversos dados de equilíbrio para adsorção de metais em clinoptilolita (OBTER; AKCAY, 2001). No entanto, a capacidade adsortiva calculada pelos dois modelos confirma a maior seletividade do chumbo pela clinoptilolita.

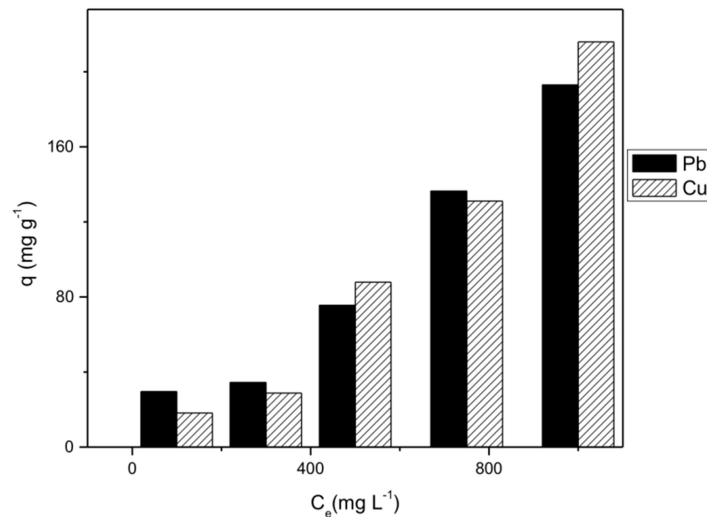


Figura 19: Isoterma de adsorção do zeólito clinoptilolita com o metal chumbo nas concentrações de 100 a 1000 ppm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A capacidade de adsorção encontrada pelo modelo de Langmuir para adsorção do Pb^{2+} é bastante elevado, 416,7 mg/g, e se aproxima do valor encontrado por Castaldi

et al, (2008). A capacidade de adsorção calculada por Freundlich para o chumbo também é superior a da calculada para o cobre.

Tabela 11: Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich e os respectivos coeficientes de correlação.

	Pb²⁺	Cu²⁺
Langmuir		
a (mg/g)	416,7	125,0
b (L/mg)	0,0084	0,0192
R²	0,9798	0,8911
Freundlich		
K (mg/g)	5,3260	2,2184
n	1,2629	0,9888
R²	0,9925	0,9911

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.7.3 Adsorção dos metais em água do poço

A análise da água do poço residencial em Feira de Santana revelou concentração do chumbo de 0,23 mg L⁻¹, superior àquela permitida pela resolução CONAMA 375/2005 para uso como água potável, 0,01 mg L⁻¹. A concentração do cobre encontrada foi de 0,01 mg L⁻¹, dentro do limite permitido. Após a adsorção, observou-se que o cobre foi completamente removido e apenas 48% do chumbo foi adsorvido pela clinoptilolita. A concentração final ficou em 0,12 mg L⁻¹ para o chumbo ainda está acima do limite permitido pelo CONAMA.

Esperava-se que a adsorção do chumbo pudesse ser mais eficiente considerando os valores de capacidade de adsorção encontrados nos modelos de Langmuir e Freundlich. Em soluções simples, a remoção do chumbo foi de 92%, um valor bastante significativo, e coerente com sua afinidade pelo zeólito. No entanto, para água do poço, a eficiência da adsorção do chumbo é significativamente afetada pela competição dos

outros íons. A água de poço possui outros cátions como contaminantes, mas este trabalho analisa a remoção do chumbo e cobre.

A competição entre cátions nos processos de adsorção em sistema multi-componentes tem sido estudada por alguns autores nos últimos anos, e os resultados apresentados revelam a dependência da seletividade destes íons com a química dos elementos e a natureza do adsorvente. No entanto, a seletividade do chumbo pela clinoptilolita em sistemas multi-componentes, de modo geral, tem sido apresentada como independente da presença de outros cátions no meio (WANG; PENG, 2010). A quantidade adsorvida é muitas vezes menor, mas a sua afinidade pela fase sólida é elevada pela sua baixa energia de hidratação que é significativa neste processo de adsorção em solução aquosa (OBTER; AKCAY, 2001).

