

## Efeito do pH na capacidade máxima de remoção de cobre por zeólita natural

### Effect of pH at maximum capacity copper removal by natural zeolite

Leticia Cristina de Souza<sup>1</sup>, Karine Sousa Carsten Borges<sup>1</sup>  
Mari Lucia Campos<sup>2</sup>, David José Miquelluti<sup>2</sup>, Cristian Berto da Silveira<sup>3</sup>  
Vitor Alves Rita<sup>4</sup> Joao Paulo Pereira<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Av. Luiz de Camões, 2090, Bairro Conta Dinheiro, CEP: 88.520-000, CAV/UEDESC, Lages/SC e-mail: le-ti\_quimica@yahoo.com.br; kacarsten@gmail.com; <sup>2</sup>Av. Luiz de Camões, 2090, Bairro Conta Dinheiro, CEP: 88.520-000, CAV/UEDESC, Lages/SC e-mail: mari.lucia03@gmail.com; dmiquell@gmail.com; <sup>3</sup>Av. Colombo Machado Salles, s/n, Bairro Progresso, CEP 88.790-000, CERES/UEDESC, Laguna/SC e-mail: cbsilveira01@gmail.com; <sup>4</sup> Av. Luiz de Camões, 2090, Bairro Conta Dinheiro, CEP: 88.520-000, CAV/UEDESC, Lages/SC e-mail: vitorrita@hotmail.com <sup>5</sup> Rua Tennebacherstrabe, 4, CEP 79.106, University of Freiburg, Alemanha. e-mail: joao.pereira@felis.uni-freiburg.de

#### RESUMO

Zeólitas naturais são materiais adsorventes eficientes e com baixo custo para remoção de metais pesados em relação aos métodos convencionais. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do pH na capacidade máxima de remoção de cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) por zeólita natural disponível na região do planalto catarinense (zeólita basalto - ZB) comparando sua eficiência com uma zeólita comercial importada de cuba (ZC). A capacidade de troca de cátions das zeólitas foi determinada pelo método de saturação por amônio. A densidade de partículas foi feita através do método do balão volumétrico. O efeito do pH na remoção foi avaliado a pH 3,0; 4,0 e 5,0 ( $\pm 0,2$ ) e concentrações iniciais de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $180 \text{ mg L}^{-1}$ . A capacidade máxima de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  foi avaliada em pH 3,0; 4,0 e 5,0 e concentrações iniciais de 10, 30, 60, 90, 180 e  $270 \text{ mg L}^{-1}$ . A quantificação do teor de  $\text{Cu}^{+2}$  foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com sistema de atomização por chama do tipo ar-acetileno. Para a construção das isotermas foi utilizado regressão polinomial e no teste de médias da porcentagem removida de  $\text{Cu}^{+2}$  em diferentes valores de pH foi utilizado Scott-Knott a 5% de significância. A ZC apresentou capacidade de troca de cátions 40% superior a ZB, porém isso não se refletiu na capacidade de remoção. Houve efeito do pH somente para ZC na menor concentração adicionada. A capacidade máxima de remoção foi de  $2662 \text{ mg kg}^{-1}$  para ZB e  $2759 \text{ mg kg}^{-1}$  para ZC em pH 5,0. A capacidade máxima de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  para ZB é semelhante ao da ZC. A ZB pode ser utilizada na remoção de metais em efluentes industriais e laboratoriais com baixo custo.

**Palavras-chave:** metais pesados, material zeolítico, adsorvente.

#### ABSTRACT

Natural zeolites are effective adsorbent materials and low cost for removal of heavy metals compared to conventional methods. This study aimed to evaluate the effect of pH and the maximum capacity removal of copper ( $\text{Cu}^{+2}$ ) by natural zeolite available in the region of Southern Brazil (zeolite basalt - ZB) comparing its performance with a commercial zeolite imported from Cuba (ZC). The cation exchange capacity of the zeolites was determined by Ammonium saturation method. The particle density was taken by volumetric flask method. The effect of pH on removal was measured at pH 3.0, 4.0 and 5.0 ( $\pm 0.2$ ) and initial concentrations of 10 and  $180 \text{ mg L}^{-1}$ . The maximum capacity removal of  $\text{Cu}^{+2}$  was assessed at pH 3.0, 4.0 and 5.0 and the initial concentrations of 10, 30, 60, 90, 180 and  $270 \text{ mg L}^{-1}$ . Quantification of  $\text{Cu}^{+2}$  was carried out by atomic absorption spectrometry with atomization system type air-acetylene. For the construction of the isotherms was used polynomial regression and the averaged test percentage of  $\text{Cu}^{+2}$  removed at different pH values was used the Scott-Knott 5% significance level. The ZC presented capacity cation exchange 40% higher than ZB, but this was not reflected in the removal capacity. There was effect of pH only for ZC in less concentration added. The maximum removal capacity was  $2662 \text{ kg}^{-1} \text{ mg}$  for ZB and  $2759 \text{ mg kg}$  for ZC in the pH 5.0. The maximum capacity removal  $\text{Cu}^{+2}$  ZB is similar to ZC. The ZB can be used to remove metals in laboratory

and industrial effluents with low cost.

