

## REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO POR ZEÓLITAS NATURAIS: REVISÃO CRÍTICA

Mirian Chieko SHINZATO

### RESUMO

Nesta síntese são discutidos os resultados de trabalhos publicados nos últimos anos referentes à aplicação das zeólitas naturais na remoção de metais pesados em solução. A seqüência de seletividade iônica, bem como os parâmetros associados à eficiência de adsorção e capacidade de troca catiônica (CTC), estão inteiramente relacionados à estrutura cristalina das zeólitas e às características químicas dos íons encontrados em solução. Cabe ressaltar que, algumas variáveis externas como temperatura, pH e concentração iônica inicial podem interferir no processo de remoção de metais, assim como na seqüência de seletividade iônica. De forma geral, íons com menor energia de hidratação possuem maior preferência pelos sítios de troca disponíveis nas estruturas das zeólitas. A eficiência de remoção de íons de maior energia de hidratação, por sua vez, pode ser controlada pela sua concentração na solução: quanto menor, melhor. Verifica-se, portanto, que as zeólitas naturais possuem grande potencial de aplicação em tratamentos de efluentes contaminados com metais pesados.

*Palavras-chave:* zeólitas naturais, adsorção, troca iônica, metais pesados.

### ABSTRACT

Recent work on the application of natural zeolites to the removal of heavy metals in solution is discussed. Ionic selectivity sequences of natural zeolites, as well as parameters associated with their efficiency of adsorption and ionic exchange, are closely related to their crystal structure and the chemical characteristics of the ions in solution. It is noteworthy that some external variables such as temperature, pH and initial ion concentration can interfere in the process of removal of heavy metals in solution, as well as in the sequence of ionic selectivity. In general, ions with low energy of hydration have greater preference for available charged exchange sites within the zeolite framework. The efficiency of removal of ions with higher energy of hydration, in turn, can be controlled by its solution concentration: the less concentrated the better. It is evident, therefore, that natural zeolites have a great potential in the treatment of effluents contaminated by heavy metals.

*Keywords:* natural zeolites, adsorption, ionic exchange, heavy metals.

### 1 INTRODUÇÃO

As zeólitas foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Freiherr 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 peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água (COOMBS *et al.* 1997). Somente em 1926 a propriedade de adsorção e o termo

“peneira molecular” – referente à inserção de pequenas moléculas e exclusão das maiores – foram atribuídos a um tipo de zeólita denominada cabazita (BRAGA & MORGAN 2007).

No final dos anos 50, mais de 2000 ocorrências distintas de zeólitas naturais foram descobertas em mais de 40 países, e muitas aplicações industriais foram desenvolvidas baseadas em sua gama de propriedades físico-químicas (CELTA BRASIL 2008). De acordo com PASSAGLIA &

SHEPPARD (2001) existem 52 espécies de zeólitas distribuídas em 38 tipos de estruturas diferentes e mais de 150 espécies já foram sintetizadas no mundo todo (FLANIGEN 1981).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e de  $\text{AlO}_4$ , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de  $\text{AlO}_4$  são compensadas por cátions intersticiais ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (DANA 1981). Por isso, quando aquecida, a água nos canais desprende-se fácil e continuamente, deixando a estrutura intacta; após a desidratação completa da zeólita, os canais podem ser preenchidos novamente com água ou outras substâncias (DEER *et al.* 1966).

A estrutura da zeólita pode apresentar uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, com aberturas dos poros variando de 3 a 10 Å, conforme o tipo de estrutura (LUZ 1995). Cabe ressaltar que a uniformidade no tamanho e na forma dos anéis de oxigênio das zeólitas contrasta, por sua vez, com a relativa variedade de tamanho dos poros de outros materiais adsorventes como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado.

As revisões sobre zeólitas naturais enfocam principalmente suas propriedades tecnológicas, como de troca iônica (PABALAN & BERTETTI 2001), e seu uso em tratamentos de efluentes municipais e industriais (PANSINI 1996, KALLÓ 2001). A presente contribuição apresenta o estado da arte sobre a aplicação de zeólitas naturais na remoção de metais pesados em solução. PANSINI (1996) considera que esse tipo de uso encontra-se ainda em fase muito precoce, pois embora existam inúmeros trabalhos confirmando tal aplicação, pouco foi feito para colocá-la realmente em prática, seja em condições reais ou simulando um tratamento em escala piloto.

## 2 CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Existem várias classificações de zeólitas e muitas são, na realidade, derivadas de outras - por exemplo, ARMBRUSTER & GUNTER (2001) apresentam em seu trabalho uma classificação que se baseia na de GOTTARDI & GALLI (1985) que, por sua vez, já é uma modificação da classificação de BRECK (1974).

A classificação de BRECK (1974) é definida em termos de unidades fundamentais de construção secundárias (SBU's). As SBU's correspondem a estruturas geradas pelas ligações dos tetraedros (unidades primárias) como anéis, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais; são classificadas em 7 grupos:

- *Grupo 1 (S4R* - anel simples de 4 tetraedros): analcima, harmotome, phillipsita, gismondina, laumontita, paulingita, yugawaralita, (P).

- *Grupo 2 (S6R* - anel simples de 6 tetraedros): erionita, offretita, levyna, sodalita hidratada.

- *Grupo 3 (D4R* - anel duplo de 4 tetraedros): A, N-A, ZK-4.

- *Grupo 4 (D6R* - anel duplo de 6 tetraedros): faujasita, cabazita, gmelinita, (X, Y, ZK-5, L).

- *Grupo 5 ( $T_5O_{10}$ )*: natrolita, escolecita, mesolita, thomsonita, gonnardita, edingtonita.

- *Grupo 6 ( $T_8O_{16}$ )*: mordenita, dachiardita, ferrierita, epistilbita, bikitaíta.

- *Grupo 7 ( $T_{10}O_{20}$ )*: heulandita, clinoptilolita, estilbita, brewsterita.

Uma classificação similar à de BRECK (1974), adotada por GOTTARDI & GALLI (1985) subdivide a família de zeólitas em:

- *Zeólitas fibrosas* (ex: natrolita, escolecita, thomsonita, edingtonita, gonnardita).

- *Zeólitas com anel de conexão simples de 4 tetraedros* (ex: analcima, wairakita, laumontita, viseíta).

- *Zeólitas com anel de conexão dupla de 4 tetraedros* (ex: gismondina, phillipsita, garronita, amicita).

- *Zeólitas com anel (simples e duplo) de 6 tetraedros* (ex: gmelinita, cabazita, erionita, faujasita, levinita).

- *Zeólitas do grupo da mordenita* (ex: mordenita, dachiardita, ferrierita).

- *Zeólitas do grupo da heulandita* (ex: heulandita, clinoptilolita, estilbita, barrerita).