No caso da água de poço, a seletividade do cobre foi maior. Evidentemente que a concentração deste metal é muito menor do que a do chumbo, mas este traço foi completamente removido. Além da concentração do meio, a adsorção do cobre é extremamente favorável como consequência de sua elevada velocidade de adsorção como apresentado pelos dados cinéticos modelados pela cinética de pseudo-segunda ordem, e sua relação carga/raio que deve ter promovido forte ligação com a superfície da clinoptilolita.

A clinoptilolita natural é um adsorvente promissor para ser utilizado na descontaminação da água de poço da região de Feira de Santana. Contudo, é necessário continuar com as investigações para conhecer a seletividade em relação aos outros cátions presentes neste sistema. Outra possibilidade é estudar a adsorção com a clinoptilolita tratada na tentativa de melhorar a eficiência na remoção do chumbo.

5. CONCLUSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZEÓLITO

- A análise cristalográfica simplificada comprovou através do difratograma do material analisado a similaridade aos zeólitos tipos clinoptilolita e mordenita, cujas propriedades se assemelham mais ao zeólito tipo clinoptilolita contendo 81% e 19% de mordenita;
- A composição química também auxiliou na comprovação do tipo do zeólito. As técnicas identificaram os elementos químicos alumínio, silício e sódio como predominantes no material;
- Análise termogravimétrica mostrou o maior percentual de perdas de massa até aproximadamente 300°C. Após esta temperatura não houve mais perdas significativas;
- A CTC do zeólito obteve resultados similares a da clinoptilolita encontrada na literatura, podendo auxiliar para a compreensão dos processos de adsorção;
- Os resultados obtidos por meio do método BET ajudaram a traçar o perfil dos poros do material.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os dados cinéticos modelados para uma equação de pseudo-segunda ordem revelam que a velocidade de adsorção do cobre é superior a do chumbo. As isotermas de adsorção se ajustam melhor ao modelo de Freundlich e os valores de capacidade adsorptiva indicam maior seletividade ao chumbo para este zeólito.

Em sistemas reais, a eficiência de remoção para o chumbo é reduzida pela competição de outros íons presentes no sistema. O chumbo é removido em 48% em sistemas multi-componentes reais e em sistemas simples, sua adsorção atinge 92% no equilíbrio. Para o cobre sua remoção é de 93% em sistemas simples e sua remoção em sistemas multi-componentes é de 100%.

6. REFERENCIAS

- ACKLEYT, M. W., YANG, R. T. **Adsorption Characteristics of High-Exchange Clinoptilolites**. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 2523-2530. 1991.
- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. São Francisco Xavier, 524, 20550-013 Rio de Janeiro – RJ, 2002.
- AKCAY, O; OBTER, H. **Use of natural clinoptilolite to improve, water quality: sorption and selectivity studies of lead (II), copper (II), zinc (II), and nickel (II)**, *Water Environment Research* 79, 2007.
- ALLOWAY, B. J., **“Heavy metals in soil”**, Glasgow: Chapman & Hall, 339p. 1990.
- ALPATOVA, A., VERBYCH, S., BRYK, M., NIGMATULLIN, R., HILAL, N., **Ultrafiltration of Water Containing Natural Organic Matter: Heavy Metal Removing in the Hybrid Complexation – ultrafiltration process, Separation and Purification Technology**. 2004.
- ARMBRUSTER, T. **Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 135, p. 13-27. 2001.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D., **“A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals”**, *Water Research*, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, 2 ed. New York: W. H. Freeman and Company. 557 pp. 2002.
- BOSCO, S.M.D.; JIMENEZ, R.S.; CARVALHO, W.A. **Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28: 424-431. 2005.
- BRAGA, A. C; MORGON, N. H. **Descrições Estruturais Cristalinas De Zeólitos**. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007.
- BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieves**. New York, John Wiley and Sons, p. 771, 1974.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. *Journal of American Chemical Society*, v.60, n.2, p.309-319, 1938.
- CALVO B. ET AL.. **Continuous elimination of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ and NH⁴⁺ from acidic waters by ionic exchange on natural zeólitos**. *Journal of Hazardous Materials* 166 619–627, (2009).

CASTALDI, P.;SANTONA, L.;ENZO, S.; MELIS, P. **Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations.** Journal of Hazardous Materials, v. 156, p. 428–434. 2008.