**Keywords:** heavy metals, zeolitic material, adsorbent.

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação por metais pesados provocada pelas atividades de mineração, industrial e agrícola é um problema global. Essa contaminação afeta diretamente a qualidade dos recursos hídricos e dos solos, ameaçando à saúde humana e animal. Alguns metais pesados, tais como o cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) são considerados tóxico, se suas concentrações são elevadas [1].

O  $\text{Cu}^{+2}$  é um material muito utilizado devido as suas propriedades físicas e mecânicas, como a condutividade térmica e boa resistência a corrosão [2]. Além do seu uso em pesticidas, é utilizado também na galvanoplastia, mineração e fundição, fabricação de bronze e no refino do petróleo [3]. Através de atividades antrópicas, é um contaminante difuso no sistema água-solo e seu uso em pesticidas na agricultura resulta na transferência para solos aráveis [4-5]. Pode causar efeitos tóxicos e perigosos para os organismos vivos, como dores de estomago, dor de cabeça e câncer de pulmão [2]. Portanto, é importante o desenvolvimento de técnicas para remover esses contaminantes dos efluentes.

As técnicas mais utilizadas para a remoção de metais pesados dos efluentes incluem a oxidação, precipitação química, troca iônica, filtração de membrana, redução e os processos de separação física como a filtração e sedimentação [3-6]. Estes métodos nem sempre são eficientes e geralmente apresentam custo elevado [7]. O custo dos métodos convencionais associados às exigências da política ambiental vem conduzindo a busca por métodos alternativos. Exemplo disso é a adsorção com biosorventes, como as zeólitas, um material de origem mineral. A vantagem do processo de adsorção sobre os demais tratamentos, é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e possibilidade de reutilização do adsorvente [8].

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos, formada por tetraedros de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  onde o desbalanceamento de cargas dada pela substituição isomórfica do  $\text{Si}^{+4}$  pelo  $\text{Al}^{+3}$  gera um déficit de carga positiva, as quais são compensadas por cátions (principalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ou  $\text{Mg}^{+2}$ ) [9-11]. Apresentam alta porosidade, estrutura microporosa e área superficial específica devido à sua estrutura [12]. As propriedades de adsorção das zeólitas resultam de sua grande capacidade de troca iônica.

Considerando o alto custo dos tratamentos químicos convencionais para a remoção de metais pesados de efluentes e a disponibilidade de um material zeolítico de baixo custo e com potencial para uso como adsorvente, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do pH e a capacidade máxima de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  por material zeolítico de origem mineral identificado e coletado no Município de Urupema, SC.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Parte experimental

As análises foram realizadas no Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias, UDESC, Lages-SC. Foi utilizado uma zeólita basalto (ZB), encontrada na região do Planalto Catarinense, no município de Urupema, e para comparação uma zeólita comercial importada de Cuba (ZC) pela Empresa Celta Brasil, do tipo clinoptilolita. As amostras dos materiais foram peneiradas com o intuito de uniformizar a granulometria do material e obter partículas de diâmetro  $< 0,75$  mm.

A caracterização mineralógica desses materiais zeolíticos foi realizada por Correia *et al.* [13] através de difratometria de raios-X em temperatura ambiente. A amostra de ZC foi identificada como sendo uma zeólita do tipo clinoptilolita  $(\text{Na,K,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  e a amostra de ZB do tipo heulandita  $(\text{Ca,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ba,K,Sr).

### 2.2 Capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método de saturação de amônio descrito por Kitsopoulos [14]. Para tanto foram pesados 20 g dos materiais e adicionados 125 mL de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  tamponada a pH 7. O tempo de contato, entre os materiais zeolíticos e o acetato de amônio foi de 12 dias. Após o tempo de contato, as amostras foram filtradas e o amônio foi destilado em semi-micro Kjeldahl e quantificado por titulação. A CTC foi determinada pela quantidade de  $\text{NH}_4^+$  adsorvido eletrostaticamente no complexo de troca dos materiais.