Há ainda a classificação que se baseia na configuração geométrica da estrutura cristalina da zeólita, identificada por um código de três letras, por exemplo: CHA (cabazita, willhendersonita), ERI (erionita), FAU (faujasita), HEU (clinoptilolita, heulandita), MOR (mordenita) etc. (BAERLOCHER *et al.* 2001).

Apesar de úteis, a enorme quantidade de classificações, em grande parte derivadas, pode causar confusão para muitos pesquisadores. Por isso o critério na escolha de uma deve ser definido pela natureza do trabalho (cristalográfico, mineralógico, etc.)

### 3 OCORRÊNCIAS DE ZEÓLITAS NATURAIS

Zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos, como em ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos (LUZ 1995). Podem ocorrer em amígdalas e fendas de rochas ígneas, principalmente em vulcânicas básicas, e também como constituintes de rochas metamórficas de baixo grau e sedimentares (HAY & SHEPPARD 2001). Segundo BARRER (1982) as ocorrências sedimentares freqüentemente correspondem a depósitos de grande interesse tecnológico e, usualmente, consistem de cimentos formados de cristais de zeólitas de dimensões muito pequenas.

A produção mundial de zeólita 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), Georgia (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).

Uma vez que no Brasil as jazidas de zeólitas naturais ainda não vêm sendo exploradas, este tipo de material não se encontra disponível no mercado nacional.

No entanto, em 1995, a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) divulgou a descoberta de um depósito de zeólitas com grande potencial para exploração. A reserva, o mais importante registro de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil, localiza-se na Formação Corda (Bacia do Parnaíba); dados preliminares apontam a ocorrência de quarenta tipos de zeólitas nesse depósito (DINIZ 1999). A zona mineralizada distribui-se por uma área superior a 1.000 km<sup>2</sup>, abrangendo parte dos estados do Maranhão e do Tocantins, e sua espessura alcança mais de 30m (REZENDE & MONTE 2005), compreendendo um pacote de arenitos eólicos e fluviais, cujo cimento (20 - 40% da rocha) é composto predominantemente por duas espécies de zeólitas – estilbita e laumontita (REZENDE 2002).

Até essa descoberta, havia apenas notícias de algumas ocorrências no Brasil, sem possibilidades de aproveitamento econômico. REZENDE & ANGÉLICA (1997) destacam as ocorrências de analcima na Formação Adamantina e heulandita

na Formação Botucatu, ambas na Bacia do Paraná, além de outras, nas formações Uberaba (Bacia do Paraná) e Macau (Bacia Potiguar). Destacam-se, ainda, as zeólitas associadas a basaltos (FRANCO 1952, 1953; MURATA *et al.* 1987) e dacitos amigdaloidais (JANASI *et al.* 2007) da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná).

As principais zeólitas exploradas no mundo são a clinoptilolita, cabazita, mordenita e phillipsita (REZENDE 2002), sendo, provavelmente, a clinoptilolita a mais abundante de todas as espécies de zeólitas (MING & DIXON 1987).

### 4 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS

Devido à grande uniformidade na composição e ao elevado teor de pureza, as espécies de zeólitas sintéticas são comumente utilizadas como catalisadores, enquanto as naturais, no tratamento de efluentes (AGUIAR *et al.* 2002). Cabe ressaltar que o baixo custo das zeólitas naturais tem proporcionado e estimulado o desenvolvimento de sistemas de tratamento mais baratos (DUARTE *et al.* 2002).

As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do (1) alto grau de hidratação, (2) baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); (3) alta estabilidade da estrutura cristalina e (4) presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (HARBEN & KUZVART 1996, Tabela 1).

Devido à capacidade de troca iônica das zeólitas, esses minerais têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais (DABROWSKI *et al.* 2004), domésticos (KALLÓ 2001), água de abastecimento (DOULA 2006, DIMIRKOU 2007), água subterrânea (ABADZIC & RYAN 2001), drenagem ácida de minerações (FUNGARO & IZIDORO 2006, RÍOS *et al.* 2008) e solos contaminados (GARAU *et al.* 2007). Cabe ressaltar também a importância do uso de zeólitas na recuperação de calor e energia solar (TCHERNEV 2001), na indústria de construção civil (COLELLA *et al.* 2001), como fertilizante na agricultura (MING & ALLEN 2001), na remoção de radionuclídeos liberados acidentalmente no meio ambiente como céσιο (ZAMZOW *et al.* 1990, FAGHIHIAN *et al.* 1999, DYER *et al.* 2000, ABUSAFI & YÜCEL 2002, BOSCH *et al.* 2004) e radio (ELEJALDE *et al.* 2007), na recuperação de metais como prata (BARRER *et al.* 1969; AKGÜL *et al.* 2006) e na

TABELA 1: Características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas (Fonte: modificado de HARBEN & KUZVART 1996).

Zeólita	Tamanho poro (Å)	Composição		Principais Usos
		Si/Al	Cátion	
<i>Poros grandes (máx. 7,5 Å)</i>				
X	7,4	1-1,5	Na	Craqueamento e redução catalítico seletivo de NO, NO <sub>2</sub> ; remoção de CO <sub>2</sub> ; separação de frutose-glicose; separação de N <sub>2</sub> atmosférico.
Y	7,4	1,5-3	Na	
US-Y	7,4	>3	H	
Mordenita	6x7	5,5	*N*	Hidroisomerização; desengraxante.
Mordenita	6x7	5-6	Na	Tratamento de rejeito nuclear.
Mordenita	6x7	5-10	H	Tratamento de esgoto urbano.
<i>Poros médios (máx. 6,3 Å)</i>				
Ferrierita	5,5x4,8	5-10	H	Desengraxante.
L type	6	3-3,5	K	Catalisador corretivo.
Silicalita	6	Infinito	H	Remoção de SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , traços org. da água.
ZSM-5	6	10-500	H	Desengraxante, craqueamento catalítico.
<i>Poros pequenos (máx. 4,3 Å)</i>				
Cabazita	4	4	*N*	Tratamento de resíduo radioativo.
Clinoptilolita	4x5	5	*N*	Tratamento de esgoto, resíduo nuclear.
Erionita	4	4	*N*	Craqueamento catalítico, remoção de metais.
Phillipsita	3	2	*N*	Remoção de metais em solução.
A	3	1	K, Na	Concentração de álcools.
A	4	1	Na	Construtor de detergente; remoção de CO <sub>2</sub> .
A	5	1	Ca, Na	Separação de iso/n-parafina; produção de O <sub>2</sub> .