CIFS, histórico. Disponível em: <http://www.cifs.com.br/historico.php>. Acesso em 09 de dezembro de 2010.

CONAMA - **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE.** Resolução N° 357, de 17 de março de 2005; **MINISTÉRIO DO DESENVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE,** 2005.

CORREIA, T. A.;CAMPOS, M. L.;ALMEIDA, J. A.; MIQUELLUTI, D. J.; SOUZA, M. C.**Caracterização de zeólitas do Município de Urupema, SC, e sua capacidade de remoção de Cu²⁺ de soluções aquosas.** Revista de Ciências Agroveterinárias. Lages, v.9, p. 29-38. 2010.

DAVIS M.L. E CORNWELL D.A. **Introduction to environmental engineering.** McGraw Hill, New York, 924 pp. 1991.

DOULA, M.K. and DIMIRKOU, A. **Use of an iron-over exchanged clinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples.** Journal of Hazardous Materials, v. 151, p.738-745. 2008.

FERNANDÉZ, T.C.J. **Seletividade da Clinoptilolita Natural por Metais Tóxicos em Sistemas Aquosos.** Tese de Doutorado em Química, UFSC, 2004.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea,** Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

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 storm water: Experimental comparison of 11 different sorbents.** Water Research, 41: 591-602. 2007.

GIANNETTO, G. P.; **Zeolitas: Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales.** Ed. Innocación Tecnológica: Caracas, 1990.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.** Advances in Environmental Research 8, 553. 2004.

GONZALEZA, J.E.G.; ELSENC, J.; ALCANTARA, R.A **Continuous elimination of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ and NH₄⁺ from acidic waters by ionic exchange on natural zeólitos.** Journal of Hazardous Materials p. 166, 2009.

GUISNET, M.; GILSON, J. P. **Introduction to zeolite science and technology.** Zeolite for cleaner technologies. [S. l.]: Imperial College Press, p. 1-28. 2002.

HARBEN, P.W.; KUZVART, M. **Industrial Minerals – A Global Geology**. London, Industrial Minerals Information Ltd, p. 462, 1996.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X.; **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer**. New York: John Wiley & Chichester; p.89-2, 1994.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A. e MATTEI, R. M. **Aplicação de Adsorção Para Remover Amônia de Efluentes Suinícolas Pré-Tratados**. Química Nova, v. 31, p. 1156-1160. 2008.

HO, Y.S. and McKAY, G. **Kinetic Model for Lead(II) Sorption on to Peat**. Adsorption, Science and Technology, v. 16, p. 243-255. 1998.

HOMEM, E. M., “**Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**”, Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, 112p., 2001.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H.P. **Equilibrium kinetic ion Exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite**; Water Research, v.36, p.2784-2792, 2002.

IUPAC. **Manual of symbols and terminology**. Pure appl. Chem., v. 31, 1978.

JIMENEZ, R.S; BOSCO, S.M.D; CARVALHO, W.A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Rod. D. Pedro I, km 136, 13086-900 Campinas – SP, 2005.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolite em coluna de leito fixo**. FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQ. Campinas – SP, 2006.

KURTOGLU, A.E.; ATUN, G. **Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite**. Science direct, 2005.

LANGELLA, A.; PANSINI, M.; CAPPELLETTI, P.; DE GENNARO, B.; GENNARO, M.; COLELLA, C. **NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ sedimentar y clinoptilolite**, North Sardinia, Italy. Microporous and Mesoporous Materials, 37: 337–343, 2004.

LEE, J. D., 1997, Química Inorgânica Não Tão Concisa. 4ed. São Paulo, Edgard Blucher, 452 p.

LIMA, A. C. P. **Avaliação da qualidade da água do aquífero subterrâneo do entorno do Centro Industrial do Subaé**. Feira de Santana, Bahia. Dissertação de Mestrado UEFS, 2009.

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

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq, 1995. (Série Tecnologia Mineral, vol. 68). 35 p. 1995.

MAHABADI, A.; HAJABBASI, M.A.; KHADEMI, H.; KAZEMIAN, H. **Soil cadmium stabilization using Iranian natural zeolite**. Sciencedirect, 2006.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.. **Peneiras Moleculares. Selecionando moléculas por seu tamanho**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola Edição especial – Maio 2001.