### 2.3 Densidade de partículas

A densidade de partículas dos materiais zeolíticos foi determinada através do método do balão volumétrico descrito por Kiehl [15] e Embrapa [16] e modificado por Gubiani *et al.* [17]. Aproximadamente 50 g das zeólitas foram colocadas em latas de alumínio na estufa e secas a 105° C por 24 horas. As amostras foram retiradas da estufa e resfriadas no dessecador. Balões de 50 mL foram aferidos com bureta de 50 mL, e posteriormente colocados para secar. Após secos e aferidos, pesou-se os balões (Mb). Transferiu-se 20 g de zeólita para o balão volumétrico, somando-se a massa do balão mais a zeólita (Mbzeo). Utilizando-se uma bureta foi adicionado álcool no balão, aproximadamente até a metade, agitando cuidadosamente com movimentos circulares para eliminar o ar até a ausência de bolhas. As amostras ficaram 15 minutos em repouso. Foi adicionado álcool até ajustar o volume do mesmo na marca de aferição de 50 mL do balão, tomando-se a leitura do volume de álcool gasto (Va). Foi determinada a densidade do álcool a partir da massa de álcool em 50 mL. Calculou-se a densidade de partículas baseando-se em duas repetições. Para calcular a densidade do álcool utilizou-se a fórmula:  $D_a = \text{massa álcool} / 50 \text{ mL}$  onde  $D_a$  é a densidade do álcool. E para calcular a densidade de partículas a fórmula foi:  $D_p = (M_{bzeo} - M_b) / [50 - (M_{bzeo} - M_b) / D_a]$ , onde:  $D_p$  = densidade de partículas da zeólita ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $M_{bzeo}$  = massa do balão volumétrico contendo a zeólita (g);  $M_b$  = massa do balão volumétrico (g);  $M_{bzeo}$  = massa do balão volumétrico contendo a zeólita mais álcool (g); e  $D_a$  = densidade do álcool ( $\text{gcm}^{-3}$ ).

### 2.4 Testes de remoção

Os testes de remoção foram conduzidos de acordo com o protocolo descrito por Kocaoba *et al.* [18]. O pH das soluções foi ajustado utilizando-se  $\text{HNO}_3$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A relação material:solução utilizada foi de 1:10. O tempo de contato do material foi de 2 horas, sendo 1 hora de agitação e 1 hora de repouso. Após o tempo de contato, as suspensões de cada material foram centrifugadas e o sobrenadante retirado para leitura.

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

$$M_{rem} = (C_i - C_e) * (V \div m) \quad (1)$$

$$M_{adc} = [(C_i) * (V \div m)] \quad (2)$$

$$\%M = (M_{rem} \div M_{adc}) * 100 \quad (3)$$

em que:

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

O sal utilizado foi o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , PA. A quantificação do teor de  $\text{Cu}^{+2}$  foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com sistema de atomização por chama ar-acetileno. Todos os testes foram conduzidos em triplicata.

No caso específico do teste de efeito de pH foram utilizadas as concentrações iniciais ( $C_i$ ) de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $180 \text{ mg L}^{-1}$ , e os valores de pH  $3,0 \pm 0,2$ ;  $4,0 \pm 0,2$  e  $5,0 \pm 0,2$  nas condições descritas anteriormente. As análises estatísticas foram conduzidas utilizando-se o programa Sisvar 5.3 [19]. Os resultados foram submetidos à análise de variância e teste de Scott-Knott. Para todos os testes, foi considerado o nível mínimo de 5% de significância.

Para determinação da capacidade máxima de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  foram utilizadas as concentrações iniciais de 10, 30, 60, 90, 180 e  $270 \text{ mg L}^{-1}$  e ajuste de pH  $3,0 \pm 0,2$ ;  $4,0 \pm 0,2$  e  $5,0 \pm 0,2$ . Para o cálculo da

capacidade máxima de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  pelos materiais zeolíticos foram construídas isotermas. O tempo de contato foi de 2 horas, 1 hora de agitação e 1 hora de repouso, seguindo o protocolo de Kocaoba *et al.* [18] que encontraram o tempo de equilíbrio aos 80 minutos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A propriedade mais importante das zeólitas é a sua CTC, habilidade que apresenta em adsorver cátions [20]. Houve diferença estatística entre os materiais na CTC, sendo que a ZC possui maior CTC em relação a ZB. Os valores de CTC para as zeólitas foram de 424 meq  $100 \text{ g}^{-1} \text{ NH}_4^+$  para ZC e 85 meq  $100 \text{ g}^{-1} \text{ NH}_4^+$  para ZB. Com esses resultados é de se esperar que a remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  seja maior para ZC do que para ZB.