\*N\* = zeólita natural com cátions variáveis - comumente representados por Na, K, Ca, Mg.

retenção de mercúrio (MELAMED & LUZ 2006) e de arsênio (ELIZALDE-GONZÁLES *et al.* 2001, HABUDA-STANIC *et al.* 2007).

A elevada superfície interna em relação à externa, dada pela estrutura microporosa das zeólitas, permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Essa transferência, por sua vez, é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica (AGUIAR *et al.* 2002). Esse processo seletivo, condicionado pela uniformidade dos microporos das zeólitas, permite que as mesmas sejam utilizadas como “peneiras moleculares” (DANA 1981). Tal aplicação baseia-se na remoção de água por aquecimento para aumentar o volume de vazios no mineral e promover, por exemplo, a separação de moléculas de hidrocarbonetos menores (como pentano e octano) daqueles ramificados, que são maiores (HARBEN & KUZVART 1996).

Outra aplicação de grande interesse da zeólita é como substituto do tripolifosfato de sódio utilizado na fabricação de detergentes. Devido ao fato de diminuir a concentração de fosfatos presentes em efluentes domésticos, evitando-se assim o processo de eutrofização em corpos d’água, o consumo desse mineral na forma sintética (zeólita A) vem aumentando em alguns países. Somente na

Europa são consumidas aproximadamente 650.000 t por ano; os maiores consumidores, em ordem de grandeza, são a Alemanha, o Reino Unido e a França (EUROPA 2002).

## 5 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO POR ZEÓLITAS NATURAIS

Inúmeros trabalhos vêm demonstrando que as zeólitas naturais apresentam alta seletividade por metais pesados em solução, tornando-as material valioso no tratamento de efluentes industriais, bem como na recuperação de metais de interesse econômico.

De forma geral, observa-se que os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica (JENNE 1998).

### 5.1 Adsorção química (quimiossorção)

A quimiossorção envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção, onde um determinado elemento ou substância (adsorvato)

é fixado fortemente à superfície do adsorvente. Isso ocorre pelo fato dos grupos funcionais (principalmente OH<sup>-</sup>) formarem fortes ligações químicas com o adsorvato, fora da esfera de hidratação (JENNE 1998).

### 5.1.1 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas, como as de Langmuir e de Freundlich, muito utilizadas em estudos de remoção de metais pesados em solução.

Ao contrário da isoterma de troca iônica (descrita mais adiante), nas isotermas de adsorção considera-se que o componente liberado pelo adsorvente não influencia na adsorção dos íons metálicos removidos da solução, não havendo, por isso, a necessidade de se determinar a concentração do íon liberado.

A equação de Langmuir (1) foi inicialmente desenvolvida para descrever a adsorção de moléculas de gases sobre uma superfície planar, e sugere, como hipótese, que a adsorção ocorra sobre uma superfície homogênea em monocamadas, sem haver interação entre as moléculas sorvidas.

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

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  corresponde à concentração do metal no equilíbrio (mg/L),  $q_m$  é a constante de capacidade máxima de adsorção (mg/g) e,  $b$  corresponde à constante de energia de adsorção (L/mg), ou seja, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

A equação de Langmuir pode ainda ser descrita na forma linearizada (2) (WANG *et al.* 2007):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Ao se projetar os valores de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ , obtém-se uma reta onde as constantes  $q_m$  e  $b$  podem ser determinadas. A tabela 2 apresenta alguns valores da constante de Langmuir relacionada à máxima capacidade de adsorção ( $q_m$ ) de alguns metais estudados, à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Tais valores podem ser comparados mas, com ressalvas, uma vez que cada trabalho foi desenvolvido sob condições experimentais próprias. As variáveis razão solução/sólido, tempo de contato e concentração inicial podem afetar, por exemplo, a capacidade máxima de adsorção de um dado metal pela zeólita. No entanto, é importante ressaltar que esses valores são válidos para com-

parar a capacidade máxima de adsorção entre os metais estudados num mesmo experimento.

Para verificar a eficiência de remoção de metais em solução, muitos autores determinam, além da isoterma de Langmuir, a isoterma de adsorção de Freundlich.

A isoterma de Freundlich baseia-se na sorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas, prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. A isoterma é representada pela equação (3) (KLEINÜBING 2006).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  é a concentração no equilíbrio (mg/L),  $K_F$  corresponde à constante de capacidade de adsorção (mg/g) e  $n$  à constante de intensidade de adsorção. Valores de  $n > 1$  indicam que o processo de adsorção é favorável (WANG *et al.* 2007).

A forma linear da equação de Freundlich, por sua vez, é dada pela equação (4) (MCKAY *et al.* 1982)

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Valores de constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção ( $K_F$ ) de alguns metais estudados, à temperatura ambiente, encontram-se listados na tabela 3.

### 5.2 Troca iônica

Muito parecido com a adsorção química é o processo de troca iônica, no qual o adsorvato fica retido por uma reação química com um sólido trocador de íons. A quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende de suas características químicas e estruturais, e é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), comumente medida em miliequivalentes por grama (meq/g).

Na zeólita a troca catiônica ocorre em função das cargas negativas originadas da substituição de Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> nos tetraedros estruturais, compensadas pelos cátions situados em cavidades (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup>), que podem ser trocados por outros do meio. Assim sendo, quanto maior a substituição por Al<sup>3+</sup>, maior seria a necessidade de manter a neutralidade elétrica, levando conseqüentemente, a um aumento da CTC (PABALAN & BERTETTI 2001). Conforme essa observação - menor relação Si/Al equivale a maior CTC - ZAMZOW *et al.* (1990) observaram a seguinte ordem de CTC para as zeólitas estudadas: phillipsita > cabazita > erionita > clinoptilolita > mordenita.

TABELA 2: Constante de Langmuir relacionada à capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) dos metais nas zeólitas, à temperatura ambiente.