MATHEICAL, J.T., YU, Q. **“Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Australian Marine Algae”**, Bioresource Technology, v. 69, pp. 223-229, 1999.

MCKAY, G.; BLAIR, H.S.; GARDEN, J.R. **Adsorption of dyes on chitin**. Equilibrium studies. Journal of Applied Polymer Science, 27: 3043-3057, 1998.

METCALF, E. **Waste water Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. New York, McGraw-Hill. 2^o Ed., 1979.

OLIVEIRA, D.N.; YOSHIDA, I. V. P.; PASTORE, H.O. **Preparação de zeólito utilizando papelão como template**. Instituto de Química – IQ, Unicamp, 2007.

ÖREN, A.H.; KAYA, A. **Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites**. Journal of Hazardous Materials, B131:59-65, 2006.

OTER, O.; AKCAY, H. **Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead(II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II)**. Water Environment Research, v. 79, p.329-335. 2007.

OUKI, S. K.; KAVANNAGH, M. **Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents**. Waste Management Research, 15: 383-394, 1997.

PERRY, R. H., CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. Guanabara Dois. Rio de Janeiro. 1980.

PITCHER, S.K.; SLADE, R.C.T.; WARD, N.I. **Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites**. Science of the Total Environment, 334/335: 161–166.2004.

REZENDE N.G.M.A. & ANGÉLICA R.S. **Sedimentar y zeolites in Brazil**. Miner. Petrogr. Acta, 42:71-82, 1999.

RUPP, M. T. C.; **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & sons.1984.

SELVAM, T.; SCHWIEGER, W. **Synthesis and characterization of mordenite (MOR) zeólito derived from a layered silicate Na-magadiite**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 142, 407-414, 2002.

SENE E. E MOREIRA J. C. **Espaço geográfico e globalização**. Scipione, São Paulo, 560pp., 1998.

SHAHWAN E OUTROS. **Effect of magnesium carbonate on the uptake of aqueous zinc and lead ions by natural kaolinite and clinoptilolite**. *Revista Science Direct*, 2005.

SHANNON, M. A., BOHN, P. W., ELIMELECH, M., GEORGIADIS, J. G., MARINAS, B. J., MAYES, A. M. **Science and technology for water purification in the coming decades**. *Nature*, 20, 452, 2008.

SHINZATO, M.C. **Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitas Naturais: Revisão Crítica**. *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, 27-28 (1/2), 65-78, 2007.

SHINZATO, M.C.; MONTANHEIRO, T.J.; JANASI, V.A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J.K. (inédito). **Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da Formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná (SP)**. *Química Nova*, submetido, 2008.

SPRYNSKYY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A.P.; NAMIESNIK, J.. **Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304: 21-28. 2006.

TAO, Y. F.; QIU, Y.; FANG, S. Y.; LIU, Z. Y.; WANG, Y.; ZHU, J. H. **Trapping the lead ion in multi-components aqueous solution by natural clinoptilolite**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 282-288. 2010.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de Divinilbenzeno**. *Química Nova*, 24, 808, 2001.

VEIT, M. T., “**Estimação de parâmetros de transferência de massa para biossorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha Sargassum filipendula**”, Tese de Doutorado, DEQ/UEM, Maringá-PR, 2006.

VIRTA, R. L. **Zeolites: Advance Release**. In: Estados Unidos. U. S. Geological Survey. *Minerals Yearbook 2008*. [S. l.], 5 p. 2009.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry – a global perspective**. Oxford University Press, 515 p. 2005.

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

WANG, X.-S.; HUANG, J.; HU, H.-Q.; WANG, J.; QIN, Y. **Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solutions by Na-mordenite.** Journal of Hazardous Materials, 142: 468-476, 2007.

WIDIASTUTIA, N., WUA, H., ANGB, M., ZHANGA, D. **The potential application of natural zeolite for greywater treatment.** Desalination 218, 271. 2008.

WOINARSKI, A.Z.; SNAPE, I.; STEVENS, G.W.; STARK, S.C. **The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica.** Cold Regions Science and Technology, 37: 159– 168, 2003.

YUAN, G.; SEYAMA, H.; SOMA, M.; THENG, B.K.G.; TANAKA, A. **Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies.** Journal of Environmental Science and Health (Part A, Environmental Science and Engineering), 34: 625-648. 1999.