O valor de CTC encontrado nesse estudo para a ZC (424 meq  $100 \text{ g}^{-1} \text{ NH}_4^+$ ) está acima da CTC encontrada para a clinoptilolita em outros países: 235 meq  $100 \text{ g}^{-1} \text{ NH}_4^+$  para uma zeólita da Grécia [21]; 64,85 meq  $100 \text{ g}^{-1}$  para uma zeólita da Romênia [22] e 211 meq  $100 \text{ g}^{-1}$  para a clinoptilolita natural do Japão [10]. Para a ZB, a CTC de 85 meq  $100 \text{ g}^{-1} \text{ NH}_4^+$  ficou abaixo do valor obtido por Sharma *et al.* [23] para uma heulandita sintética (327 meq  $100 \text{ g}^{-1}$ ) e do encontrado por Popovici *et al.* [24], 330 meq  $100 \text{ g}^{-1}$  para uma heulandita natural proveniente da Índia. A ZB apresenta baixa CTC, pois é constituída somente por 25% de heulandita em sua composição, enquanto que a ZC possui 90% de clinoptilolita. Se a ZB fosse constituída de 100% de Heulandita, resultaria em uma CTC de 343 meq  $100 \text{ g}^{-1} \text{ NH}_4^+$ .

A densidade de partículas encontrada para os materiais zeolíticos foi de  $2,5 \text{ g cm}^{-3}$  para ZC e de  $2,1 \text{ g cm}^{-3}$  para ZB, pois uma das propriedades das zeólitas é apresentar baixa densidade em sua estrutura [25] que varia entre  $1,9 \text{ g cm}^{-3}$  e  $2,4 \text{ g cm}^{-3}$  [26]. Por possuir elevada porosidade, o que favorece os processos de adsorção, a zeólita apresenta baixa densidade. Como as zeólitas tiveram valores de densidade semelhantes, não haverá diferença de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  entre elas.

No teste Scott-Knott, a análise de variância realizada revelou que não houve diferença significativa entre materiais, pH e Ci e só houve interação significativa entre pH e Ci de  $\text{Cu}^{+2}$ . Então, foi realizado o teste de médias entre pH e Ci de  $\text{Cu}^{+2}$  (Tabela 1).

**Tabela 1:** Porcentagem de Cu removido em ZC e ZB em pH 3,0 4,0 e 5,0 nas concentrações iniciais  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $180 \text{ mg L}^{-1}$

pH	Materiais Zeolíticos	
	ZC	ZB
Concentração inicial de Cu $10 \text{ mg L}^{-1}$		
3,0	92,0 b*	95,5 a
4,0	99,0 a	98,0 a
5,0	98,3 a	98,0 a
Concentração inicial de Cu $180 \text{ mg L}^{-1}$		
3,0	96,5 a	99,1 a
4,0	94,4 a	96,5 a
5,0	94,8 a	96,5 a

\*Médias não seguidas da mesma letra diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ( $p < 0,05$ ) entre valores de pH para o mesmo material zeolítico

Para ZC, o aumento do pH de 3,0 para 4,0 aumentou a remoção somente na menor concentração adicionada ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e na ZB não houve influência do aumento do pH, que é explicado pela precipitação, já que soluções ácidas após contato com o material zeolítico tem seu pH aumentado para valores acima de 5,0. Para ZB, a precipitação ocorreu antes do que para ZC e por isso não teve influência do pH. Doula *et al.* [27] observaram que o pH após o equilíbrio aumentou em relação ao pH inicial. As reações de adsorção de mudança de pH ácido para neutro é explicado por três tipos de reações: troca iônica, adsorção na superfície de ligações por ponte de hidrogênio ( $\equiv \text{Si-OH-Al} \equiv$ ) ou adsorção na superfície “ $\equiv \text{Si-OH}$ ” e grupos “ $\equiv \text{Al-OH}$ ” [27].

À medida que o pH aumenta a porcentagem de cobre na forma  $\text{Cu}^{2+}$  diminui e por contrapartida

aumenta as formas metal-OH [13], dificultando o processo de adsorção e propiciando a precipitação. Esse comportamento foi encontrado por Correia *et al.* [13] que fez a especiação desse metal através do programa MINTEq e verificou que a precipitação de  $\text{Cu}^{2+}$  inicia em pH 6,0. O  $\text{Cu}^{2+}$  precipita em pH menor do que o zinco e o manganês [28]. As zeólitas são compostas de material alcalino em sua estrutura e na presença de cátions de transição, como o  $\text{Cu}^{2+}$ , sais básicos podem ser precipitados [29].

No estudo realizado por Ouki e Kavannagh [30], onde testaram a remoção de Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni e Co por dois tipos de zeólitas, clinoptilolita e chabazita, utilizando as concentrações iniciais de 1 a 30  $\text{mg L}^{-1}$ , os autores concluíram que 10  $\text{mg L}^{-1}$  é a concentração ideal para a melhor eficiência de remoção dos metais.