Zeólita	Capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) em mg/g						Referências
	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	
Clinoptilolita	5,2	2,3	2,5				JOHNSON & WORRALL (2007)
Clinoptilolita	2,8	2,0					KOCAOBA <i>et al.</i> (2007)
Clinoptilolita					0,52		GENÇ-FUHRMAN (2007)
Clinoptilolita <sup>a</sup>			1,1				ÖREN & KAYA (2006)
Clinoptilolita <sup>b</sup>			4,7				ÖREN & KAYA (2006)
Clinoptilolita			8,7		8,9		ERDEM <i>et al.</i> (2004)
Clinoplolita			21,2				ÇORUH (2008)
Clinoptilolita	84,0			200,5	70,4		KLEINÜBING (2006)
Clinoptilolita-Na				166,0			BEKTAS & KARA (2004)
Clinoptilolita	13,5			78,7			CURKOVIC <i>et al.</i> (1997)
Clinoptilolita-Na	17,9			84,9			CURKOVIC <i>et al.</i> (1997)
Clinoptilolita-H	125,9		96,1	246,5			CASTALDI <i>et al.</i> (2008)
Clinoptilolita	84,3			155,4		26,0	LEPPERT (1990)
Clinop/ Clinop.-Na					11,0		WOINARSKI <i>et al.</i> (2003)
Clinoptilolita-NH <sub>4</sub>	4,9	15,5		26,8	25,7		SPRYNSKYIY <i>et al.</i> (2006)
Mordenita-Na		5,3					WANG <i>et al.</i> (2007)
Mordenita				21,4		2,6	SHINZATO <i>et al.</i> (inédito)
Escolécita	100,0	122,0				106,4	BOSCO <i>et al.</i> (2005)
Escolécita-Na	0,18	0,90	2,1	5,8	4,2		BOSSO <i>et al.</i> (2002)
Cabazita	13,26						PANUCCIO <i>et al.</i> (2007)

Zeólita proveniente da localidade de Bigadic<sup>a</sup> e de Gordes<sup>b</sup>, ambas na Turquia.

PABALAN & BERTETTI (2001) ressaltam que, na prática, o comportamento de troca iônica da zeólita depende dos seguintes fatores: tamanho do íon e configuração/dimensão dos canais que determinam se um cátion pode ou não adentrar numa estrutura particular, densidade de carga da estrutura aniônica, carga iônica (valência) e concentração da solução eletrolítica externa.

Muitos autores preferem converter a zeólita natural para a forma homoiônica (ou próxima a essa condição) para melhorar sua capacidade de troca iônica. Nesse caso, o mineral é tratado com uma solução salina (por exemplo, NaCl), com a finalidade de substituir seus íons trocáveis pelo cátion da solução (exemplo, clinoptilolita-Na).

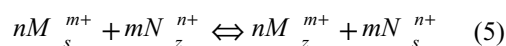
De acordo com WOINARSKI *et al.* (2003), o pré-tratamento com NaCl aumenta a capacidade de troca iônica, uma vez que o Na<sup>+</sup> é mais facilmente removido dos canais da zeólita que outros cátions, como Ca<sup>2+</sup>, e promove, ainda, a remoção de impurezas de possíveis poros entupidos. ATHANASIADIS & HELMEREICH (2005) também observaram aumento na capacidade de remoção de zinco por clinoptilolita sódica, assim como CURKOVIC *et al.* (1997), ao estudar a remoção de chumbo e cádmio em solução.

DOULA & DIMIRKOU (2008) trataram a clinoptilolita natural com solução de nitrato de fer-

ro em condições extremamente básicas. A clinoptilolita-Fe mostrou-se eficiente na remoção de Cu<sup>2+</sup> da água de abastecimento e, ao mesmo tempo, agiu como amolecedor de água.

### 5.2.1 Isotermas de troca iônica

O processo de troca iônica pode ser representado pela reação (5) (COLELLA 1996):



onde  $m$  e  $n$  são as valências dos cátions trocáveis  $M$  e  $N$  e os índices  $s$  e  $z$  indicam *solução* e *zeólita*, respectivamente.

De acordo com COLELLA (1996), os dados experimentais de troca iônica obtidos no equilíbrio a uma dada temperatura e normalidade iônica total, são usualmente projetados de forma a obter a *isoterma de troca catiônica*. Esta curva serve de ferramenta apropriada para avaliar de forma imediata a seletividade da zeólita por um determinado cátion ( $M$ ) em relação à outro ( $N$ ). Por convenção, a isoterma é representada pela fração equivalente do cátion que entra,  $E_M$  (presente em equilíbrio numa fase líquida), *versus* a fração equivalente  $\bar{E}_M$  do mesmo cátion na zeólita – lembrando que, por definição,  $E_M + E_N = 1$  e  $\bar{E}_M + \bar{E}_N = 1$ .

TABELA 3: Constante de Freundlich ( $K_F$ ) relacionada à capacidade de adsorção (mg/g) dos metais nas zeólitas, à temperatura ambiente.

Zeólita	Capacidade máxima de adsorção ( $K_F$ ) em mg/g						Referências
	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cr^{3+}$	
Clinoptilolita	0,25	0,18			0,05		KOCAOBA <i>et al.</i> (2007)
Clinoptilolita	0,05	0,50	0,36		0,13	0,04	GENÇ-FUHRMAN (2007)
Clinoptilolita <sup>a</sup>			1,46				ÖREN & KAYA (2006)
Clinoptilolita <sup>b</sup>			3,32				ÖREN & KAYA (2006)
Clinoptilolita-NH <sub>4</sub>	0,63	0,44		5,75	3,14		SPRYNSKYY <i>et al.</i> (2006)
Clinoptilolita			0,19		0,13		ERDEM <i>et al.</i> (2004)
Mordenita				64,67		4,17	SHINZATO <i>et al.</i> (inédito)
Mordenita-Na		1,31					WANG <i>et al.</i> (2007)
Escolécita	0,80	0,27				4,25	BOSCO <i>et al.</i> (2005)

Zeólita proveniente da localidade de Bigadic<sup>a</sup> e de Gordes<sup>b</sup>, ambas na Turquia.

A preferência da zeólita pelo cátion  $M$  em relação a  $N$  pode ser expressa pelo coeficiente de seletividade  $\alpha$  (6) (PABALAN & BERTETTI 2001).

$$\alpha = \frac{m}{n} \cdot \frac{\bar{E}_M E_N}{\bar{E}_N E_M} \quad (6)$$

De acordo com os autores, as condições de seletividade a um dado  $\bar{E}_M$  são:

- se  $\alpha > (m/n)$ , a zeólita é seletiva para  $M^{m+}$ ;
- se  $\alpha = (m/n)$ , a zeólita não exibe preferência;
- se  $\alpha < (m/n)$ , a zeólita é seletiva para  $N^{n+}$ .

### 5.3 Seletividade iônica

Ao contrário da maioria dos trocadores iônicos não-cristalinos (ex: resinas orgânicas e géis inorgânicos) a estrutura da zeólita cristalina impõe sua seletividade entre os íons competidores. A clinoptilolita, por exemplo, possui uma CTC relativamente baixa (aproximadamente 2,25 meq/g), mas apresenta seletividade por cátions de raio iônico grande ( $Cs > Rb > K > NH_4 > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li$ ).

As séries de seletividade de remoção de cátions pelas zeólitas naturais (tratadas ou não) obtidas em diversos trabalhos (Tabela 4) mostram que dentre as zeólitas mais comuns, a clinoptilolita tem sido a mais estudada.