Não houve aumento na remoção com aumento do pH na maior concentração inicial de  $\text{Cu}^{+2}$  (180  $\text{mg L}^{-1}$ ), o que pode estar ligado à maior capacidade de competição do  $\text{Cu}^{+2}$  pelos sítios de troca iônica, quando do aumento da concentração. Esse comportamento não foi encontrado por Wang *et al.* [31]. Esses autores observaram que o aumento do pH favoreceu um aumento na porcentagem removida de  $\text{Cu}^{+2}$ , sendo que a elevação do pH de 3,0 para 5,0 aumentou a remoção de 89% a 98%. Kocaoba *et al.* [18] também obtiveram aumento na remoção com a elevação do pH, sendo que esta foi de 70% para 85% quando do aumento do pH de 4,0 para 5,0.

Na determinação da Capacidade Máxima de Remoção (C.Máx.Rem.) de  $\text{Cu}^{+2}$  (Figura 1), as isotermas apresentaram comportamento sigmóide, mostrando que o equilíbrio foi favorável até uma determinada concentração de equilíbrio e depois tornou-se desfavorável, indicando uma curva ascendente. Isotermas com comportamento sigmóide apresentam um ponto de inflexão que é formado por duas situações: a) em baixas concentrações a adsorção é limitada pela presença de ligantes solúveis, e após a saturação dos mesmos, a adsorção ocorre normalmente [32-33]; b) em baixas concentrações, a afinidade da superfície pelo elemento é pequena, que aumenta com o teor de adsorbato da solução de equilíbrio [34]. O comportamento de sigmóide na adsorção, também foi encontrado por Fungaro *et al.* [34], que testaram uma zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão, e por Inglezakis *et al.* [35] na adsorção de  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  em uma clinoptilolita natural.

Na C.Máx.Rem. houve efeito do pH, sendo que com o aumento do pH houve um aumento da C.Máx.Rem., onde em pH 5,0 foi encontrada a maior quantidade removida de  $\text{Cu}^{+2}$ , 2662  $\text{mg kg}^{-1}$  para ZB e 2759  $\text{mg kg}^{-1}$  para ZC. Embora as zeólitas tenham CTC diferentes, o teor de  $\text{Cu}^{+2}$  removido foi semelhante, o que deve estar ligado a outros fenômenos que contribuem na remoção, como a precipitação, acesso aos canais e cavidades, tamanho e posição dos cátions trocáveis. Mihaly-Cozmuta *et al.*, [22] determinaram a influência do pH na capacidade máxima de remoção de cádmio, cobalto, cobre, manganês, níquel, chumbo e zinco e concluíram que para todos os metais a capacidade máxima de remoção aumentou com o aumento do pH.

Em um trabalho com os mesmos materiais zeolíticos utilizados nesse estudo, Correia *et al.* [13] testaram a capacidade de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  sem alteração do pH da solução e observaram que após 72 h de contato o pH foi de 8,5. Neste valor de pH ocorreu a adsorção e precipitação do  $\text{Cu}^{+2}$  adicionado, onde a capacidade de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  obtido foi na verdade o somatório dos fenômenos de adsorção e precipitação e não houve possibilidade de calcular a capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$ . A porcentagem média de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  foi de 98% para ZC e de 92% para ZB e a quantidade média removida de  $\text{Cu}^{+2}$  pela ZB foi de 3474  $\text{mg kg}^{-1}$  na maior dose adicionada de  $\text{Cu}^{+2}$  (3776  $\text{mg kg}^{-1}$ ), entretanto os autores não citaram a quantidade média removida por ZC. Com a dificuldade de quantificar a adsorção de metais pesados em zeólitas em valores de pH acima de 6,0 Correia *et al.* [13] testaram o efeito do pH (4,5 e 5,5) na adsorção, e fizeram a porcentagem de  $\text{Cu}^{+2}$  adsorvido em ZC e ZB, porém não determinaram a Capacidade Máxima de Remoção, que é importante para verificar o aumento da remoção com o aumento da concentração do metal até atingir a estabilização.