Os resultados dos estudos de seletividade vêm apontando (independente do tipo de zeólita) a preferência pelo chumbo, entre os diferentes íons analisados. Entre os metais menos retidos pelas zeólitas, vários autores vêm apontando o níquel (ZAMZOW *et al.* 1990, OUKI & KAVANNAGH 1997, FAGHIHIAN *et al.* 1999, BOSCO *et al.* 2005, RÍOS *et al.* 2008) e o cromo III (GENÇ-FUHRMAN 2007, SHINZATO *et al.*

inédito, OUKI & KAVANNAGH 1997, RÍOS *et al.* 2008).

Além do tamanho do íon presente na solução e da configuração/dimensão dos canais do mineral, LANGELLA *et al.* (2000) verificaram que a seletividade da clinoptilolita segue a teoria de EISENMANN (1962). Segundo esta teoria a capacidade de uma superfície contendo cargas fixas em atrair íons de metais alcalinos pode ser explicada pelas energias de hidratação iônica e de ligação eletrostática. SHERRY (1979) estendeu esse modelo para os íons divalentes, ao verificar, assim como COLELLA (1996), que a preferência da zeólita por um metal ou outro também dependeria da energia livre de hidratação dos íons; metais com elevada energia de hidratação tenderiam a permanecer em solução. Segundo LEE (1999) as medidas de mobilidade ou condutividade iônica em soluções aquosas revelam que, quanto maior o raio do íon hidratado, menor é a sua mobilidade.

Assim sendo, as zeólitas são bastante seletivas para cátions monovalentes por apresentarem baixas densidades de carga, enquanto que, para cátions divalentes, a seletividade é predominantemente determinada por suas energias de hidratação (KLEINÜBING 2006). Desse modo, elas tendem a preferir cátions com menor energia de hidratação, como chumbo e cádmio. Conforme OUKI & KAVANNAGH (1997) isso, por si só, explicaria a maior preferência da clinoptilolita pelo chumbo – que apresenta menor valor de  $\Delta H_{hid}$  que os demais íons (Tabela 5). No entanto, em relação à competição entre os demais íons (Cu, Cd, Zn, Cr, Co, Ni), a ordem de preferência da clinoptilolita não seguiu os valores decrescentes de  $\Delta H_{hid}$ , como observado na cabazita (Tabela 4). Verificou-se que o efeito da concentração inicial dos metais influenciou, nesse

TABELA 4: Série de seletividade de metais pesados em solução pelas zeólitas naturais (tratadas ou não) apresentadas em diversos trabalhos.

zeólita	Seletividade entre íons analisados	Referência
Clinoptilolita-Na	Pb>Cd>Cs>Cu>Co>Cr <sup>3+</sup> >Zn>Ni>Hg	ZAMZOW <i>et al.</i> (1990)
Clinoptilolita-Na	Pb>Cu>Cd>Zn>Cr>Co>Ni	OUKI & KAVANAGH (1997)
Clinoptilolita-Na	Pb>Cd	CURKOVIC <i>et al.</i> (1997)
Clinoptilolita	Pb>Cd>Ba>Sr>Cs>Ni	FAGHIHIAN <i>et al.</i> (1999)
Clinoptilolita-Na	Pb>Ba>Cd >Sr>Cs>Ni	FAGHIHIAN <i>et al.</i> (1999)
Clinoptilolita	Pb>Cu>Zn>Cd	YUAN <i>et al.</i> (1999)
Clinoptilolita-Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> >Pb>Na>Cd>Cu≡Zn	LANGELLA <i>et al.</i> (2000)
Clinoptilolita	Pb>Cr <sup>3+</sup> >Fe <sup>3+</sup> >Cu	INGLEZAKIS <i>et al.</i> (2002)
Clinoptilolita	Co>Cu>Zn>Mn	ERDEM <i>et al.</i> (2004)
Clinoptilolita-Na	Pb>Cr <sup>3+</sup> >Cd>Ni	MOZGAWA & BAJDA (2005)
Clinoptilolita	Pb>Cd>Cu	KLEINÜBING (2006)
Clinoptilolita-NH <sub>4</sub>	Pb>Cu> Ni> Cd	SPRYNSKY Y <i>et al.</i> (2006)
Clinoptilolita-Na	Pb>Cu>Cd≡Zn	CINCOTTI <i>et al.</i> (2006)
Clinoptilolita	Cu>Cd>Zn>Ni>As>Cr	GENÇ-FUHRMAN (2007)
Clinoptilolita	Cd>Ni>Cu	KOCAOBA <i>et al.</i> (2007)
Clinoptilolita-H	Zn>Pb>Cd	CASTALDI <i>et al.</i> (2008)
Mordenita	Pb>Cu>Cd>Zn	YUAN <i>et al.</i> (1999)
Mordenita	Pb>Cu>Zn	PITCHER <i>et al.</i> (2004)
Mordenita	Pb>Cr <sup>3+</sup>	SHINZATO <i>et al.</i> (inédito)
Cabazita-Na	Pb>Cd>Zn>Co>Cu>Ni>Cr	OUKI & KAVANNAGH (1997)
Escolécita	Cr <sup>3+</sup> >Cd>Ni>Mn	JIMENEZ <i>et al.</i> (2004)
Escolécita	Cr>Mn>Cd>Ni	BOSCO <i>et al.</i> (2005)

TABELA 5: Valores de energia de hidratação ( $\Delta H_{hid}$ ) de alguns cátions metálicos (kJ/mol) e seus respectivos raios hidratados (Fontes: <sup>a</sup>LEE 1999, <sup>b</sup>SEMMENS & SEYFARTH 1978, <sup>c</sup>GERRITSEN & KOVSCEK 2005, <sup>d</sup>WULFSBERG 1987).

Raio iônico		<sup>d</sup> $\Delta H_{hid}$	Raio iônico		<sup>d</sup> $\Delta H_{hid}$
Íon	hidratado	kJ/mol	Íon	hidratado	kJ/mol
	(Å)			(Å)	
<i>Íons +1</i>					
Cs	3,29 <sup>a</sup>	-263	Na	3,58 <sup>a</sup>	-405
Rb	3,29 <sup>a</sup>	-296	Li	3,82 <sup>a</sup>	-515
K	3,31 <sup>a</sup>	-321			
<i>Íons +2</i>					
Ba	4,04 <sup>a</sup>	-1304	Mg	4,28 <sup>a</sup>	-1922
Sr	4,12 <sup>a</sup>	-1445	Cu	4,19 <sup>b</sup>	-2100
Pb	4,01 <sup>b</sup>	-1480	Ni	4,04 <sup>b</sup>	-2106
Ca	4,12 <sup>a</sup>	-1592	Co	4,23 <sup>b</sup>	-2054
Cd	4,26 <sup>b</sup>	-1806	Zn	4,30 <sup>b</sup>	-2044
Mn	4,38 <sup>b</sup>	-1845			
<i>Íons +3</i>					
Fe	4,28 <sup>c</sup>	-4376	Al	4,75 <sup>c</sup>	-4660
Cr	4,61 <sup>b</sup>	-4402			

caso, a eficiência de remoção pela clinoptilolita. O maior índice de remoção ocorreu em soluções com concentração de 10 mg/L; acima desse valor,

os autores observaram uma diminuição na capacidade de retenção dos íons (exceto do Pb<sup>2+</sup>). Resultados semelhantes foram obtidos por WANG *et al.* (2007), ao estudar a remoção do níquel pela mordenita-Na, e também por TRGO & PE-RIÉ (2003), no caso da remoção de zinco por tufo zeolíticos da região da Croácia, composta por 50% de clinoptilolita.