Considerando valores encontrados na literatura, verifica-se que a C.Máx.Rem. para os materiais zeolíticos foi inferior as zeólitas produzidas a partir de xisto betuminoso estudada por Shawabkeh [37] onde encontrou a capacidade máxima de 504600,0  $\text{mg kg}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{+2}$ . Comparando o pH, os teores para C.Máx.Rem. de  $\text{Cu}^{+2}$  encontrados nesse trabalho, foram superiores ao encontrado por outros autores: Genç-Fuhrman *et al.* [38], encontraram 520  $\text{mg kg}^{-1}$  e Kabwadza-Corner *et al.* [3], 74  $\text{mmol kg}^{-1}$  em pH 5,0; e inferiores ao encontrado por: Wang *et al.* [31] obtiveram 23680,0  $\text{mg kg}^{-1}$  em pH 5,0; Sprynskyy *et al.* [39] encontraram 25760,0  $\text{mg kg}^{-1}$  em pH 6,2; Alvarez-Ayuso *et al.* [40] estudaram adsorção de metais pesados a partir de soluções com concentrações de metais variando de 10 até 200  $\text{mg L}^{-1}$  e o valor obtido foi de 5910,0  $\text{mg kg}^{-1}$  em pH 5,0.

Essas diferenças entre a remoção das zeólitas testadas neste trabalho com a avaliada por outros autores reside em diferenças nas condições experimentais, tais como a relação material:solução, o pH, a concentração inicial e o tempo de contato.

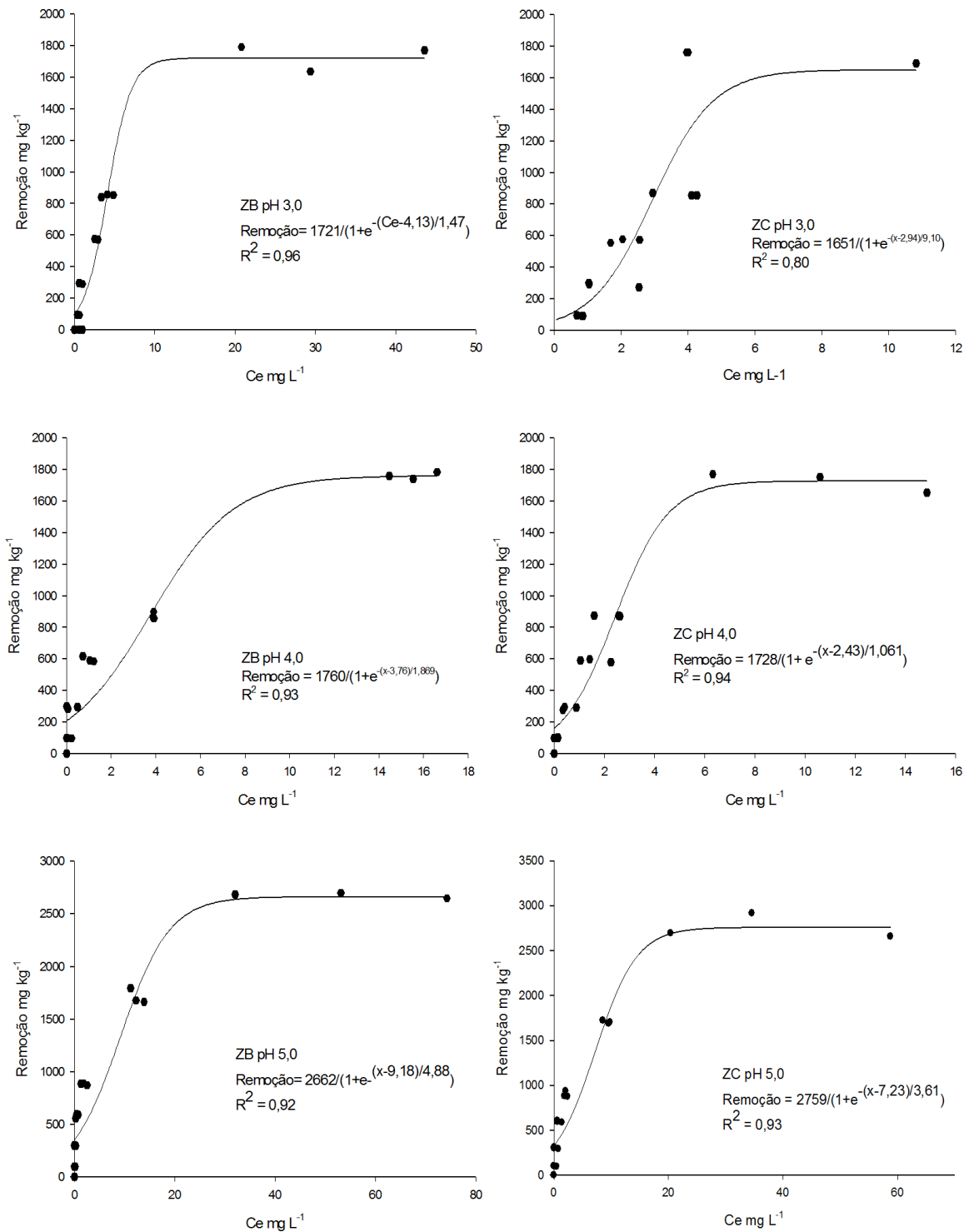


Figura 1: Regressões utilizadas no cálculo da capacidade máxima de remoção de Cu por ZC e ZB em pH 3,0; 4,0 e 5,0.