O processo de remoção de metais pela zeólita depende também de outras variáveis relacionadas às condições do tratamento como temperatura do sistema, pH da solução, tamanho dos grãos da zeólita, entre outras.

Em geral, o aumento da temperatura favorece a remoção de metais em solução pela zeólita (CURKOVIC *et al.* 1997, WOINARSKI *et al.* 2003, JIMENEZ *et al.* 2004, WANG *et al.* 2007).

Em relação ao tamanho dos grãos da zeólita, OUKI & KAVANNAGH (1997) e ÖREN & KAYA (2006) não observaram nenhuma influência direta no processo de remoção dos íons estudados (Pb, Cu, Cd, Zn, Cr, Co, Ni), embora SPRYNSKY Y *et al.* (2006) afirmem que, no caso da clinoptilolita, a menor granulometria favoreça a capacidade de adsorção de metais.



Autores como OUKI & KAVANNAGH (1997), MIER *et al.* (2001), BOSSO & ENZWEILER (2002), JIMENEZ *et al.* (2004), PITCHER *et al.* (2004), PERGHER *et al.* (2005), WINGENFELDER *et al.* (2005); BOSCO *et al.* (2005), DOULA (2006), ÖREN & KAYA (2006), SPRYNSKY *et al.* (2006); PANUCCIO *et al.* (2007); WANG *et al.* (2007) entre outros, verificaram que a variação do pH da solução influenciaria na propriedade de retenção iônica pela zeólita, uma vez que, com sua diminuição, os íons  $H^+$  passariam a competir também pelos sítios de adsorção.

## 6 CAPACIDADE DE REGENERAÇÃO DAS ZEÓLITAS

A regeneração da zeólita utilizada na remoção de metais tem como objetivo reativar o mineral e ainda recuperar os metais presos em sua estrutura, em caso de interesse econômico.

Uma vez que os sítios de troca das zeólitas possuem grande afinidade pelos íons monovalentes, a maioria dos tratamentos de regeneração utiliza solução concentrada de NaCl. Muitos trabalhos têm verificado a grande eficiência desse tipo de tratamento na dessorção de chumbo da fase zeolítica, no entanto, o mesmo não tem sido observado com o crômio (III) (PANSINI *et al.* 1991, BOSCO *et al.* 2005, SHINZATO *et al.* inédito). Acredita-se que esse fenômeno ocorra devido à forte influência da energia de adsorção do  $Cr^{3+}$  na estrutura da zeólita, dificultando a sua troca com o  $Na^+$  (SHINZATO *et al.* inédito). MOZGAWA & BAJDA (2005), estudando a sorção de metais pesados pela clinoptilolita por meio de espectroscopia de infravermelho, verificaram, que no caso do cromo (III), o processo de quimiossorção supera a de troca iônica, favorecendo a irreversibilidade do processo.

Quanto à recuperação do  $Pb^{2+}$  utilizando soluções contendo  $Na^+$ , vários autores confirmam a eficiência do tratamento: SHINZATO *et al.* (inédito) verificaram eficiência de 94% na recuperação de  $Pb^{2+}$  pela mordenita e BOSSO *et al.* (2002) obtiveram 85% na zeólita escolécita.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo pode-se afirmar que a remoção de metais pesados pelas zeólitas naturais depende dos fatores que influenciam principalmente o processo de troca iônica como:

- *Tipo de estrutura (configuração e dimensão dos canais da zeólita) e tamanho do íon em solu-*

*ção* – muitas zeólitas contêm sítios cristalográficos distintos, que podem exibir seletividade e comportamento de troca iônica diferentes, devido ao tamanho das cavidades e do raio iônico hidratado do íon em solução.

- *Carga iônica (valência) e concentração da solução eletrolítica externa* - quanto ao efeito causado pela “concentração-valência” no comportamento de seletividade iônica das zeólitas, observa-se que:

a) quando os íons envolvidos na reação de troca apresentam cargas iguais (ex:  $Na^+$  e  $K^+$ ), a concentração total da solução aquosa não tem grande efeito na seletividade da zeólita para um íon particular;

b) quando a troca ocorre entre íons de valências diferentes ( $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ , por exemplo), a reação de troca iônica do sistema vai depender muito da concentração total da solução; a preferência da zeólita pelos íons de maior valência aumenta progressivamente com o aumento da diluição. Este efeito explicaria o fato do  $Ca^{2+}$  ser prontamente removido de soluções aquosas diluídas durante o amolecimento de água por trocadores iônicos sintéticos.

- *Energia de hidratação* - vários trabalhos vêm apontando a energia de hidratação para explicar a seletividade de adsorção de cátions pela zeólita natural, embora nem todos sigam esse comportamento. Em relação aos cátions divalentes a seletividade é determinada mais em função da energia de hidratação do que pela interação cátion-estrutura. Assim sendo, as zeólitas naturais tendem a preferir cátions com baixa energia de hidratação (por exemplo, chumbo).

Finalmente, verifica-se que as zeólitas naturais podem ser utilizadas como ótimos agentes de remoção de metais pesados em solução e a sua aplicação, em tratamentos de efluentes industriais, representa uma técnica bastante eficiente, além do baixo custo e da grande economia de energia, em comparação às técnicas usuais (precipitação química, resinas trocadoras, osmose reversa etc.)

Observa-se também a necessidade de se testar em condições reais o uso de zeólitas naturais na remoção de metais pesados de efluentes, como já observado por PANSINI (1996).

## 8 REFERÊNCIAS

ABADZIC, S.D. & RYAN, J.N. 2001. Particle release and permeability reduction in a natural zeolite (clinoptilolite) and sand porous medium. *Environmental Science Technology*, 35: 4502-4508.