#### 4. CONCLUSÕES

Há diferença estatística na CTC dos materiais, sendo que a ZC apresenta uma CTC maior do que a ZB, no entanto a CTC não reflete na capacidade de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$ .



A densidade de partículas dos materiais zeolíticos é baixa e semelhante, evidenciando que não há diferença na remoção entre as zeólitas.

Há efeito do pH somente para ZC na menor concentração adicionada ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), quando o aumento do pH de 3,0 para 4,0 aumentou a remoção. Para ZB não houve influência na remoção com o aumento do pH.

Na capacidade máxima de remoção as isotermas apresentam comportamento sigmoide. A capacidade máxima de remoção foi de  $2662 \text{ mg kg}^{-1}$  para ZB e  $2759 \text{ mg kg}^{-1}$  para ZC em pH 5,0.

A capacidade máxima de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  para ZB é semelhante ao da ZC.

A ZB pode ser utilizada na remoção de metais em efluentes industriais e laboratoriais, e com diminuição do custo, já que ocorre naturalmente no município de Urupema, SC, e a ZC é comercial, importada da Cuba e tem alto custo.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Professor Jaime Antônio de Almeida pela coleta e cedência das amostras de zeólita basalto para a realização desse trabalho.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] BUI, T-K. L., DO-HONG, L.C., DAO, T-S., *et al.*, “Copper toxicity and the influence of water quality of Dongnai River and Mekong River waters on copper bioavailability and toxicity to three tropical species”, *Chemosphere*, v.144, pp. 872–878, 2016.
- [2] WEIWEI, B., LU, L., HAIFENG, Z., *et al.*, “Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from Aqueous Solutions Using Na-A Zeolite from Oil Shale Ash”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 21, pp. 974-982, 2013.
- [3] KABWADZA-CORNER, P., MUNTHALI, M. W., JOHAN, E., *et al.*, “Comparative Study of Copper Adsorptivity and Selectivity toward Zeolites”, *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 5, pp. 395-405, 2014.
- [4] HOANG, T. C., ROGEVICH, E. C., RAND, G. M., *et al.*, “Copper desorption in flooded agricultural soils and toxicity to the Florida apple snail (*Pomacea paludosa*): Implications in Everglades restoration” *Environmental Pollution*, v. 154, pp. 338-347, 2008.
- [5] BALINT, R., SAID-PULLICINO, D., AJMONE-MARSAN, F., “Copper dynamics under alternating redox conditions is influenced by soil properties and contamination source”, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 173, pp. 83–91, 2015.
- [6] FU, F., WANG, Q., “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, *Journal of Environmental Management*, v. 92, pp. 407-418, 2011.
- [7] CARMONA, M.E.R., SILVA, M. A. P da., LEITE, S. G. F., “Biosorption of Chromium using factorial experimental design”, *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 779-788, 2005.
- [8] SPINELLI, V. A., LARANJEIRA, M. C. M., FAVERE, V. T., *et al.*, “Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, pp. 218-223, 2005.
- [9] ERDEM, E., KARAPINAR, N., DONAT, R., “The removal of heavy metals cations by natural zeolites”, *Elsevier*, v. 280, pp. 309–314, 2004.
- [10] JOHAN, E., YAMADA, T., MUNTHALI, M. W., “Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium”, *Procedia Environmental Sciences*, v. 28, pp. 52–56, 2015.
- [11] WASEM, A., BOER, S. C., SABEDOT, S., CUNHA, A. C. B. da., “Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral”, *Revista Matéria* 2015, v. 20, n.1, pp.193-202, 2015.
- [12] IOANNOU, Z., PAPAPOSTOLOU, T., GEORGOULAS, N., *et al.*, “Use of Modified Zeolites for the Remediation of Waters and Cultivated Soils from Cu (II)”. *Water Air Soil Pollution*, v. 223, pp. 5841–5854, 2012.
- [13] CORREIA, T. A., CAMPOS, M. L., ALMEIDA, J. A., *et al.*, “Caracterização de zeólitas do Município de Urupema, SC, e sua capacidade de remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  de soluções aquosas”, *Revista de Ciências Agroveterinárias*, v. 9, pp. 29-38, 2010.

- [14] KITSOPOULOS, K. P., “Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials. Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method”, *Clays and clays Minerals*, v. 47, pp. 688-696, 1999.
- [15] KIEHL, E.J., *Manual de edafologia: Relações solo-planta*. São Paulo, Ceres, 1979.
- [16] EMBRAPA., *Manual de métodos de análise de solo*. Centro Nacional de Pesquisa de Solo, 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS, 1997.
- [17] GUBIANI, P. I., REINERT, D. J., REICHERT, J. M., “Método alternativo para a determinação da densidade de partículas do solo – exatidão, precisão e tempo de processamento” *Ciência Rural*, v. 36, pp. 664-668, 2006.
- [18] KOCAOBA, S., ORHAN, Y., AKYÜZ, T., “Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ion removal by use of natural zeolite”, *Elsevier*, v. 214, pp. 1-10, 2007.
- [19] Ferreira, D. F. SISVAR 5.3. Sistema de Análises Estatísticas. 2010. DEX UFPA, <http://www.dex.ufpa.br/>. Acessado em 11 de janeiro de 2011.
- [20] INGLEZAKIS, V.J., “The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, pp. 68–79, 2005.
- [21] DOULA, M.K., “Removal of  $Mn^{+2}$  ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system”, *Water Research*, v. 40, pp. 3167- 3176, 2006.
- [22] MIHALY-COZMUTA, L., MIHALY-COZMUTA, A., PETER, A., *et al.*, “Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies”, *Journal of Environmental Management*, v. 137, pp. 69-80, 2014.
- [23] SHARMA, P., SINGH, G., TOMAR, R., “Synthesis and characterization of an analogue of heulandite: Sorption applications for thorium (IV), europium (III), samarium (II) and iron (III) recovery from aqueous waste”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 332, pp. 298–308, 2009.
- [24] POPOVICI, E., SULITANU, N., DVININOV, E., *et al.*, “Preparation and characterization of palladium supported on Heulandite”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 170, pp. 2134-2140, 2007.
- [25] BRUNNER, G. O., “The Properties of Coordination Sequences and Conclusions Regarding the Lowest Possible Density of Zeolites”, *Journal Of Solid State Chemistry*, v. 29, pp. 41-45, 1979.
- [26] AGUIAR, M. R. M. P de., NOVAES, A.C., “Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos”, *Química Nova*, v. 25, pp. 1145-1154, 2002.
- [27] DOULA, M., IOANNOU, A., DIMIRKOU, A., “Copper Adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na Release from Clinoptilolite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 245, pp. 237–250, 2002.
- [28] EGASHIRA, R., TANABE, S., HABAKI, H., “Adsorption of heavy metals in mine wastewater by Mongolian natural zeolite”, *Procedia Engineering*, v. 42, pp. 49 – 57, 2012.
- [29] TOWNSEND, R. P., COKER, E. N., “Ion Exchange in Zeolites”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 137, pp. 467-523, 2001.
- [30] OUKI, S. K., KAVANNAGH, M., “Performance Of Natural Zeolites For The Treatment Of Mixed Metal-Contaminated Effluents”, *Waste Management & Research*, v. 15, pp. 383–394, 1997.
- [31] WANG, S., TERDKIATBURANA, T., TADÉ, M.O., “Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems”, *Separation and Purification Technology*, v. 62, pp. 64–70, 2008.
- [32] SPOSITO, G., *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, USA. 1984.
- [33] LIMOUSIN, G., GAUDET, J.-P., CHARLET, L., *et al.*, “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement”, *Applied Geochemistry*, v. 22, pp. 249–275, 2007.
- [34] SPARKS, D. L., *Environmental soilchemistry*. San Diego, Academic Press, 1995.
- [35] FUNGARO, D. A., IZIDORO, J. C., ALMEIDA, R. S., “Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão”, *Eclética Química*. v.30, pp. 31-35, 2005.
- [36] INGLEZAKIS, V. J., LOIZIDOU, M. D., GRIGOROPOULOU, H. P., “Equilibrium and kinetic ion exchange studies of  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  on natural clinoptilolite”, *Water Research*, v. 36, pp. 2784-2792, 2002.



- [37] SHAWABKEH, R., "Equilibrium study and kinetics of  $\text{Cu}^{2+}$  removal from water by zeolite prepared from oil shale ash", *Process Safety and Environmental Protection*, v. 87, p. 261-266, 2009.
- [38] GENÇ-FUHRMAN, H., MIKKELSEN, P.S., LEDIN, A., "Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents", *Water Research*, v. 41, p. 591-602, 2007.
- [39] SPRYNSKYY, M., BUSZEWSKI, B., TERZYK, A.P., NAMIESNIK, J., "Study of the selection mechanism of heavy metal ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 304, p. 21-28, 2006.
- [40] ALVAREZ-AYUSOA, E., GARCÍA-SANCHEZ, A., QUEROL, X., "Purification of metal electroplating waste waters using zeolites", *Water Research*, v. 37, p. 4855-4862, 2003.