- ABUSAFSA, A. & YÜCEL, H. 2002. Removal of  $^{137}\text{Cs}$  from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 28: 103–116.
- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25(6B): 1145-1154.
- AKGÜL, M.; KARABAKAN, A.; ACAR, O.; YÜRÜM, Y. 2006. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 94: 99–104.
- ARMBRUSTER, T. & GUNTER, M.E. 2001. Crystal structures of natural zeolites. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 1-67.
- ATHANASIADIS, K. & HELMREICH, B. 2005. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. *Water Research*, 39: 1527-1532.
- BAERLOCHER, C.; MEIER, W.M.; OLSON, D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types, 5<sup>th</sup> revised edition. Disponível em <http://www.iza-structure.org/databases>. Acesso em 10/04/2008.
- BARRER, R.M. 1982. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. London, Academic Press, 360 p.
- BARRER, R.M.; DAVIES, J.A., REES, L.V.C. 1969. Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in chabazite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31: 219-232.
- BEKTAS, N. & KARA, S. 2004. Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 39: 189–200.
- BOSCH, P.; CAPUTO, D.; LIGUORI, B.; COLELLA, C. 2004. Safe trapping of Cs in heat-treated zeolite matrices. *Journal of Nuclear Materials*, 324: 183–188.
- BOSCO, S.M.D.; JIMENEZ, R.S.; CARVALHO, W.A. 2005. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28: 424-431.
- BOSSO, S.T. & ENZWEILER, J. 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, 36: 4795-4800.
- BRAGA, A.A.C. & MORGAN, N.H. 2007. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, 30: 178-188.
- BRECK, D.W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves*. New York, John Wiley and Sons, 771 p.
- CASTALDI, P.; SANTONA, L.; ENZO, S.; MELIS, P. 2008. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  cations. *Journal of Hazardous Materials*, article in press.
- CELTA BRASIL. Zeocel. 2008. Disponível em <http://www.celtabrasil.com.br/>. Acesso em 10/04/2008.
- CINCOTTI, A.; MAMELI, A.; LOCCI, A.M.; ORRU, R.; CAO, G. 2006. Heavy Metals Uptake by Sardinian Natural Zeolites: Experiment and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: 1074-1084.
- COLELLA, C. 1996. Ion-exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, 31: 554-562.
- COLELLA, C.; GENNARO, M.; AIELLO, R. 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 551-587.
- COOMBS, D.S.; ALBERTI, S.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMASNNS, E.; VEZZALINI, G. 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals

- and Mineral Names. *Canadian Mineralogist*, 35: 1571-1606.
- ÇORUH, S. 2008. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites. *Desalination*, 225: 41-57.
- CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, 31: 1379-1382.
- DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. 2004. Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange methods. *Chemosphere*, 56: 91-106.
- DANA, J.D. 1981. Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut). São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 642 p.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. 1966. Minerais constituintes das rochas. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 558 p.
- DIMIRKOU, A. 2007. Uptake of Zn<sup>2+</sup> ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples. *Water Research*, 41: 2763-2773.
- DINIZ, S. 1999. Reserva de zeólita do Maranhão pode tirar o mineral da lista de importação nacional. Disponível em <[http://www.radiobras.gov.br/ct/1999/materia\\_170999\\_7.htm](http://www.radiobras.gov.br/ct/1999/materia_170999_7.htm)>. Acesso em 20/11/2003.
- DOULA, M.K. 2006. Removal of Mn<sup>2+</sup> ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*, 40: 3167-3176.
- DOULA, M.K. & DIMIRKOU, A. 2008. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu<sup>2+</sup> ions from heavily contaminated drinking water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 151: 738-745.
- DUARTE, A.C.P.; MONTE, M.B.M.; LUZ, A.B.; LEAL, G.P. 2002. Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. CETEM - Comunicação técnica elaborada para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa em Recife (PE), no período de 26 a 29 de novembro de 2002, 8 p.
- DYER, A.; LAS, T.; ZUBAIR, M. 2000. The use of natural zeolites for radioactive waste treatment: studies on leaching from zeolite/cement composites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 243(3): 839-841.
- EISENMAN, G. 1962. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. *Biophysics Journal*, 2: 259-323.
- ELEJALDE, C.; HERRANZ, M.; IDOETA, R.; LEGARDA, F.; ROMERO, F.; BAEZA, A. 2007. Retention of radium from thermal waters on sand filters and adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 645-648.
- ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P.; MATTUSCH, J.; EINICKE, W.D.; WENNRICH, R. 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, 81: 187-195.
- ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 309-314.
- EUROPA. 2002. Eutrophication of waters, role of phosphates, preventive measures, phosphates and alternative detergent builders – a report produced for the directorate-general environment of the European Commission. Disponível em <<http://europa.eu.it/comm/environment/>>. Acesso em 21/11/2003.
- FAGHIHIAN, H.; MARAGEH, M.G.; KAZEMIAN, H. 1999. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> from municipal wastewater. *Applied Radiation and Isotopes*, 50: 655-660.
- FLANIGEN, E.M. 1981. Crystal structure and chemistry of natural zeolites. In: F.A. MUMPTON (ed.). *Reviews in Mineralogy*, 4: 165-175.
- FRANCO, R.R. 1952. Scolecita, Pelotas, RS. *Boletim da USP*, 159(11): 24-30.

- FRANCO, R.R. 1953. Zeólitas dos basaltos do Brasil Meridional (Gênese e Paragênese). *Boletim da USP*, 150(10): 5-69.
- FUNGARO, D.A. & IZIDORO, J.C. 2006. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, 29(4): 735-740.
- GARAU, G.; CASTALDI, P.; SANTONA, L.; DEIANA, P.; MELIS, P. 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma*, 142: 47-57.
- GENÇ-FUHRMAN, H.; MIKKELSEN, P.S.; LEDIN, A. 2007. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*, 41: 591-602.
- GERRITSEN, M. & KOVSCEK, A.R. 2005. Experimental investigation and high resolution simulator of in-situ combustion processes. Quaternary Report – Department of Petroleum Engineering, Stanford University, California, 11 p.
- GOTTARDI, G. & GALLI, E. 1985. Natural Zeolites. Berlin, Springer, 409 p.
- HABUDA-STANIC, M.; KULEŠ, M.; KALAJDŽICA, B.; ROMIC, Z. 2007. Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination*, 210: 157-162.
- HARBEN, P.W. & KUZVART, M. 1996. Industrial Minerals – a Global Geology. London, Industrial Minerals Information Ltd, 462 p.
- HAY, R.L. & SHEPPARD, R.A. 2001. Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: an overview. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 217-234.
- INGLEZAKIS, V.J.; LOIZIDOU, M.D.; GRIGOROPOULOU, H.P. 2002. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  on natural clinoptilolite. *Water Research*, 36: 2784-2792.
- JANASI, V.A.; NEGRI, F.A.; MONTANHEIRO, T.J.; FREITAS, V.A.; ROCHA, B.C.; REIS, P.M. 2007. Geochemistry of the eocretacic basalt magmatism in the Piraju-Ourinhos region, SE Brazil, and implications to the stratigraphy of the Serra Geral Formation. *Revista Brasileira de Geociências*, 37: 148-162.
- JENNE, E.A. 1998. Adsorption models. In: JENNE, E.A. (ed.). *Adsorption of metals by geomedial: variables, mechanism and model applications*. San Diego, Academic Press, 11-36.
- JIMENEZ, R.S.; BOSCO, S.M.D.; CARVALHO, W.A. 2004. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27: 734-738.
- JOHNSON, C.D. & WORRALL, F. 2007. Novel granular materials with microcrystalline active surfaces-waste water treatment applications of zeolite/vermiculite composites. *Water Research*, 41: 2229-2235.
- KALLÓ, D. 2001 Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 519-550.
- KLEINÜBING, S.J. 2006. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em colunas de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 85 p.
- KOCAOBA, S.; ORHAN, Y.; AKYÜZ, T. 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 214: 1-10.
- LANGELLA, A.; PANSINI, M.; CAPPELLETTI, P.; DE GENNARO, B.; GENNARO, M.; COLELLA, C. 2000.  $NH_4^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  exchange for  $Na^+$  sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 37: 337-343.
- LEE, J.D. 1999. *Química inorgânica*. São Paulo, Editora Edgrad Blücher, 527 p.
- LEPERT, D. 1990. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating

- contaminated soil and water. *Mining Engineering*, 42: 604-608.
- LUZ, A.B. 1995. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 36 p.
- MCKAY, G.; BLAIR, H.S.; GARDEN, J.R. 1982. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 27: 3043-3057.
- MELAMED, R. & LUZ, A.B. 2006. Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents. *Science of the Total Environment*, 368: 403-406.
- MIER, M.V.; CALLEJAS, R.L.; GEHR, R.; CISNEROS, B.E.J.; ALVAREZ, P.J.J. 2001. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Water Research*, 35: 373-378.
- MING, D.W. & ALLEN, E.R. 2001. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 453-518.
- MING, D.W. & DIXON, J.B. 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays and Clay Minerals*, 35: 463-468.
- MOZGAWA, W. & BAJDA, T. 2005. Spectroscopic study of heavy metals sorption on clinoptilolite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31: 706-713.
- MURATA, K.J.; FORMOSO, M.L.L.; ROISENBERG, A. 1987. Distribution of zeolites in lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of Geology*, 95: 455-467.
- ÖREN, A.H. & KAYA, A. 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn<sup>2+</sup> on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, B131:59-65.
- OUKI, S. K. & KAVANNAGH, M. 1997. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management Research*, 15: 383-394.
- PABALAN, R.T. & BERTETTI, F.P. 2001. Cation-exchange properties of natural zeolites. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 453-518.
- PANSINI, M. 1996. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineralium Deposita*, 31: 563-575.
- PANSINI, M.; COLELLA, C.; De GENNARO, M. 1991. Chromium removal from water by ion Exchange using zeolite. *Desalination*, 83: 145-157.
- PANUCCIO, M.R.; SORGONÀ, A.; RIZZO, M.; CACCO, G. 2007. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: batch experimental studies. *Journal of Environmental Management*, 1-11.
- PASSAGLIA, E. & SHEPPARD, R.A. 2001. The crystal of zeolites. In: D.L. BISH; D.W. MING, (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 69-116.
- PERGHER, S.B.C.; CAOVIOLA, M.; DETONI, C.; MACHADO, N.R.C.F. 2005. Remoção de Cu<sup>2+</sup> de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria. *Química Nova*, 28:397-401.
- PITCHER, S.K.; SLADE, R.C.T.; WARD, N.I. 2004. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of the Total Environment*, 334/335: 161-166.
- REZENDE, N.G.A.M. 2002. A zona zeolítica da Formação Corda – Bacia do Parnaíba. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 141 p.
- REZENDE, N.G.A.M. & ANGÉLICA, R.S. 1997. Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil. In: C. SCHOBENHAUS; E.T. QUEIROZ; C.E.S. COELHO (ed.) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNP/CPRM, 4: 193-212.
- REZENDE, N.G.A.M. & MONTE, M.B.M. 2005. *Zeolitas Naturais*. Rio de Janeiro, CETEM/COPM, 33: 699-720
- RIOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. 2008. Removal of heavy metals from acid

- mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, article in press.
- SEMMENS, M.J. & SEYFARTH, M. 1978. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. *In: L.B. SAND & F.A. MUMPTON* (ed.). *Natural zeolites: occurrence properties*, 517-526.
- SHERRY, H.S. 1979. Ion exchange properties of the natural zeolite erionite. *Clays and Clay Minerals*, 27: 231-237.
- SHINZATO, M.C.; MONTANHEIRO, T.J.; JANASI, V.A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J.K. (inédito). Remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da Formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná (SP). *Química Nova*, submetido.
- SIMONCIC, P. & ARMBRUSTER, T. 2004. Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: a single-crystal study. *American Mineralogist*, 89: 421-431.
- SPRYNSKYY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A.P.; NAMIESNIK, J. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304: 21-28.
- TCHERNEV, D.L. 2001. Natural zeolites in solar energy heating, cooling, and energy storage. *In: D.L. BISH; D.W. MING* (ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45:589-617.
- TRGO, M. & PERIC, J. 2003. Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260: 166-175.
- VIRTA, R.L. 2007. Zeolites - US Geological Survey Minerals Yearbook - 2006. Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeolmoyb06.pdf>. Acesso em 15/4/2008.
- WANG, X.-S.; HUANG, J.; HU, H.-Q.; WANG, J.; QIN, Y. 2007. 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.
- WINGENFELDER, U.; HANSEN, C.; FURRER, G.; SCHULIN, R. 2005. Removal of heavy metal from mine waters by natural zeolites. *Environmental Science Technology*, 29: 4606-4613.
- WOINARSKI, A.Z.; SNAPE, I.; STEVENS, G.W.; STARK, S.C. 2003. 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.
- WULFSBERG, G. 1987. *Principles of Descriptive Chemistry*. Monterey, Brooks/Cole Publishing, p. 23.
- YUAN, G.; SEYAMA, H.; SOMA, M.; THENG, B.K.G.; TANAKA, A. 1999. 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.
- ZAMZOW, M.J.; EICHBAUM, B.R.; SANDGREN, K.R.; SHANKS, D.E. 1990. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation Science and Technology*, 25: 1555-1569.

*Endereço do autor:*

Mirian Chieko Shinzato - Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Campus Diadema, Rua Artur Riedel, 275. CEP: 09972-270, Diadema, SP.  
E-mail: mirianshinzato@hotmail.com